



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

THIAGO SOARES RIBEIRO

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE ÓXIDOS  
SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS  $\text{SnO}_2$  E  $\text{ZnO}$  DOPADOS  
COM Fe, Co ou Mn SINTETIZADOS POR MOAGEM  
MECÂNICA E SOL-GEL PROTEICO

FORTALEZA - CE

2016

THIAGO SOARES RIBEIRO

CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MAGNÉTICA DE ÓXIDOS  
SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS  $\text{SnO}_2$  E  $\text{ZnO}$  DOPADOS  
COM  $\text{Fe}$ ,  $\text{Co}$  OU  $\text{Mn}$  SINTETIZADOS POR MOAGEM  
MECÂNICA E SOL-GEL PROTEICO

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais da Universidade Federal do Ceará como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais. Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

FORTALEZA - CE

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação  
Universidade Federal do Ceará  
Biblioteca Universitária

Gerada automaticamente pelo módulo Catalog, mediante os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

- 
- R372c      Ribeiro, Thiago Soares.  
            Caracterização estrutural e magnética de óxidos semicondutores magnéticos SnO<sub>2</sub> e ZnO dopados com Fe, Co ou Mn sintetizados por moagem mecânica e sol-gel proteico / Thiago Soares Ribeiro. – 2016.  
            146 f.: il. color.
- Tese (doutorado) - Universidade Federal do Ceará, Centro de Tecnologia, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Fortaleza, 2016.  
            Área de Concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais  
            Orientação: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos
1. Óxidos semicondutores magnéticos. 2. Propriedades magnéticas. 3. Moagem mecânica. 4. Sol-gel proteico. I. Título.

CDD 620.11

---

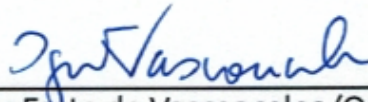
THIAGO SOARES RIBEIRO

Caracterização Estrutural e Magnética de Óxidos Semicondutores Magnéticos  
SnO<sub>2</sub> e ZnO Dopados com Fe, Co ou Mn Sintetizados por Moagem Mecânica e  
Sol-Gel Proteico

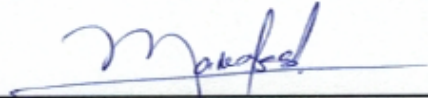
Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Universidade Federal do Ceará, como parte dos requisitos necessários para a obtenção do título de Doutor em Engenharia e Ciência de Materiais.  
Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais

Aprovado em: 23/05/ 2016.

BANCA EXAMINADORA



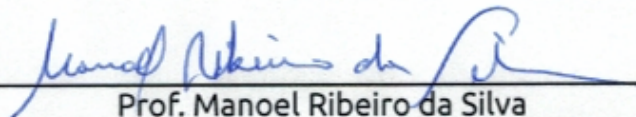
Prof. Igor Frota de Vasconcelos (Orientador)  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



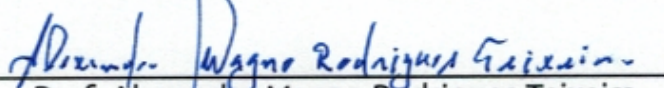
Prof. José Marcos Sasaki  
Universidade Federal do Ceará (UFC)



Prof. Pierre Basilio Almeida Fchine  
Universidade Federal de Minas Gerais (UFC)



Prof. Manoel Ribeiro da Silva  
Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI)



Prof. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira  
Universidade Regional do Cariri (URCA)

Dedico essa tese à minha esposa Adriana, à minha filha Maria Clara,  
aos meus pais José Rubens e Liduina e à minha tia Maria Ilma,  
pois vocês foram essenciais durante toda essa jornada.

## AGRADECIMENTOS

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

Aos meus pais José Rubens e Liduina e à minha tia Ilma pela educação, apoio e incentivo aos estudos e aos meus familiares que sempre estiveram na torcida por mim.

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

Ao Prof. Manoel Ribeiro da Silva da Universidade Federal de Itajubá pelas medidas de magnetização e disponibilidade de participar da banca examinadora da defesa desta dissertação.

Ao Prof. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira da Universidade Regional do Cariri pela disponibilidade de participar da banca examinadora da defesa desta tese.

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 tese.

Ao Prof. Pierre Basílio Almeida Fachine da Universidade Federal do Ceará pela disponibilidade de participar da banca examinadora da defesa desta tese.

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 e à FUNCAP, pelo financiamento deste trabalho através de bolsa de estudo e recursos financeiros advindos de projetos de pesquisa.

Ao meu grande amigo Rafael Parente que acompanhou de perto essa batalha e em muitas situações me ajudou como pode.

Aos meus amigos Francisco Iran, Kleyton Jânio, Jean Kleber, Jorge Luiz e Oliveira

Júnior por estarem presentes nessa jornada, pela atenção que me foi dada em muitas situações, pelo aprendizado que me ofereceram e pelas piadas que nos proporcionaram momentos de alegria.

Aos amigos que ganhei no decorrer do curso Archimedes Fortes e Wilman Italiano pela motivação e por terem me ajudado no desenvolvimento do trabalho.

Aos meus colegas de laboratório Francisco Anderson, Giovani Gonçalves, Paulo Santos e Maurício de Sousa pelas discussões e aprendizagem recíproca.

Aos colegas do laboratório de Raios-x Núbia, Erandir e Joel por me ajudarem no desenvolvimento do trabalho.

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

Aos funcionários do departamento Lucivaldo e Júnior 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 propriedades térmicas, estruturais e magnéticas dos óxidos semicondutores  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$  dopados com cobalto, ferro ou manganês preparados por moagem mecânica de altas energias e sol-gel proteico. Em geral, as amostras obtidas se apresentaram nanoestruturadas e com os íons dopantes  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  em substituição ao íon hospedeiro  $\text{Sn}^{4+}$  ou  $\text{Zn}^{2+}$ . As amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  e preparadas por moagem apresentaram aumento de dopagem na matriz semicondutora como função do tempo de moagem e não mostraram a presença de impurezas provenientes da síntese. Os Resultados mostram a formação de sítios de ferro na matriz de  $\text{SnO}_2$  com deficiência de oxigênio, que é atribuído ao desbalanço estequiométrico dos compostos precursores usados na moagem. As amostras de  $\text{SnO}_2$  sem dopagem e dopadas com  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  sintetizadas por sol-gel proteico apresentaram uma grande quantidade de matéria orgânica após a síntese. Esse problema foi solucionado com tratamento térmico posterior. Para as amostras  $\text{SnO}_2$  dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  a síntese se mostrou mais eficaz sugerindo que estes íons se comportam como catalisadores para as reações. Não foi possível obter dopagem completa nas amostras de óxido de zinco dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  sintetizadas por moagem mecânica, visto que várias amostras para uma mesma concentração foram submetidas a vários tempos de moagens sem conseguir a total incorporação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  na estrutura do  $\text{ZnO}$ . Amostras de óxido de zinco sem dopagem e sintetizadas pelo método sol-gel proteico com três temperaturas de calcinação apresentaram a formação do composto  $\text{ZnO}_2$ . As amostras dopadas com  $\text{Fe}^{3+}$  apresentaram os compostos  $\text{ZnO}$  e o  $\text{ZnO}_2$ , com aumento da fração do composto  $\text{ZnO}_2$  com o aumento da temperatura de calcinação, sugerindo que o  $\text{Fe}^{3+}$  age como um catalisador pouco eficiente da reação. Já as amostras de óxido de zinco dopadas com  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  apresentaram somente o composto  $\text{ZnO}$  indicando que esses íons agem como catalisadores da reação de forma mais eficiente que o  $\text{Fe}^{3+}$ . O amostra dopada com  $\text{Mn}^{2+}$  calcinada a  $600^\circ\text{C}$  apresentou uma fração mínima de  $\text{ZnMn}_3$ . As medidas magnéticas de todas as amostras apresentaram laço de histerese indicando a presença de ferromagnetismo a temperatura ambiente. O ferromagnetismo das amostras dopadas de  $\text{SnO}_2$  (tanto as produzidas por moagem quanto por sol-gel proteico) não apresentaram consistência com o tipo e concentração de dopante. É possível que o ferromagnetismo nessas amostras seja proveniente dos defeitos estruturais ocasionados na adição do átomo dopante e do processo de síntese. Já nas amostras de óxido de zinco produzidas por sol-gel proteico, apesar da presença de ferromagnetismo na amostra sem dopagem, a inclusão dos íons magnéticos dopantes introduziu um aumento considerável na magnetização de saturação e um aumento mais modesto da remanência magnética. Esses resultados mostram que a dopagem substitucional de  $\text{Zn}^{2+}$  por íons magnéticos levou a uma melhoria considerável nas propriedades magnéticas do composto.

**Palavras-chave:** Óxidos semicondutores magnéticos, Propriedades magnéticas, Moagem mecânica, Sol-gel proteico.



## ABSTRACT

In this work, thermal, structural and magnetic characteristics of cobalt/iron/manganese-doped SnO<sub>2</sub> and ZnO semiconductor oxides prepared by high energy mechanical milling and protein sol-gel were studied. In general, the samples obtained were nanostructured with dopant ions Co<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> or Mn<sup>2+</sup> replacing the host ion Sn<sup>4+</sup> or Zn<sup>2+</sup>. Fe<sup>3+</sup>-doped SnO<sub>2</sub> prepared by milling presented increase of doping levels in the semiconductor matrix a function of milling time and showed the presence of no impurities from the synthesis. Results obtained from these measurements showed the formation of oxygen deficient iron sites in the SnO<sub>2</sub> matrix which is assigned to stoichiometric imbalance of the precursor compounds used. Undoped and Co<sup>2+</sup>/Mn<sup>2+</sup>-doped SnO<sub>2</sub> samples produced by protein sol-gel revealed the presence of a large amount of organic material after the synthesis. This problem was circumvented with subsequent heat treatment. For Fe<sup>3+</sup>-doped SnO<sub>2</sub> samples, the synthesis was more efficient suggesting that these ions behave as catalysts for the reactions. It was not possible to obtain complete doping of zinc oxide with Fe<sup>3+</sup> by mechanical milling as several samples with the same concentration were subjected to various milling times without a complete incorporation of Fe<sup>3+</sup> ions into the ZnO structure. Samples of undoped zinc oxide synthesized by protein sol-gel method with three calcination temperatures showed the formation of ZnO<sub>2</sub>. Samples doped with Fe<sup>3+</sup> showed the presence of ZnO and ZnO<sub>2</sub> with an increasing fraction of ZnO<sub>2</sub> as a function of calcination temperature, suggesting that Fe<sup>3+</sup> acts as a not very efficient catalyst for the reaction. The zinc oxide samples doped with Co<sup>2+</sup> and Mn<sup>2+</sup> showed only the ZnO compound indicating that these ions act as more efficient catalysts. The Mn<sup>2+</sup>-doped sample calcined at 600°C showed a small fraction of ZnMn<sub>3</sub>. Magnetic measurements for all samples showed hysteresis loops indicating the presence of ferromagnetism at room temperature. The ferromagnetism of doped SnO<sub>2</sub> samples (produced by both milling or by protein sol-gel) did not present consistency with dopant type and concentration. It is possible that the ferromagnetism in these samples is due to structural defects caused by the addition of dopant atoms and by the synthesis process. As for the zinc oxide samples produced by protein sol-gel, despite the existence of ferromagnetism in the undoped samples, the inclusion of doping magnetic ions introduced a considerable increase in saturation magnetization and a more modest increase in magnetic remanence. These results show that the substitutional doping of Zn<sup>2+</sup> with magnetic ions has led to a considerable improvement in the magnetic properties of the compound.

**Keywords:** Magnetic semiconductor oxides, Magnetic properties, Mechanical milling, Protein sol-gel.

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Diagrama dos níveis de energia para um metal, semicondutor e isolante. . .	6
2.2	Estrutura cristalina do SnO <sub>2</sub> . . . . .	9
2.3	Estrutura cristalina do ZnO . . . . .	12
2.4	Ilustração da estrutura da tripla hélice . . . . .	15
2.5	Análises Térmicas do CaC <sub>2</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	19
2.6	Difração de raios-X por planos de átomos. . . . .	20
2.7	Ciclo de histerese magnética. . . . .	27
4.1	Difratogramas de raios-X das amostras de SnO <sub>2</sub> puros sem e com moagem. . . . .	34
4.2	Gráficos de Williamson-Hall das amostras de SnO <sub>2</sub> puros sem e com moagem. . . . .	35
4.3	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> puros sem e com moagem. . . . .	36
4.4	Difratogramas de raios-X das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. . . . .	37
4.5	Gráficos de Williamson-Hall das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. . . . .	38
4.6	Espectros Mössbauer das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. Ajuste com distribuição de quadrupolo. . . . .	40
4.7	Espectros Mössbauer das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. Ajustes com sítios. . . . .	42
4.8	Difratogramas de raios-X das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico. . . . .	43
4.9	Gráficos de Williamson-Hall das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico. . . . .	44
4.10	Comparação entre os difratogramas e parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e após tratamento térmico. . . . .	46
4.11	Espectros Mössbauer das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico. Ajuste com sítios. . . . .	47
4.12	Curvas de magnetização para as amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e depois do tratamento térmico . . . . .	48
4.13	Comparação entre magnetização remanescente e campo coercivo para as amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e após tratamento térmico. . . . .	50

4.14	Análises de DSC e TGA da amostra SnO <sub>2</sub> puro sem e com tratamento térmico. . . . .	52
4.15	Análises de DSC e TGA das amostras de referência e das amostras Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sem e com tratamento térmico. . . . .	54
4.16	Análises de DSC e TGA das amostras de referência e das amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sem e com tratamento térmico. . . . .	56
4.17	Análises de DSC e TGA das amostras de referência e das amostras Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sem e com tratamento térmico. . . . .	59
4.18	Análises de DSC e TGA das amostras Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> (M = Co, Fe ou Mn) lavadas com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por 1 e 30 dias. . . . .	60
4.19	Espectros XANES de amostras selecionadas de SnO <sub>2</sub> dopada com Co, Fe e Mn. . . . .	63
4.20	Difratograma de raios-X e gráfico de Williamson-Hall da amostra SnO <sub>2</sub> sem dopagem sintetizada por sol-gel proteico sem tratamento térmico. . . . .	64
4.21	Difratogramas de raios-X das amostras Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico. . . . .	66
4.22	Gráficos de Williamson-Hall das amostras Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico. . . . .	67
4.23	Difratogramas das amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico. . . . .	68
4.24	Gráficos de Williamson-Hall das amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico. . . . .	69
4.25	Difratogramas de raios-X das amostras Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico. . . . .	70
4.26	Gráficos de Williamson-Hall das amostras Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico. . . . .	72
4.27	Espectros Mössbauer das amostras de Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico posterior. Ajuste com distribuição de quadrupolo. . . . .	73
4.28	Espectros Mössbauer das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico posterior. Ajuste com sítios. . . . .	75
4.29	Difratograma de raios-X e gráfico de Williamson-Hall da amostra SnO <sub>2</sub> sem dopagem sintetizada por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	77
4.30	Comparação entre difratogramas das amostras SnO <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico sem e com tratamento térmico. . . . .	78
4.31	Difratogramas de raios-X das amostras Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	79
4.32	Gráficos de Williamson-Hall das amostras Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	81
4.33	Comparação entre os difratogramas e parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com cobalto sintetizadas por sol-gel proteico antes e após tratamento térmico. . . . .	82
4.34	Difratogramas de raios-X das amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	83
4.35	Gráficos de Williamson-Hall das amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	84

4.36	Comparação entre os difratogramas e parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico antes e após tratamento térmico. . . . .	85
4.37	Difratogramas de raios-X das amostras Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	86
4.38	Gráficos de Williamson-Hall das amostras Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	87
4.39	Comparação entre os difratogramas e parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com manganês sintetizadas por sol-gel proteico antes e após tratamento térmico. . . . .	88
4.40	Espectros Mössbauer das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	90
4.41	Curvas de magnetização para as amostras Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	91
4.42	Comparação entre magnetização remanescente e campo coercivo para as amostras Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	92
4.43	Espectros Mössbauer das amostras de ZnO moído junto com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	94
4.44	Análises de DSC e TGA das amostras de referência e das amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com Co, Fe ou Mn sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	96
4.45	Difratogramas das amostras de ZnO <sub>2</sub> sem dopagem sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	98
4.46	Gráficos de Williamson-Hall das amostras de ZnO <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	99
4.47	Difratogramas das amostras de ZnO dopadas com Fe sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	100
4.48	Gráficos de Williamson-Hall para as amostras de ZnO dopadas com Fe sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	102
4.49	Difratogramas das amostras de ZnO dopadas com Co sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	103
4.50	Gráficos de Williamson-Hall para amostras de ZnO dopadas com Co sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	104
4.51	Difratogramas de raios-X das amostras de ZnO dopadas com Mn sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	105
4.52	Gráficos de Williamson-Hall para as amostras de ZnO dopadas com Mn sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	106
4.53	Espectros Mössbauer das amostras de ZnO dopadas com Fe sintetizadas por sol-gel proteico. Ajuste com distribuição de quadrupolo. . . . .	107
4.54	Espectros Mössbauer das amostras de ZnO dopadas com Fe sintetizadas por sol-gel proteico. Ajuste com sítios. . . . .	109
4.55	Curvas de magnetização para as amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com Fe, Co e Mn sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	111
4.56	Curvas de magnetização das amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com Fe, Co e Mn com as melhores propriedades magnéticas. . . . .	112



## LISTA DE TABELAS

2.1	Parâmetros estruturais do SnO <sub>2</sub> . . . . .	10
2.2	Parâmetros estruturais do ZnO. . . . .	12
2.3	Algumas técnicas de análise térmica de acordo com a propriedade medida. . . . .	17
3.1	Compostos utilizados como precursores para a síntese das amostras. . . . .	30
4.1	Parâmetros estruturais das amostras de de SnO <sub>2</sub> puros sem e com moagem. . . . .	35
4.2	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. . . . .	39
4.3	Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. Ajuste com distribuição de quadrupolo. . . . .	41
4.4	Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. Ajuste com sítios. . . . .	42
4.5	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico. . . . .	45
4.6	Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico. Ajuste com sítios. . . . .	47
4.7	Magnetização remanescente e campo coercivo para das amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e após tratamento térmico. . . . .	49
4.8	Perda de massa das amostras de referências SnO <sub>2</sub> sem e com tratamento térmico. . . . .	53
4.9	Perda de massa das amostras de referências e das amostras Sn <sub>1-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sem e com tratamento térmico. . . . .	53
4.10	Perda de massa das amostras de referências e das amostras Sn <sub>1-x</sub> Fe <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sem e com tratamento térmico. . . . .	57
4.11	Perda de massa das amostras de referências e das amostras Sn <sub>1-x</sub> Mn <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sem e com tratamento térmico. . . . .	58
4.12	Perda de massa das amostras Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> lavadas com H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> por 1 e 30 dias. . . . .	62

4.13	Parâmetros estruturais da amostra de SnO <sub>2</sub> sem dopagem sintetizada por sol-gel proteico antes do tratamento térmico. . . . .	65
4.14	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com cobalto sintetizadas por sol-gel proteico antes do tratamento térmico. . . . .	67
4.15	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico antes do tratamento térmico. . . . .	69
4.16	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com manganês sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico. . . . .	71
4.17	Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico posterior. Ajuste com distribuição de quadrupolo. . . . .	74
4.18	Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico posterior. Ajuste com sítios. . . . .	76
4.19	Parâmetros estruturais das amostra de SnO <sub>2</sub> sem dopagem sintetizada por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	77
4.20	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com cobalto sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	80
4.21	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	84
4.22	Parâmetros estruturais das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com manganês sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	87
4.23	Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO <sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. Ajuste com sítios. 89	
4.24	Magnetização remanescente e campo coercivo para das amostras Sn <sub>1-x</sub> M <sub>x</sub> O <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico após tratamento térmico. . . . .	92
4.25	Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de ZnO moído junto com Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	94
4.26	Perda de massa nas amostras de referência e nas amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com Co, Fe ou Mn sintetizadas por sol-gel proteico. 97	
4.27	Parâmetros estruturais das amostras de ZnO <sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	99
4.28	Parâmetros estruturais das amostras de ZnO dopadas com Fe sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	101
4.29	Parâmetros estruturais das amostras de ZnO dopadas com Co sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	104
4.30	Parâmetros estruturais das amostras de ZnO dopadas com Mn sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	106
4.31	Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de ZnO dopadas com Fe sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	108

4.32	Magnetização de saturação e remanescente e campo coercivo para amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com Fe, Co e Mn sintetizadas por sol-gel proteico. . . . .	111
4.33	Magnetização de saturação e remanescente e campo coercivo das amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com Fe, Co e Mn com as melhores propriedades magnéticas. . . . .	112





## SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS . . . . .	1
1.1 Objetivos . . . . .	2
1.2 Organização da tese . . . . .	3
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	5
2.1 Semicondutores . . . . .	5
2.1.1 Óxidos semicondutores . . . . .	7
2.1.1.1 Óxido de estanho – SnO <sub>2</sub> . . . . .	9
2.1.1.2 Óxido de zinco – ZnO . . . . .	11
2.2 Técnicas experimentais . . . . .	12
2.2.1 Técnicas de síntese . . . . .	13
2.2.1.1 Moagem mecânica de altas energias . . . . .	13
2.2.1.2 Sol-gel proteico . . . . .	14
2.2.2 Técnicas de caracterização . . . . .	16
2.2.2.1 Análises térmicas . . . . .	16
2.2.2.2 Difração de raios-x (DRX) . . . . .	18
2.2.2.3 Espectroscopia Mössbauer (EM) . . . . .	24
2.2.2.4 Magnetometria de amostra vibrante (VSM) . . . . .	25
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS . . . . .	29
3.1 Síntese . . . . .	29
3.1.1 Moagem mecânica de altas energias . . . . .	29
3.1.1.1 SnO <sub>2</sub> dopado com Fe . . . . .	29
3.1.1.2 ZnO dopado com Fe . . . . .	29
3.1.2 Sol-gel proteico . . . . .	30
3.1.2.1 SnO <sub>2</sub> puro e dopado com Co, Fe ou Mn . . . . .	30
3.1.2.2 ZnO puro e dopado com Co, Fe ou Mn . . . . .	31
3.2 Caracterização . . . . .	31
3.2.1 Análises térmicas . . . . .	31
3.2.2 Difração de raios-X . . . . .	32
3.2.3 Espectroscopia Mössbauer . . . . .	32
3.2.4 Medidas magnéticas . . . . .	32
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES . . . . .	33
4.1 Dióxido de estanho . . . . .	33
4.1.1 Moagem mecânica de altas energias . . . . .	33
4.1.1.1 Caracterização estrutural . . . . .	33
4.1.1.2 Tratamento térmico . . . . .	43

4.1.1.3	Propriedades magnéticas . . . . .	48
4.1.2	Sol-gel proteico . . . . .	51
4.1.2.1	Análises térmicas . . . . .	51
4.1.2.2	Valência dos dopantes . . . . .	62
4.1.2.3	Caracterização estrutural . . . . .	63
4.1.2.4	Tratamento térmico . . . . .	76
4.1.2.5	Propriedades magnéticas . . . . .	91
4.2	Óxido de zinco . . . . .	93
4.2.1	Moagem mecânica de altas energias . . . . .	93
4.2.2	Sol-gel proteico . . . . .	95
4.2.2.1	Análises térmicas . . . . .	95
4.2.2.2	Caracterização estrutural . . . . .	97
4.2.2.3	Propriedades magnéticas . . . . .	110
5.	CONCLUSÃO . . . . .	115
	REFERÊNCIAS . . . . .	117

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A nanotecnologia é uma ciência que estuda materiais que possuem, em pelo menos uma dimensão, tamanho em escala nanométrica (a bilionésima parte do metro). O grande diferencial dos materiais nanoestruturados é a capacidade de se potencializar suas propriedades físicas e químicas, o que proporciona um imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas [1].

Materiais semicondutores nanoestruturados 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 spintrônica [2–4], na conversão de energia solar em eletricidade [5], na óptica eletrônica [6, 7] entre outras áreas. Os óxidos possuem vários aspectos interessantes do ponto de vista industrial e podem ser utilizados na fabricação de semicondutores magnéticos diluídos, também denominados óxidos semicondutores magnéticos [8, 9].

Óxidos semicondutores magnéticos diluídos (O-SMD) possuem grande potencial em aplicações na spintrônica, isto porque são materiais que podem apresentar propriedades semicondutoras e magnéticas. Os dispositivos spintrônicos baseados em O-SMDs apresentam potencial para promover a integração entre comunicação, memória e processamento em um único dispositivo proporcionando ganho extraordinário na velocidade de processamento de dados [10] e grande economia de energia, quando comparada aos dispositivos tradicionais [11]. Em especial, é possível o desenvolvimento de O-SMDs que sejam transparentes, aumentando em muito seu potencial de aplicação em dispositivos magneto-óticos, o que os torna naturalmente muito mais interessantes do que ferromagnéticos metálicos.

Sabe-se que a rota de síntese tem influência nas propriedades estruturais, morfologia, tamanho de partículas, concentração de dopantes e/ou substituintes, as quais podem afetar o comportamento semicondutor e magnético das amostras. Os óxidos semicondutores magnéticos podem ser obtidos na escala nanométrica por um método mecânico bem estabelecido, a moagem mecânica de altas energias [12, 13]. As principais vantagens desse método são facilidade e rapidez de obtenção de compostos nanoestruturados. Outro método ainda em estudo, mas que está se mostrando eficaz na obtenção de óxidos nanoestruturado é o sol-gel proteico [14–16], um derivado do método sol-gel tradicional. Essa técnica foi escolhida com o propósito de estudar sua eficácia na síntese de alguns óxidos.

## 1.1 Objetivos

Este trabalho tem como objetivo maior estudar e discutir as propriedades estruturais e magnéticas de  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$  dopados substitucionalmente com íons magnéticos de ferro, cobalto ou manganês. Para isso, as amostras foram preparadas pelos métodos de síntese moagem mecânica de altas energias e sol-gel proteico e foram analisadas por técnicas de análises térmicas, espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-x (XAFS), difração de raios-x e espectroscopia Mössbauer. As suas propriedades magnéticas foram analisadas por magnetometria de amostra vibrante (VSM - do inglês *vibrating sample magnetometry*).

Este objetivo geral pode ser dividido em alguns objetivos específicos:

- Estudar os efeitos da moagem mecânica de altas energias com ferramentas de diferentes materiais;
- Estudar a eficiência de síntese do método sol-gel proteico para os óxidos  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$ , puros e dopados;
- Estudar o efeito de tratamento térmico nas amostras, visando diminuir defeitos na estrutura cristalina desses óxidos;
- Observar a propriedade de ferromagnetismo nesses óxidos.

## 1.2 Organização da tese

O segundo capítulo desta tese apresenta uma revisão de óxidos semicondutores, dando uma maior ênfase nos semicondutores magnéticos diluídos. Serão abordadas as características estruturais do  $\text{SnO}_2$  e  $\text{ZnO}$  e o campo de aplicação desses materiais, bem como uma descrição breve dos métodos de síntese dos materiais e as técnicas de caracterização a serem utilizadas. Este capítulo foi escrito de forma a oferecer ao leitor uma visão geral dos assuntos tratados, de forma a ajudar a compreensão total dos resultados apresentados nos capítulos seguintes. O terceiro capítulo descreve o procedimento experimental de síntese e caracterização dos compostos, enquanto no quarto capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos. Por fim, conclusão e considerações finais sobre trabalhos futuros são apresentadas.



## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Semicondutores

Os elétrons em um composto 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  $10^{-2} \Omega\text{cm}$  [17].

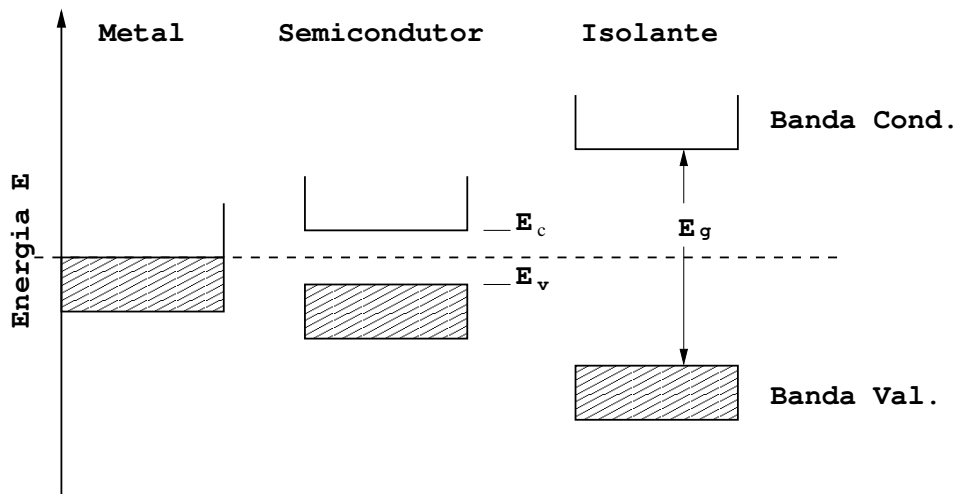
A condutividade de um material isolante depende do número de elétrons que passa da banda de valência (inicialmente totalmente preenchida) para a banda de condução (inicialmente totalmente vazia). Este é tanto maior quanto maior for a temperatura e quanto menor for a energia que separa as duas bandas de valência e de condução. Uma representação esquemática dos níveis de energia para as bandas de valência e condução, para metais, semicondutores e isolantes, é apresentada na Figura. 2.1.

Quando um elétron transita da banda de valência para a banda de condução, ele deixa uma lacuna ou buraco na banda de valência que 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. Na maioria dos casos um semicondutor puro se torna isolante quando submetido à uma temperatura próxima de zero absoluto. 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



**Figura 2.1:** Diagrama dos níveis de energia para um metal, semicondutor e isolante.



**Fonte:** próprio autor.

alteração da condutividade elétrica, os elementos adicionados determinam se os elétrons ou vacâncias serão responsáveis pela condutividade.

Os elementos semicondutores da tabela periódica estão no grupo IV como o diamante (carbono), o silício e o germânio. Existe também uma gama de compostos semicondutores, metálicos ou óxidos. Os materiais semicondutores são normalmente formados por ligações covalentes entre seus átomos constituintes. Entre os compostos metálicos, se destacam os semicondutores binários que apresentam uma fórmula química da forma AB. Quando A é um elemento bivalente e B um elemento hexavalente os compostos são do tipo II-VI como o CdSe e o CdTe [18]. Quando A é um elemento trivalente e B um elemento pentavalente os semicondutores são compostos do tipo III-V como o GaAs e o InSb. Existem também os compostos do tipo IV-IV, quando A e B são elementos tetravalentes, como é o caso do SiC. Os compostos semicondutores também podem ser óxidos como o ZnO, TiO<sub>2</sub>, SnO<sub>2</sub> entre outros.

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.

### 2.1.1 Óxidos semicondutores

Estudos pioneiros na área datam de duas décadas atrás. Semicondutores magnéticos diluídos (DMS) do tipo II-VI como CdTe dopado com Mn vem sendo exaustivamente estudado durante esse período [18]. Ainda que seja possível dopar CdTe com grandes quantidades de Mn, a densidade de portadores é relativamente baixa (da ordem de  $10^{19} \text{ cm}^{-3}$ ) o que implica em valores baixos da temperatura de Curie ( $T_C$ ) da ordem de  $\sim 1 \text{ K}$  [19]. Outra família importante de DMS é a dos compostos III-V capitaneada pelo GaAs dopado com até 5 mol% de Mn. Esses semicondutores apresentam forte interação de troca p-d intermediada por buracos móveis o que produz temperaturas de Curie acima de 100 K [20]. Nesses compostos, o Mn contribui para o ferromagnetismo (momentos magnéticos localizados) e para as propriedades semicondutoras do material (receptor de elétrons e consequentemente criador de buracos na banda de valência). Apesar das aplicações e propriedades interessantes apresentadas por semicondutores magnéticos metálicos como os do tipo II-VI e II-V [21–23], para o uso prático em dispositivos a temperatura ambiente, é necessário materiais com valores de  $T_C$  além de 273 K.

Óxidos semicondutores magnéticos constituem uma possível solução para o problema de valores de  $T_C$  abaixo da temperatura ambiente. Óxidos semicondutores tradicionais são bastante usados em aplicações tecnológicas e alguns mais comuns são:  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$  (rutilo e anatase),  $\text{In}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$ ,  $\text{CdO}$ ,  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  entre outros. Óxidos semicondutores possuem grande *band gap* o que os tornam atraentes para aplicações em baixos comprimentos de onda. Além disso, podem ser crescidos em plásticos, são ecologicamente seguros, de razoável baixo custo, duráveis e possuem grandes concentrações de portadores do tipo n (da ordem de  $10^{18}$  a  $10^{22} \text{ cm}^{-3}$ ).

A maioria dos óxidos são considerados bons isolantes, mas ainda assim existem alguns óxidos que são semicondutores, como é o exemplo do CuO, Cu<sub>2</sub>O, TiO<sub>2</sub> entre outros, incluindo os compostos de interesse deste trabalho: SnO<sub>2</sub> e ZnO. 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 [2, 8].

Recentemente foi observado que vários semicondutores magnéticos diluídos (SMDs) a base de óxidos (SMDs com o ânion O<sup>2-</sup> são também denominados de óxidos semicondutores magnéticos diluídos – O-SMDs) apresentam propriedades ferromagnéticas robustas à temperatura ambiente, ao contrário dos SMDs metálicos. Estes materiais possuem gaps de energia relativamente altos, entre 3 e 4 eV, o que os torna transparentes. Esses compostos podem ser potencialmente aplicados em sistemas de alta epitaxia, podem ser crescidos em substratos plásticos, são ecologicamente seguros e possuem baixo custo de fabricação [8, 24]. O primeiro SMDs a base de óxido a ser estudado experimentalmente foi o composto Ti<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> na fase anatase [25].

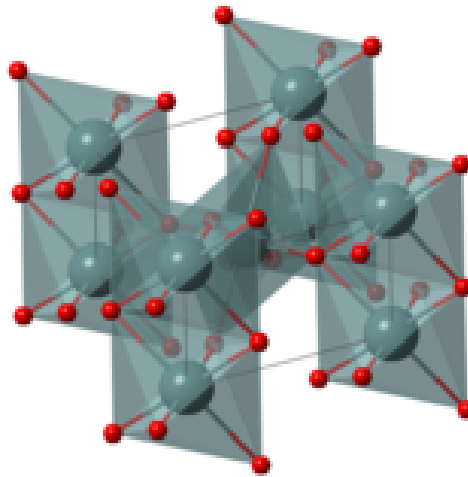
Vários estudos sugerem a presença de fases secundárias ou de precipitados dos metais de transição (MT) como origem do ferromagnetismo observado [26]. Por outro lado, outros resultados parecem indicar um ferromagnetismo intrínseco devido à substituição do Ti pelo MT [8, 27]. Nesse sentido, uma gama variada de valores de temperaturas de Curie  $T_C$  e magnetizações têm sido relatadas, dependendo das condições de preparação, distribuição e concentração de MT. Nesse caso, apesar de existirem relatos da observação do comportamento ferromagnético em sistemas isolantes [28], há um consenso geral de que a observação do ferromagnetismo somente se dá em sistemas com caráter metálico, ou seja, na presença de relativamente altas densidades de portadores obtidos a partir da dopagem com o MT (2+) ou devido a defeitos estruturais [29]. Existem ainda surpreendentes resultados experimentais em sistemas não dopados que indicam que a inclusão do MT não é condição necessária para a observação do comportamento ferromagnético [30].

### 2.1.1.1 Óxido de estanho – SnO<sub>2</sub>

O dióxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) 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, como anodos na fabricação de baterias [31] e sensores de gases [32]. Essa última é uma das principais aplicações do SnO<sub>2</sub> [33].

O SnO<sub>2</sub> possui uma estrutura cristalina tetragonal do tipo rutilo (ver Fig. 2.2), 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. Alguns parâmetros estruturais do SnO<sub>2</sub> são mostradas na Tabela 2.1.

**Figura 2.2:** Estrutura tetragonal de uma célula unitária do SnO<sub>2</sub>.



**Fonte:** adaptada do site [en.wikipedia.org].

Outros estudos vêm sendo desenvolvidos em relação ao SnO<sub>2</sub> como material hospedeiro para semicondutores magnéticos diluídos. Algumas características podem ser observadas quando se tem o SnO<sub>2</sub> dopado com outro elemento. O ferromagnetismo em temperatura ambiente é observado quando o SnO<sub>2</sub> é dopado com Mn [34] e sua condutividade elétrica

**Tabela 2.1:** Parâmetros estruturais do SnO<sub>2</sub>.

Parâmetros	Valores
Grupo espacial	P42/mnm
Estrutura Cristalina	Tetragonal tipo <i>rutilo</i>
$a = b$	4,7358 Å
$c$	3,1851 Å
$a/c$	1,487
Volume	71,430 Å <sup>3</sup>
Fase estável em 300 K	Cassiterita (SnO <sub>2</sub> )

**Fonte:** ICSD - 39173.

é alterada quando dopado com Al [35]. O SnO<sub>2</sub> dopado com ferro, cobalto ou manganês forma um O-SMD com fórmula química Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, onde  $x$  é o nível da dopagem com o metal M (Fe, Co ou Mn). O raio iônico do íon Sn<sup>4+</sup> é aproximadamente 0,69 Å, enquanto o do Fe<sup>3+</sup> é 0,64 Å, do Co<sup>2+</sup> é 0,72 Å e do Mn<sup>2+</sup> é 0,81 Å. Como o estanho possui valência maior que os metais dopantes esses serão impurezas receptoras, tornando o composto um semicondutor do tipo  $p$  [36].

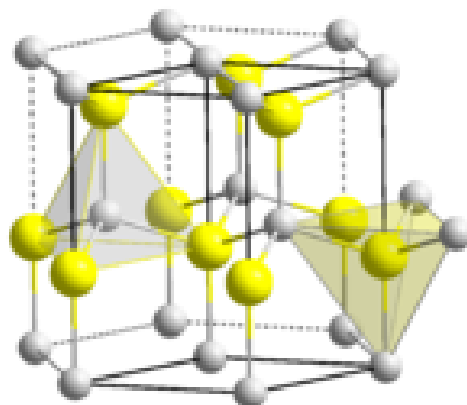
Pós nanoestruturados de materiais de fórmula química Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> têm sido sintetizados pelos mais diversos métodos. Algumas técnicas para obtenção desse material como o método sol-gel convencional [34], o método Pechini [32] e o método de co-precipitação [37] se mostram eficazes na obtenção desse composto. Através dessas técnicas é possível obter o material em forma de pós [37] e filmes finos [34]. Por moagem mecânica de altas energias (reação de estado sólido) é possível obter o composto Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> com várias concentrações de M. Com o aumento da concentração de M, microdeformações são induzidas. Além disso, propriedades paramagnéticas [38] e ferromagnéticas [39] são observados no composto Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. De acordo com Thurber et al. [39], a propriedade ferromagnetismo em nanopartículas de óxidos do tipo Sn<sub>0,95</sub>Fe<sub>0,05</sub>O<sub>2</sub> diminui com o aumento da concentração de oxigênio no ambiente de síntese. O trabalho de Vaishampayan et al. [32] apresenta o efeito da dopagem de Fe no SnO<sub>2</sub> na utilização do SnO<sub>2</sub> como sensor de gás.

### 2.1.1.2 Óxido de zinco – ZnO

Apesar de estudado ser desde o início do século XIX, as pesquisas e aplicações do ZnO como material semicondutor cresceram drasticamente nas últimas décadas haja vista o grande número de publicações existentes. Tais investigações iniciaram-se gradualmente nos anos 1950 e tiveram um pico no final dos anos 70 e início dos anos 80. Nos anos 1960 foram descobertas as propriedades piezoelétricas do ZnO [40, 41] que levaram à primeira aplicação eletrônica deste material como uma camada fina na superfície de dispositivos acústicos [42]. Em seguida, o interesse diminuiu em parte devido à dificuldade de dopar o ZnO para transformá-lo em semicondutor do tipo *p* ou *n*. As pesquisas da época sobre o ZnO enfatizavam essencialmente o crescimento de cristais de ZnO abrangendo, além dos processos de crescimento, dopagem, mecanismos de transporte, estrutura de bandas de energia, excitação, luminescência, alta excitação ou efeitos de muitas partículas. Novas pesquisas sobre o ZnO iniciadas em meados da década de noventa estão documentadas por numerosas conferências, simpósios e pelo grande número de trabalhos sobre ZnO publicados por ano, em comparação com pouco mais de 100 em 1970 [43].

O atual interesse em se estudar o ZnO deve-se ainda às propriedades ópticas e elétricas que o mesmo apresenta e baseia-se na possibilidade de se obter filmes finos [40], crescer nanopartículas [44], serem utilizados como material para lasers azul/UV e optoeletrônica [45, 46], resistente à radiação de alta energia para fabricação de células solares [47, 48] e material ferromagnético, quando dopado com Co, Mn ou Fe [44, 49–51].

O ZnO é um material encontrado na natureza sob a forma de um mineral conhecido como zincita. Apresenta cor avermelhada e após purificação torna-se um pó branco [45]. Pode ser obtido pela queima do mineral zincita ao ar, por calcinação do hidróxido de zinco, carbonato de zinco ou nitrato de zinco. É um semicondutor II-VI com gap direto de energia igual a 3,4 eV a temperatura ambiente [52] e que se cristaliza segundo uma estrutura hexagonal compacta do tipo *wurtzita*, como mostrado na Figura 2.3. Nesta estrutura cristalina átomos (íons) de oxigênio são dispostos na estrutura hexagonal e os átomos (íons) de zinco compõem metade das posições intersticiais tetragonais, possuindo o mesmo arranjo relativo dos átomos de oxigênio. Ambos os átomos de zinco e

**Figura 2.3:** Estrutura hexagonal de uma célula unitária do ZnO.

**Fonte:** adaptada do site [en.wikipedia.org].

**Tabela 2.2:** Parâmetros estruturais do ZnO.

Parâmetros	Valores
Grupo espacial	P63mc
Estrutura Cristalina	Hexagonal tipo <i>wurtzita</i>
$a = b$	3,2495 Å
$c$	5,1207 Å
$a/c$	1,602
Volume	47,306 Å <sup>3</sup>
Fase estável em 300 K	Zincita (ZnO)

**Fonte:** Pearton et al. [24].

oxigênio são coordenados por quatro íons de carga oposta sendo a ligação química do tipo iônica. Devido à diferença de tamanho, estes íons ocupam apenas 44% do volume da célula unitária, deixando grandes espaços (da ordem de 0,095 nm) na rede [24]. Alguns parâmetros estruturais do ZnO são mostradas na Tab. 2.2.

## 2.2 Técnicas experimentais

Nesta seção será mostrada uma breve descrição das técnicas utilizadas para síntese e caracterização das amostras. Maiores detalhes e informações sobre essas técnicas poderão ser encontradas na bibliografia citada.

### 2.2.1 *Técnicas de síntese*

As técnicas de síntese utilizadas neste trabalho são a moagem mecânica de altas energias e o sol-gel proteico. A primeira foi escolhida por se tratar de uma técnica simples e rápida para obtenção do composto desejado e existem muitos trabalhos desenvolvidos por esta técnica, o que permite comparação entre os resultados. A segunda é uma técnica ainda em estudo e possivelmente não há trabalhos desenvolvidos com os compostos propostos neste trabalho, além de ser promissora para a síntese do composto com estrutura nanocristalina e homogenia.

#### 2.2.1.1 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 [53]. 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 [54]. Objetivos como redução de tamanho de partícula e mistura de compostos ou ligas são procurados nesse processo.

O progresso e o composto final sofre influência de vários parâmetros durante a 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) [55]. 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.



### 2.2.1.2 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 ser um método ainda 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 [15, 56], enquanto o Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe utiliza a água de coco, como precursor, para obter outros tipos de óxidos [16, 57]. Os trabalhos realizados até então têm sido animadores e mostram resultados positivos, como a obtenção de nanopartículas homogêneas.

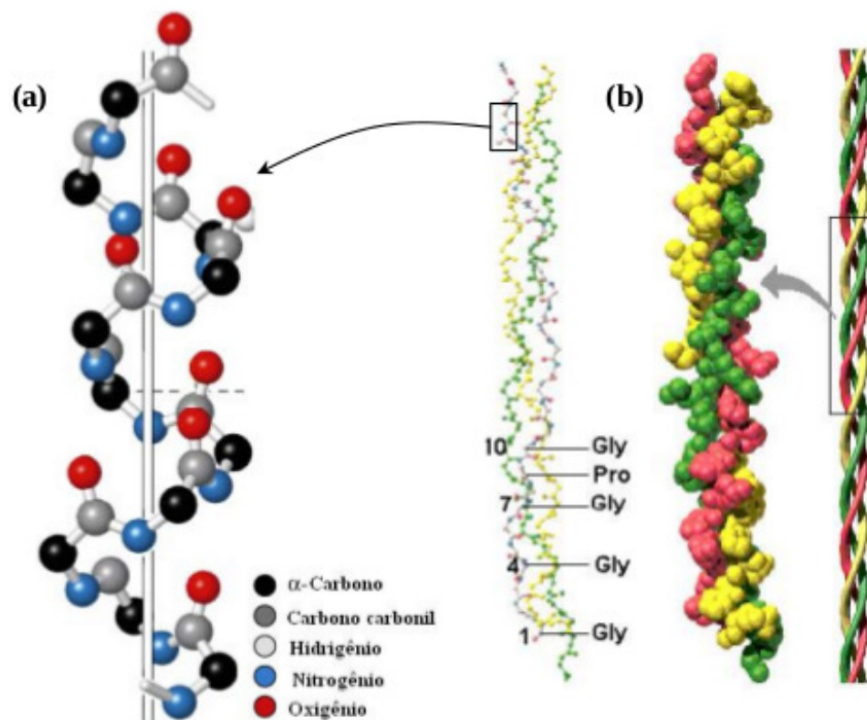
O processo de síntese é constituído por quatro fases: dissolução dos sais precursores, formação dos quelatos dos metais, secagem e calcinação. A primeira fase consiste em dissociar os íons dos sais precursores utilizando água destilada. A partir da dissociação é feito uma solução desses íons com a gelatina, 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 feito a calcinação para retirada da matéria orgânica e conseqüentemente associação dos íons metálicos e formação dos óxidos pretendidos. A temperatura de calcinação geralmente é baixa, suficiente para evaporação de somente água e matéria orgânica, assim, não afetando de forma indesejável os íons metálicos evitando a formação de compostos indesejados.

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 obtida a gelatina. Um pré-tratamento consiste em uma limpeza 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.

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. 2.4). 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 2.4:** Ilustração da estrutura da tripla hélice (a) filamento (b) modelo compacto.



Fonte: Vulcani [58]

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% 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, a gelatina 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.

### ***2.2.2 Técnicas de caracterização***

#### **2.2.2.1 Análises térmicas**

O efeito da temperatura nos materiais é estudado há muito tempo, desde as primeiras tentativas do homem em produzir cerâmicas, a manipulação dos metais, passando por discussões filosóficas dos alquimistas sobre os quatro elementos da natureza (fogo, ar, água e terra), até os trabalhos mais recentes sobre os estudos de minerais, seguidos pelo desenvolvimento da termogravimetria e da calorimetria. Apenas em um passado bem recente, aproximadamente século 19, é que os experimentos relacionados aos efeitos do calor nos materiais se tornaram mais controlados e quantitativos [59].

Hoje, análises térmicas são usadas em estudos dos mais variados tipos de materiais como substâncias inorgânicas, metais, cerâmicas, materiais eletrônicos, substâncias orgânicas, farmacêuticas, alimentos, entre outros. Sendo utilizada em pesquisa e desenvolvimento, análises térmicas também são empregadas em aplicações práticas, como no controle de qualidade de produção, de processo e de inspeção de materiais [60].

Análises térmicas são uma série de técnicas que permitem medições de propriedades físicas dos materiais em relação a temperatura quando submetidos a um ciclo térmico.

Algumas propriedades físicas dos materiais que podem ser medidas em função da temperatura são: massa, entalpia, dimensões, entre outras. As análises térmicas são denominadas de acordo com a propriedade medida pela análise. A Tabela 2.3 mostra algumas dessas técnicas e as propriedades medidas em cada uma [61].

**Tabela 2.3:** Algumas técnicas de análise térmica de acordo com a propriedade medida.

Propriedade Medida	Análise Térmica
Massa	Termogravimetria (TG)
Varição de massa ( $dm/dT$ )	Termogravimetria Diferencial (DTG)
Temperatura ( $T_0 - T_f$ )	Análise Termo-Diferencial (DTA)
Entalpia ( $dH/dt$ )	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

**Fonte:** próprio autor.

Dentro desse grupo de análises térmicas, alguns fatores operacionais podem influenciar as medidas. Desta forma, é sempre importante a escolha adequada para o aparato experimental usado nas medidas. Abaixo segue alguns desses fatores operacionais:

- Amostra: estado físico (sólido ou líquido), forma (pó, filme, tarugo, etc), tamanho, distribuição no porta amostra, quantidade, pureza;
- Porta amostra: reatividade, estabilidade, capacidade e condutividade térmicas, tamanho, forma, atuação como catalisador;
- Atmosfera: reatividade, influência no equilíbrio da reação, condutividade térmica, fluxo, (atmosfera estática ou dinâmica);
- Taxa de aquecimento/resfriamento: resolução, intensidade de sinais diferenciais, passagem pelo equilíbrio, eventos dinâmicos, análise cinética.

Neste trabalho a termogravimetria e a calorimetria exploratória diferencial foram as técnicas de análises térmicas utilizadas para estudo do material sintetizado. Essas técnicas são descritas brevemente a seguir.

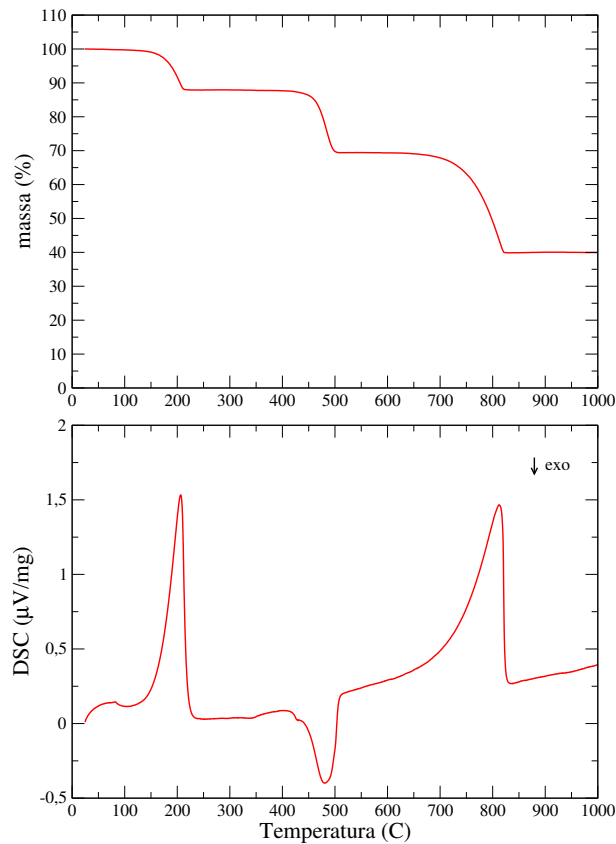
- Termogravimetria (TGA): Medições das mudanças de massa das amostras em função da temperatura são realizadas utilizando uma termobalança, combinação de uma microbalança de precisão, forno, programador de temperatura e um computador para controle e análise da curva (figura 2.5) Esse conjunto permite que a amostra seja pesada e aquecida (ou resfriada) simultaneamente de forma controlada, e que os valores de massa, tempo e temperatura sejam coletados. A balança deve estar em um sistema isolado de forma que o ambiente e a pressão no entorno da amostra possam ser controlados [61]. Na termogravimetria o parâmetro a ser medido é a massa em função do tempo e/ou da temperatura. A termogravimetria diferencial relaciona a taxa com que a massa da amostra varia em relação ao tempo ou temperatura. Curvas de TG são de natureza empírica, pois como foi citado anteriormente, o resultado depende de uma série de fatores operacionais.

- Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC): É uma técnica que mede a energia fornecida à uma substância em função da variação da temperatura com programação controlada. Esta técnica é utilizada na caracterização de polímeros, fármacos, alimentos, materiais biológicos, compostos orgânicos e inorgânicos. Alguns parâmetros que podem ser avaliados são: a caracterização térmica da amostra, cristalinidade, estabilidade, degradação, decomposição, oxidação, polimorfismo, determinação do grau de pureza, controle de qualidade, interação entre substâncias, entre outros [61].

A figura 2.5 mostra análises térmicas (TG e DSC) do composto  $\text{CaC}_2\text{O}_4$  obtidas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos. As medidas estão coerentes com outros trabalhos já existentes na literatura [62, 63].

#### 2.2.2.2 Difração de raios-x (DRX)

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. Do aspecto microscópico, os raios-x são gerados quando uma partícula carregada altamente energética é desacelerada rapidamente. Quando o elétron atinge um átomo de um material, um

**Figura 2.5:** Análises Térmicas (TG e DSC) do  $\text{CaC}_2\text{O}_4$ .

**Fonte:** próprio autor.

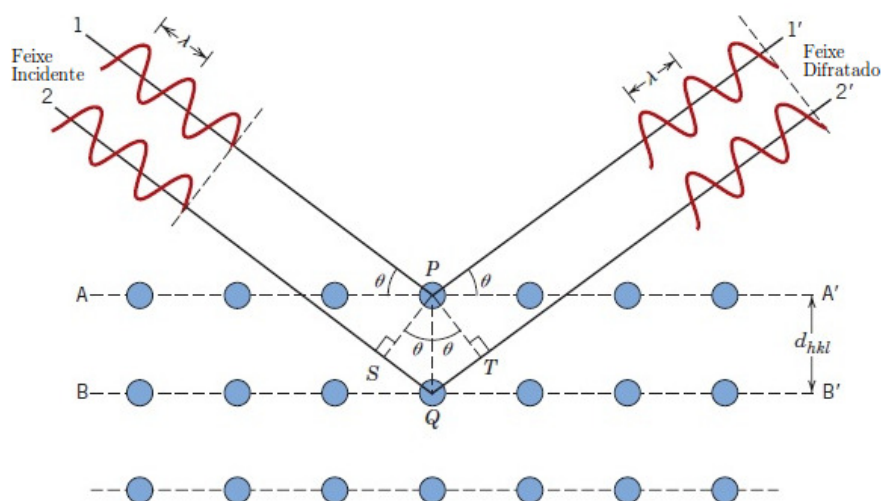
elétron da próxima camada mais interna é liberado na forma de fotoelétron, criando assim uma vacância nesta camada. Para ocupar o vazio deixado por esse elétron, outro elétron da próxima camada mais externa salta para a camada onde existia o vazio, liberando energia na forma de fóton de raios-x [64].

A DRX ocorre quando um feixe incidente, com comprimento de onda comparável aos espaços interatômicos, incide sobre um material. Em parte, a intensidade das ondas espalhadas por certos átomos são anuladas por radiações espalhadas por outros átomos. No entanto, quando as ondas atingem alguns planos específicos do cristal em certos ângulos (Lei de Bragg), em vez de serem anuladas elas interferem construtivamente, esse fenômeno é denominado difração (veja Fig. 2.6). Dessa forma, a radiação é espalhada em direções  $\theta$  bem definidas. A lei de Bragg é descrita pela seguinte equação:

$$n\lambda = 2d \sin \theta, \quad (2.1)$$

onde,  $\lambda$  representa o comprimento de onda do feixe incidente,  $n$  a ordem de difração (deve ser um valor inteiro para a interferência ser construtiva),  $d$  é a distância entre os planos de átomos e  $\theta$  corresponde ao ângulo medido entre o feixe incidente e determinados planos do cristal.

**Figura 2.6:** Difração de raios-X por planos de átomos.



**Fonte:** adaptado de Callister-Jr. [65].

- Método Rietveld

O método 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 microdeformação por difração de raios-x.

Inicialmente o método foi aplicado por Rietveld [66] na difração de nêutrons para determinar e refinar estruturas cristalinas. O próprio Rietveld sugeriu que o método

poderia ser usado com dados de difração de raios-x. Essa adaptação foi feita anos depois pelos pesquisadores Young et al. [67]. 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  $2\theta$  constante.

Segundo Young [68], 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  $(\alpha, \beta, \gamma)$  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  $(\alpha_1, \alpha_2)$  e o zero da escala  $2\theta$ , 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 de mínimos quadrados, um padrão de difração modelo adequado à fase que se pretende estudar.

- Critérios de Ajustes

O procedimento de refinamento é baseado na minimização da soma do quadrado da diferença entre as intensidades calculada e observada para cada ponto do padrão de difração do pó [66]. Este método é chamado de método de mínimos quadrados. 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, até 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:

$$M = \sum_i w_i (I_i^{(obs)} - I_i^{(calc)}), \quad (2.2)$$



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 dado por:

$$w_i = \frac{1}{I_i^{(obs)}}. \quad (2.3)$$

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 que fornecem ao usuário subsídios para tomar decisão de dar prosseguimento ou parar o refinamento. Esses índices são  $R$  ponderado ( $R_{wp}$ ),  $R$  esperado ( $R_p$ ) e a qualidade do ajuste ( $\chi^2$ ). Esses índices são determinados pelas seguintes equações:

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum_i w_i (I_i^{(obs)} - I_i^{(calc)})}{\sum_i w_i I_i^{(obs)}} \right)^{1/2} \times 100, \quad (2.4)$$

$$R_p = \left( \frac{N - P}{\sum_i w_i I_i^{(obs)}} \right)^{1/2} \times 100, \quad (2.5)$$

$$\chi^2 = \frac{R_{wp}}{R_p} = \frac{M}{N - P}. \quad (2.6)$$

onde  $N$  é o número de pontos observados e  $P$  o número de parâmetros ajustados. O  $R_{wp}$  é o índice que envolve a minimização da diferença entre as intensidades observada e calculada. Dessa forma ele será o fator de confiança que será acompanhado durante o refinamento. O  $R_p$  é o valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$  e  $\chi^2$  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.

- 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. Esta variação gera uma mudança na largura de linha dos picos de um difratograma padrão desse composto [69].

A partir da linearidade do gráfico de Williamson-Hall [69] é possível extrair a microdeformação média e o tamanho médio de cristalito da amostra. A equação de Scherrer (eq. 2.7) permite a obtenção do tamanho médio de cristalito,  $D$ , sem levar em consideração microdeformações e o nível de homogeneização.

$$D = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta}, \quad (2.7)$$

onde  $k$  é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca (será adotado  $k = 1$ , considerando que a partícula tenha uma forma esférica e que as reflexões sejam simétricas),  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $\beta$  é a largura do pico à meia altura (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de Bragg.

A microdeformação ( $\epsilon$ ),  $\frac{\Delta d}{d}$ , está associada à largura do pico de difração,  $\beta_\epsilon$ , pela relação:

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta, \quad (2.8)$$

A combinação das contribuições de tamanho de partícula da eq. 2.7 e da microdeformação da eq. 2.8 para a largura do pico leva à seguinte equação:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \text{sen}\theta, \quad (2.9)$$

A eq. 2.9 é uma equação linear com coeficiente linear  $k/D$  e coeficiente angular  $4\epsilon/\lambda$ . Cada ponto desse gráfico representa uma família de planos cristalinos. Se os pontos do gráfico podem ser aproximados por uma reta, a amostra possui tamanhos de cristalitos e microdeformação homogêneos. 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 os pontos do gráfico não podem ser aproximados por uma reta, o tamanho de cristalito e a microdeformação não são homogêneos.

### 2.2.2.3 Espectroscopia Mössbauer (EM)

A EM é uma técnica de caracterização que consiste no uso do efeito Mössbauer, possibilitando identificar espécies de elementos químicos em um composto, através de radiação gama. A sua forma mais usada é a EM de absorção, uma amostra sólida é submetida a exposição de radiação gama e um detector mede a intensidade da radiação transmitida através da amostra. Uma faixa de energia da radiação gama é varrida pela variação da velocidade da fonte. O movimento relativo entre a fonte e a amostra resulta em uma variação de energia devido ao efeito Doppler.

No espectro resultante, a intensidade dos raios gamas é representada graficamente em função da velocidade da fonte, que é uma função conhecida da energia da radiação. Nos valores de velocidade que correspondem a transições entre níveis nucleares de energia uma quantidade considerável de radiação é absorvida pela amostra gerando uma depressão no espectro na forma de um pico invertido. O número, posição e intensidade desses picos estão relacionados às interações hiperfinas do núcleo e dão informações sobre o ambiente químico dos núcleos que absorvem os raios- $\gamma$ , assim pode-se utilizar essas informações para caracterização estrutural da amostra.

Para que ocorra a absorção ressonante dos raios- $\gamma$  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:  $^{57}\text{Fe}$ ,  $^{129}\text{I}$ ,  $^{119}\text{Sn}$ ,  $^{121}\text{Sb}$ .

A maioria dos estudos que utilizam a EM são relativos ao  $^{57}\text{Fe}$ . Nesse caso usa-se uma fonte radioativa de  $^{57}\text{Co}$ . Núcleos de  $^{57}\text{Co}$  capturam elétrons de sua eletrosfera e decaem para um estado excitado do  $^{57}\text{Fe}$  que por sua vez transita para o seu estado fundamental após um certo intervalo de tempo chamado tempo de vida do estado excitado. 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  $^{57}\text{Fe}$  é 14,4 keV [70, 71].

Essa técnica permite distinguir propriedades químicas e físicas do ferro na estrutura de um composto, tais como estado de oxidação, simetria de coordenação e estrutura

magnética. Essas características são obtidas através dos parâmetros obtidos das interações hiperfinas que são: deslocamento isomérico ( $\delta$ ), desdobramento quadrupolar ( $\Delta$ ) e desdobramento magnético ( $B_{HF}$ ) [72].

- Deslocamento isomérico ( $\delta$ ): Relaciona-se diretamente com os elétrons na região nuclear, em especial com os elétrons da camada mais interna ( $s$ ) que apresentam maior densidade eletrônica. Essa densidade está interligada com o estado de valência dos íons e com as ligações químicas, podendo ser determinados através desse parâmetro.
- Desdobramento/deslocamento quadrupolar ( $\Delta$ ): Estão presentes somente quando núcleos com número quântico de spin maiores que  $1/2$  estão envolvidos. Tais núcleos apresentam uma distribuição assimétrica de cargas elétricas e interagem com os gradientes de campo elétrico presente na amostra.
- Desdobramento magnético ( $B_{HF}$ ): As interações apresentadas anteriormente ocorrem devido à presença de cargas elétricas no núcleo do átomo. Entretanto, um núcleo pode também interagir com o campo magnético. Se o spin nuclear for diferente de zero, então este núcleo apresenta um momento de dipolo magnético. Quando este interage com um campo magnético na região nuclear, esta interação levanta totalmente a degenerescência dos níveis de energia dos estados nucleares, dando origem a um desdobramento magnético.

#### 2.2.2.4 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A caracterização magnética dos materiais é realizada, principalmente, a partir dos dados obtidos das curvas referentes a magnetização  $M$  em função da intensidade do campo magnético aplicado  $H$ . As curvas de magnetização refletem fenômenos que ocorrem nos materiais à medida em que são submetidos a campos magnéticos externos. Os principais fenômenos a serem considerados aqui são: o movimento das paredes de domínio, a rotação dos domínios e as mudanças nas intensidades e sentido da magnetização a partir de modificações do campo aplicado.

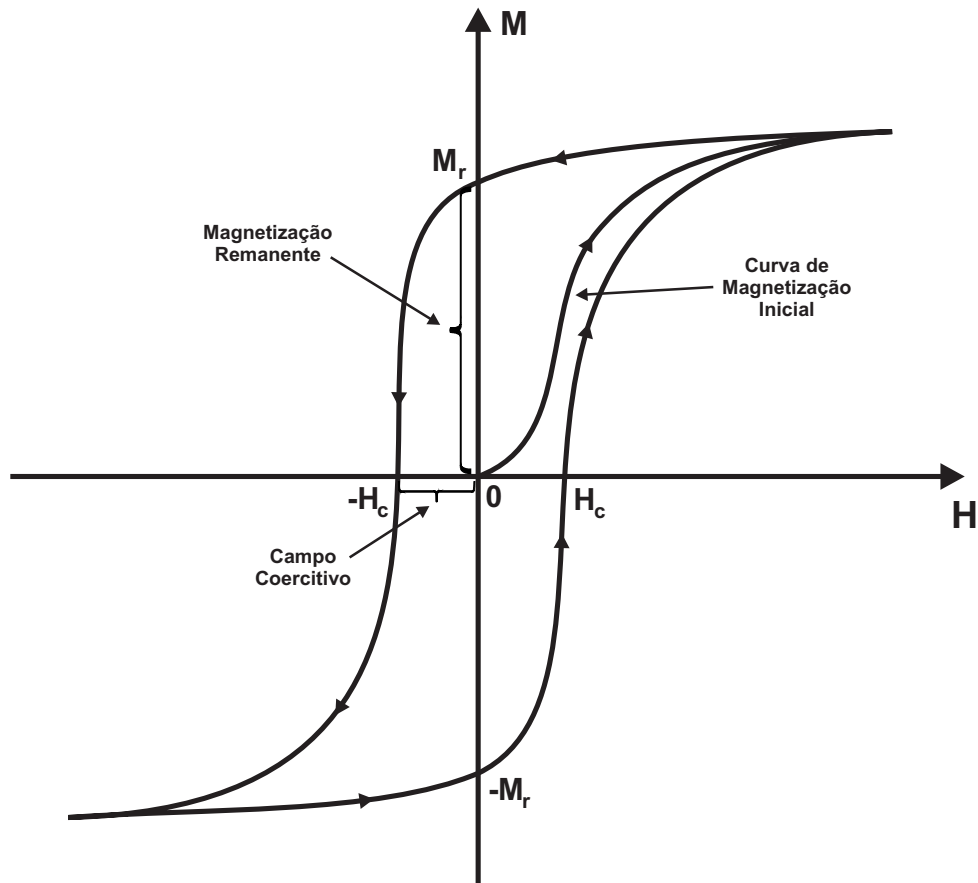
O ciclo de histerese mostra o comportamento de um material ferromagnético quando submetido a um campo magnético que varia continuamente no decorrer do tempo. O ciclo de histerese é obtido através de curvas de magnetização versus campo aplicado ( $M \times H$ ) que podem apresentar diversas formas dependendo do material e do processo de magnetização. As primeiras tentativas de explicação do fenômeno de histerese ferromagnética foi devido a Weber que propôs que havia uma força de restauração que tentava manter os momentos magnéticos em seus estados iniciais de desmagnetização [73]. Essa hipótese era baseada na ideia de que a histerese era consequência das interações mútuas entre os momentos magnéticos individuais. Isso explica o processo de magnetização inicial mas falha por não explicar a magnetização residual em materiais ferromagnéticos [74]. A outra hipótese é devida a Wiedemann (1886), que sugere a existência de uma força de atrito que dificulta a rotação dos domínios magnéticos que, à época, ele denominou de "moléculas magnéticas" [73].

Sabe-se que a variação da magnetização de um material quando submetido a um campo magnético em que a intensidade varia continuamente no decorrer do tempo, é um fenômeno complexo e que tem relação direta com mecanismos microscópicos atuantes. A forma da curva de magnetização é, de alguma forma, afetada pela presença de impurezas no material, defeitos e fronteiras de grãos [75], formação de fases cuja composição e simetria diferem da matriz do material. Essas características se tornam relevantes no processo de magnetização pois acarretam o surgimento de domínios com magnetização oposta ou, aprisionamento das paredes de domínio através do processo de ancoragem por estruturas que não respondem à ação do campo aplicado.

O mecanismo de histerese ferromagnética está associado ao movimento de translação das paredes de domínio. A magnetização ocasiona a variação no volume dos domínios magnéticos através da inversão e rotação dos momentos, que ocasiona o afastamento das orientações dos domínios em relação às direções de fácil magnetização [75] e [74]. Em muitos materiais pode-se considerar a histerese ferromagnética originada a partir da fixação das paredes de domínio através da existência de âncoras (ou pinos), que dão origem a forças que se opõem ao movimento das paredes de domínio [73].

Para obter um ciclo de histerese total (como o da Figura 2.7) a partir de um ponto de magnetização nula, inicialmente aumenta-se o campo magnético até um determinado valor, geralmente até atingir a magnetização de saturação  $M_S$ .

**Figura 2.7:** Ciclo de histerese magnética.



Fonte: Próprio Autor

Depois de saturar, faz-se o campo externo decrescer até atingir o ponto de interseção entre o ciclo e o eixo vertical, onde se define a magnetização residual ou retentividade magnética  $M_R$  (quando a aplicação do campo é interrompida antes da magnetização atingir a saturação, a magnetização retida no material quando o campo externo vai a zero é chamada remanência magnética ou campo remanente) [76]. Invertendo a polarização da fonte responsável pela origem do campo externo, pode-se fazer o campo  $H$  aumentar

em módulo mas com sinal contrário à sua variação inicial até atingir o ponto  $H_C$  (campo coercitivo ou coercividade do material), que corresponde à interseção entre o ciclo e o eixo horizontal (eixo do campo aplicado). O procedimento é feito até que a curva atinja sua saturação simetricamente (em relação a origem) contrária à saturação inicial. Para completar o ciclo, faz-se todo o processo descrito anteriormente até que a curva possa atingir novamente o ponto de saturação inicial. Os parâmetros magnéticos podem ser obtidos a partir do ciclo de histerese levando-se em conta as seguintes relações [77]:

$$H_c = H(M = 0) \quad (2.10)$$

$$M_S = \max(M) \quad (2.11)$$

$$M_R = M(H = 0) \quad (2.12)$$

$$H_S = \min[H' = M(H') = M_S] \quad (2.13)$$

## 3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 3.1 Síntese

#### 3.1.1 *Moagem mecânica de altas energias*

Foi utilizado um moinho de altas energias do tipo planetário, da marca Fritsch modelo Pulverisette 6. A jarra que foi utilizada na moagem é de alumina possui e 300 ml de volume, enquanto que as esferas são zircônia e possuem diâmetro médio de 2,7 mm. A cada 30 min foi dado um intervalo de 10 min para evitar o superaquecimento do composto final. As amostras foram submetidas a velocidade de rotação de 500 rpm e a relação entre a massa das amostras e massa das esferas foi de 1/20 (g/g).

##### 3.1.1.1 SnO<sub>2</sub> dopado com Fe

Foram preparadas séries de amostras variando a concentração em átomos (%at) dos dopantes e o tempo de moagem. O composto em estudo possui a fórmula molecular Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>y</sub> ( $x = 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10$ ). Os materiais precursores utilizados foram os óxidos de estanho e ferro listados na Tabela 3.1. É importante ressaltar que a dopagem de SnO<sub>2</sub> com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> introduz uma deficiência de oxigênio no material e daí haver uma incerteza na concentração  $y$  desse elemento. Para cada valor de  $x$  para Fe os tempos de moagem foram 2, 5, 8, 11 e 18 h, respectivamente.

##### 3.1.1.2 ZnO dopado com Fe

Foram preparadas amostras de ZnO dopadas com concentração 10 %at de Fe com diferentes tempos de moagem. Os materiais precursores utilizados foram os óxidos de zinco e ferro listados na Tabela 3.1.



### 3.1.2 Sol-gel proteico

#### 3.1.2.1 SnO<sub>2</sub> puro e dopado com Co, Fe ou Mn

Foram preparadas amostras com fórmula Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (M = Fe, Co ou Mn, x = 0,00; 0,01; 0,03; 0,05; 0,07; 0,10). Para a obtenção dos compostos foram utilizados como materiais precursores os cloretos de estanho, ferro, cobalto e manganês, além da gelatina, listados na Tabela 3.1.

**Tabela 3.1:** Compostos utilizados como precursores para a síntese das amostras.

composto	marca	pureza*
SnO <sub>2</sub>	Sigma-Aldrich	>99,0%
ZnO	Sigma-Aldrich	>99,0%
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	>99,0%
SnCl <sub>4</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Sigma-Aldrich	99%
FeCl <sub>3</sub>	Sigma-Aldrich	97%
CoCl <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Dinâmica	98%
MnCl <sub>2</sub> · 4H <sub>2</sub> O	Dinâmica	98%
Zn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Vetec	98%
Mn(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · xH <sub>2</sub> O	Vetec	98%
Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> · 6H <sub>2</sub> O	Dinâmica	98%
Fe(NO <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> · 9H <sub>2</sub> O	Vetec	99%
Gelatina tipo b não hidrolizada	Gelita	

\*Pureza indicada pelo fabricante.

**Fonte:** próprio autor.

Foram preparadas duas soluções, uma com o cloreto do elemento hospedeiro (Sn), com concentração 22,4 mg/mL, e gelatina e a outra com o cloreto do metal dopante (Co, Fe ou Mn), com concentração 0,4 mg/mL e gelatina. As duas soluções foram misturadas e agitadas até a formação do gel. O gel obtido foi levado a uma estufa para secagem por 72 h a 150 °C.

Após o período de secagem, o produto na forma sólida (*puff*) foi calcinado para obtenção do composto desejado. Assim, foram preparadas amostras calcinadas a 350 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min e tempo de calcinação de 4 h, em forno mufla. A essa temperatura é possível que a gelatina não tenha sido totalmente evaporada e as amostras foram então lavadas com H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para retirada de carbono residual.

Após a lavagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  o composto foi novamente lavado com água destilada e foi para secagem por um período de 24 h em temperatura de 100 °C. Após a amostra pronta foram realizados tratamentos térmicos a 600 °C por 1 h e 10 h para eliminação total da matéria orgânica residual.

### 3.1.2.2 ZnO puro e dopado com Co, Fe ou Mn

Foram preparadas amostras com fórmula  $\text{Zn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}$  ( $\text{M} = \text{Fe}, \text{Co}$  ou  $\text{Mn}$ ,  $x = 0,00; 0,05$ ). Os materiais precursores usados foram nitratos de zinco, cobalto, ferro e manganês, além da gelatina, listados na Tabela 3.1. Foram preparadas duas soluções, uma com o nitrato do elemento hospedeiro (Zn), com concentração 22,4 mg/mL, e gelatina e a outra com o nitrato do metal dopante (Co, Fe ou Mn), com concentração 0,4 mg/mL, e gelatina. As duas soluções foram misturadas e agitadas até a formação do gel. O gel obtido foi levado a uma estufa para secagem de 24 h, a temperatura de 100 °C.

Após o período de secagem, o produto obtido na forma sólida (*puff*) passou pelo processo de calcinação para obtenção do composto desejado. Assim, foram preparadas amostras variando a temperaturas de calcinação (400, 500 e 600 °C), com taxa de aquecimento de 10 °C/min e com tempo de calcinação de 4 h, em forno mufla. Com essa temperatura, é possível que a gelatina não tenha sido totalmente evaporada, assim, as amostras foram lavadas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  para ser retirada a matéria orgânica restante. Após a lavagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$ , as amostras foram secadas por um período de 24 h em temperatura de 100 °C.

## 3.2 Caracterização

### 3.2.1 Análises térmicas

As curvas de TGA e DSC foram obtidas por um equipamento de análises térmicas simultâneas STA 449 F3 Jupiter da marca NETZSCH. As medidas foram realizadas em atmosfera de ar sintético (80%  $\text{N}_2$  + 20%  $\text{O}_2$ ) com pureza de 98% e fluxo de 70 mL/min, com aquecimento desde uma temperatura inicial de 25 °C até uma temperatura final de 1000 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C/min.

### **3.2.2 Difração de raios-X**

Os difratogramas de raios-x foram obtidos por um difratômetro da Panalytical X'Pert PRO - modelo MPD, utilizando uma fonte de radiação monocromática Cu-K $\alpha$  de  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ , operando com tensão de 40 kV e uma corrente de 30 mA. As medidas foram realizadas a temperatura ambiente. Os difratogramas foram ajustados pelo método Rietveld utilizando os padrões de SnO<sub>2</sub> (ICSD - 39173), ZnO (ICSD - 65120) e ZnO<sub>2</sub> (ICSD - 60763) como parâmetros iniciais. O programa utilizado para os ajustes foi o GSAS/EXPGUI [78]. A partir das larguras dos picos de difração foram gerados gráficos de Williamson-Hall para todas as amostras a fim de se obter tamanhos de cristalito e microdeformações.

### **3.2.3 Espectroscopia Mössbauer**

Os espectros Mössbauer das amostras dopadas com ferro foram obtidos no modo de transmissão em temperatura ambiente. Uma fonte radioativa de <sup>57</sup>Co em matriz de ródio foi montada em um controlador de velocidades operando no modo sinusoidal com velocidades variando entre -4 mm/s e +4 mm/s com o intuito de excitar todas as possíveis transições hiperfinas do núcleo do <sup>57</sup>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 numa 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 reportados são medidos com relação ao  $\alpha$ -Fe.

### **3.2.4 Medidas magnéticas**

A maioria das medidas magnéticas foi realizada no Instituto de Física e Química da Universidade Federal de Itajubá (UNIFEI). O equipamento usado foi o Magnetômetro de Amostra Vibrante modelo 7404 da Lakeshore, sensibilidade de  $0,4 \mu\text{emu}$  à temperatura ambiente e campo máximo podendo atingir valores de até 2,17 T.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A seguir são apresentados os resultados de medidas de TG, DSC, DRX, EM e MM para as amostras sintetizadas por moagem mecânica de altas energias e por sol-gel proteico. Os resultados apresentados são apenas uma parte de todo o trabalho desenvolvido. Até chegar nas amostras selecionadas para apresentação das suas características outras foram sintetizadas com o objetivo de encontrar a melhor rota de síntese para se obter um composto com as características desejadas: amostras com única fase, estável e sem presença de impurezas; nanoestruturas sem ou com o menor nível de microdeformação possível; apresentar a propriedade ferromagnetismo. Dessa forma, essas amostras foram as que apresentaram as melhores propriedades.

As concentrações dos dopantes foram escolhidas de acordo com trabalhos que ressaltam que a propriedade ferromagnetismo é encontrada em semicondutores magnéticos diluídos em baixas concentrações de dopantes [2].

### 4.1 Dióxido de estanho

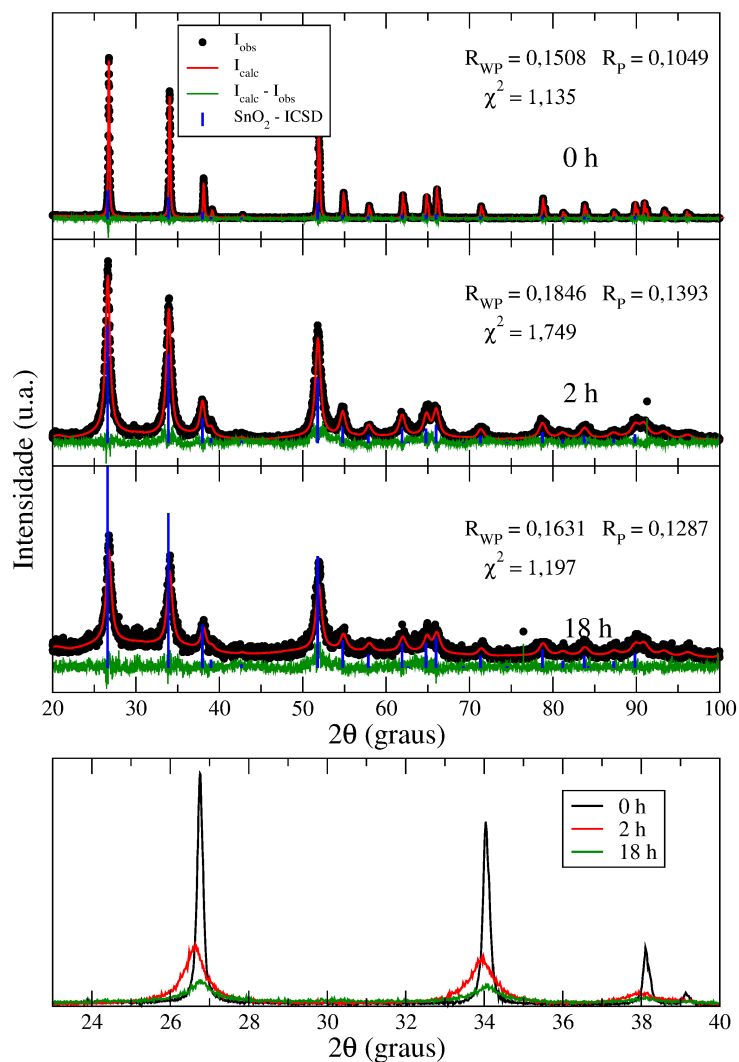
#### 4.1.1 *Moagem mecânica de altas energias*

##### 4.1.1.1 Caracterização estrutural

A fim de ter referência para os resultados obtidos por moagem mecânica, amostras de SnO<sub>2</sub> sem dopagem passaram pelo mesmo procedimento. Foram realizadas moagens com tempos de 2 e 18 h, os mesmos tempos de moagem utilizados nas amostras com concentrações de dopante  $x = 0,01$  e  $x = 0,10$ . A Figura 4.1 mostra os difratogramas para amostras de SnO<sub>2</sub> puro sem moagem (0 h) e com moagem (2 e 18 h).

Em todos os difratogramas obtidos para as amostras puros foi identificada somente a fase SnO<sub>2</sub> tipo rutilo, o que indica que a moagem não foi capaz de induzir transformações

**Figura 4.1:** Difratogramas de raios-X das amostras de SnO<sub>2</sub> puros sem moagem (0 h) e com moagem (2 e 18 h).

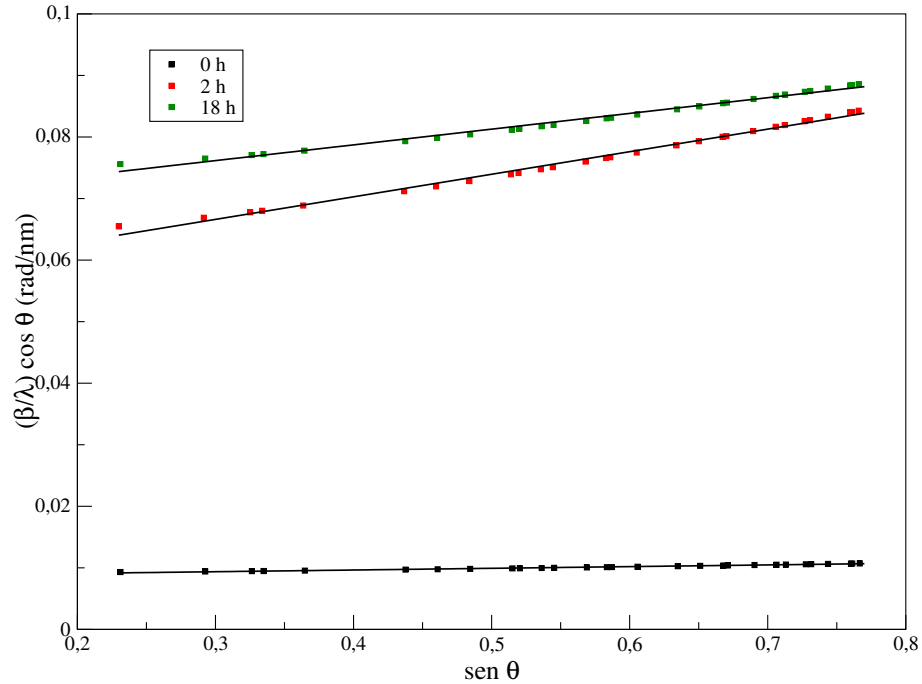


Fonte: próprio autor.

de fase no composto. Apesar disso, a moagem mecânica de altas energias é capaz de diminuir o tamanho de cristalito e induzir microdeformações na estrutura cristalina [12], observado pelo alargamento dos picos dos difratogramas das amostras com moagem. Esses efeitos podem ser verificados através dos gráficos de Williamson-Hall para essas amostras. Esses gráficos são apresentados na Figura 4.2.

É possível observar pelos ajustes lineares nos gráficos de Williamson-Hall que a moagem mecânica não afetou de forma relevante a homogeneidade dos cristalito dessas amostras. Isso se deve ao fato de ter sido usado ferramentas de moagem (esferas e jarras de materiais óxidos) apropriadas para as amostras, visto que ferramentas de moagem

**Figura 4.2:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras de SnO<sub>2</sub> puros sem moagem (0 h) e com moagem (2 e 18 h).



Fonte: próprio autor.

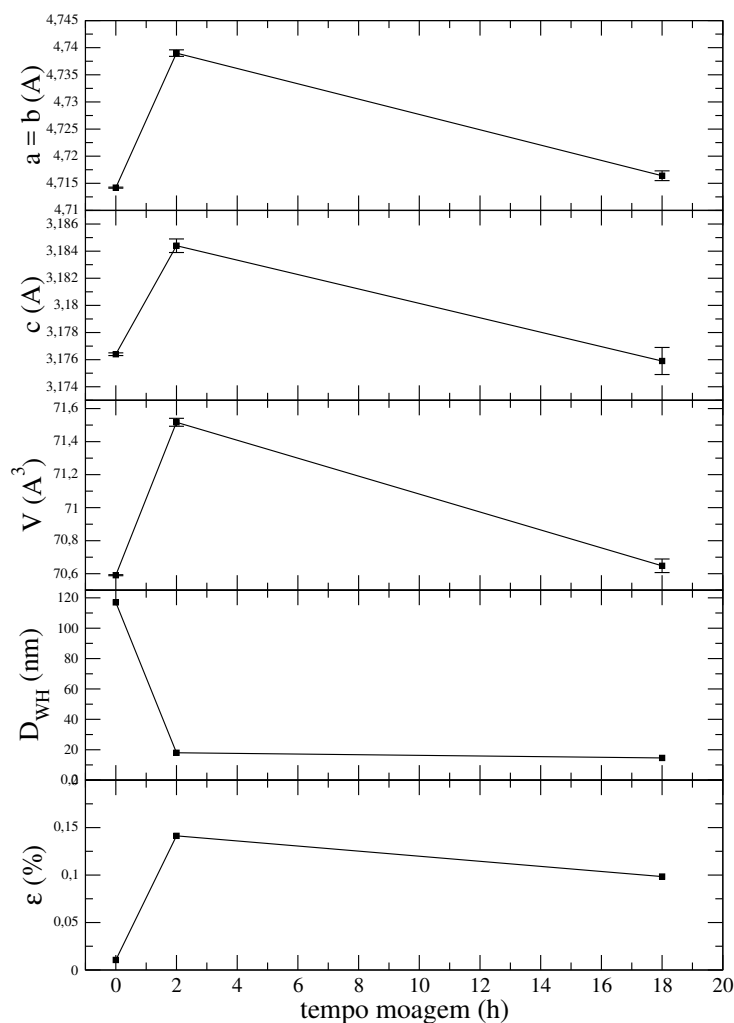
inadequadas (esferas e jarras de aço inox) são capazes de gerar defeitos, impurezas e heterogeneidade na estrutura dos cristais como observado por Ribeiro et al. [12]. A Tabela 4.1 apresenta os parâmetros estruturais das amostras puros obtidos do refinamento Rietveld dos difratogramas e dos ajustes lineares dos gráficos de Williamson-Hall. A Figura 4.3 mostra esses valores em forma de gráfico.

**Tabela 4.1:** Parâmetros estruturais das amostras de de SnO<sub>2</sub> puros sem moagem (0 h) e com moagem (2 e 18 h).

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
moagem 0 h	4,7142(1)	3,1764(1)	90°	70,591(3)	117,0	0,0106
moagem 2 h	4,7390(6)	3,1844(5)	90°	71,517(24)	18,0	0,1413
moagem 18 h	4,7164(9)	3,1759(10)	90°	70,648(41)	14,6	0,0984

Fonte: próprio autor.

**Figura 4.3:** Parâmetros estruturais das amostras de SnO<sub>2</sub> puros sem moagem (0 h) e com moagem (2 e 18 h).



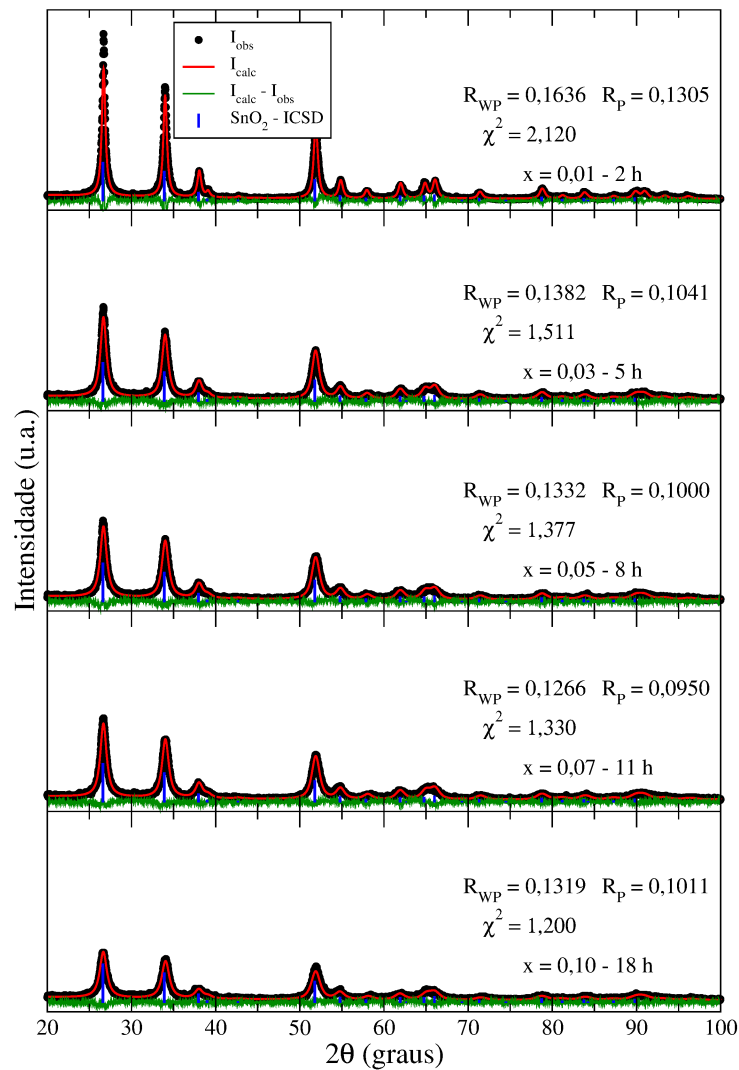
Fonte: próprio autor.

Na Figura 4.3 é possível observar um comportamento irregular dos parâmetros estruturais, mas de acordo com os difratogramas (Fig. 4.1). Os picos do difratograma da amostra com tempo de moagem de 2 h se encontra deslocado para esquerda indicando que a difração de raios-x, para as mesmas famílias de planos, ocorreu em ângulos menores, indicando aumento dos parâmetros de rede da cela unitária. A moagem mecânica de altas energias é capaz de causar uma desordem difícil de ser controlada.

A Figura 4.4 apresenta os difratogramas das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, sem tratamento térmico posterior. Essa figura mostra uma série de concentração ( $x = 0,01; 0,03; 0,05; 0,07$  e  $0,10$ ), na qual o tempo de moagem é diferente para cada concentração, sendo necessário maiores tempos

de moagem para maiores concentrações. Em todos os difratogramas somente a fase SnO<sub>2</sub> tipo rutilo foi identificada. Nenhuma fase de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou outro óxido de ferro foi encontrada, o que indica que todo o ferro foi incorporado pelo SnO<sub>2</sub>.

**Figura 4.4:** Difratogramas de raios-X das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior.



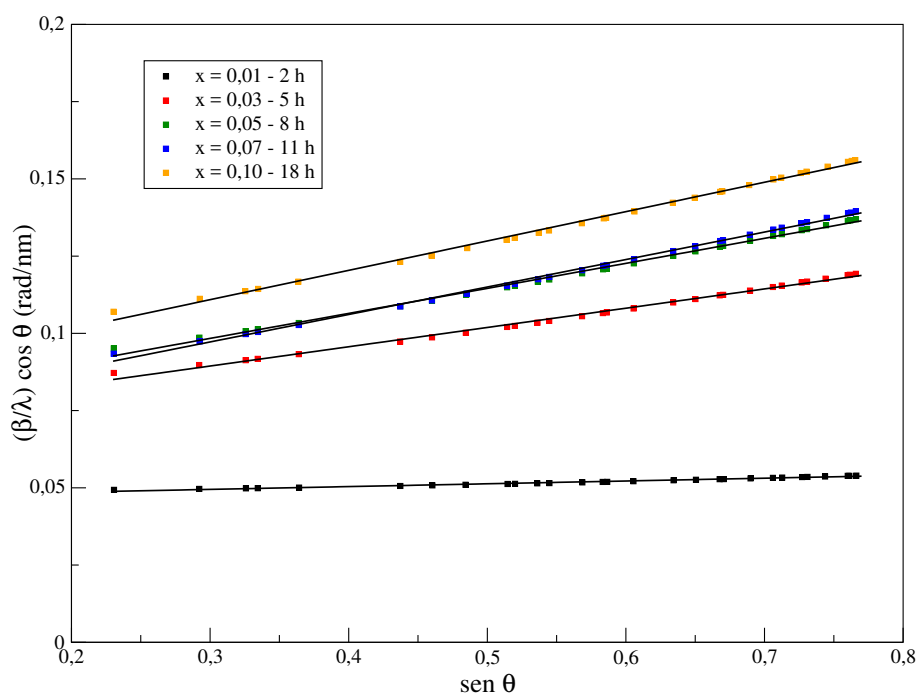
Fonte: próprio autor.

Outro resultado que é possível ser observado é o alargamento dos picos dos difratogramas quanto maior for o tempo de moagem, indicando diminuição no tamanho de cristalito e/ou microdeformação. Esse efeito era esperado, visto que o mesmo ocorre em



outros trabalhos [79, 80] onde se utiliza o mesmo processo de síntese. Outro efeito esperado da síntese são os maiores níveis de microdeformações na estrutura cristalina para maiores tempos de moagem. Esses efeitos podem ser comprovados com os gráficos de Williamson-Hall destas amostras apresentados na Figura 4.5. A Tabela 4.2 apresenta os parâmetros estruturais das amostras dopadas obtidos do refinamento Rietveld dos difratogramas e dos ajustes lineares dos gráficos de Williamson-Hall. De fato, os resultados mostram uma redução do tamanho de cristalito e aumento da microdeformação com o aumento da dopagem e conseqüente tempo de moagem.

**Figura 4.5:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior.



Fonte: próprio autor.

Os dados de difração de raios-X indicam a incorporação dos íons Fe<sup>3+</sup> pela matriz de SnO<sub>2</sub>. Para verificar se a dopagem foi substitucional, ou seja, se houve inserção dos íons dopantes em substituição aos íons de Sn<sup>4+</sup> no composto hospedeiro, foram realizadas medidas de espectroscopia Mössbauer. A Figura 4.6 mostra os espectros Mössbauer para

**Tabela 4.2:** Parâmetros estruturais das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,01$ - 2 h	4,7248(4)	3,1792(3)	90°	70,974(12)	21,4	0,0349
$x = 0,03$ - 5 h	4,7287(3)	3,1782(2)	90°	71,065(14)	14,2	0,2404
$x = 0,05$ - 8 h	4,7282(3)	3,1764(2)	90°	71,011(15)	13,5	0,3119
$x = 0,07$ - 11 h	4,7291(4)	3,1742(3)	90°	70,991(16)	14,2	0,3425
$x = 0,10$ - 18 h	4,7315(4)	3,1709(3)	90°	70,988(16)	12,1	0,3660

**Fonte:** próprio autor.

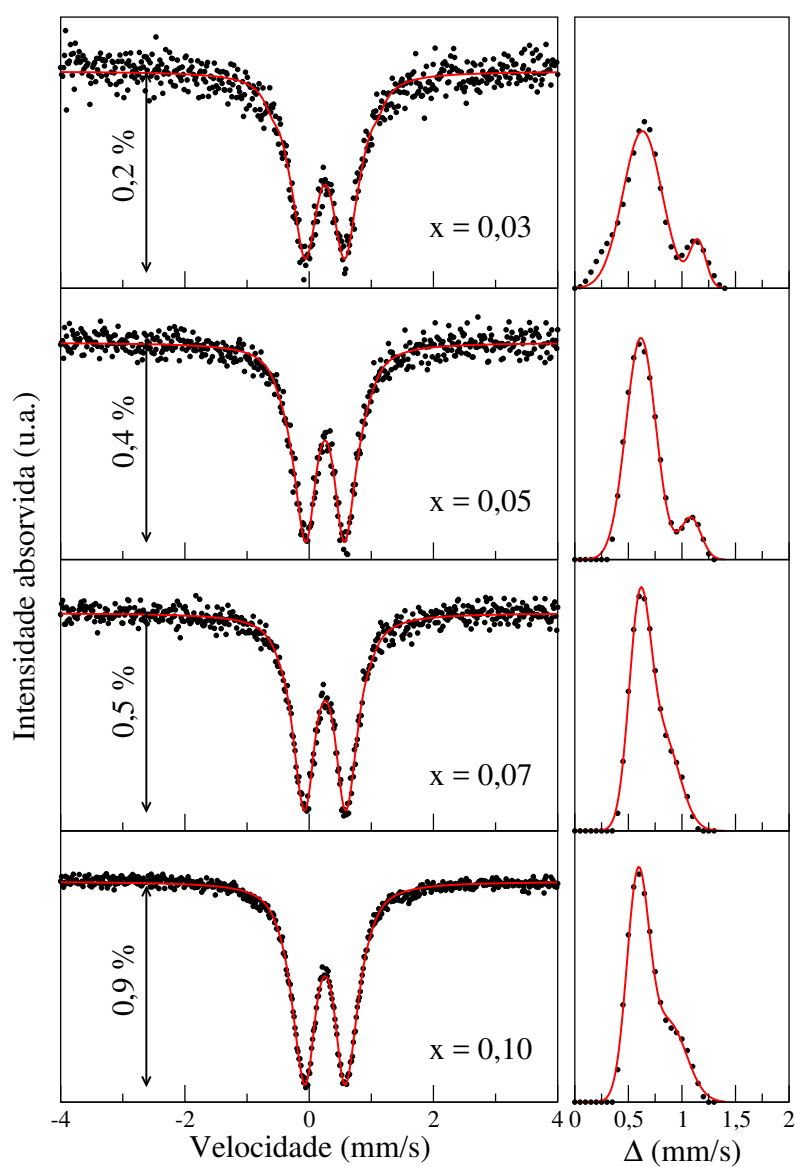
as amostras sintetizadas por moagem mecânica para as amostras sem tratamento térmico posterior (os pontos representam a medida e linha vermelha representa o ajuste). Não foi possível obter um espectro satisfatório para amostra com concentração de 0,01 em razão da baixa concentração de ferro na matriz de átomos pesados de estanho.

Foram obtidos espectros que apresentam somente duas linhas de ressonância, o que indica que os átomos de Fe se encontram em ambiente paramagnético confirmando a inexistência de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> remanescente ou de outra fase indesejada de ferro. Por apresentarem uma largura de linha grande em relação a largura de linha natural do  $\alpha$ -Fe (material de referência), os espectros foram inicialmente ajustados com distribuições de quadrupolo. O deslocamento isomérico foi um dos parâmetros do ajuste e um valor único foi utilizado para todos os subespectros da distribuição. A largura de linha ( $\Gamma$ ) de cada subespectro foi fixada em 0,33 mm/s (valor referente a largura de linha encontrada no ajuste do espectro de  $\alpha$ -Fe da calibração) em todos os ajustes.

Os ajustes por distribuição de quadrupolo são mostrados na coluna da direita enquanto as distribuições estão mostradas na coluna da esquerda da Figura 4.6. É possível identificar dois picos bem definidos nas distribuições de quadrupolo das amostras com  $x = 0,03$  e  $0,05$ . Dois picos ainda podem ser identificados nas distribuições das amostras com  $x = 0,07$  e  $0,10$ , ainda que com menor definição. Isso indica a existência de dois ambientes ou sítios com valores distintos de desdobramento quadrupolar. Estes dois sítios serão chamados de D1 e D2. Para obter os valores de desdobramento quadrupolar das duas contribuições, as distribuições foram ajustados com uma soma de duas gaussianas

(linhas vermelhas na Figura 4.6, coluna da direita). A Tabela 4.3 apresenta os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos destes ajustes. Os valores de  $\delta$  são aqueles obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer enquanto os valores de  $\Delta$  são aqueles obtidos dos ajustes das distribuições com a soma de duas gaussianas.

**Figura 4.6:** Espectros Mössbauer das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. Ajuste com distribuição de quadrupolo.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.3:** Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. Ajuste com distribuição de quadrupolo.

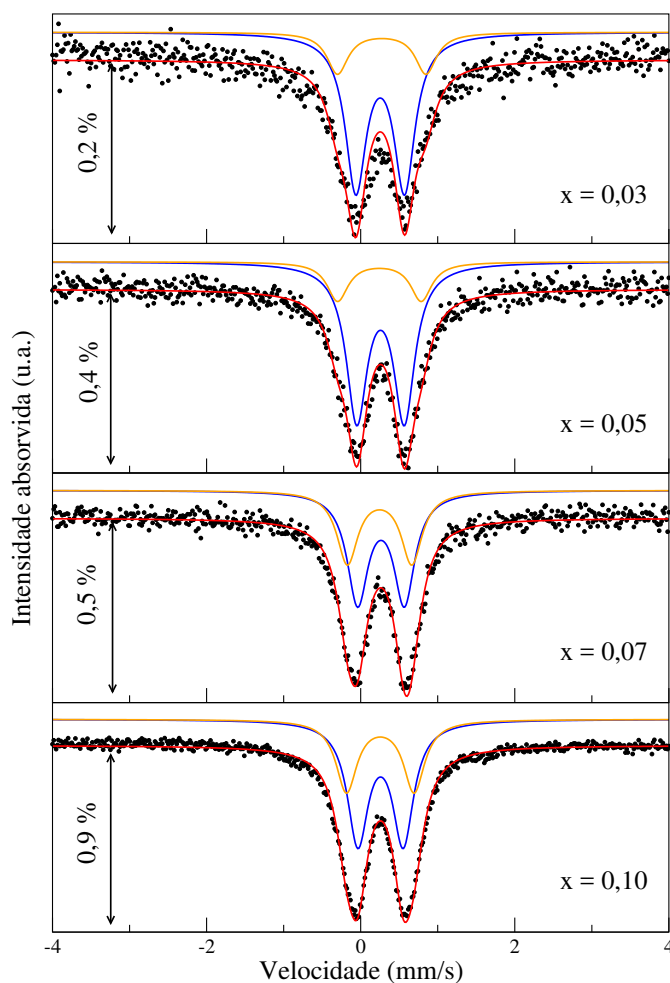
Amostras	Sítios	Parâmetros hiperfinos	
		$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)
$x = 0,03 - 5$ h	D1	0,36(1)	0,65
	D2	0,36(1)	1,15
$x = 0,05 - 8$ h	D1	0,37(1)	0,60
	D2	0,37(1)	1,10
$x = 0,07 - 11$ h	D1	0,37(1)	0,60
	D2	0,37(1)	0,95
$x = 0,10 - 18$ h	D1	0,37(1)	0,60
	D2	0,37(1)	0,95

**Fonte:** próprio autor.

Os valores obtidos nos ajustes por distribuição foram utilizados para fazer o ajuste utilizando dois sítios cristalográficos (identificados por S1 e S2, linhas azul e alaranjada, respectivamente) e o resultado pode ser visto na Figura 4.7. Novamente foi mantido fixo o valor para largura de linha em 0,33 mm/s. Também foram fixados os valores de desdobramento quadrupolar encontrados nos ajustes por distribuição. Apenas o deslocamento isomérico e área de cada subespectro foram ajustados. Os valores para os ajustes por sítios são apresentados na Tabela 4.4

Em todas amostras, os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos são consistentes com os valores associados ao Fe<sup>3+</sup> em sítios octaédricos. Este resultado confirma a dopagem substitucional de SnO<sub>2</sub> com Fe<sup>3+</sup>. O maior valor de quadrupolo do dubleto S2 indica um sítio de ferro com deficiência de oxigênio causada pela dopagem de SnO<sub>2</sub> com Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [81]. Com o aumento da concentração de dopante houve um aumento significativo da área relativa do dubleto S2 reforçando a sugestão que este representa um sítio com deficiência de oxigênio.

**Figura 4.7:** Espectros Mössbauer das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. Ajustes com sítios.



**Fonte:** próprio autor.

**Tabela 4.4:** Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias sem tratamento térmico posterior. Ajuste com sítios.

Amostras	Sítios	Parâmetros hiperfinos		
		$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Área (%)
$x = 0,03$ - 5 h	S1	0,36(1)	0,65	79(1)
	S2	0,38(1)	1,15	21(1)
$x = 0,05$ - 8 h	S1	0,37(1)	0,60	80(1)
	S2	0,35(1)	1,10	20(1)
$x = 0,07$ - 11 h	S1	0,37(1)	0,60	60(1)
	S2	0,35(1)	0,95	40(1)
$x = 0,10$ - 18 h	S1	0,37(1)	0,60	63(1)
	S2	0,35(1)	0,95	37(1)

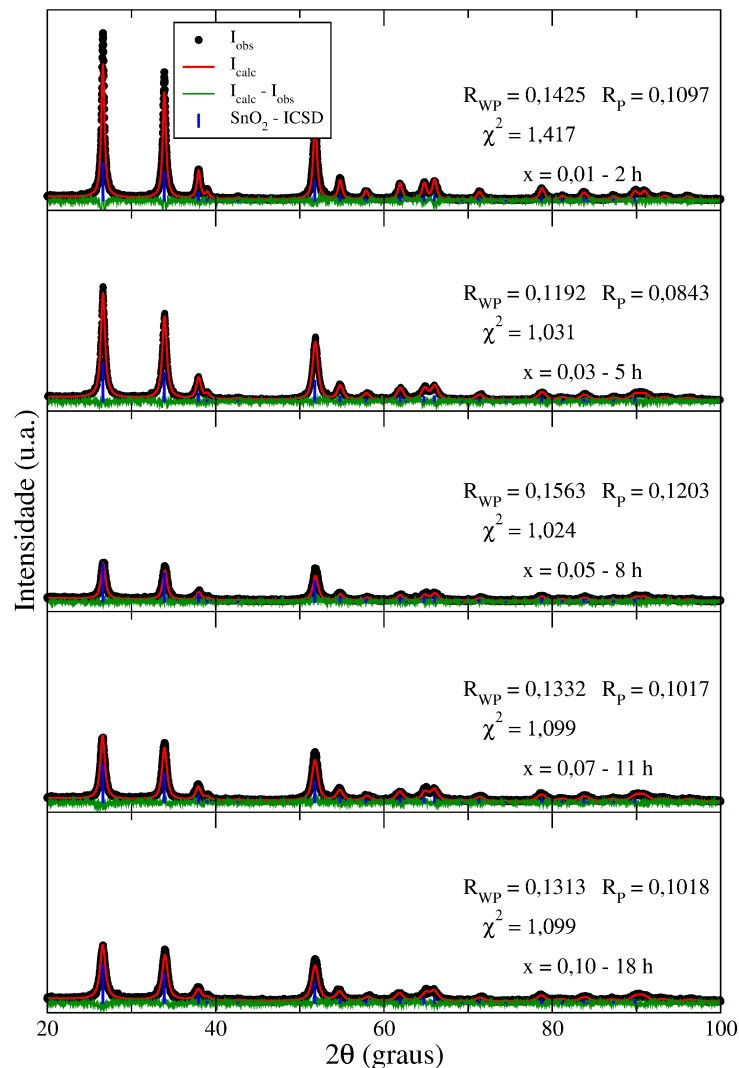
**Fonte:** próprio autor.

## 4.1.1.2 Tratamento térmico

Tamanho de cristalito e microdeformação em semicondutores magnéticos diluídos podem afetar propriedades como o ferromagnetismo [2]. A fim de estudar esses efeitos foi realizado um tratamento térmico, a temperatura de 600 °C por 1 h, nas amostras. A Figura 4.8 mostra os difratogramas para as mesmas amostras após o tratamento térmico.

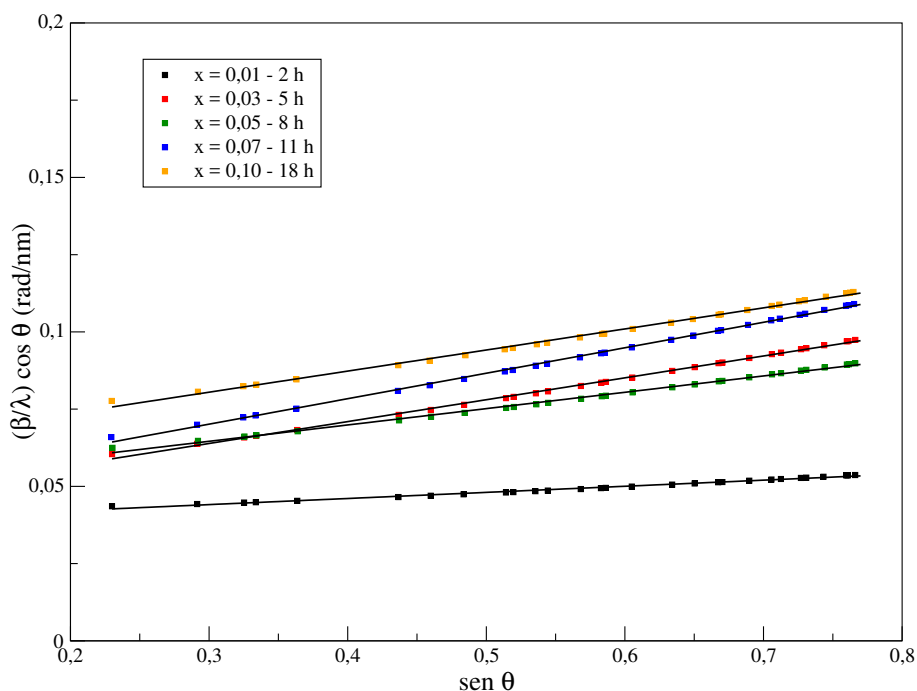
Assim como antes do tratamento, somente a fase de SnO<sub>2</sub> tipo rutilo foi identificada, o que mostra que não houve mudança na estrutura ou formação de outros compostos não desejados. É esperado que o tratamento aumente o tamanho de cristalito das nanoestruturas, o que pode ser comprovado com os gráficos de Williamson-Hall da Figura 4.9.

**Figura 4.8:** Difratogramas de raios-X das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

**Figura 4.9:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

Os ajustes lineares nos gráficos de Williamson-Hall indicam que o tratamento térmico não afetou de forma relevante a homogeneidade dos cristalitos e microdeformação dessas amostras, em relação às amostras sem tratamento térmico. A Tabela 4.5 apresenta os parâmetros estruturais das amostras após tratamento térmico obtidos do refinamento Rietveld dos difratogramas e dos ajustes lineares dos gráficos de Williamson-Hall. É possível observar o mesmo comportamento ocorrido nas amostras antes do tratamento térmico: amostras com maiores concentrações de dopante, e conseqüentemente maiores tempo de moagem, apresentam menores tamanhos de cristalito e indicando maiores microdeformações, com exceção da amostra com concentração  $x = 0,05$ , que apresentou comportamento fora do esperado.

**Tabela 4.5:** Parâmetros estruturais das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,01$ - 2 h	4,7349(4)	3,1868(3)	90°	71,583(12)	26,2	0,0762
$x = 0,03$ - 5 h	4,7385(3)	3,1842(2)	90°	71,495(14)	23,5	0,2727
$x = 0,05$ - 8 h	4,7322(3)	3,1802(2)	90°	71,218(15)	20,5	0,2037
$x = 0,07$ - 11 h	4,7494(4)	3,1853(3)	90°	71,851(16)	22,0	0,3174
$x = 0,10$ - 18 h	4,7433(4)	3,1768(3)	90°	71,506(16)	16,7	0,2629

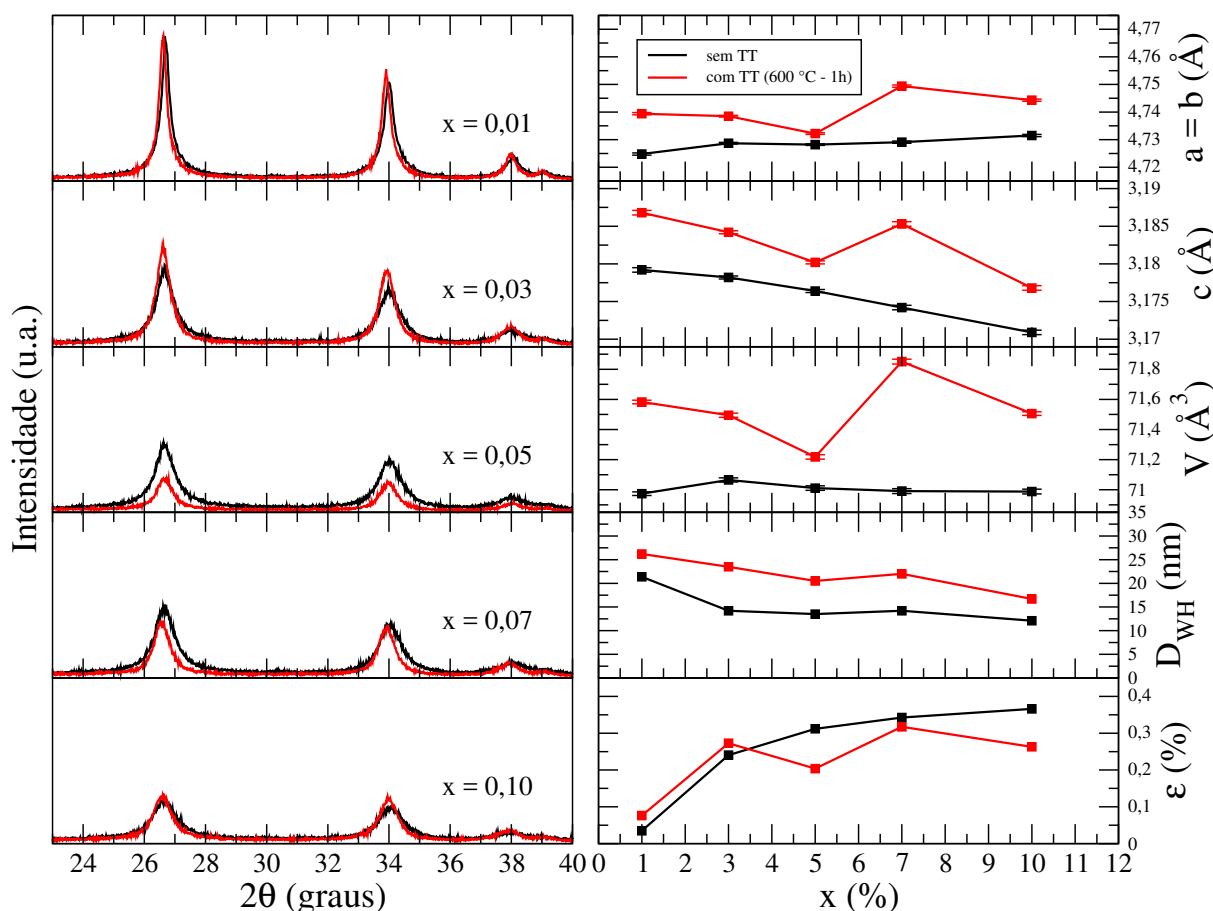
**Fonte:** próprio autor.

A Figura 4.10 (coluna da esquerda) mostra uma comparação entre os difratogramas de raios-X ( $2\theta = 23 - 40^\circ$ ) das amostras antes e após o tratamento térmico. É possível observar um ligeiro deslocamento dos picos para valores menores de  $2\theta$  indicando um aumento dos valores dos parâmetros de rede após o tratamento térmico. Além disso também pode-se observar uma pequena redução da largura de linha indicando aumento do tamanho médio de cristalito e/ou redução do nível de microdeformação após o tratamento térmico. Mais uma vez, a amostra com concentração  $x = 0,05$  foi a exceção.

A Figura 4.10 (coluna da direita) também apresenta os valores dos parâmetros estruturais como função da concentração de dopante, antes e após o tratamento térmico. Como observado qualitativamente, os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  sofreram um aumento após o tratamento térmico, provavelmente em razão da liberação de tensões introduzidas pelo processo de moagem. Mais um vez, a amostra com  $x = 0,05$  foge do comportamento sistemático observado para as outras concentrações. O tamanho médio de cristalito ( $D_{WH}$ ) de todas as amostras aumentou após o tratamento enquanto a microdeformação ( $\epsilon$ ) aumentou ligeiramente para as concentrações 0,01 e 0,03 e diminuiu ligeiramente para concentrações maiores.



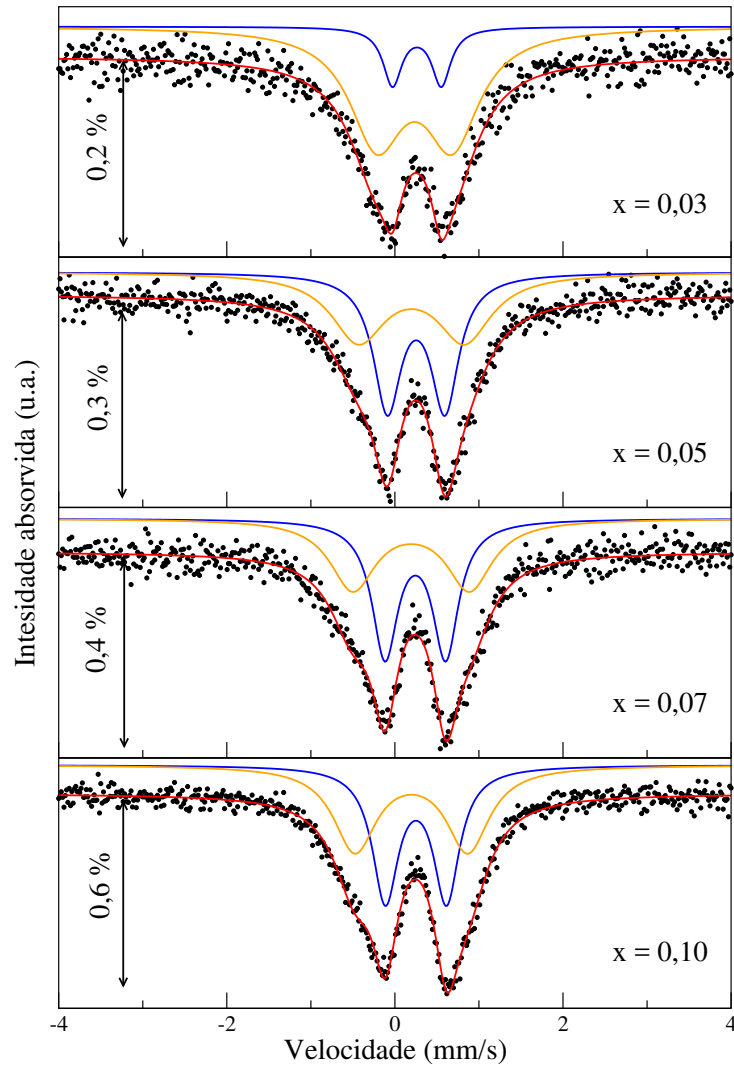
**Figura 4.10:** Comparação entre os difratogramas (esquerda) e parâmetros estruturais (direita) das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e após tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

Os espectros Mössbauer para as amostras com tratamento térmico foram ajustados com o modelo de dois sítios descritos na seção anterior (identificados por S1 e S2, linhas azul e alaranjada, respectivamente). Para estes ajustes, a largura de linha  $\Gamma$ , o deslocamento isomérico  $\delta$ , o desdobramento quadrupolar  $\Delta$  e a área de cada subespectros foram tratados como variáveis de ajuste. Não foi possível obter um espectro aceitável para a amostra com  $x = 0,01$ . Os espectros e ajustes são mostrados na Figura 4.11 enquanto os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes são apresentados na Tabela 4.6. Em todas as amostras os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos são consistentes com os valores associados ao Fe<sup>3+</sup> em substituição ao Sn<sup>4+</sup> que ocupa um sítio octaédrico na estrutura do SnO<sub>2</sub>. Os resultados de espectroscopia Mössbauer reforçam a conclusão que não houve mudança de estrutura ou formação de novas fases após o tratamento térmico.

**Figura 4.11:** Espectros Mössbauer das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico. Ajuste com sítios.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.6:** Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, após tratamento térmico. Ajuste com sítios.

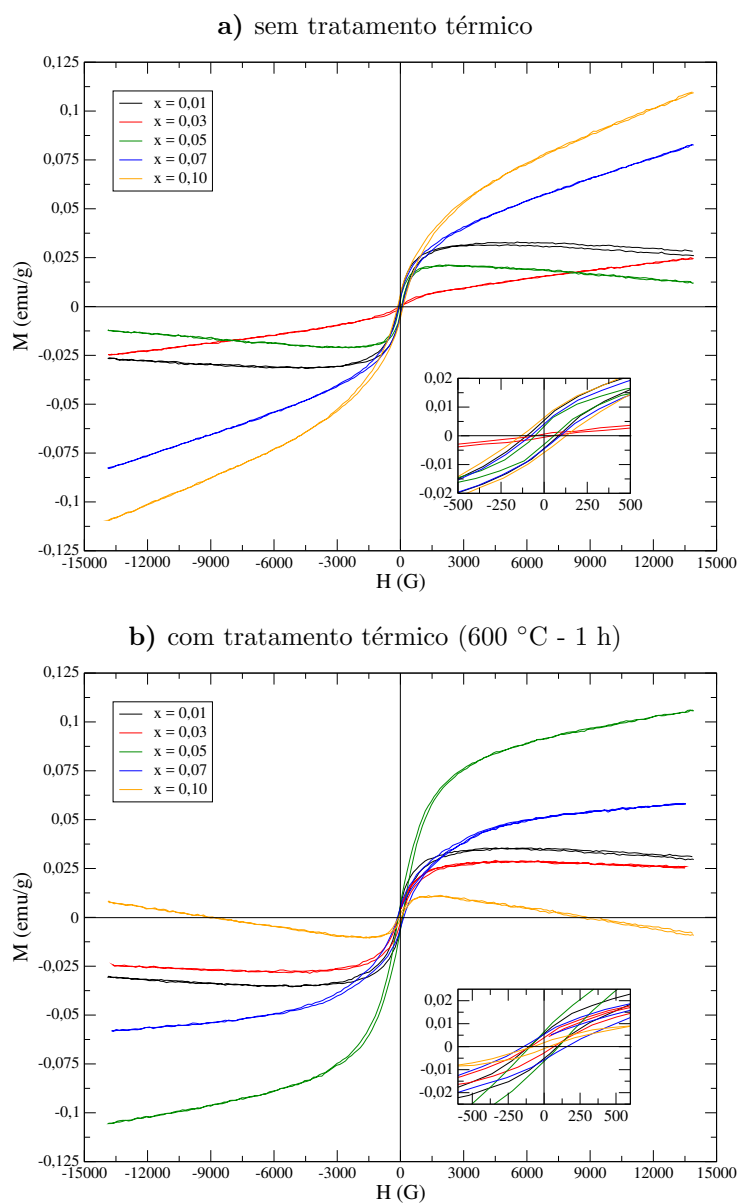
Amostras	Sítios	Parâmetros hiperfinos			
		$\Gamma$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Área (%)
$x = 0,03$ - 5 h	S1	0,40(5)	0,36(1)	0,65(2)	30(10)
	S2	0,72(4)	0,34(1)	1,25(3)	70(8)
$x = 0,05$ - 8 h	S1	0,40(3)	0,36(1)	0,68(2)	51(8)
	S2	0,78(5)	0,31(1)	1,26(2)	49(10)
$x = 0,07$ - 11 h	S1	0,37(2)	0,35(1)	0,72(1)	52(4)
	S2	0,66(4)	0,31(1)	1,39(4)	48(5)
$x = 0,10$ - 18 h	S1	0,37(1)	0,36(1)	0,73(1)	63(1)
	S2	0,62(2)	0,31(1)	1,34(3)	37(1)

Fonte: próprio autor.

## 4.1.1.3 Propriedades magnéticas

A Figura 4.12(a e b) apresenta as curvas de magnetização para as amostras sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e depois do tratamento térmico. As medidas mostram que todas as amostras apresentam laço de histerese magnética, indicando a presença de ferromagnetismo em temperatura ambiente.

**Figura 4.12:** Curvas de magnetização para as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e depois do tratamento térmico



Fonte: próprio autor.

As amostras sem tratamento térmico (Figura 4.12(a)) com concentrações  $x = 0,03$ ,  $0,07$  e  $0,10$  não apresentam saturação na magnetização, o que pode indicar a presença de ambientes paramagnéticos. Já as amostras com concentrações  $x = 0,01$  e  $0,05$  mostram que a partir de um certo campo aplicado a magnetização começa a diminuir, o que indica presença de diamagnetismo. Como o ferromagnetismo presente é de baixa intensidade, as contribuições paramagnéticas e diamagnéticas não são desprezíveis.

A Tabela 4.7 apresenta os valores para magnetização remanescente ( $M_R$ ) e campo coercivo ( $H_C$ ) para essas medidas. A amostra com concentração  $x = 0,03$  foi a que apresentou os menores valores para  $M_R$  ( $0,00060$  emu/g) e  $H_C$  ( $54$  G), enquanto a amostra com concentração  $x = 0,10$  apresenta os maiores valores,  $0,00630$  emu/g e  $45$  G.

As curvas de magnetização para as amostras com tratamento térmico também são apresentadas na Figura 4.12(b). Da mesma forma que antes do tratamento térmico todas amostras apresentam curvas com laço de histerese magnética, indicando a presença de ferromagnetismo em temperatura ambiente. As amostras com concentrações  $x = 0,05$  e  $0,07$  não mostram magnetização de saturação, o que indica presença de paramagnetismo, enquanto que as amostras com concentrações  $x = 0,01$ ,  $0,03$  e  $0,10$  apresentam, a partir de um certo valor de campo aplicado, diminuição da magnetização com o aumento do campo, indicando presença de diamagnetismo. A Tabela 4.7 apresenta os valores de  $M_R$  e  $H_C$  para essas amostras.

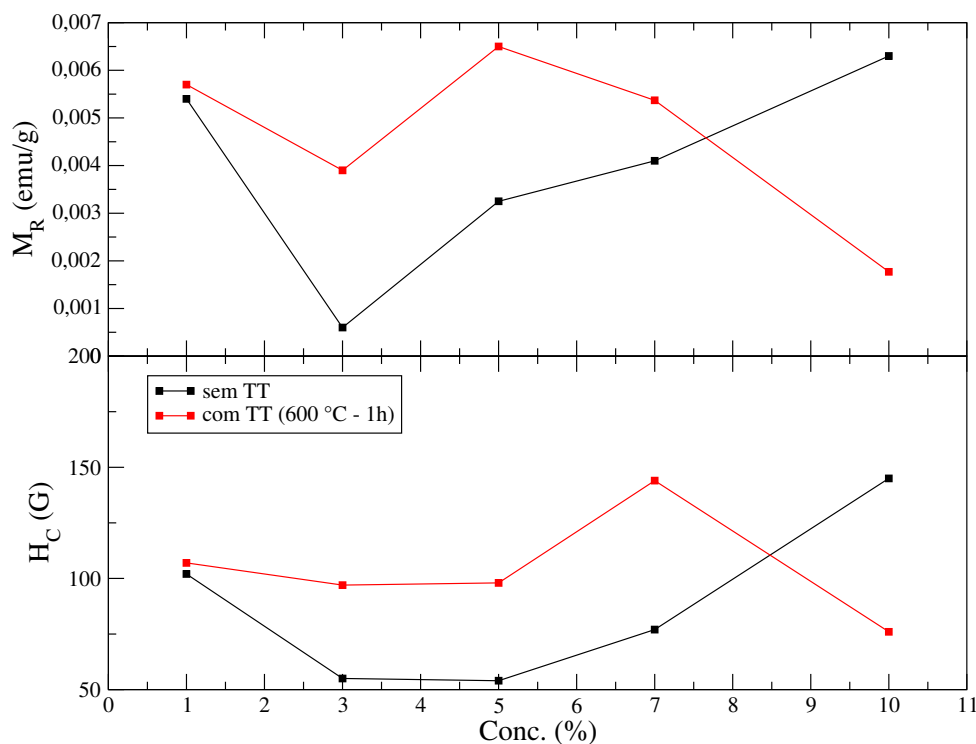
**Tabela 4.7:** Magnetização remanescente ( $M_R$ ) e campo coercivo ( $H_C$ ) para das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e após tratamento térmico.

Amostras	sem TT		com TT	
	$M_R$ (emu/g)	$H_C$ (G)	$M_R$ (emu/g)	$H_C$ (G)
$x = 0,01$	0,00540	102	0,00570	107
$x = 0,03$	0,00060	54	0,00390	97
$x = 0,05$	0,00325	55	0,00650	98
$x = 0,07$	0,00410	77	0,00537	144
$x = 0,10$	0,00630	145	0,00177	77

**Fonte:** próprio autor.

A amostra com concentração  $x = 0,01$  foi a que apresentou menor mudança na curva de magnetização após tratamento térmico, enquanto que as amostras com concentrações  $x = 0,03, 0,05$  e  $0,07$  mostraram aumento nos valores de  $M_R$  e  $H_C$ . Já a amostra com concentração  $x = 0,10$  apresentou diminuição nos valores dessas grandezas. A Figura 4.13 apresenta a mudança nos valores de  $M_R$  e  $H_C$  devido ao efeito do tratamento térmico para as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por moagem mecânica de altas energias.

**Figura 4.13:** Comparação entre magnetização remanescente e campo coercivo para as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por moagem mecânica de altas energias, antes e após tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

Pode-se pensar se a histerese magnética, mostrando indícios de ferromagnetismo, observada para essas amostras esteja ocorrendo devido a presença de algum óxido de ferro ou liga ferrosa magnética. As intensidade de  $M_R$  observadas para essas amostras são muito menores que as encontradas em óxidos de ferro ou ligas ferrosas, o que prevalece a hipótese de que esses sinais são devido ao composto obtido  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  e a existência de campo coercivo e falta de magnetização de saturação excluem a presença de partículas superparamagnéticas de óxidos de ferro [82, 83].

Essas observações indicam que as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  são ferromagnéticas em temperatura ambiente. Porém, em razão dos espectros Mössbauer não mostrarem nenhum subespectro sexteto em temperatura ambiente, é possível que os íons  $\text{Fe}^{3+}$ , inseridos em forma de dopantes, não são responsáveis por tal ordenamento magnético. Provavelmente o ferromagnetismo encontrado nessas amostras é proveniente dos defeitos estruturais (deficiência de oxigênio e desordem na estrutura) ocasionados na adição do átomo dopante e do processo de síntese [84, 85]. O fato de não haver consistência dos resultados com a concentração de ferro reforça essa hipótese.

#### **4.1.2 Sol-gel proteico**

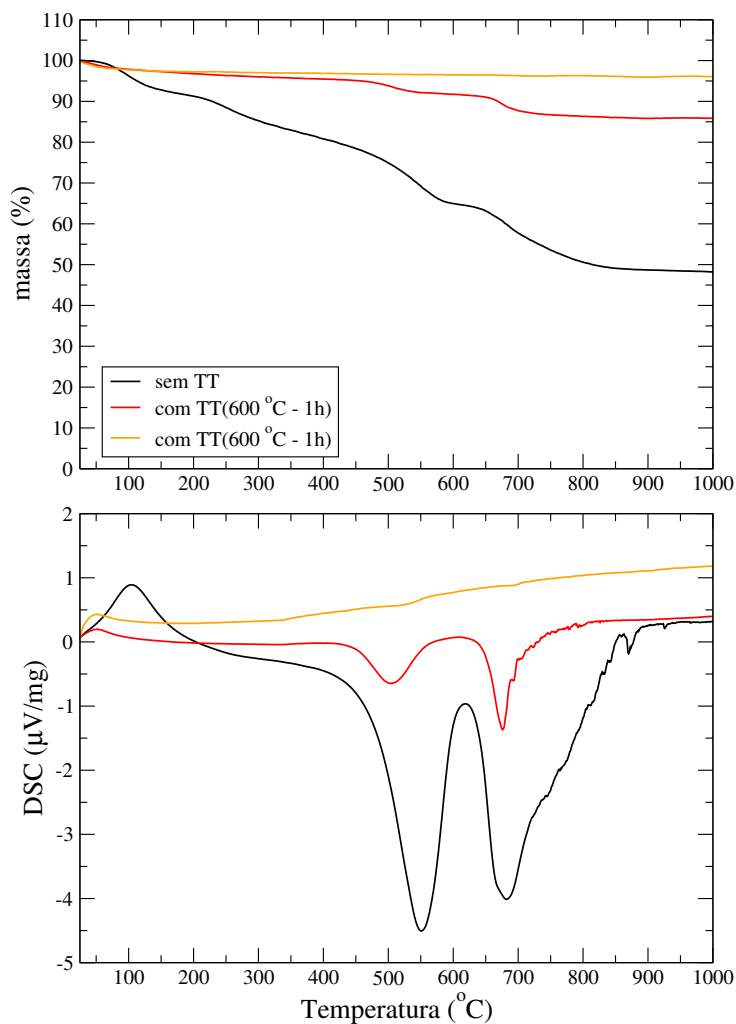
##### 4.1.2.1 Análises térmicas

Após o término de síntese das amostras foi feito análises térmicas para ser verificado a presença de matéria orgânica e a estabilidade dos óxidos sintetizados. Medidas de termogravimetria (TGA) e calorimetria exploratória diferencial (DSC) são apresentadas a seguir.

As análises térmicas realizadas nas amostras de  $\text{SnO}_2$  puro são apresentadas na Figura 4.14. Analisando a calorimetria exploratória diferencial para a amostra apenas sintetizada é possível observar que existem eventos ocorrendo até aproximadamente  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , o que pode ser relacionado à queima de matéria orgânica e à formação do composto. Já a amostra com tratamento térmico à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h mostra que possui uma menor quantidade de matéria orgânica, indicando que o tratamento térmico nessas condições não foi suficiente para retirada total da matéria orgânica.

Tendo em vista que nem a síntese e nem o tratamento térmico à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h foram suficientes para a eliminação da matéria orgânica ou para a formação total do composto, também foi realizado tratamento térmico à  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 h e o resultado das análises térmicas desse tratamento também é apresentado na Figura 4.14. O resultado é que não há eventos ocorrendo que caracterizem perda de matéria orgânica, o que indica que esse tratamento térmico foi eficaz.

**Figura 4.14:** Análises de DSC (a) e TGA (b) da amostra  $\text{SnO}_2$  puro sem e com tratamento térmico.



**Fonte:** próprio autor.

As análises termogravimétricas para essas amostras também são apresentadas na Figura 4.14 e complementam os resultados da análise exploratória diferencial. A amostra como sintetizada apresenta maior perda de massa, seguida pela amostra com tratamento térmico à 600 °C por 1 h, e pela amostra com tratamento térmico por 10 h. Os valores dessas perdas de massa são mostrados na Tabela 4.8.

A Figura 4.15 mostra as análises de DSC e TGA para amostras de referência (gelatina e puff de uma amostra com  $x = 0,05$ ) e para as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Nas amostras de referência é possível observar que há eventos ocorrendo até aproximadamente 600 °C. Para a gelatina é possível associar esses eventos a perda de massa enquanto que no puff

esses devem estar associados à perda de massa e a formação do composto desejado. As medidas de TGA confirmam essas afirmações, visto que a gelatina se desfaz quase que por completo quando submetida à aquecimento (perda de massa de 99,5%), enquanto que no puff, mesmo após o aquecimento, ainda há uma quantidade de massa considerável (perda de massa de 81,0%) em relação à gelatina. A Tabela 4.9 apresenta essas perdas de massa.

**Tabela 4.8:** Perda de massa das amostras de referências SnO<sub>2</sub> sem e com tratamento térmico.

Amostras	Perda de massa (%)		
	sem TT	TT (600 °C - 1 h)	TT (600 °C - 10 h)
$x = 0,00$	52,0	14,0	4,0

**Fonte:** próprio autor.

**Tabela 4.9:** Perda de massa das amostras de referências e das amostras Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> sem e com tratamento térmico.

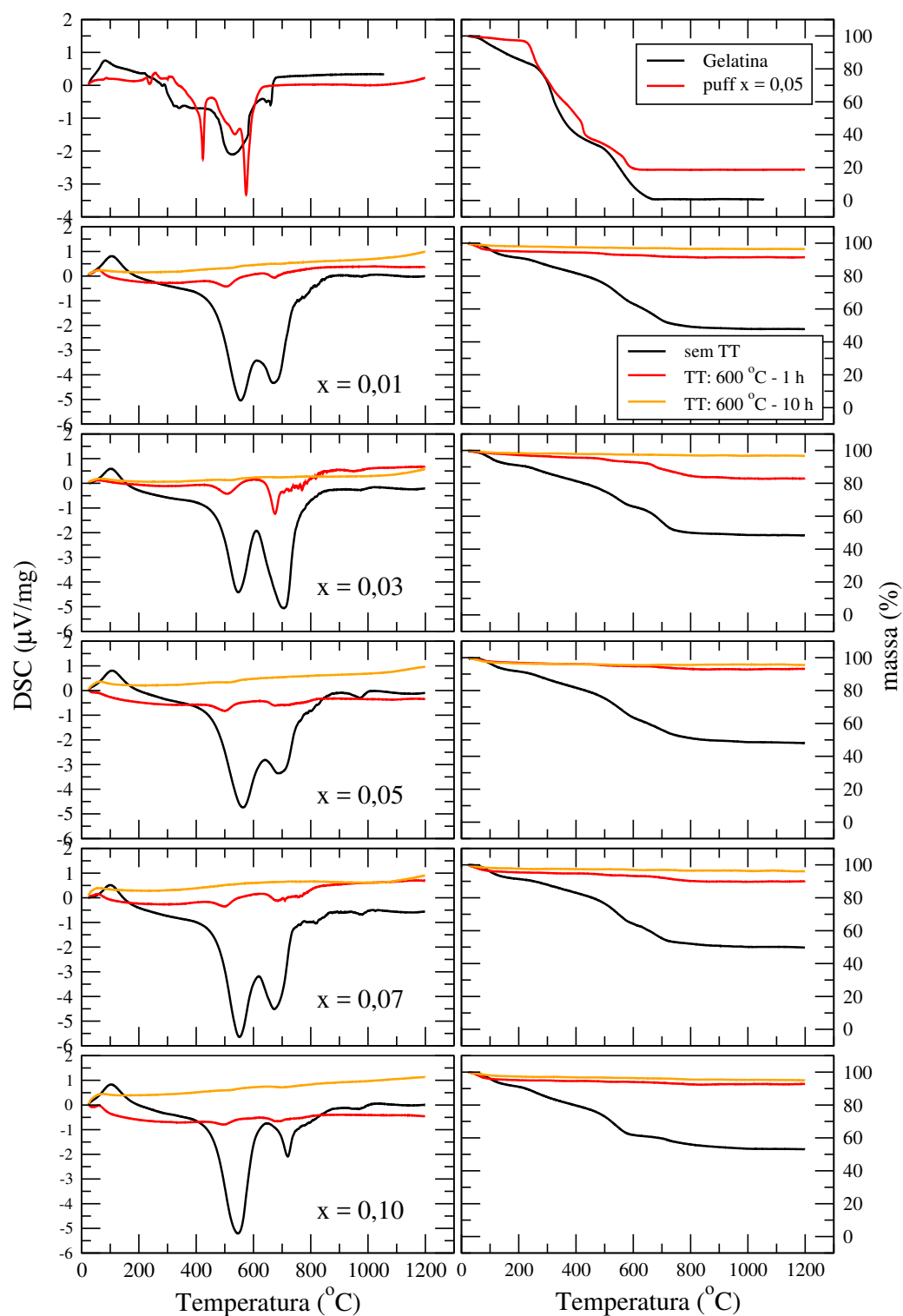
Amostras	Perda de massa (%)		
	sem TT	TT (600 °C - 1 h)	TT (600 °C - 10 h)
gelatina	99,5	-	-
puff ( $x = 0,05$ )	81,0	-	-
$x = 0,01$	52,0	8,5	3,0
$x = 0,03$	51,5	17,0	3,0
$x = 0,05$	52,0	7,0	4,5
$x = 0,07$	50,0	10,0	4,0
$x = 0,10$	47,0	7,0	5,0

**Fonte:** próprio autor.

Para as amostras sintetizadas sem tratamento térmico, é possível verificar que há eventos acontecendo até aproximadamente 800 °C. O aumento de temperatura de ocorrência desses eventos pode estar associado à presença dos átomos de impureza (Co<sup>+2</sup>) que retardam o processo de síntese. Esses eventos devem estar associados a perda de matéria orgânica que ainda não foi eliminada por completo durante a síntese.



**Figura 4.15:** Análises de DSC (lado esquerdo) e TGA (lado direito) das amostras de referência e das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sem e com tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

Ainda na Figura 4.15 é possível observar que a perda de massa nas amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sem tratamento térmico chega à 52% para amostra com  $x = 0,01$ , e diminui com o aumento da concentração (para a amostra  $x = 0,10$  a perda de massa chega a 47,0%). Visto que nas amostras de referências a perda de massa é superior, é possível acreditar que as amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  já tenham uma estrutura formada e que a perda de massa esteja relacionada apenas com perda de matéria orgânica remanescente da síntese.

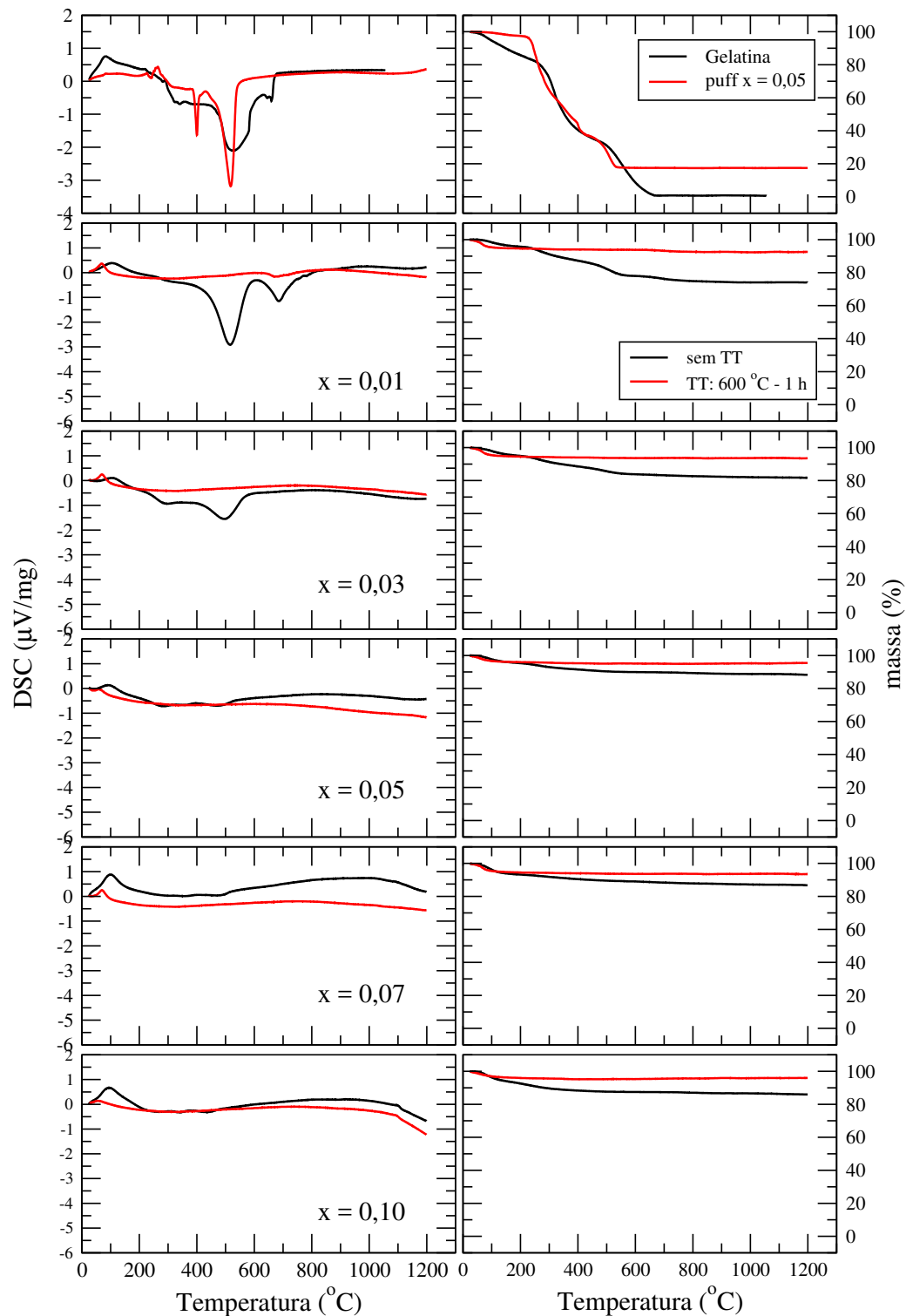
A fim de eliminar a matéria orgânica restante nas amostras após a síntese, estas foram submetidas a um tratamento térmico de 600 °C por 1 h. Ainda assim elas apresentam eventos que se prolongam até aproximadamente 800 °C, com perda de massa de 8,5% para  $x = 0,01$  e 10,0% para  $x = 0,10$ , provavelmente relacionados ainda à queima de matéria orgânica que o tratamento térmico por 1 h não foi suficiente para eliminar. Dessa forma, as amostras (como sintetizadas) foram submetidas a um tratamento térmico por maior tempo (10 h).

Os resultados de TGA e DSC das amostras com tratamento térmico a 600 °C por 10 h (ainda na Figura 4.15) mostram que não há mais eventos, o que indica que a matéria orgânica foi eliminada por completo. A perda de massa referente a essas amostras também é menor. A Tabela 4.9 apresenta as perdas de massa nas análises de TGA para as amostras de referência e amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ .

As amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  apresentaram um comportamento diferente das amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , como mostra a Figura 4.16. Amostras de referências também são mostradas para comparação.

O DSC da amostra de puff de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  apresenta eventos ocorrendo até aproximadamente 600 °C associados à perda de massa e a formação do composto desejado. A síntese não foi capaz de eliminar toda a matéria orgânica oriunda da gelatina visto que existem eventos ocorrendo no DSC das amostras com  $x = 0,01$  e  $x = 0,03$ . Para as amostras com concentrações  $x = 0,05$ , 0,07 e 0,10 é possível que a matéria orgânica indesejada tenha sido eliminada por total durante a síntese visto que as análises de DSC não apresentam eventos que caracterizem a queima de matéria orgânica.

**Figura 4.16:** Análises de DSC (lado esquerdo) e TGA (lado direito) das amostras de referência e das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sem e com tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

Por conta das amostras com concentrações  $x = 0,01$  e  $0,03$ , as amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  também foram submetidas a um tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por  $1\text{ h}$  e o resultado é mostrado também na Figura 4.16. As análises indicam que o tratamento foi suficiente para eliminar toda matéria orgânica, já que nenhum evento é observado nos gráficos.

As análises de TG para essas amostras também são apresentadas na Figura 4.16. A perda de massa do puff ( $82,5\%$ ) está dentro do esperado. Para as amostras com dopagem a perda de massa diminui com o aumento da concentração de Fe. Esse efeito pode estar associado ao elemento dopante, ferro, que se comporta como catalisador, acelerando a reação e formação do composto final. A Tabela 4.10 apresenta os valores de perda de massa para essas amostras, antes e após o tratamento térmico.

**Tabela 4.10:** Perda de massa das amostras de referências e das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sem e com tratamento térmico.

Amostras	Perda de massa (%)	
	sem TT	TT ( $600\text{ }^\circ\text{C} - 1\text{ h}$ )
gelatina	99,5	-
puff ( $x = 0,05$ )	82,5	-
$x = 0,01$	26,0	7,0
$x = 0,03$	18,0	6,5
$x = 0,05$	11,5	4,5
$x = 0,07$	13,0	6,0
$x = 0,10$	14,0	4,0

**Fonte:** próprio autor.

A Figura 4.17 apresenta as análises de DSC e TGA para as amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ . Mais uma vez as amostras de referências são a gelatina e o puff de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  com  $x = 0,05$ . Os resultados de DSC mostram um comportamento parecido aos das amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ . Os resultados para o puff apresentam eventos que ocorrem até aproximadamente  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , referente a queima da matéria orgânica residual e formação do composto desejado. As amostras apenas sintetizadas também apresentam eventos que ocorrem até aproximadamente  $800\text{ }^\circ\text{C}$ , o que indica que ainda haja matéria orgânica proveniente da síntese.

Tendo em vista que a síntese não foi efetiva para eliminação total de matéria orgânica, essas amostras também foram submetidas ao tratamento térmico de 600 °C. Os resultados da análise térmica também são mostrados na Figura 4.17. Assim como o ocorrido para as amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$ , mesmo com o tratamento térmico não foi possível eliminar toda a matéria orgânica. Desta forma, foi realizado um novo tratamento térmico a mesma temperatura por um período de tempo mais longo de 10 h. Esse tratamento foi efetivo, visto que não há mais eventos nas análises de DSC para essas amostras (Fig. 4.17).

A Figura 4.17 também mostra as análises de TGA para as amostras das  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ . É possível observar a grande perda de massa nas amostras apenas sintetizadas (em torno de 50,0 a 55,0%, para todas as amostras), indicando a presença de matéria orgânica remanescente. O tratamento térmico por 1 h também não foi totalmente efetivo, como discutido anteriormente. Porém, o tratamento térmico por 10 h foi capaz de eliminar toda matéria orgânica restante da síntese. A Tabela 4.11 apresenta a perda de massa das amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , antes e depois dos tratamentos térmicos.

**Tabela 4.11:** Perda de massa das amostras de referências e das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  sem e com tratamento térmico.

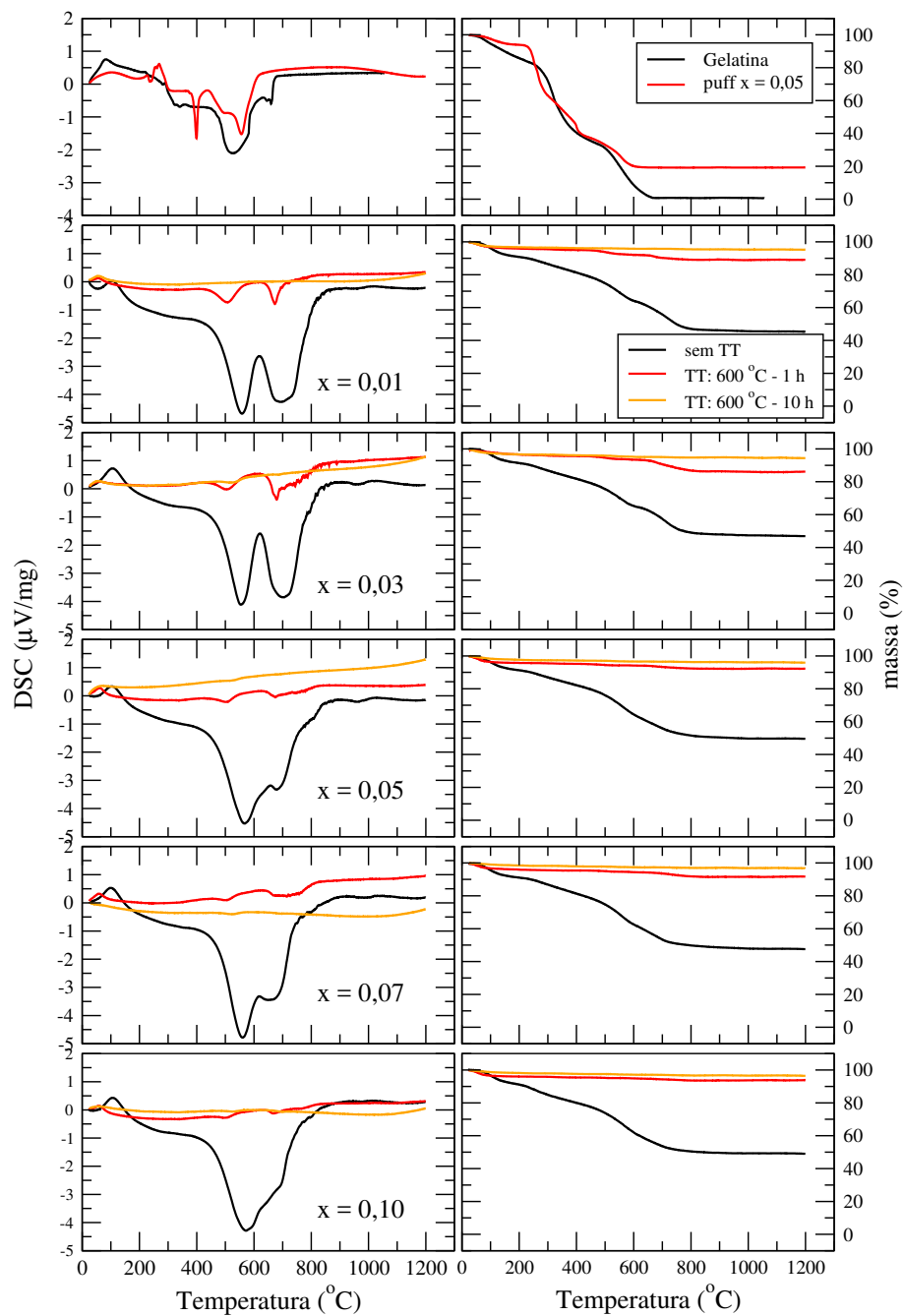
Amostras	Perda de massa (%)		
	sem TT	TT (600 °C - 1 h)	TT (600 °C - 10 h)
gelatina	99,5	-	-
puff ( $x = 0,05$ )	81,0	-	-
$x = 0,01$	55,0	11,0	5,0
$x = 0,03$	53,0	13,5	5,5
$x = 0,05$	50,5	8,0	4,0
$x = 0,07$	52,5	8,0	3,0
$x = 0,10$	51,0	6,0	3,5

**Fonte:** próprio autor.

Uma diferença na perda de massa devido a concentração de dopante indica que esses átomos dopantes agem como catalisadores, tendo em vista a redução de perda de massa com o aumento da concentração. Essa diferença é mais perceptível quando comparamos os diferentes átomos de dopagem. As amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sem tratamento térmico apresentaram menores perdas de massa e o tratamento por uma 1 h foi capaz de eliminar

toda matéria orgânica, o que não ocorreu para as amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  e  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ , sendo necessário um tratamento térmico por um período de tempo maior (10 h). Os átomos de Fe estão agindo como catalisadores, aumentando a eficiência da síntese para esses compostos.

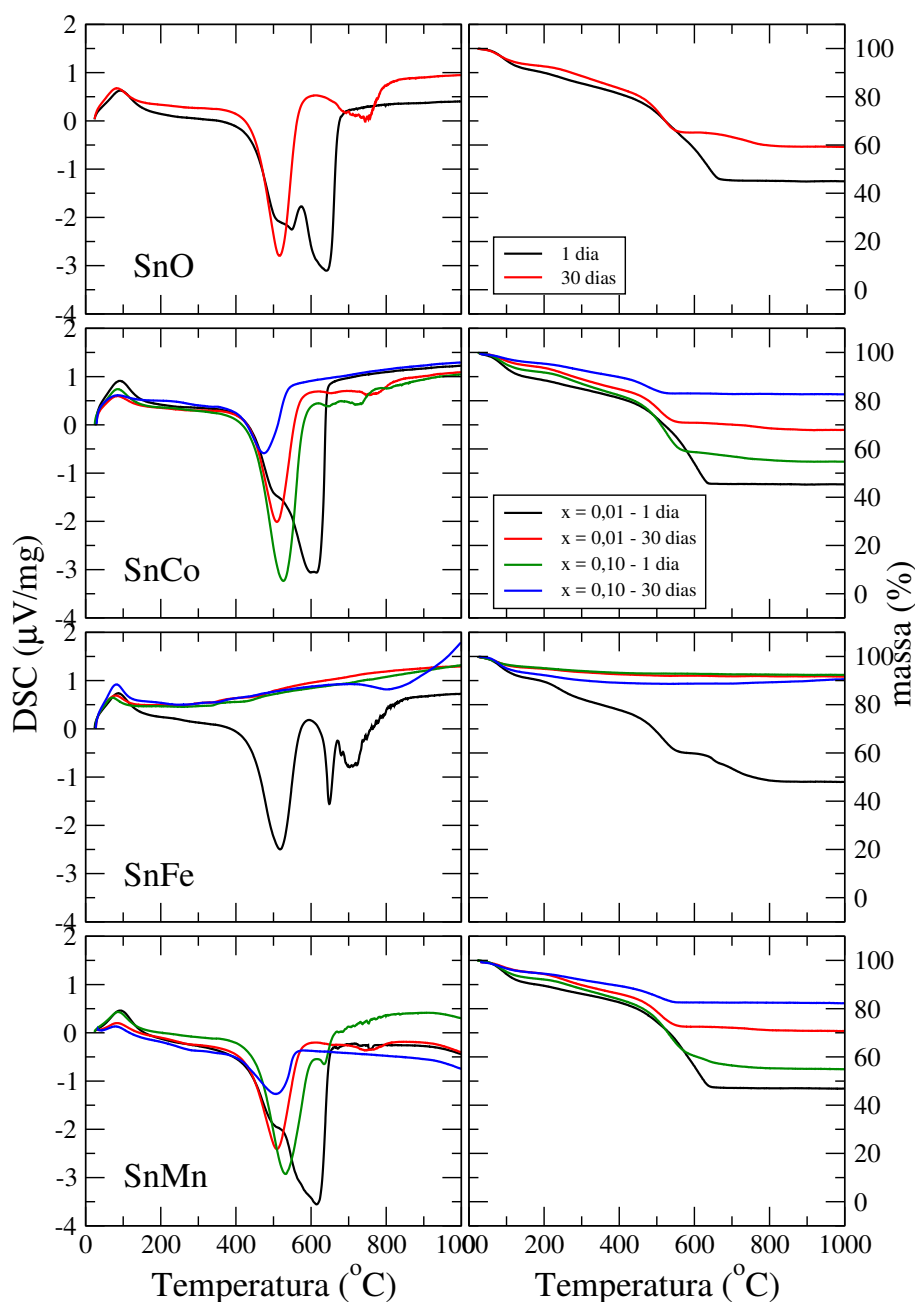
**Figura 4.17:** Análises de DSC (lado esquerdo) e TGA (lado direito) das amostras de referência e das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  sem e com tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

As análises térmicas também foram utilizadas para estudar o efeito da lavagem das amostras com peróxido de hidrogênio ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). Espera-se que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  atue eliminando a matéria orgânica que não foi eliminada durante a síntese. Foram preparadas amostras com concentrações  $x = 0,00, 0,01$  e  $0,10$ , que passaram por lavagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  por períodos de 1 e 30 dias. A Figura 4.18 mostra os gráficos de DSC e TGA para essas amostras.

**Figura 4.18:** Análises de DSC (lado esquerdo) e TGA (lado direito) das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$  ou  $\text{Mn}$ ) lavadas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 1 e 30 dias.



Fonte: próprio autor.

A análise dos resultados de DSC evidencia a ação do  $\text{H}_2\text{O}_2$ , já que a amostra sem dopagem com tempo de lavagem de 1 dia apresenta eventos ocorrendo até aproximadamente  $700\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto que a amostra sem dopagem com tempo de lavagem de 30 dias apresenta o evento mais relevante entre  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ , o que indica uma redução na temperatura para eliminação da matéria orgânica.

As amostras com átomos dopantes Co ou Mn apresentaram um comportamento similar. As amostras com concentração  $x = 0,01$  com tempo de lavagem de 1 dia apresentaram eventos ocorrendo entre  $450\text{ }^\circ\text{C}$  e  $650\text{ }^\circ\text{C}$ , enquanto que as amostras com mesma concentração e tempo de lavagem de 30 dias o mesmo evento ocorrem em uma faixa de temperatura inferior (entre  $400\text{ }^\circ\text{C}$  e  $600\text{ }^\circ\text{C}$ ) e com menor intensidade. Esse fato indica a eficácia do  $\text{H}_2\text{O}_2$  em relação a eliminação da matéria orgânica. O mesmo acontece com as amostras com concentração  $x = 0,10$ . Outro fato observável é a diferença entre as faixas de temperaturas entre as amostras com  $x = 0,01$  e  $x = 0,10$ .

O aumento da concentração do dopante acarretou em uma menor faixa de temperatura para ocorrência do mesmo evento, o que pode caracterizar a evidência de que os átomos dopantes também agem como catalisadores na reação. O Fe é um dopante que afeta a reação do composto de uma forma diferente em relação ao Co e Mn. Somente a amostra com dopagem  $x = 0,01$  apresentou eventos que representam a perda de matéria orgânica, o que indica que o Fe age como catalisador mais eficiente que o Co e Mn.

Essas evidências se tornam mais claras a partir das análises dos resultados de TGA para essas mesmas amostras. As medidas de TGA para as amostras puras mostram que quanto maior o tempo de lavagem com  $\text{H}_2\text{O}_2$  menor é a perda de massa do composto, o que reforça as conclusões extraídas das análises de DSC a respeito da eficácia do  $\text{H}_2\text{O}_2$ . Nas amostras com dopantes essa diferença é ainda maior quando comparadas as amostras de concentrações diferentes (amostras  $x = 0,01$  - 1 dia e  $x = 0,10$  - 30 dias). As amostras com o Fe como dopante se mostraram com maior estabilidade que as amostras com Co ou Mn. A Tabela 4.12 apresenta os valores para a perda de massa dessas amostras.



**Tabela 4.12:** Perda de massa das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  lavadas com  $\text{H}_2\text{O}_2$  por 1 e 30 dias.

Amostras	$x = 0,00$		$x = 0,01$		$x = 0,10$	
	1 dia	30 dias	1 dia	30 dias	1 dia	30 dias
$\text{SnO}_2$	55,0%	41,0%				
$\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$			55,0%	32,0%	45,0%	17,0%
$\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$			52,0%	8,0%	7,5%	9,5%
$\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$			53,0%	29,0%	45,0%	17,5%

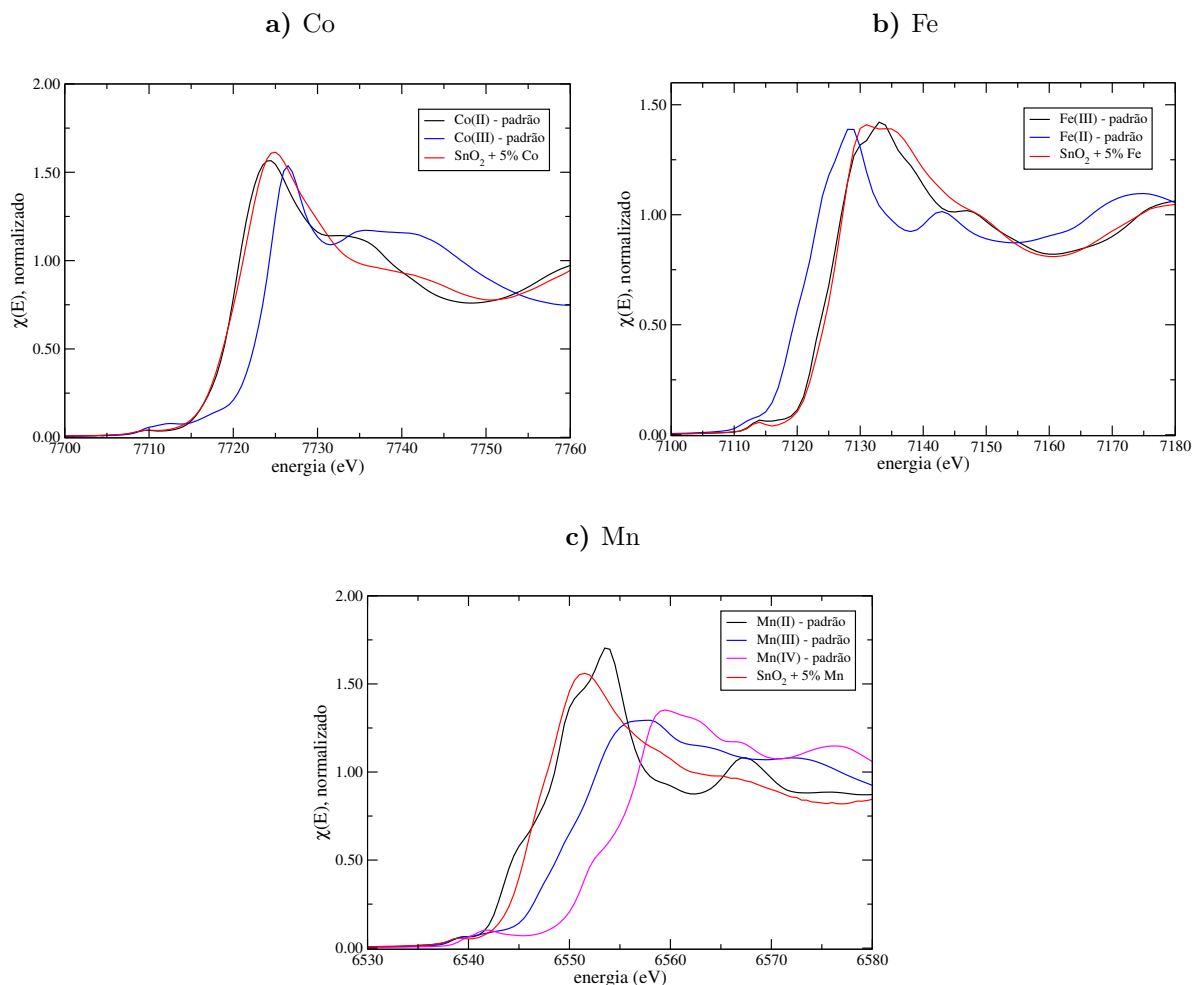
**Fonte:** próprio autor.

Os resultados de DSC e TGA mostram que o  $\text{H}_2\text{O}_2$  é eficiente na retirada de matéria orgânica no composto após a síntese e se torna uma alternativa ao tratamento térmico. A confirmação de que os eventos aparentes nas análises térmicas correspondem somente à perda de matéria orgânica, e não a uma mudança de estrutura e ou formação de novos compostos será apresentada junto a um estudo de caracterização estrutural nessas amostras. Os resultados do tratamento térmico também serão apresentados nesse estudo de caracterização estrutural.

#### 4.1.2.2 Valência dos dopantes

A Figura 4.19 mostra espectros de estrutura fina de absorção de raios-X próximo da borda (XANES) de amostras selecionada de  $\text{SnO}_2$  dopadas com Co, Fe e Mn ( $x = 0,05$ ) junto a padrões cristalinos óxidos de cada elemento dopante com várias valências. As medidas foram realizadas no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas, SP. Os dados foram coletados nas bordas K do Co, Fe e Mn no modo transmissão utilizando câmaras de ionização. A calibração da energia foi monitorado através da aquisição simultânea de espectros de folhas metálicas de cada elemento de interesse.

A posição da borda de absorção das amostras dopadas com Co coincide com aquela do padrão de  $\text{Co}^{2+}$ . De forma similar, a borda de absorção das amostras dopadas com Fe coincidem com aquela do padrão de  $\text{Fe}^{3+}$  e a borda de absorção das amostras dopadas com Mn coincidem com aquela do padrão de  $\text{Mn}^{2+}$ . Desta forma, os resultados de XANES confirmam que os átomos que  $\text{SnO}_2$  é dopado com os íons  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  presentes nos reagentes utilizados na síntese.

**Figura 4.19:** Espectros XANES de amostras selecionadas de SnO<sub>2</sub> dopada com Co, Fe e Mn.**Fonte:** próprio autor.

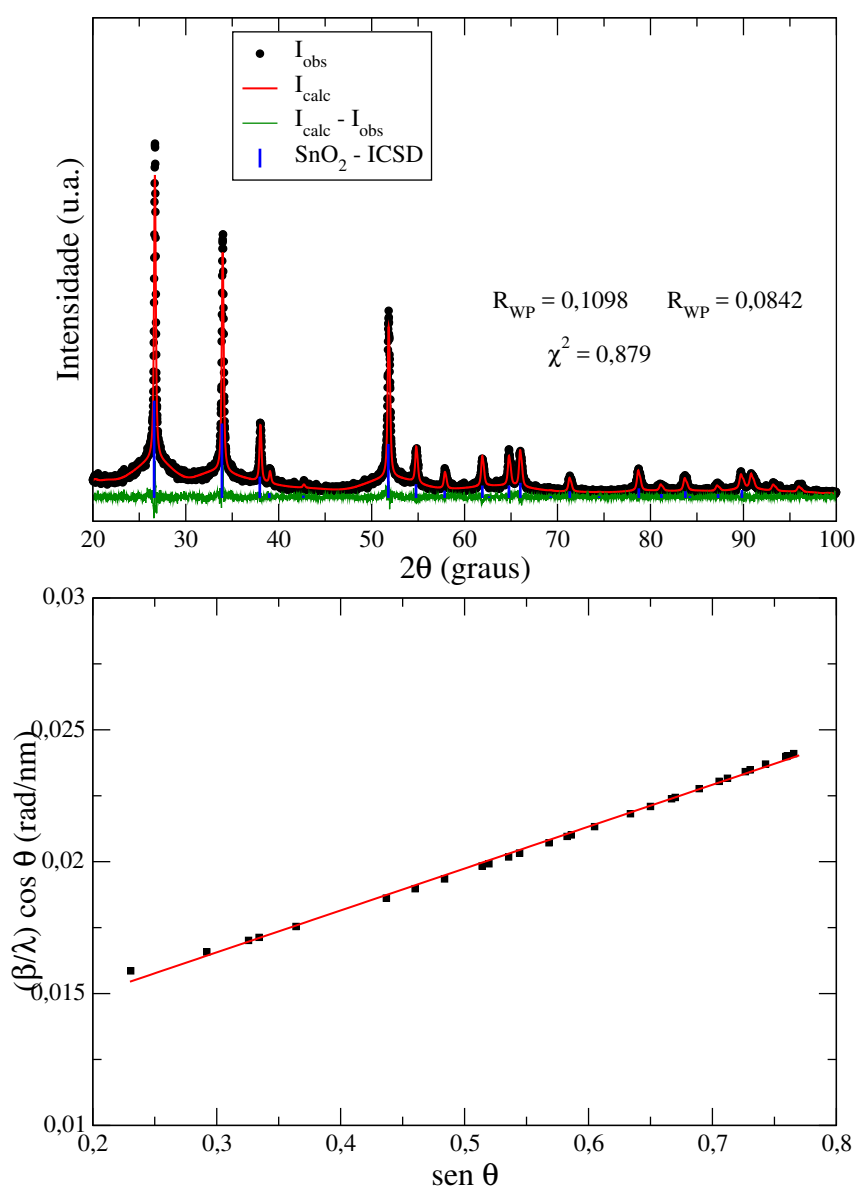
#### 4.1.2.3 Caracterização estrutural

A Figura 4.20 apresenta o difratograma de raios-X da amostra dopagem após a síntese e somente a fase SnO<sub>2</sub> tipo rutilo foi identificada. Como mencionado anteriormente a síntese foi realizada com temperatura de calcinação de 350 °C por 4 h e tratamentos térmicos à 600 °C por 1 h (amostras com ferro) e por 10 h (amostras com cobalto ou manganês).

A partir do ajuste desse difratograma foi possível extrair os parâmetros estruturais da cela unitária, que são apresentados na Tabela 4.13. Além desses parâmetros, o ajuste

também permite extrair parâmetros como posição e largura de linha à meia altura dos picos de difração, possibilitando a construção do gráfico de Williamson-Hall para cálculo de tamanho de cristalito e microdeformação. O gráfico de Williamson-Hall para essa amostra também é apresentado na Figura 4.20 e a Tabela 4.13 mostra os valores de tamanho médio de cristalito e microdeformação para essa amostra puro.

**Figura 4.20:** Difratoograma de raios-X (a) e gráfico de Williamson-Hall (b) da amostra SnO<sub>2</sub> sem dopagem sintetizada por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.13:** Parâmetros estruturais da amostra de SnO<sub>2</sub> sem dopagem sintetizada por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) antes do tratamento térmico.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	V (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,00$	4,7265(2)	3,1817(1)	90°	71,083(9)	85,0	0,0612

**Fonte:** próprio autor.

A amostra apresenta estrutura nanocristalina, levando em consideração o tamanho médio de cristalito. Em relação às amostras sintetizadas por moagem mecânica de altas energias descritas em seção anterior, a amostra sintetizada por sol-gel proteico se encontra mais homogênea e com menor grau de microdeformação. A existência de matéria orgânica residual é confirmada pela presença de um halo característico de fases amorfas evidenciado pela pequena elevação dos picos de difração até 45° em relação à linha de base horizontal.

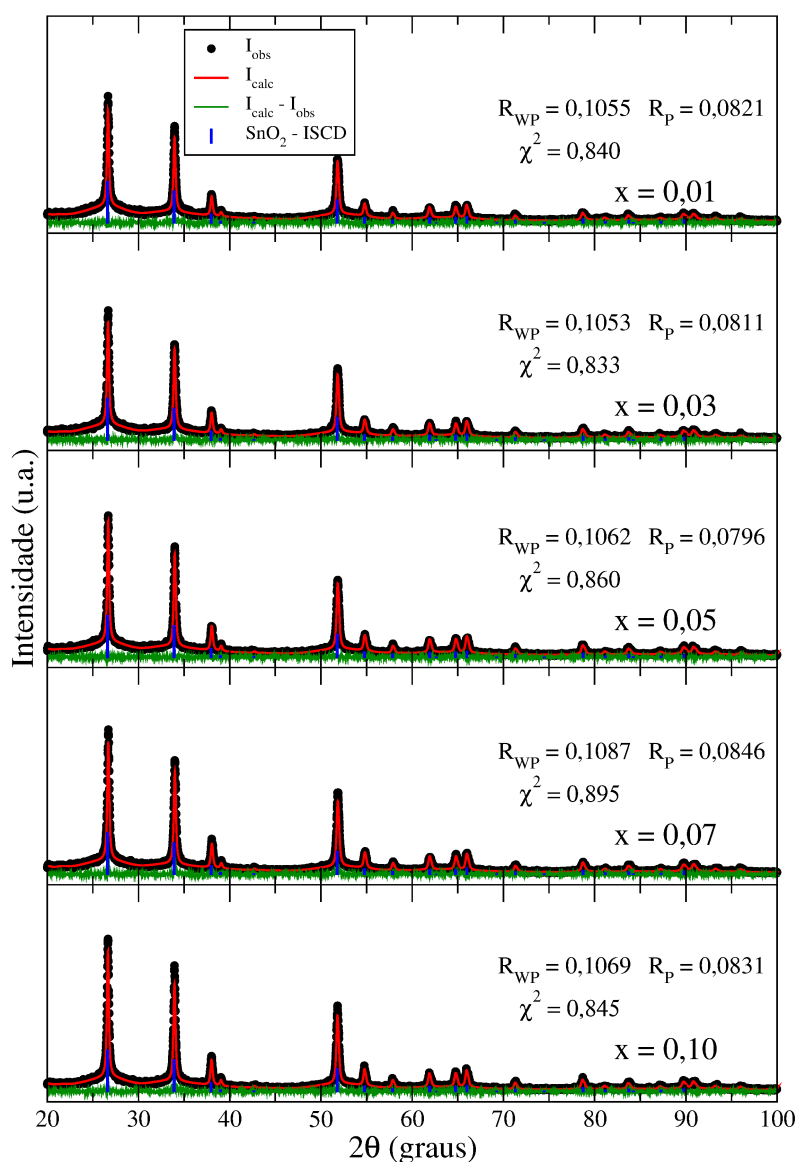
A Figura 4.21 mostra os difratogramas de raios-X das amostras Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> após a síntese e, mais um vez, somente a fase SnO<sub>2</sub> tipo rutilo foi identificada. Nenhuma alteração relevante é observada nos difratogramas devido ao aumento da concentração de Co. A identificação de uma única fase nos difratogramas é indício de que a dopagem ocorre como esperado. Também é possível observar a presença, ainda que discreta, do halo característico de fases amorfas, indicando presença de gelatina como observado nas análises térmicas.

Do ajuste dos difratogramas foram obtidos valores dos parâmetros estruturais que são apresentados na Tabela 4.14. Não houve mudança significativa nos valores desses parâmetros com a concentração de cobalto no composto, mas é possível observar uma pequena diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da concentração de cobalto até  $x = 0,07$ . A amostra com concentração  $x = 0,10$  possui valores para os parâmetros de rede maior que as outras amostras.

Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> são apresentados na Figura 4.22. Foram traçados ajustes lineares sobre os pontos dos gráficos o que mostra que as amostras estão bem homogêneas em relação a microestrutura do composto, tendo

em vista o ajuste sobre os pontos. A partir desses ajustes foi possível calcular os tamanhos de cristalito e microdeformação dessas amostras que também são apresentados na Tabela 4.14. As amostras se mostram com estrutura nanocristalina, possuindo tamanhos de cristalitos desde 62,0 nm para  $x = 0,03$  até 72,0 nm para a amostra com  $x = 0,10$ .

**Figura 4.21:** Difratogramas de raios-X das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico.



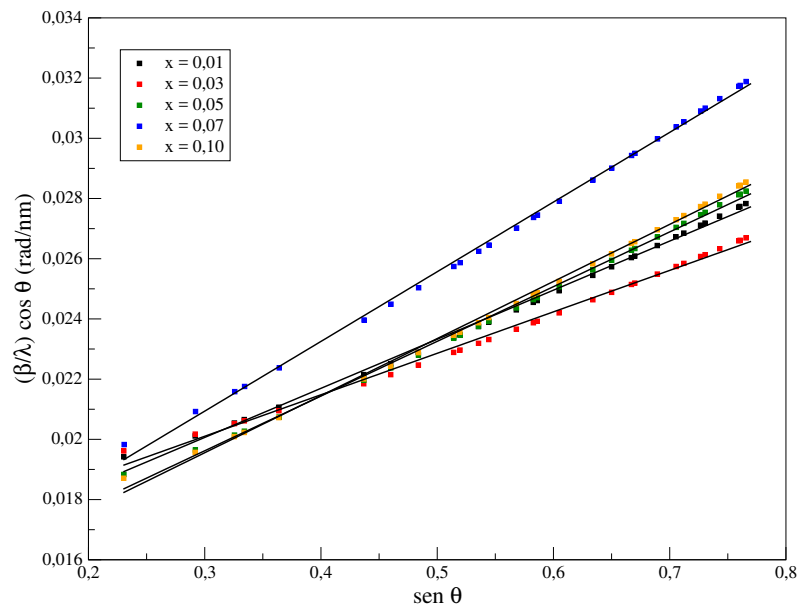
Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.14:** Parâmetros estruturais das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com cobalto sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h), antes do tratamento térmico.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	V (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,01$	4,7303(3)	3,1833(2)	90°	71,231(13)	66,0	0,0628
$x = 0,03$	4,7304(3)	3,1829(2)	90°	71,223(11)	63,0	0,0530
$x = 0,05$	4,7280(3)	3,1821(2)	90°	71,134(11)	71,0	0,0700
$x = 0,07$	4,7247(3)	3,1805(2)	90°	70,997(14)	72,0	0,0892
$x = 0,10$	4,7320(3)	3,1835(2)	90°	71,286(11)	72,0	0,0730

**Fonte:** próprio autor.

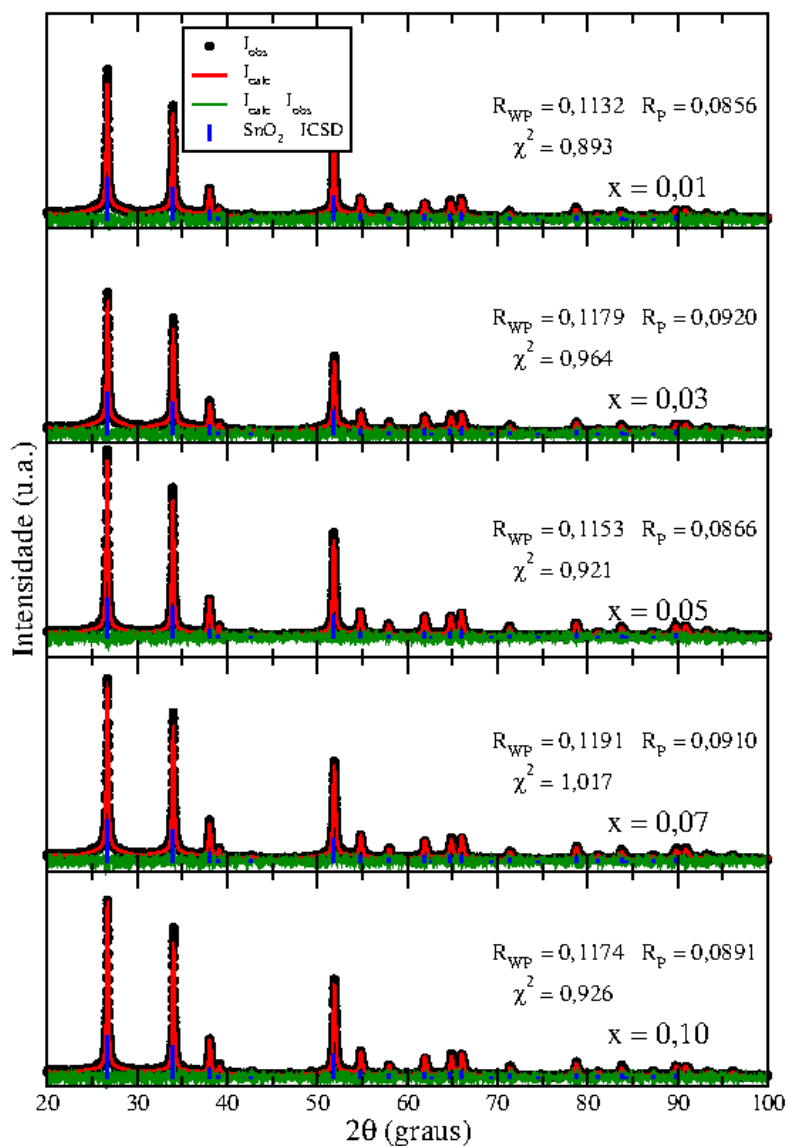
**Figura 4.22:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico.



**Fonte:** próprio autor.

A Figura 4.23 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> após a síntese. Mais uma vez foi identificada somente a fase de SnO<sub>2</sub> tipo rutilo em todas as amostras. Da mesma forma que nas amostras com Co nenhuma alteração relevante é observada nos difratogramas devido à presença de Fe. A identificação de uma única fase nos difratogramas é indício de que a dopagem ocorre com sucesso para essas amostras. Também é possível observar a existência de matéria amorfa, visto que um halo discreto também podem ser observado nos difratogramas dessas amostras.

**Figura 4.23:** Difratogramas das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinção 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

Os valores dos parâmetros estruturais para as amostras dopadas com Fe obtidos através dos ajustes dos difratogramas são apresentados na Tabela 4.15. Não houve mudança significativa nos valores desses parâmetros em relação à concentração de ferro no composto indicando que a dopagem não altera significativamente a estrutura do composto.

Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  são apresentados na Figura 4.24. Foram traçados ajustes lineares sobre os pontos dos gráficos o que mostra que as amostras estão bem homogêneas. A partir desses ajustes foi possível calcular os

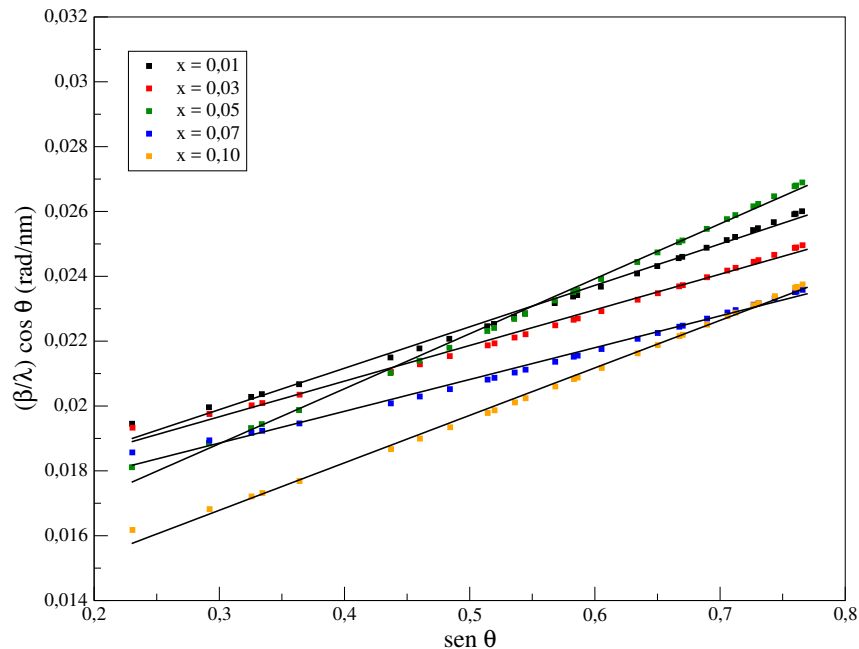
tamanhos de cristalito e microdeformação que também são apresentados na Tabela 4.14. As amostras se mostram com estrutura nanocristalina possuindo tamanhos de cristalitos desde 61,0 nm para  $x = 0,03$  até 81,0 nm para a amostra com  $x = 0,10$ .

**Tabela 4.15:** Parâmetros estruturais das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350^\circ\text{C}$  por 4 h), antes do tratamento térmico.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,01$	4,7321(3)	3,1837(2)	$90^\circ$	71,292(11)	62,0	0,0492
$x = 0,03$	4,7251(2)	3,1802(2)	$90^\circ$	71,002(10)	61,0	0,0423
$x = 0,05$	4,7342(2)	3,1839(1)	$90^\circ$	71,361(8)	73,0	0,0653
$x = 0,07$	4,7289(2)	3,1802(1)	$90^\circ$	71,118(8)	63,0	0,0378
$x = 0,10$	4,7259(2)	3,1781(1)	$90^\circ$	70,982(7)	81,0	0,0564

**Fonte:** próprio autor.

**Figura 4.24:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350^\circ\text{C}$  por 4 h) sem tratamento térmico.



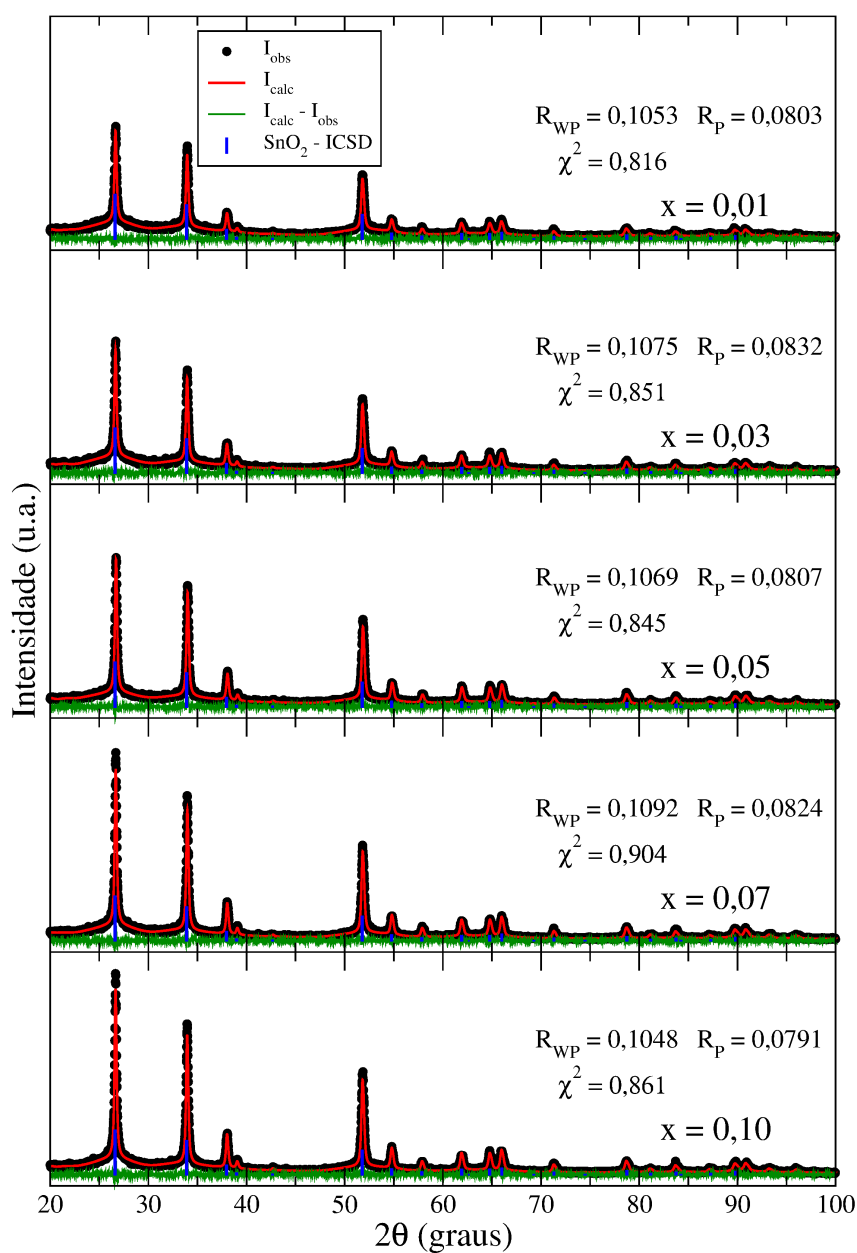
**Fonte:** próprio autor.

A Figura 4.25 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  após a síntese e em todas as amostras foi identificado somente a fase de  $\text{SnO}_2$  tipo rutilo. Da



mesma forma que nas amostras com Co ou Fe nenhuma alteração relevante é observada nos difratogramas devido ao aumento da concentração de Mn. A identificação de uma única fase nos difratogramas é indício de que a dopagem também ocorre com sucesso para essas amostras. Também é possível observar a presença do halo discreto característico de material amorfo.

**Figura 4.25:** Difratogramas de raios-X das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

Os valores dos parâmetros estruturais para as amostras dopadas com Fe obtidos através dos ajustes dos difratogramas são apresentados na Tabela 4.16. Não houve mudança significativa nos valores desses parâmetros em relação à concentração de manganês no composto. Assim como as amostras dopadas com Co e Fe, a presença de Mn não afeta significativamente a estrutura dos compostos.

Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  são apresentados na Figura 4.26. Foram traçados ajustes lineares sobre os pontos dos gráficos o que mostra que as amostras estão homogêneas em relação a estrutura do composto. A partir desses ajustes foi possível calcular os tamanhos de cristalito e microdeformação que também são apresentados na Tabela 4.14. As amostras se mostram com estrutura nanocristalina possuindo tamanhos de cristalitos desde 66,0 nm para  $x = 0,01$  até 78,0 nm para a amostra com  $x = 0,10$ .

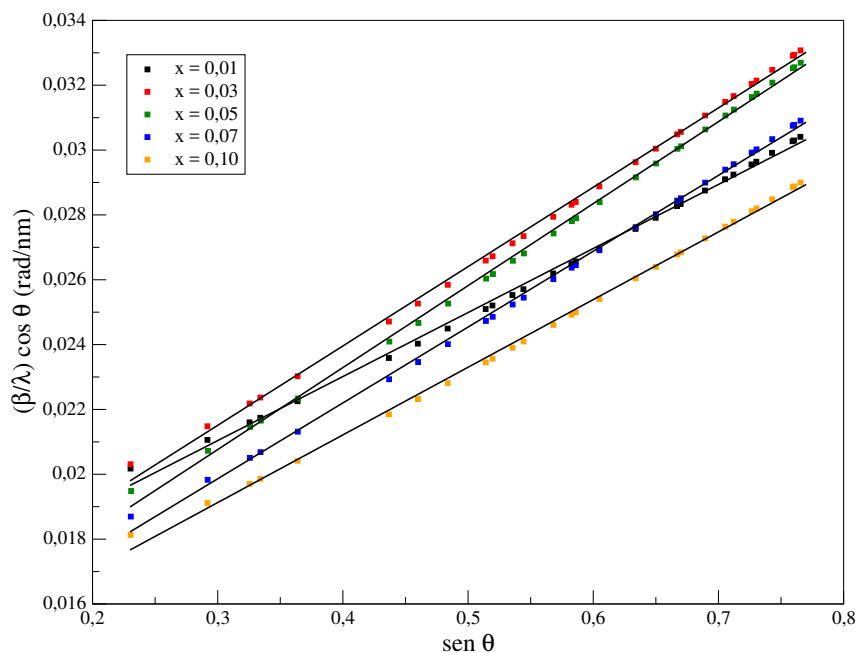
A caracterização por difração de raios-x mostrou que apenas o composto  $\text{SnO}_2$  foi formado, indicando que os íons dopantes de  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  se encontram na estrutura do  $\text{SnO}_2$  em substituição aos íons de  $\text{Sn}^{4+}$  para todas as concentrações. Visto pelas análises térmicas que essas amostras ainda apresentam matéria orgânica residual, foi realizado tratamento térmico para possível retirada de carbono residual. Os resultados são mostrados mais adiante.

**Tabela 4.16:** Parâmetros estruturais das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com manganês sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	V (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,01$	4,7308(2)	3,1834(2)	90°	71,246(7)	66,0	0,0761
$x = 0,03$	4,7306(4)	3,1830(3)	90°	71,230(17)	71,0	0,0943
$x = 0,05$	4,7213(3)	3,1793(2)	90°	70,870(15)	76,0	0,0974
$x = 0,07$	4,7267(3)	3,1816(2)	90°	71,084(13)	78,0	0,0901
$x = 0,10$	4,7299(2)	3,1830(2)	90°	71,210(7)	78,0	0,0804

**Fonte:** próprio autor.

**Figura 4.26:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico.

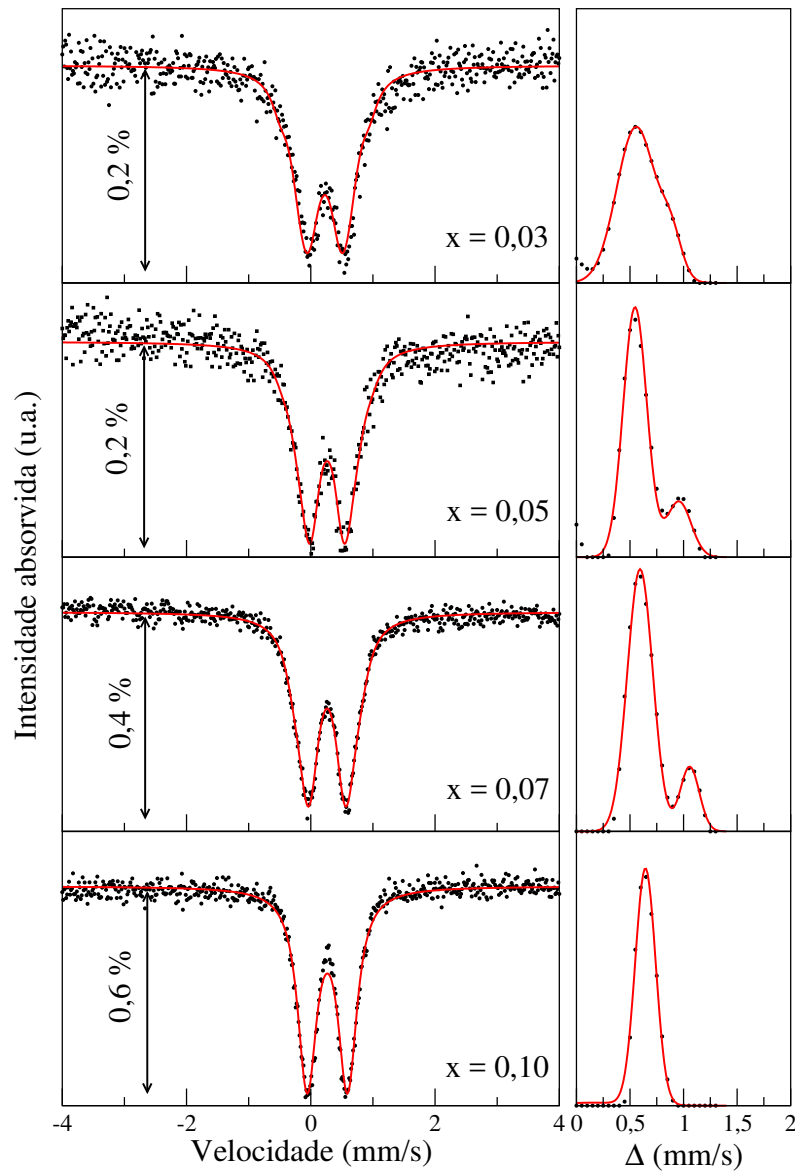


Fonte: próprio autor.

Para confirmar que a dopagem foi substitucional, as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  foram submetidas a análise por espectroscopia Mössbauer (técnica não disponível para Co ou Mn). A Figura 4.27 mostra os espectros Mössbauer para as amostras dopadas com Fe sintetizadas por sol-gel proteico sem tratamento térmico posterior. Não foi possível obter um espectro satisfatório para amostra com concentração  $x = 0,01$  em razão da baixa concentração de ferro na matriz de átomos pesados de estanho.

Foram obtidos espectros que apresentam somente duas linhas de ressonância, o que indica que os átomos de Fe se encontram em ambiente paramagnético o que descarta a possibilidade da existência de óxidos de ferro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  ou  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Por apresentarem uma largura de linha grande em relação a largura de linha natural do  $\alpha\text{-Fe}$  (material de referência), os espectros foram inicialmente ajustados com distribuições de quadrupolo. O deslocamento isomérico foi um dos parâmetros do ajuste e um valor único foi utilizado para todos os subespectros da distribuição. A largura de linha ( $\Gamma$ ) de cada subespectro foi fixada em 0,33 mm/s (valor referente a largura de linha encontrada no ajuste do espectro de  $\alpha\text{-Fe}$  da calibração) em todos os ajustes.

**Figura 4.27:** Espectros Mössbauer das amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel pro-teico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico posterior. Ajuste com distribuição de quadrupolo.



Fonte: próprio autor.

Os ajustes por distribuição de quadrupolo são mostrados na coluna da esquerda enquanto as distribuições estão mostradas na coluna da direita da Figura 4.27. É possível identificar dois picos bem definidos nas distribuições de quadrupolo das amostras com  $x = 0,05$  e  $0,07$ . Dois picos ainda podem ser identificados na distribuição da amostras com  $x = 0,03$ , ainda que com menor definição. Isso indica a existência de dois ambientes locais de ferro (aqui chamados de D1 e D2) com valores distintos de desdobramento quadrupolar. Na amostra com concentração  $x = 0,10$  somente um pico pode ser identificado,

**Tabela 4.17:** Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico posterior. Ajuste com distribuição de quadrupolo.

Amostras	Sítios	Parâmetros hiperfinos	
		$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)
$x = 0,03$	D1	0,34(1)	0,55
	D2	0,34(1)	0,90
$x = 0,05$	D1	0,37(1)	0,55
	D2	0,37(1)	0,95
$x = 0,07$	D1	0,37(1)	0,60
	D2	0,37(1)	1,05
$x = 0,10$	D1	0,38(1)	0,65

**Fonte:** próprio autor.

indicando a existência de somente um ambiente para os átomos de ferro.

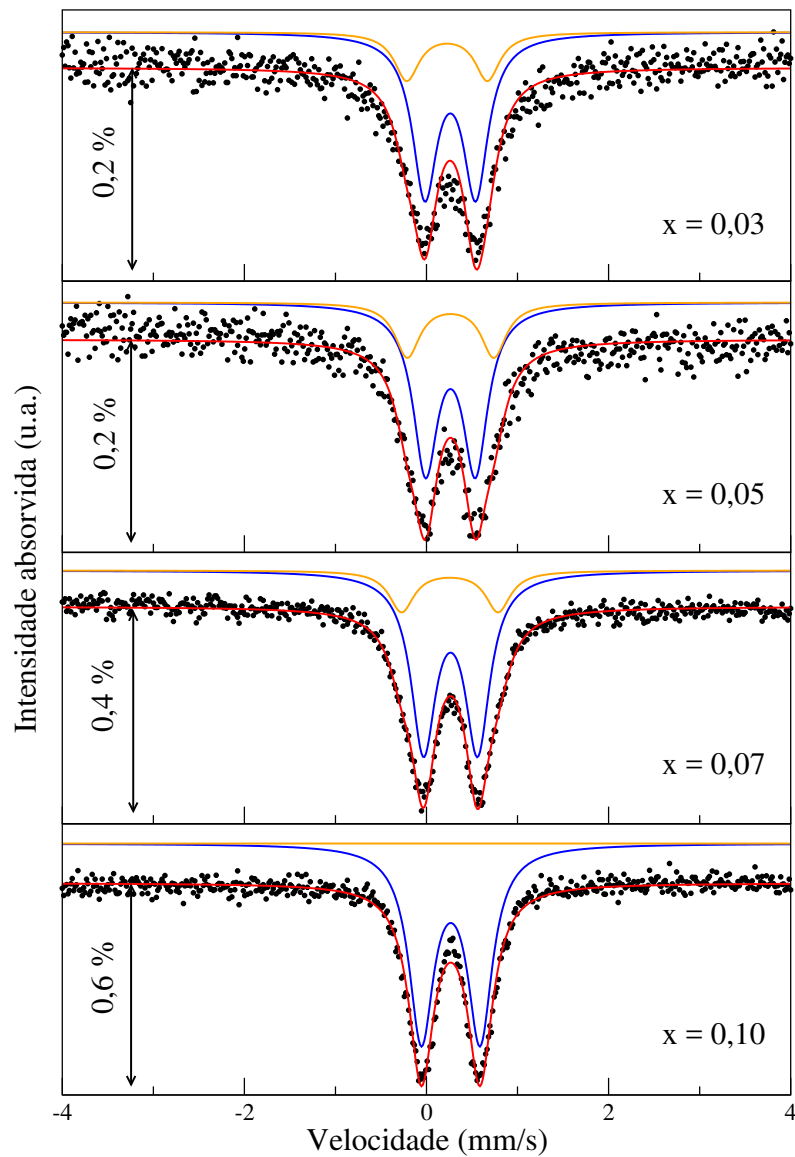
Para obter os valores de desdobramento quadrupolar das duas contribuições, as distribuições foram ajustados com uma soma de duas gaussianas (linhas vermelhas na Figura 4.27, coluna da direita). A Tabela 4.17 apresenta os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos destes ajustes. Os valores de  $\delta$  são aqueles obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer enquanto os valores de  $\Delta$  são aqueles obtidos dos ajustes das distribuições com a soma de duas gaussianas.

Os valores obtidos nos ajustes por distribuição foram utilizados para fazer o ajuste utilizando dois sítios cristalográficos (identificados por S1 e S2, linhas azul e alaranjada, respectivamente) e o resultado pode ser visto na Figura 4.28. Novamente foi mantido fixo o valor para largura de linha em 0,33 mm/s. Também foram fixados os valores de desdobramento quadrupolar encontrados nos ajustes por distribuição. Apenas o deslocamento isomérico e área de cada subspectro foram ajustados. Os valores para os ajustes por sítios são apresentados na Tabela 4.18.

Em todas amostras, os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos são consistentes com os valores associados ao Fe<sup>3+</sup> em sítios octaédricos. Este resultado confirma a dopagem substitucional de SnO<sub>2</sub> com Fe<sup>3+</sup>. O maior valor de quadrupolo do dubleto S2 indica um sítio de ferro com deficiência de oxigênio causada pela dopagem de SnO<sub>2</sub> com Fe<sup>3+</sup> [81, 85] e também pela síntese. Com o aumento da concentração de dopante houve

uma diminuição da área relativa do dubleto S2, sumindo por total para na amostra com  $x = 0,10$ . Como foi visto nas análises térmicas, o ferro como dopante serviu de catalisador para a síntese e o aumento da concentração de Fe pode ter contribuído para a formação de ambientes locais de Fe com menor deficiência de oxigênio.

**Figura 4.28:** Espectros Mössbauer das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h) sem tratamento térmico posterior. Ajuste com sítios.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.18:** Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem tratamento térmico posterior. Ajuste com sítios.

Amostras	Sítios	Parâmetros hiperfinos		
		$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Área (%)
$x = 0,03$	S1	0,37(1)	0,55	77(1)
	S2	0,34(1)	0,90	23(1)
$x = 0,05$	S1	0,38(1)	0,55	75(1)
	S2	0,38(1)	0,95	25(1)
$x = 0,07$	S1	0,37(1)	0,60	81(1)
	S2	0,35(1)	1,05	19(1)
$x = 0,10$	S1	0,38(1)	0,65	100

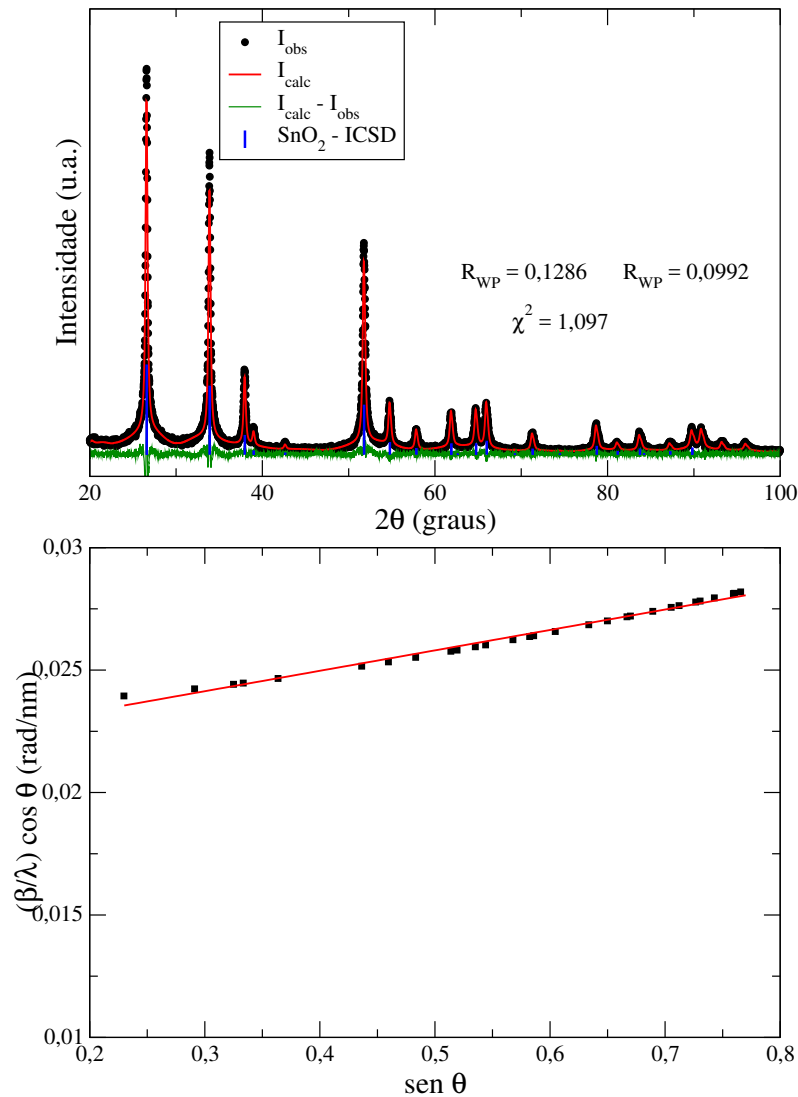
**Fonte:** próprio autor.

#### 4.1.2.4 Tratamento térmico

A matéria orgânica identificada nas análises térmicas e na difração de raios-X das amostras como sintetizadas pode afetar, além do tamanho de cristalito e microdeformação, as propriedades magnéticas que esperadas em semicondutores magnéticos diluídos. A fim de eliminar a matéria orgânica e estudar os efeitos do tratamento térmico na estrutura dos compostos foi realizado um tratamento térmico a temperatura de 600 °C por 1 h.

A Figura 4.29 apresenta o difratograma de raios-X da amostra SnO<sub>2</sub> puro com tratamento térmico à 600 °C por 1 h. Da mesma forma que na amostra apenas sintetizada, todos os picos de difração estão relacionados à estrutura do SnO<sub>2</sub> tipo rutilo. Nenhuma outra fase foi identificada após esse o tratamento térmico por 1 h. Isso indica que o composto formado se encontra estável. O gráfico de Willianson-Hall para essa amostra também é apresentado na Figura 4.29. A Tabela 4.19 apresenta os valores dos parâmetros estruturais do composto após o tratamento térmico. Para fins de comparação, os parâmetros estruturais da amostra antes do tratamento térmico também são mostrados.

**Figura 4.29:** Difratograma de raios-X (a) e gráfico de Williamson-Hall (b) da amostra SnO<sub>2</sub> sem dopagem sintetizada por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) após tratamento térmico a 600 °C por 1 h.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.19:** Parâmetros estruturais das amostra de SnO<sub>2</sub> sem dopagem sintetizada por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h), após tratamento térmico à 600 °C por 1 h.

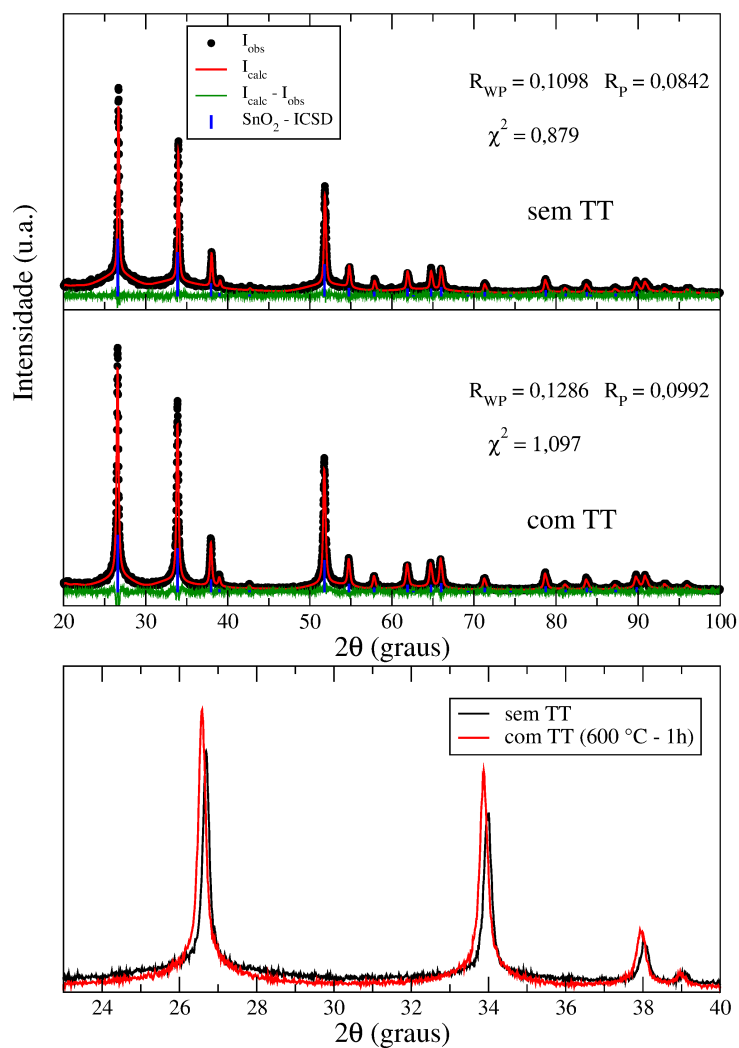
Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
sem TT	4,7265(2)	3,1817(1)	90°	71,083(9)	85,0	0,0612
com TT	4,7441(2)	3,1894(1)	90°	71,782(9)	46,0	0,0321

Fonte: próprio autor.



Com relação à amostra apenas sintetizada, o tratamento térmico induziu aumento nos parâmetros de rede da cela unitária. De fato, os picos do difratograma da amostra com tratamento térmico estão ligeiramente deslocados para menores valores de  $2\theta$ , como mostra a Figura 4.30, indicando redução nos parâmetros de rede. Além disso, também foi observado a diminuição do tamanho médio de cristalito e microdeformação, possivelmente por ainda haver gelatina na amostra sintetizada, o que pode ter influenciado no composto durante o tratamento térmico.

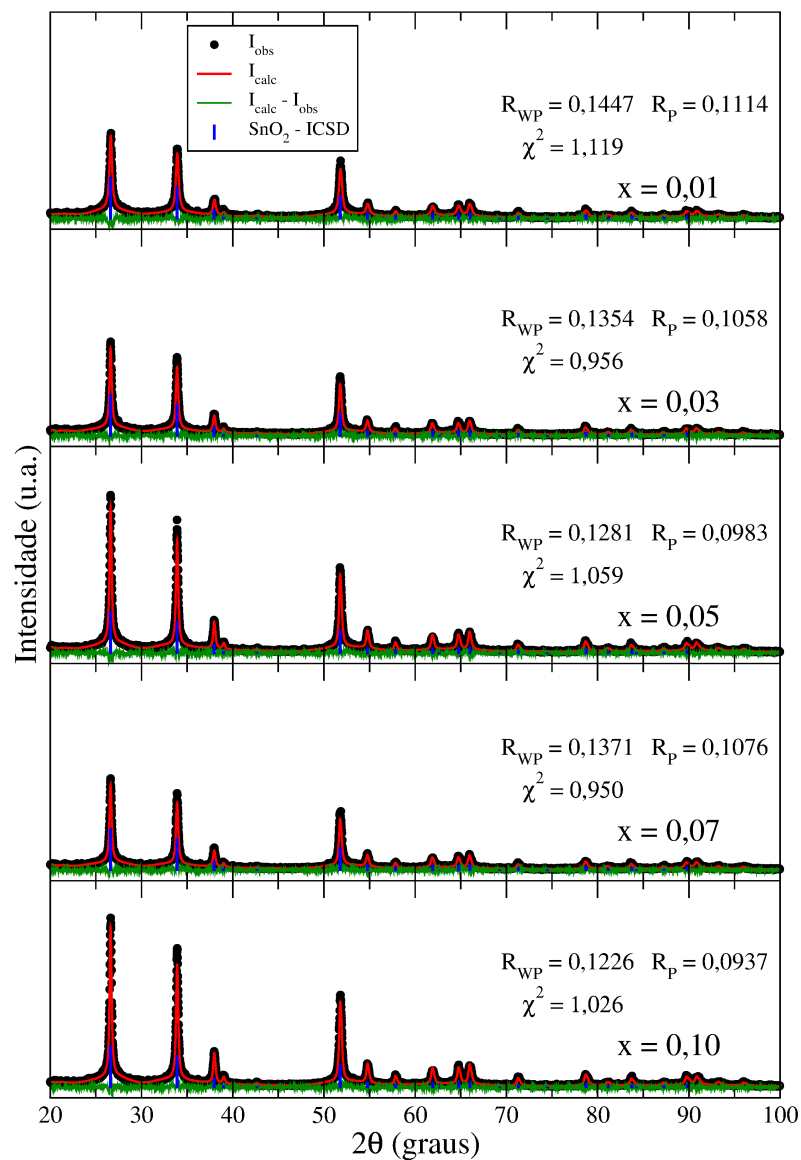
**Figura 4.30:** Comparação entre difratogramas das amostras SnO<sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) sem e com tratamento térmico à 600 °C por 1 h.



Fonte: próprio autor.

A Figura 4.31 mostra os difratogramas das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  após o tratamento térmico. Para todas as concentrações foi identificado somente a fase referente ao composto  $\text{SnO}_2$  tipo rutilo, o que sugere que o tratamento térmico não foi capaz de alterar a estrutura do composto sintetizado.

**Figura 4.31:** Difratogramas de raios-X das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) após tratamento térmico a 600 °C por 1 h.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.20:** Parâmetros estruturais das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com cobalto sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) após tratamento térmico a 600 °C por 1 h.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,01$	4,7355(5)	3,1861(3)	90°	71,450(21)	33,0	0,0028
$x = 0,03$	4,7379(3)	3,1878(2)	90°	71,560(13)	43,4	0,0141
$x = 0,05$	4,7385(2)	3,1872(2)	90°	71,565(10)	52,4	0,0275
$x = 0,07$	4,7378(4)	3,1869(3)	90°	71,535(17)	50,6	0,0589
$x = 0,10$	4,7379(2)	3,1865(2)	90°	71,529(10)	83,0	0,0822

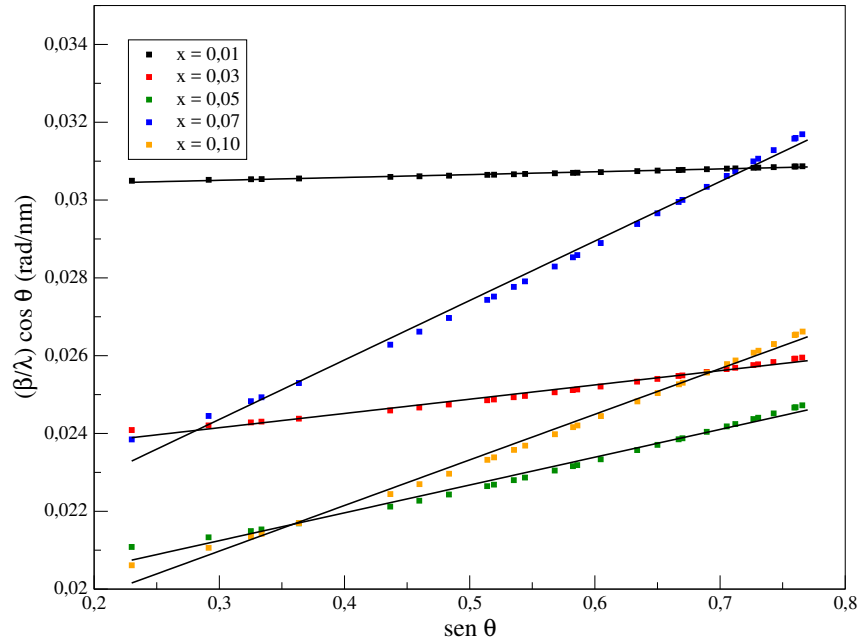
**Fonte:** próprio autor.

Aparentemente não há diferença entre os difratogramas, a não ser pela intensidade dos picos de difração. Também é possível observar que para os três primeiros picos de difração há uma pequena inclinação do difratograma em relação a uma linha horizontal, o que caracteriza a presença de material amorfo, caracterizando a presença de gelatina como já observado nas análises térmicas, mas de menor intensidade que as amostras antes do tratamento térmico.

Os valores dos parâmetros estruturais desse composto foram obtidos por ajustes dos difratogramas e são apresentados na Tabela 4.20. Não houve mudança significativa nos valores desses parâmetros em relação à concentração de cobalto no composto, mas é possível identificar uma pequena diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da concentração de cobalto desde  $x = 0,03$  a  $x = 0,10$ . A amostra com concentração  $x = 0,01$  apresentou menores valores de parâmetros de rede que as outras amostras.

Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de Sn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O<sub>2</sub> são apresentados na Figura 4.32. Foram traçados ajustes lineares sobre os pontos dos gráficos o que mostra que as amostras estão bem homogêneas em relação a microestrutura do composto, tendo em vista o ajuste sobre os pontos. A partir desses ajustes foi possível calcular os tamanhos de cristalito e microdeformação que também são apresentados na Tabela 4.20. As amostras se mostram com estrutura nanocristalina e o tamanho de cristalito aumenta com o aumento da concentração de cobalto. A microdeformação também sofre aumento com aumento da concentração de cobalto.

**Figura 4.32:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) após tratamento térmico a 600 °C por 1 h.

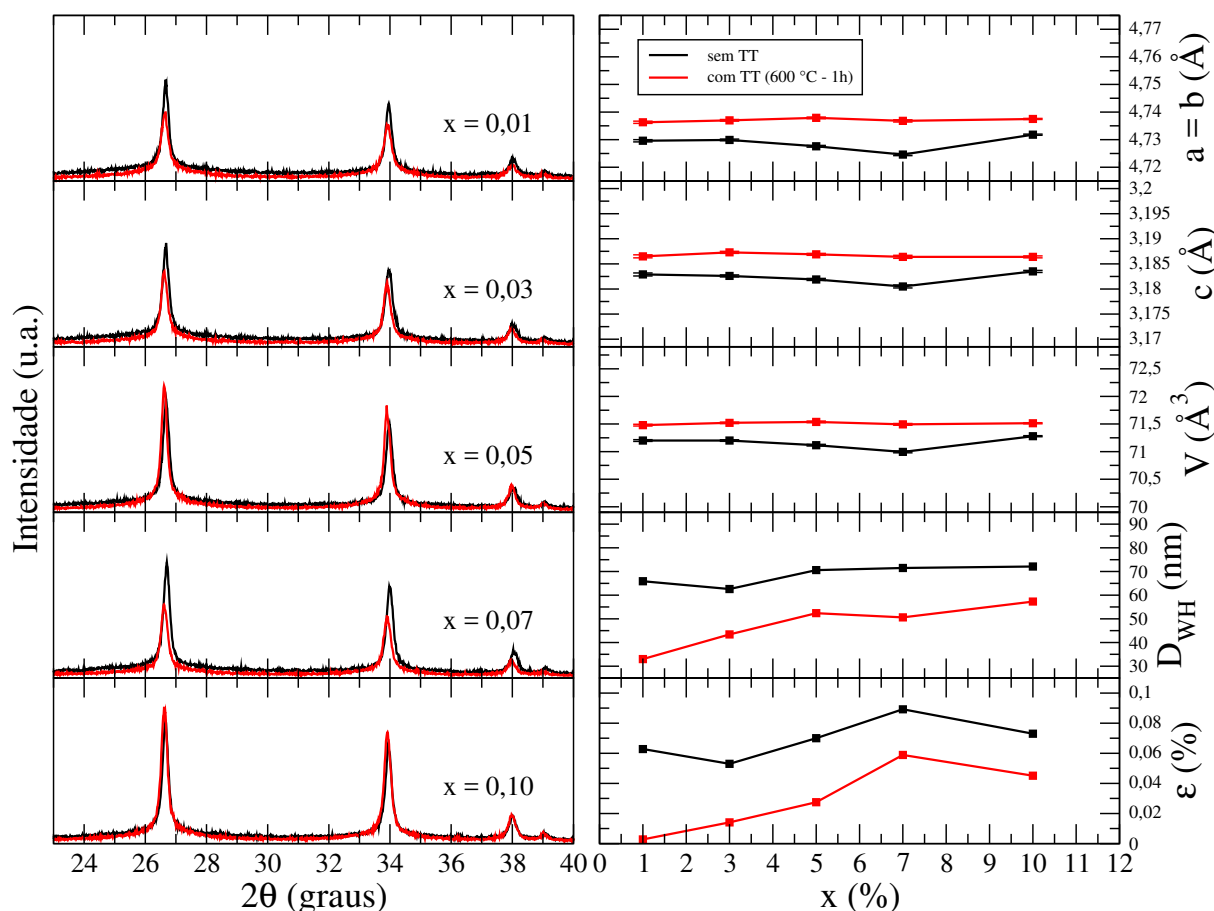


Fonte: próprio autor.

A Figura 4.33 (coluna da esquerda) mostra uma comparação entre os difratogramas de raios-X ( $2\theta = 23 - 40^\circ$ ) das amostras antes e após o tratamento térmico. É possível observar um ligeiro deslocamento dos picos para valores menores de  $2\theta$  indicando um aumento dos valores dos parâmetros de rede após o tratamento térmico. Além disso também pode-se observar uma linha de base mais linear para as amostras com tratamento térmico em razão da redução do halo típico de material amorfo, indicando eliminação da matéria orgânica.

A Figura 4.33 (coluna da direita) também apresenta os valores dos parâmetros estruturais como função da concentração de dopante, antes e após o tratamento térmico. Como observado qualitativamente, os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  sofreram um aumento após o tratamento térmico, enquanto que o tamanho de cristalito ( $D_{WH}$ ) e microdeformação  $\epsilon$  diminuíram consideravelmente para as amostras com concentração até  $x = 0,07$ , enquanto que a amostra com concentração  $x = 0,10$  se comporta fora do padrão apresentado pelas outras amostras.

**Figura 4.33:** Comparação entre os difratogramas (esquerda) e parâmetros estruturais (direita) das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com cobalto sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) antes e após tratamento térmico.

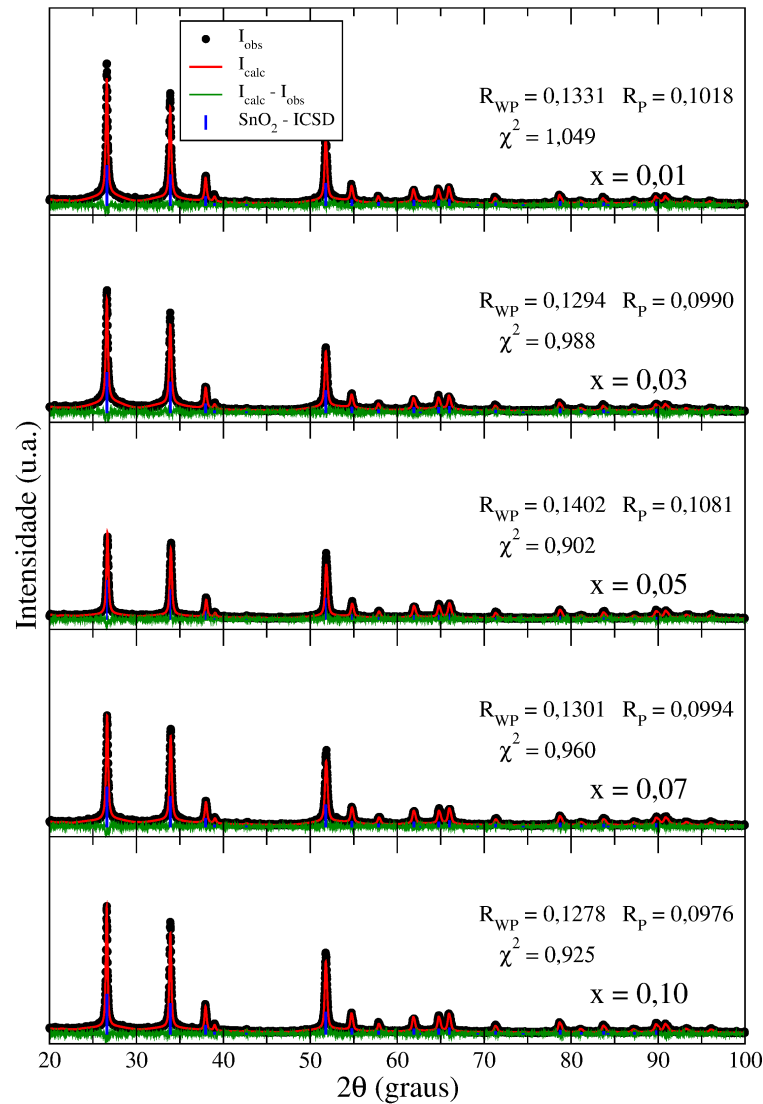


Fonte: próprio autor.

A Figura 4.34 mostra os difratogramas de raios-X das amostras Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> após o tratamento térmico. Foi identificada somente a fase referente ao composto SnO<sub>2</sub>, o que mostra que o tratamento térmico não alterou a estrutura do composto sintetizado, assim como nas amostras dopadas com cobalto. Não há diferença entre os difratogramas, a não ser pela intensidade dos picos de difração. Também é possível observar o halo característico de material amorfo, devido a gelatina remanescente, como já observado nas análises térmicas, mas de menor intensidade que as amostras antes do tratamento.

Os parâmetros estruturais foram obtidos por ajustes dos difratogramas (Tabela 4.21). Não houve mudança significativa nos valores em relação à concentração de ferro no composto, a não ser por uma pequena diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da concentração de ferro desde  $x = 0,01$  a  $x = 0,05$ , voltando a crescer até  $x = 0,10$ .

**Figura 4.34:** Difratogramas de raios-X das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) após tratamento térmico a 600 °C por 1 h.



Fonte: próprio autor.

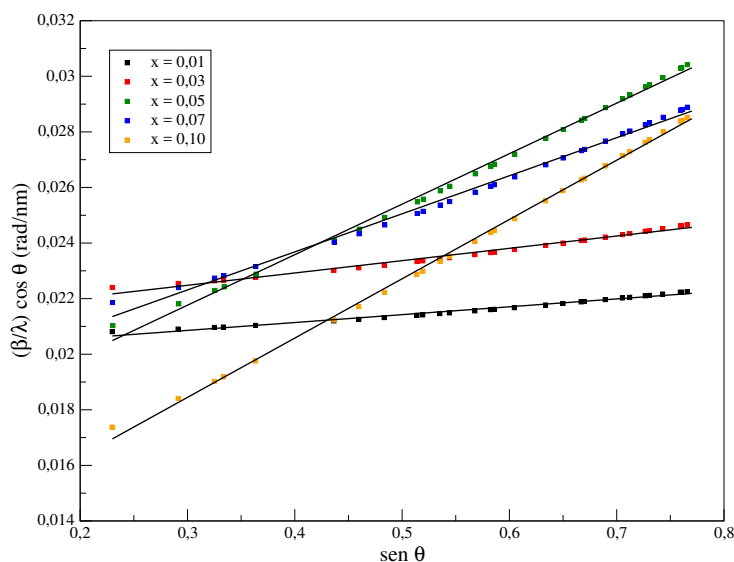
Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  após tratamento térmico são apresentados na Figura 4.35. Foram traçados ajustes lineares sobre os pontos dos gráficos o que mostra que as amostras estão bem homogêneas em relação a estrutura do composto. A partir desses ajustes foi possível calcular os tamanhos de cristalito e microdeformação que também são apresentados na Tabela 4.21. As amostras possuem estrutura nanocristalina ainda que os valores de tamanho de cristalito e microdeformação não apresentaram um comportamento sistemático como função da concentração de ferro.

**Tabela 4.21:** Parâmetros estruturais das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h) após tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ ( $\text{Å}$ )	$c$ ( $\text{Å}$ )	$\alpha=\beta=\gamma$	$V$ ( $\text{Å}^3$ )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,01$	4,7417(2)	3,1887(2)	$90^\circ$	71,694(9)	50,0	0,0109
$x = 0,03$	4,7407(2)	3,1878(2)	$90^\circ$	71,643(10)	47,3	0,0171
$x = 0,05$	4,7294(3)	3,1827(2)	$90^\circ$	71,188(13)	61,3	0,0700
$x = 0,07$	4,7359(3)	3,1841(2)	$90^\circ$	71,417(12)	55,0	0,0527
$x = 0,10$	4,7438(2)	3,1865(2)	$90^\circ$	71,709(10)	83,0	0,0822

**Fonte:** próprio autor.

**Figura 4.35:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h) após tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$  por 1 h.



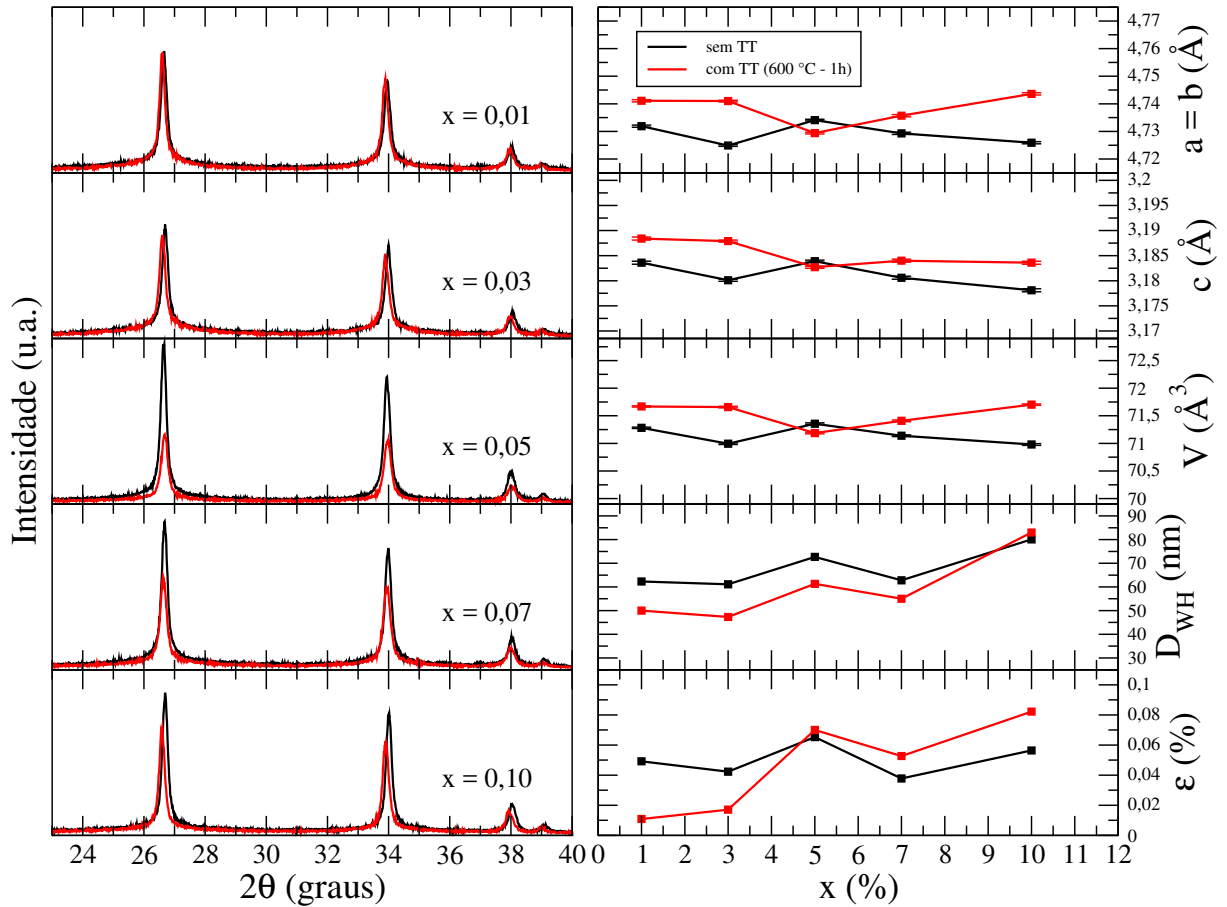
**Fonte:** próprio autor.

A Figura 4.36 (coluna da esquerda) mostra uma comparação entre os difratogramas de raios-X ( $2\theta = 23 - 40^\circ$ ) das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_2$  antes e após o tratamento térmico. É possível observar um ligeiro deslocamento dos picos para valores menores de  $2\theta$  indicando um aumento dos valores dos parâmetros de rede após o tratamento térmico, exceto para a amostra com concentração  $x = 0,05$ , que se comportou de forma contrária.

A coluna da direita da Figura 4.36 apresenta os valores dos parâmetros estruturais como função da concentração de dopante, antes e após o tratamento térmico. Como observado qualitativamente, os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  sofreram um aumento após o tratamento térmico, enquanto que o tamanho de cristalito diminuiu consideravelmente

para as amostras com concentração até  $x = 0,07$ , enquanto que a amostra com concentração  $x = 0,10$  se comporta fora do padrão apresentado pelas as outras amostras.

**Figura 4.36:** Comparação entre os difratogramas (esquerda) e parâmetros estruturais (direita) das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350^\circ\text{C}$  por 4 h), antes e após tratamento térmico.

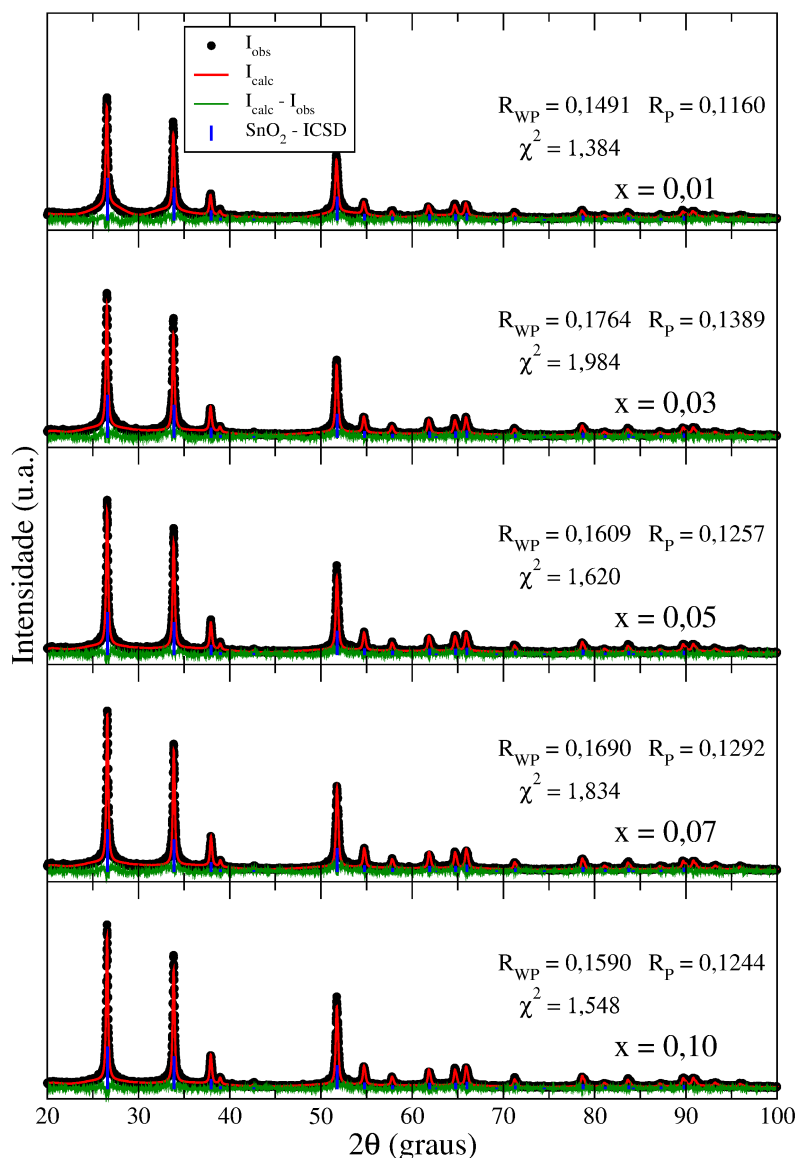


Fonte: próprio autor.

A Figura 4.37 mostra os difratogramas das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  após o tratamento térmico. Para todas as concentrações foi identificado somente a fase referente ao composto  $\text{SnO}_2$  mostrando que o tratamento térmico não alterou a estrutura do composto sintetizado, assim como observado para os outros dopantes. Aparentemente não há diferença entre os difratogramas em relação a concentração de manganês.



**Figura 4.37:** Difratogramas de raios-X das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) após tratamento térmico a 600 °C por 1 h.



Fonte: próprio autor.

Os valores dos parâmetros estruturais desse composto foram obtidos por ajustes dos difratogramas e são apresentados na Tabela 4.22. Não houve mudança significativa nos valores desses parâmetros em relação à concentração de manganês no composto, mas houve uma pequena diminuição nos parâmetros de rede com o aumento da concentração de manganês desde  $x = 0,01$  a  $x = 0,07$ , voltando a crescer para  $x = 0,10$ .

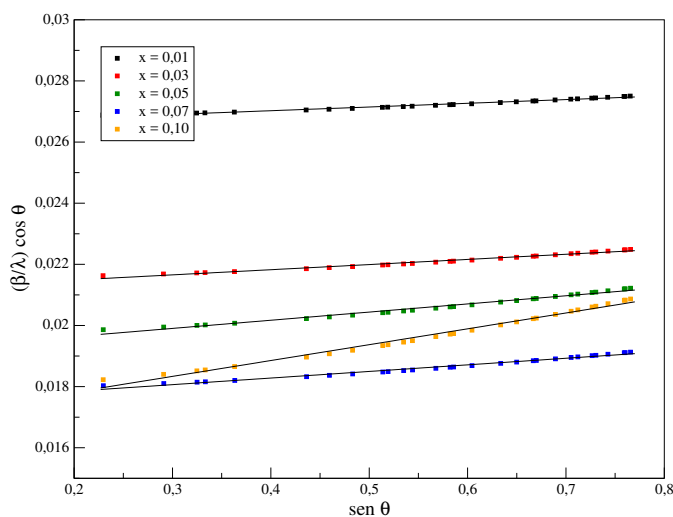
**Tabela 4.22:** Parâmetros estruturais das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas com manganês sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) após tratamento térmico a 600 °C por 1 h.

Amostras	Parâmetros estruturais					
	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	V (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
$x = 0,01$	4,7538(4)	3,1942(3)	90°	72,184(12)	37,7	0,0047
$x = 0,03$	4,7515(3)	3,1926(2)	90°	72,078(14)	47,3	0,0065
$x = 0,05$	4,7466(3)	3,1910(2)	90°	71,893(15)	52,4	0,0103
$x = 0,07$	4,7442(4)	3,1901(3)	90°	71,800(16)	57,4	0,0083
$x = 0,10$	4,7482(4)	3,1914(3)	90°	71,951(12)	59,6	0,0200

**Fonte:** próprio autor.

Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> com tratamento térmico são apresentados na Figura 4.38. Foram traçados ajustes lineares sobre os pontos dos gráficos o que mostra que as amostras estão bem homogêneas em relação a estrutura do composto. A partir desses ajustes foi possível calcular os tamanhos de cristalito e microdeformação dessas amostras que também são apresentados na Tabela 4.22. As amostras se mostram com estrutura nanocristalina e os tamanhos de cristais aumentam com o aumento da concentração, enquanto a microdeformação permanece quase que constante, levando em consideração a ordem de grandeza em que se apresentam os valores.

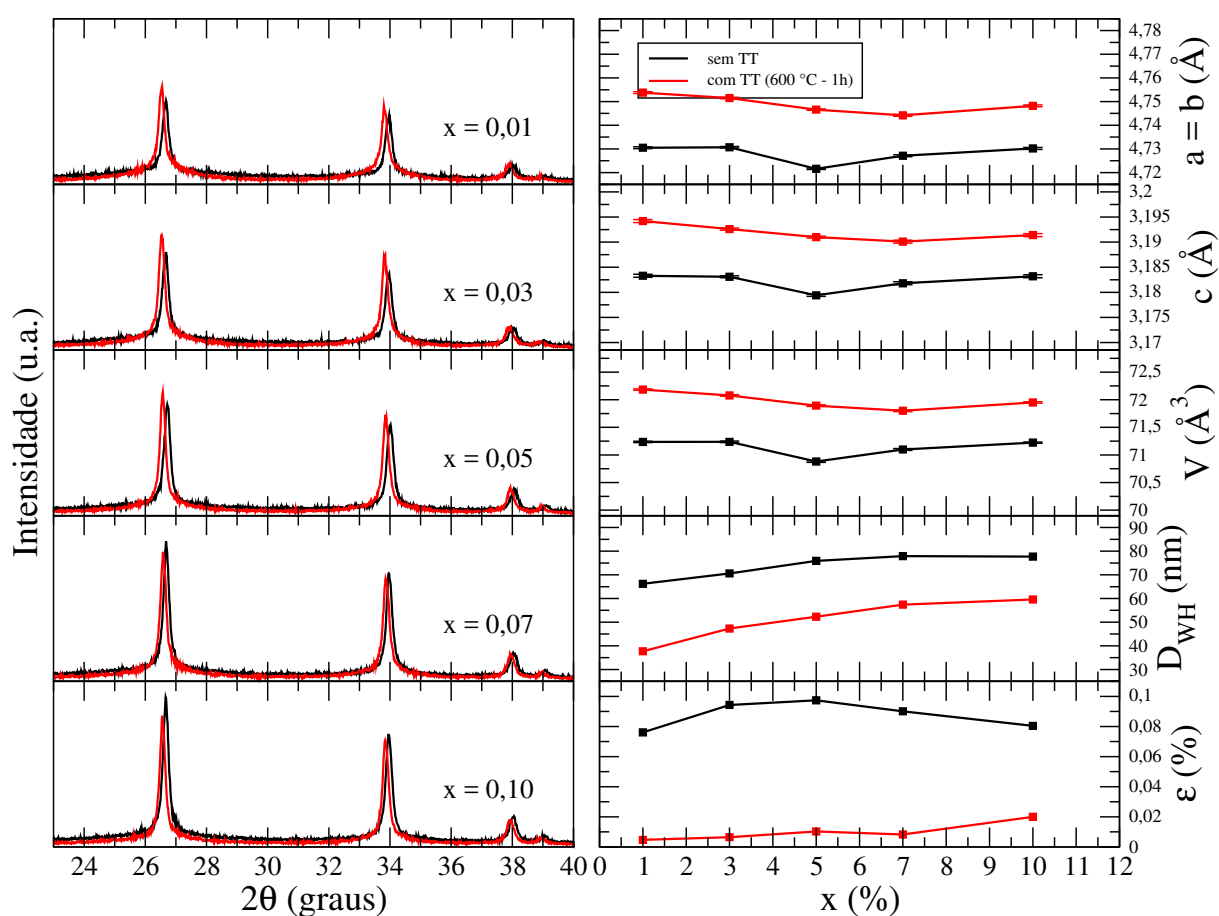
**Figura 4.38:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras Sn<sub>1-x</sub>Mn<sub>x</sub>O<sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação 350 °C por 4 h) após tratamento térmico a 600 °C por 1 h.



**Fonte:** próprio autor.

A Figura 4.39 (coluna da esquerda) mostra uma comparação entre os difratogramas de raios-X ( $2\theta = 23 - 40^\circ$ ) das amostras antes e após o tratamento térmico. É possível observar um ligeiro deslocamento dos picos para valores menores de  $2\theta$  indicando um aumento dos valores dos parâmetros de rede após o tratamento térmico para todas amostras.

**Figura 4.39:** Comparação entre os difratogramas (esquerda) e parâmetros estruturais (direita) das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com manganês sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350^\circ\text{C}$  por 4 h), antes e após tratamento térmico.



Fonte: próprio autor.

A Figura 4.39 (coluna da direita) também apresenta os valores dos parâmetros estruturais como função da concentração de dopante, antes e após o tratamento térmico. Como observado qualitativamente, os parâmetros de rede  $a$ ,  $b$  e  $c$  sofreram um aumento após o tratamento térmico, enquanto que o tamanho de cristalito diminuiu consideravel-

mente para todas, acontecendo o mesmo para os valores de microdeformação. Os valores de microdeformação para essas amostras indicam que o tratamento térmico foi bastante efetivo em relação a reorganização da estrutura, eliminando bastante as deformações na estrutura.

Os espectros Mössbauer para as amostras dopadas com ferro após o tratamento térmico foram ajustados com o modelo de dois sítios descritos na seção anterior (identificados por S1 e S2, linhas azul e alaranjada, respectivamente). Para estes ajustes a largura de linha  $\Gamma$ , o deslocamento isomérico  $\delta$ , o desdobramento quadrupolar  $\Delta$  e a área de cada subespectros foram tratados como variáveis de ajuste. Mais uma vez não foi possível obter um espectro aceitável para a amostra com  $x = 0,01$ . Os espectros e ajustes são mostrados na Figura 4.40 enquanto os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos nos ajustes são apresentados na Tabela 4.23, valores esses que são comparáveis à resultados encontrados em outros trabalhos [86].

**Tabela 4.23:** Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350^\circ\text{C}$  por 4 h) após tratamento térmico. Ajuste com sítios.

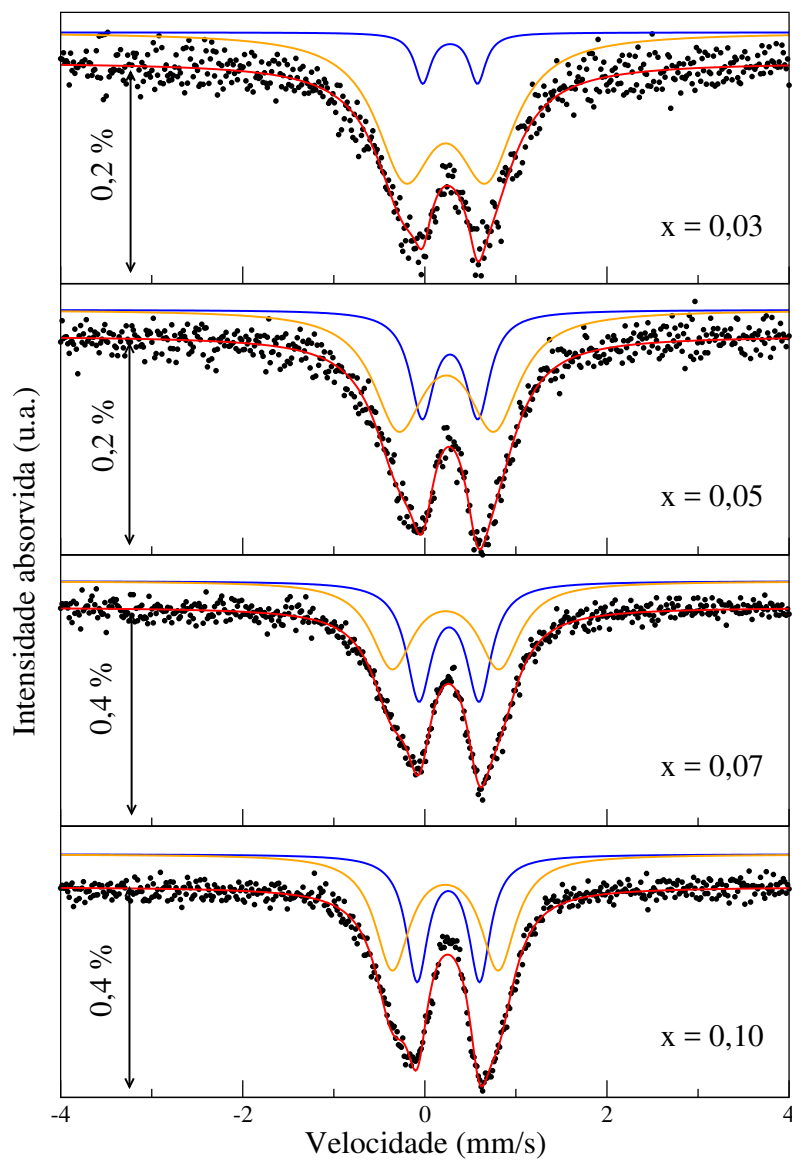
Amostras	Sítios	Parâmetros hiperfinos			
		$\Gamma$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	Área (%)
$x = 0,03$	S1	0,22(5)	0,40(1)	0,61(2)	10(4)
	S2	0,77(4)	0,34(1)	0,89(3)	90(4)
$x = 0,05$	S1	0,32(4)	0,40(1)	0,61(2)	30,5(8)
	S2	0,68(5)	0,35(1)	1,05(6)	69,5(8)
$x = 0,07$	S1	0,33(2)	0,38(1)	0,66(1)	45,0(7)
	S2	0,55(3)	0,34(1)	1,17(4)	55,0(7)
$x = 0,10$	S1	0,29(1)	0,37(1)	0,69(1)	40,5(1)
	S2	0,46(2)	0,34(1)	1,16(1)	59,5(1)

**Fonte:** próprio autor.

Os espectros Mössbauer confirmam que não houve mudança de estrutura ou formação de novas fases após o tratamento térmico. Em todas amostras os valores obtidos para os

parâmetros hiperfinos são consistentes com os valores associados ao  $\text{Fe}^{+3}$  em substituição ao  $\text{Sn}^{+4}$  que ocupa um sítio octaédrico na estrutura do  $\text{SnO}_2$ .

**Figura 4.40:** Espectros Mössbauer das amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com ferro sintetizadas por sol-gel proteico (calcinação  $350\text{ }^\circ\text{C}$  por 4 h) após tratamento térmico.

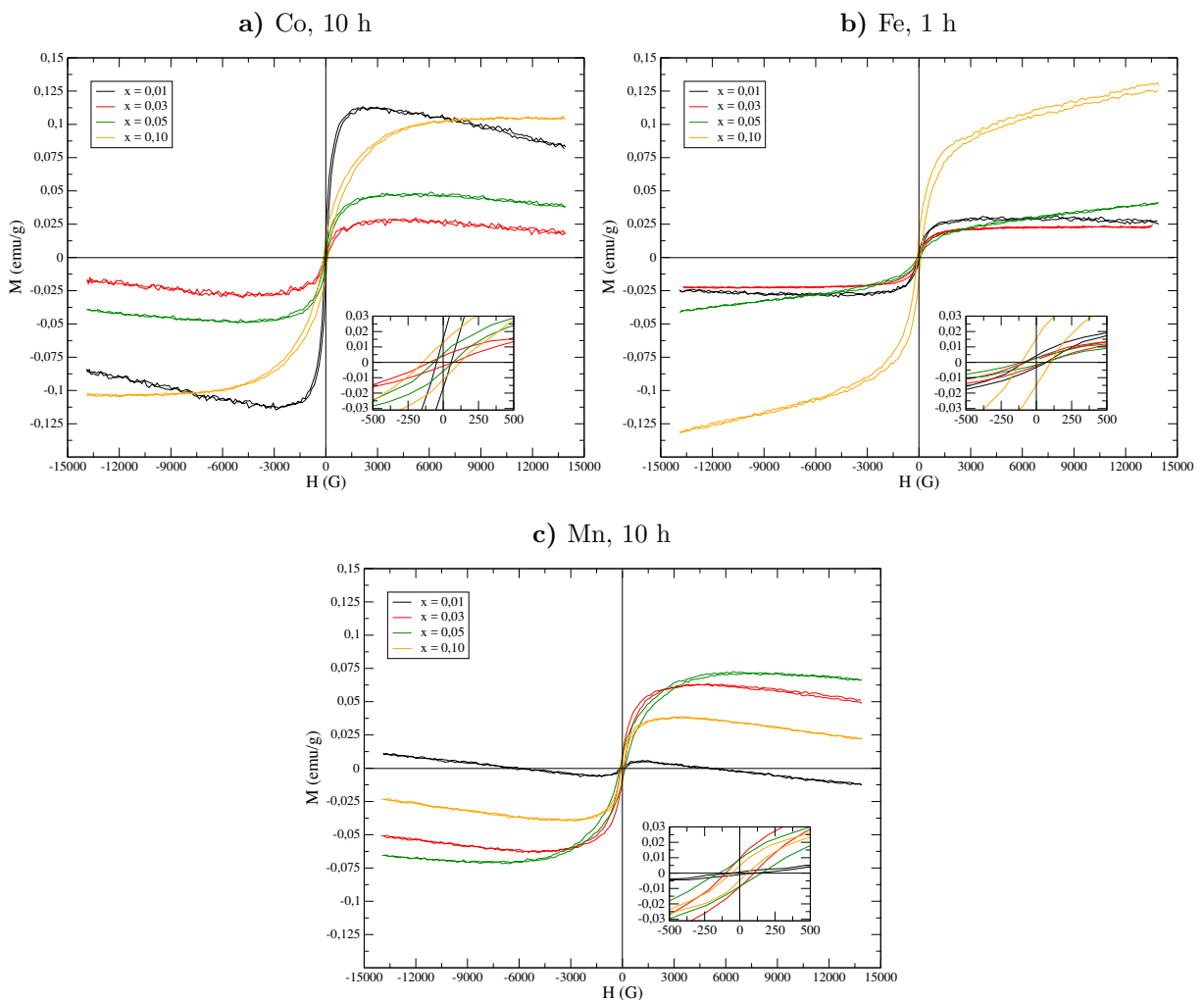


Fonte: próprio autor.

#### 4.1.2.5 Propriedades magnéticas

As medidas magnéticas foram realizadas nas amostras dopadas com Co e Mn após tratamento térmico a 600 °C por 10 h e nas amostras dopadas com Fe após tratamento térmico a 600 °C por 1 h. A Figura 4.41 apresenta as curvas de magnetização para as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$  ou  $\text{Mn}$ ) para várias concentrações  $x$ .

**Figura 4.41:** Curvas de magnetização para as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico, após tratamento térmico a 600 °C.



Fonte: próprio autor.

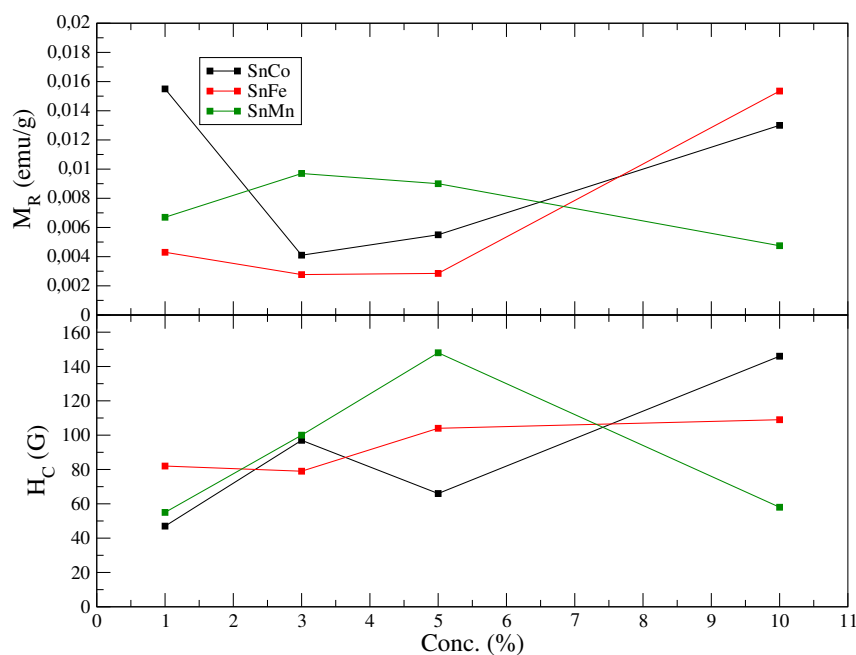
Em todas as curvas da Figura 4.41 é possível observar que há laço de histerese magnética, indicando a presença de ferromagnetismo em temperatura ambiente. Em razão dos baixos valores de magnetização, contribuições diamagnéticas e paramagnéticas não são desprezíveis e com isso não há um valor de magnetização de saturação claro para muitas das medidas. A Tabela 4.24 apresenta os valores para  $M_R$  e  $H_C$  e a Figura 4.42 apresenta uma comparação entre esses valores para as diversas amostras.

**Tabela 4.24:** Magnetização remanescente ( $M_R$ ) e campo coercivo ( $H_C$ ) para das amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico, após tratamento térmico a  $600\text{ }^\circ\text{C}$ .

Amostras	Co, 10 h		Fe, 1 h		Mn, 10 h	
	$M_R$ (emu/g)	$H_C$ (G)	$M_R$ (emu/g)	$H_C$ (G)	$M_R$ (emu/g)	$H_C$ (G)
$x = 0,01$	0,01550	47	0,00430	82	0,00670	55
$x = 0,03$	0,00410	97	0,00277	79	0,00970	100
$x = 0,05$	0,00550	66	0,00285	104	0,00900	148
$x = 0,10$	0,01300	146	0,01535	109	0,01535	58

**Fonte:** próprio autor.

**Figura 4.42:** Comparação entre magnetização remanescente e campo coercivo para as amostras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$  sintetizadas por sol-gel proteico, após tratamento térmico.



**Fonte:** próprio autor.

Assim como o observado para amostras dopadas com ferro produzidas por moagem mecânica, não há consistência entre os parâmetros magnéticos e a concentração do dopante. Apesar disso, como os valores dos parâmetros magnéticos são consistentes com os encontrados na literatura [34, 37, 39, 83, 85–90], é razoável supor que a presença dos íons dopantes afeta as propriedades magnéticas dos compostos. Aprofundamento do trabalho é necessário para sanar dúvidas e permitir conclusões mais seguras.

## 4.2 Óxido de zinco

### 4.2.1 Moagem mecânica de altas energias

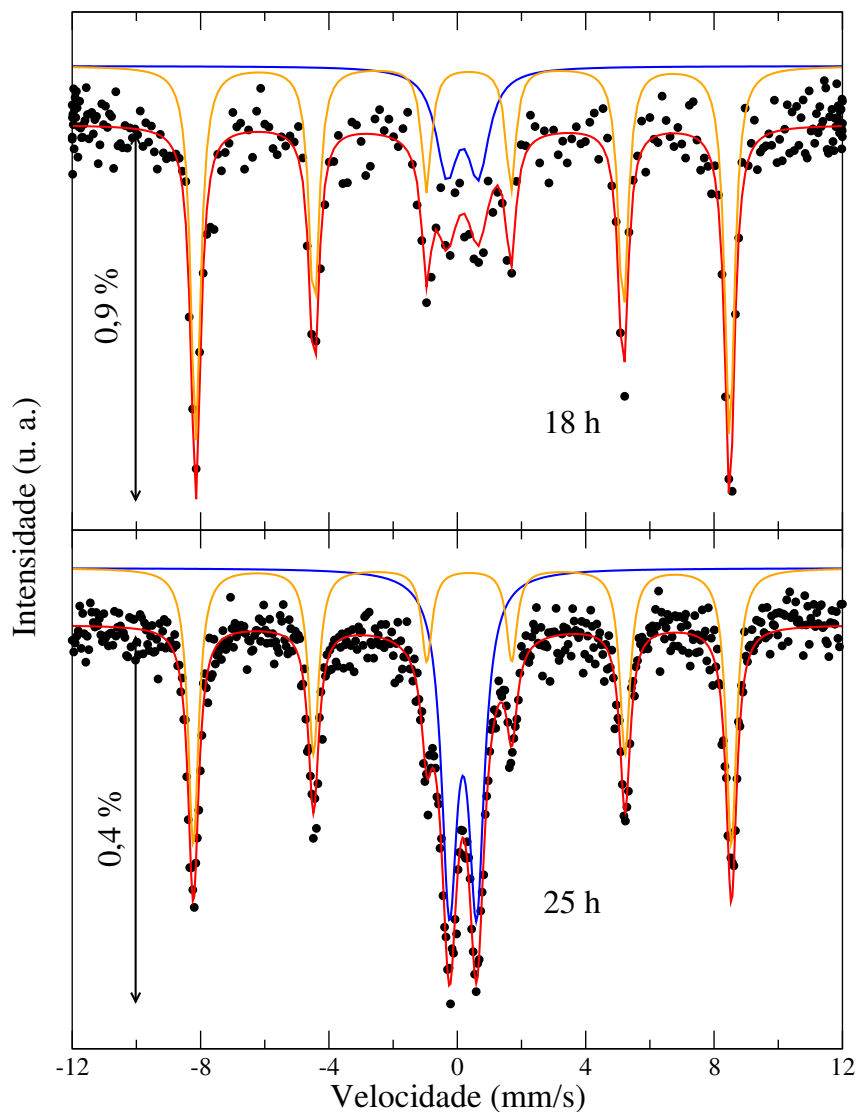
A Figura 4.43 apresenta os espectros Mössbauer das amostras de ZnO moído junto com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  para dois tempos de moagem, enquanto a Tabela 4.25 apresenta os parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste dos espectros. A partir desses parâmetros é possível verificar quais sítios estão sendo ocupados pelo ferro no composto.

Os espectros foram ajustados com dois subespectros (linhas alaranjada e azul). A linha alaranjada representa um sexteto, caracterizando fases magnéticas do ferro, enquanto a linha azul representa um dubleto que caracteriza uma fase paramagnética. Os sextetos em ambas as amostras apresentam parâmetros que são consistentes com os átomos de ferro na estrutura da hematita ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

O dubletos possuem parâmetros que são consistentes com os átomos de ferro na estrutura do óxido de zinco ZnO [91]. É possível observar um aumento da área relativa do dubleto no espectros da amostra moída por 25 h em relação ao espectro da amostra moída por 18 h indicando um aumento da fração de ZnO dopada com ferro. Porém, a velocidade da reação é muito lenta pois após 15 h de moagem somente aproximadamente metade do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  reagiu com o ZnO, em contraste com o sistema  $\text{SnO}_2$ , que reagiu totalmente com 10% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  depois de 18 h de moagem. Isso pode estar relacionado com a baixa afinidade do  $\text{Fe}^{3+}$  com a matriz ZnO, como será visto no estudo da síntese do mesmo composto por sol-gel proteico.



**Figura 4.43:** Espectros Mössbauer das amostras de ZnO moído junto com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.25:** Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de ZnO moído junto com  $\text{Fe}_2\text{O}_3$

Amostras	Sítios	Parâmetros hiperfinos				
		$\Gamma$ (mm/s)	$\delta$ (mm/s)	$\Delta$ (mm/s)	$B_{HF}$ (T)	Área (%)
18 h	sexteto	0,37(1)	0,37(1)	-0,18(1)	52	77(1)
	dubleto	0,81(7)	0,27(3)	0,98(4)	–	23(1)
25 h	sexteto	0,39(1)	0,37(1)	-0,22(1)	52	46(1)
	dubleto	0,59(1)	0,29(1)	0,85(1)	–	54(1)

Fonte: próprio autor.

## 4.2.2 Sol-gel proteico

### 4.2.2.1 Análises térmicas

A Figura 4.44 mostram os resultados de calorimetria exploratória diferencial (lado direito) e termogravimetria (lado esquerdo) para amostras de óxido de zinco sem dopagem ou dopado com 5% de Co, Fe ou Mn, sintetizadas por sol-gel proteico. As temperaturas de calcinação usadas foram 400 °C, 500 °C e 600 °C. A figura também mostra os resultados para amostras de referência (puffs).

As análises de DSC dos puffs de todos os compostos mostram que eventos ocorrem até aproximadamente 600 °C. Esses eventos estão associados a perda de matéria orgânica (gelatina) e à formação do composto.

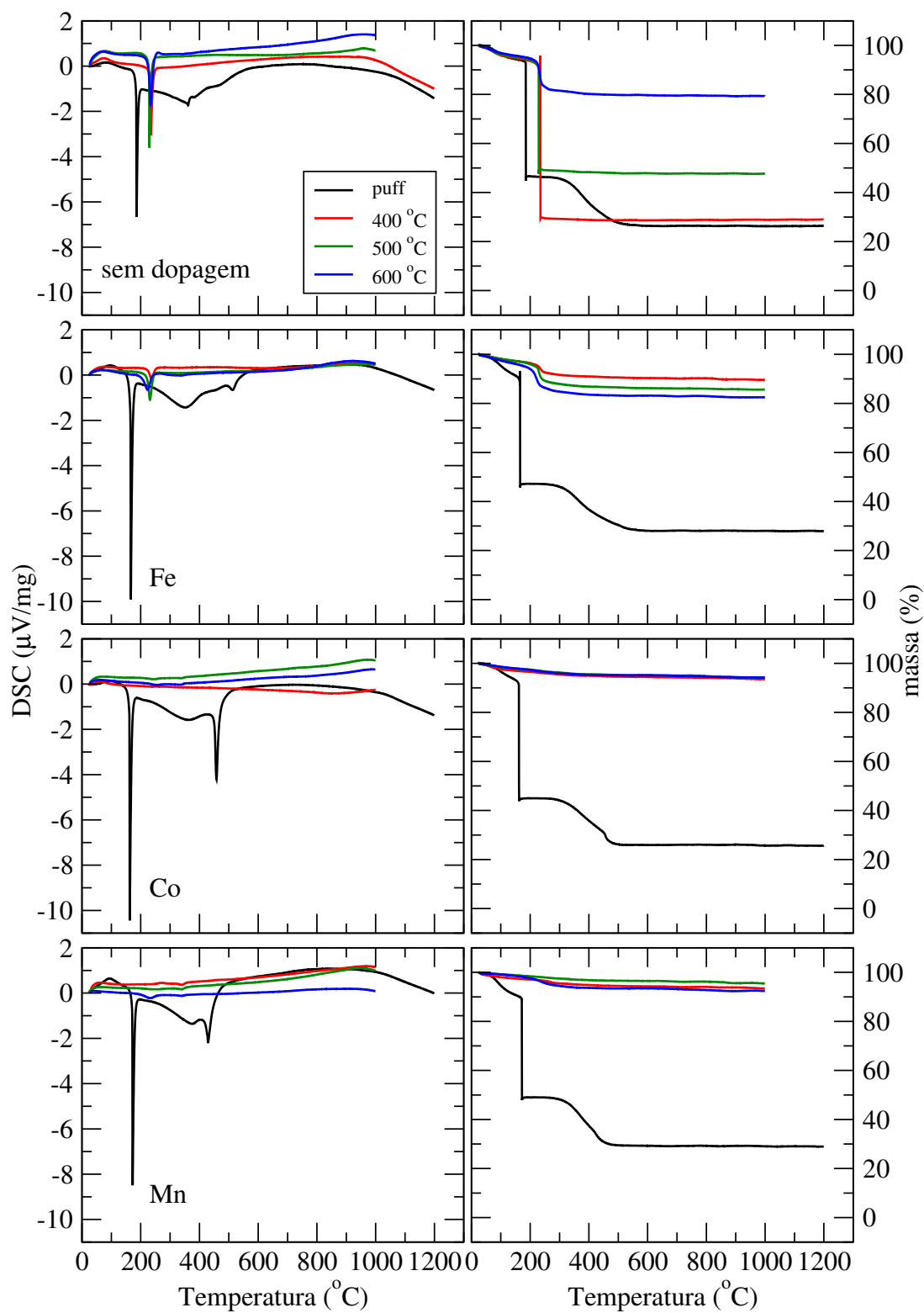
As amostras sem dopagem e dopadas com Fe ainda apresentam um evento em aproximadamente em 250 °C indicando que a calcinação não foi suficiente para completar as reações e obter compostos estáveis termicamente. Como será visto adiante, as amostras sem dopagem e dopadas com ferro mostram a presença de ZnO<sub>2</sub>. Alguns trabalhos [92–94] relatam que o evento em 250 °C está relacionado a liberação de oxigênio do ZnO<sub>2</sub> e consequente formação do composto ZnO.

Já as amostras dopadas com Co e Mn não apresentam eventos que possam corresponder a alguma mudança do composto, indicando que o composto sintetizado não possui matéria orgânica e se encontra estável termicamente, para todas as temperaturas de calcinação.

A Figura 4.44 também apresenta as análises de TGA para as mesmas amostras que reforçam as medidas de DSC. A Tabela 4.26 apresenta os valores das perdas de massas. Todos os puffs apresentam perdas significativas de massa até a temperatura de 400 °C, correspondente a perda da matéria orgânica e à formação do composto.

As amostras sem dopagem apresentam perda de massa considerável para todas as temperaturas de calcinação, indicando que as amostras puras possuem maior dificuldade para perder matéria orgânica e consequentemente formação do composto. O mesmo acontece para as amostras dopadas com Fe, porém com menor perda de massa, mas indicando que ainda há matéria orgânica no composto sintetizado ou a formação de ZnO<sub>2</sub>, como indicado anteriormente.

**Figura 4.44:** Análises de DSC (lado direito) e TGA (lado esquerdo) das amostras de referência e das amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com 5% de Co, Fe ou Mn sintetizadas por sol-gel proteico com temperaturas de calcinação de 400 °C, 500 °C e 600 °C.



Fonte: próprio autor.

As amostras dopadas com Co e Mn apresentam uma leve perda de massa que pode estar associada a uma quantidade muito pequena de matéria orgânica residual ou à água absorvida pelas amostras do meio em que ficaram armazenadas. Dos resultados das análises térmicas conclui-se que os íons dopantes  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  atuam como catalisadores da reação de formação do composto. O  $\text{Fe}^{3+}$  também age como catalisador, porém menos eficiente que os outros dois íons.

**Tabela 4.26:** Perda de massa nas amostras de referência e nas amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com 5% de Co, Fe ou Mn sintetizadas por sol-gel proteico com temperaturas de calcinação de 400 °C, 500 °C e 600 °C.

Amostras	Perda de massa (%)			
	puff	400 °C	500 °C	600 °C
sem dopagem	73,5	71,0	52,0	21,0
dopadas com Co	74,0	6,5	6,0	6,0
dopadas com Fe	72,0	10,5	14,0	17,5
dopadas com Mn	71,0	7,0	4,5	7,5

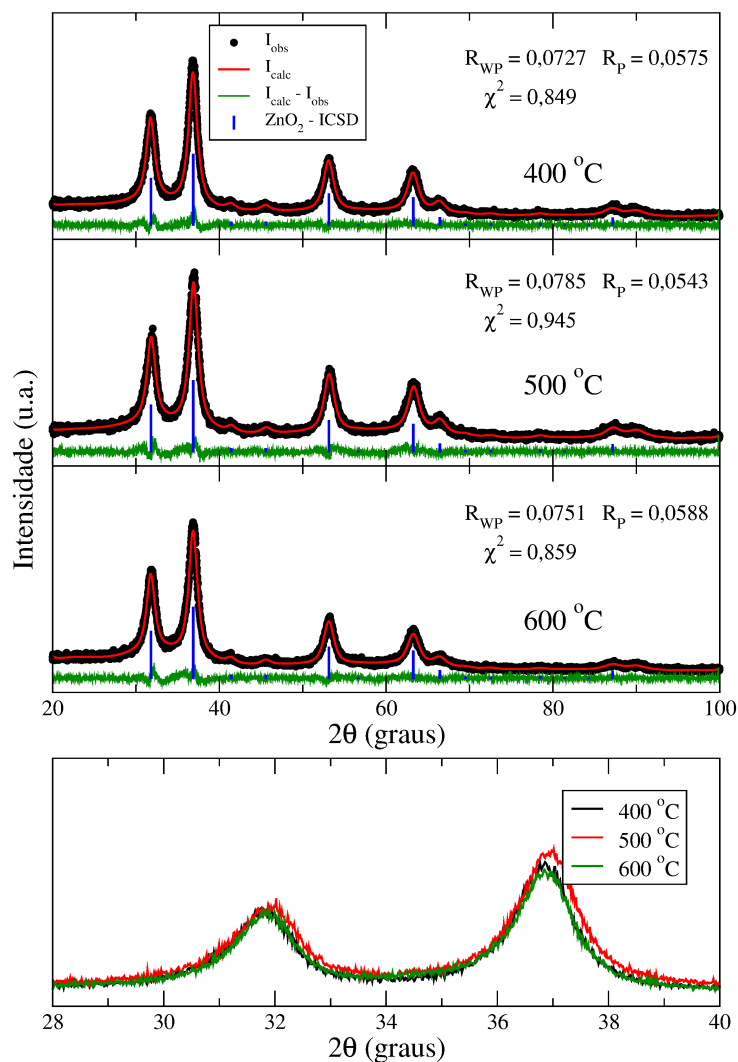
**Fonte:** próprio autor.

#### 4.2.2.2 Caracterização estrutural

A Figura 4.45 apresenta os difratogramas das amostras de óxido de zinco sem dopagem, calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C. O único composto identificado para todas as temperaturas de calcinação foi o peróxido de zinco,  $\text{ZnO}_2$ , com estrutura cúbica. Não foi identificado nenhum pico associado com o óxido de zinco,  $\text{ZnO}$ , com estrutura hexagonal do tipo wurtzita. Outros trabalhos reportam a formação desse mesmo composto por outros métodos, também químicos, como o método hidrotérmico [94], usando acetato de zinco e peróxido de hidrogênio como oxidante, e o método de precursores organometálicos [93]. Em ambos trabalhos foram obtidos pós nanoestruturados.

A Figura 4.45 também apresenta uma comparação entre os difratogramas na região correspondente aos dois picos principais para cada temperatura de calcinação. A única

**Figura 4.45:** Difratogramas das amostras de ZnO<sub>2</sub> sem dopagem sintetizadas por sol-gel pro-teico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.



Fonte: próprio autor.

diferença considerável é a largura um pouco maior dos picos do difratograma da amostra calcinada a 500 °C, indicando menores tamanhos de cristalitos ou maior microdeformação. Os valores dos parâmetros estruturais desse composto foram obtidos pelo refinamento dos difratogramas e são apresentados na Tabela 4.27.

Como analisado qualitativamente as amostras apresentam parâmetros estruturais bem parecidos, o que indica que a temperatura de calcinação não foi capaz de alterar a estrutura do composto de forma significativa. Como era esperado, os tamanhos de cristalitos se encontram com valores bem próximos, tendo a amostra com temperatura de calcinação de 500 °C o maior tamanho médio de cristalito e maior microdeformação. Os valores de

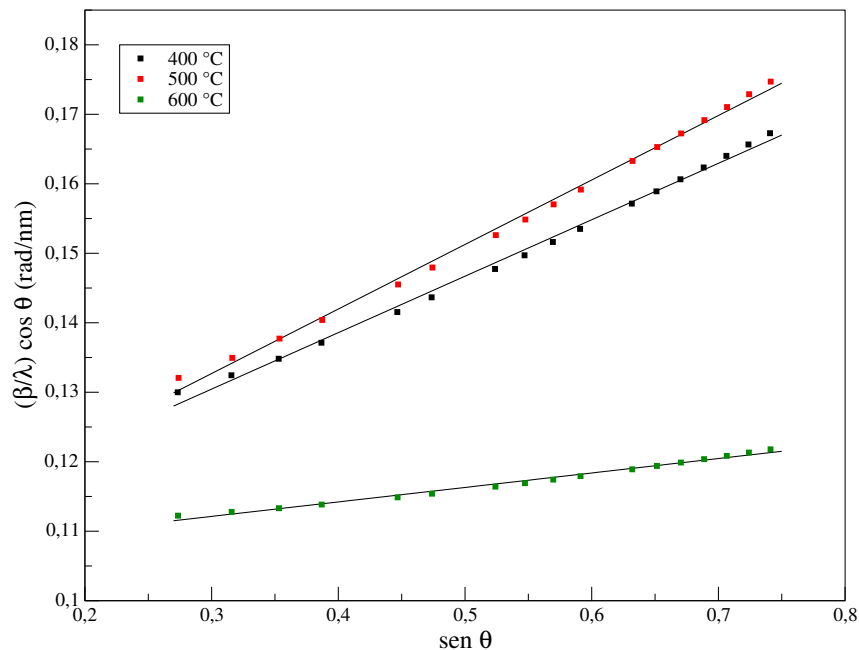
tamanho de cristalito e microdeformação foram extraídos dos gráficos de Williamson-Hall, que são apresentados na Figura 4.46.

**Tabela 4.27:** Parâmetros estruturais das amostras de ZnO<sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico com temperaturas de calcinação de 400 °C, 500 °C e 600 °C.

Amostras	Parâmetros estruturais				
	$a = b = c$ (Å)	$\alpha = \beta = \gamma$	V (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
400 °C	4,8772(6)	90°	116,012(44)	9,0	0,3129
500 °C	4,8814(6)	90°	116,312(56)	9,5	0,3576
600 °C	4,8750(7)	90°	115,861(52)	9,0	0,0802

**Fonte:** próprio autor.

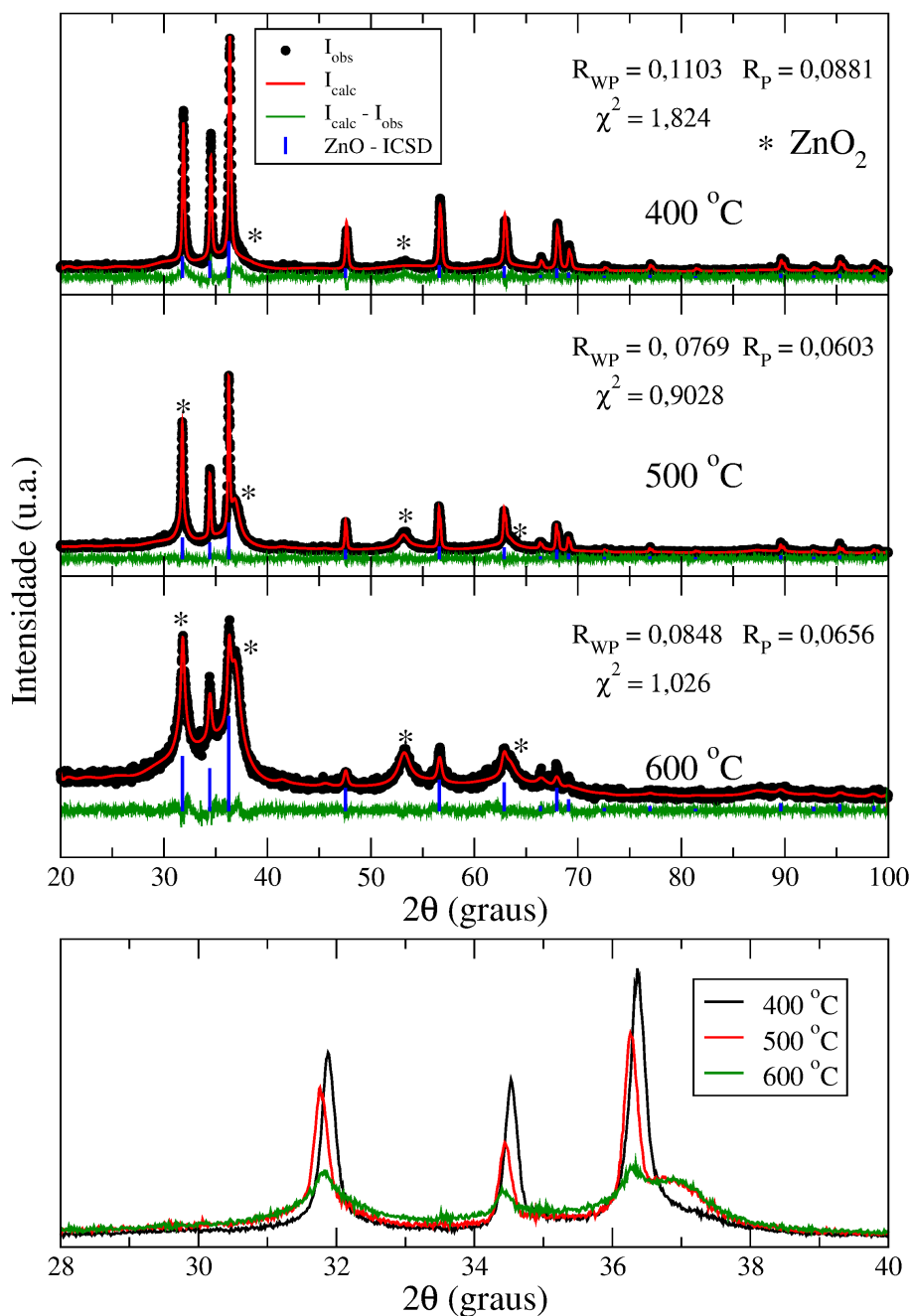
**Figura 4.46:** Gráficos de Williamson-Hall das amostras de ZnO<sub>2</sub> sintetizadas por sol-gel proteico com temperaturas de calcinação de 400 °C, 500 °C e 600 °C.



**Fonte:** próprio autor.

A Figura 4.47 apresenta os difratogramas das amostras óxido de zinco dopadas com 5% de Fe sintetizadas com temperaturas de calcinação de 400 °C, 500 °C e 600 °C. Em todos os difratogramas foram identificados picos de difração referentes à estrutura do ZnO e do ZnO<sub>2</sub>.

**Figura 4.47:** Difratogramas das amostras de ZnO dopadas com 5% de Fe sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.



Fonte: próprio autor.

Os resultados mostram que a presença dos íons  $Fe^{3+}$  favorece a formação do composto ZnO em detrimento do  $ZnO_2$  formado nas amostras sem dopagem, confirmando o resultado da análise térmica que mostrou que o Fe age como um catalisador da reação (ainda que menos eficiente que o Co e Mn). Este efeito é mais relevante para temperaturas mais baixas de calcinação, visto que a fração de  $ZnO_2$  é pequena na amostra calcinada a 400 °C e aumenta de forma consistente nas amostras calcinadas a 500 °C e 600 °C.

Devido à pequena fração de ZnO<sub>2</sub> presente na amostra calcinada a 400 °C, esta foi ajustada utilizando somente a fase ZnO. As outras duas foram ajustadas considerando as duas fases. A Tabela 4.28 apresenta os valores dos parâmetros estruturais das fases ZnO e ZnO<sub>2</sub> das três amostras. Pode-se observar que temperaturas de calcinação mais altas, além de propiciar o aparecimento de ZnO<sub>2</sub>, levam a deslocamento dos picos de difração para menores valores de  $2\theta$ , indicando aumento nos parâmetros de rede da cela unitária para ambos os compostos encontrados.

**Tabela 4.28:** Parâmetros estruturais das amostras de ZnO dopadas com 5% de Fe sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

Amostras	Parâmetros estruturais - ZnO						
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta$	$\gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
400 °C	3,2512(1)	5,2086(2)	90°	120°	47,680(4)	78,0	0,0151
500 °C	3,2511(1)	5,2062(1)	90°	120°	47,657(3)	173,0	0,0335
600 °C	3,2531(7)	5,2167(12)	90°	120°	47,811(25)	83,0	0,2561

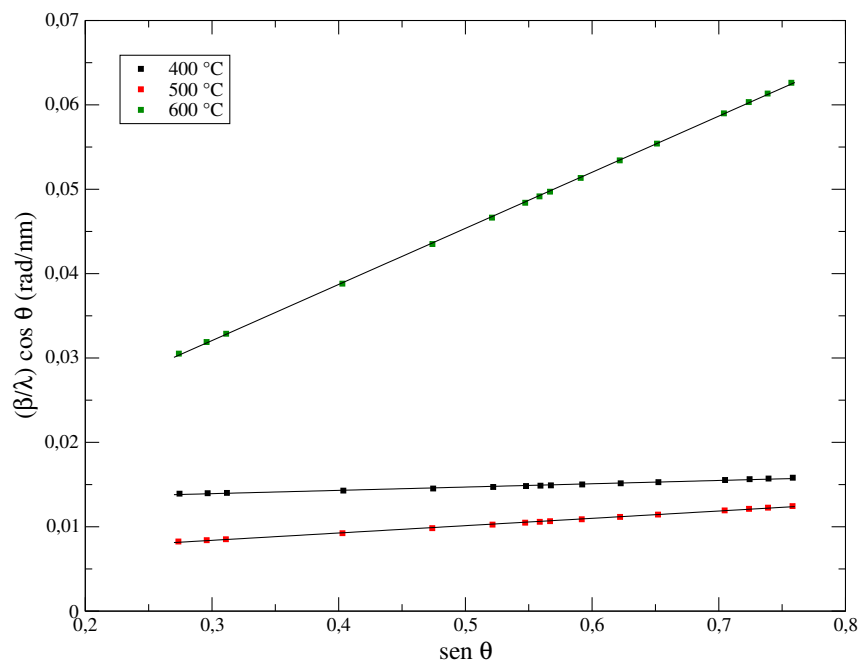
Amostras	Parâmetros estruturais - ZnO <sub>2</sub>				
	$a = b = c$ (Å)	$\alpha=\beta=\gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
500 °C	4,8714(15)	90°	47,629(11)	-	-
600 °C	4,8624(20)	90°	47,686(5)	-	-

**Fonte:** próprio autor.

Os gráficos de Williamson-Hall referentes à fase ZnO para as três amostras são mostrados na Figura 4.48. Os gráficos mostram que os ajustes lineares, para todas amostras, estão bem ajustados aos pontos, indicando um alto grau de homogeneidade nos tamanhos de cristalito. O aumento da temperatura de calcinação, porém, leva a um maior nível de desordem na estrutura do ZnO, indicado pelas inclinações crescentes dos gráficos. Os valores de microdeformação e tamanho de cristalito do ZnO extraídos dos gráficos de Williamson-Hall estão mostrado na Tabela 4.28.



**Figura 4.48:** Gráficos de Williamson-Hall para as amostras de ZnO dopadas com 5% de Fe sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

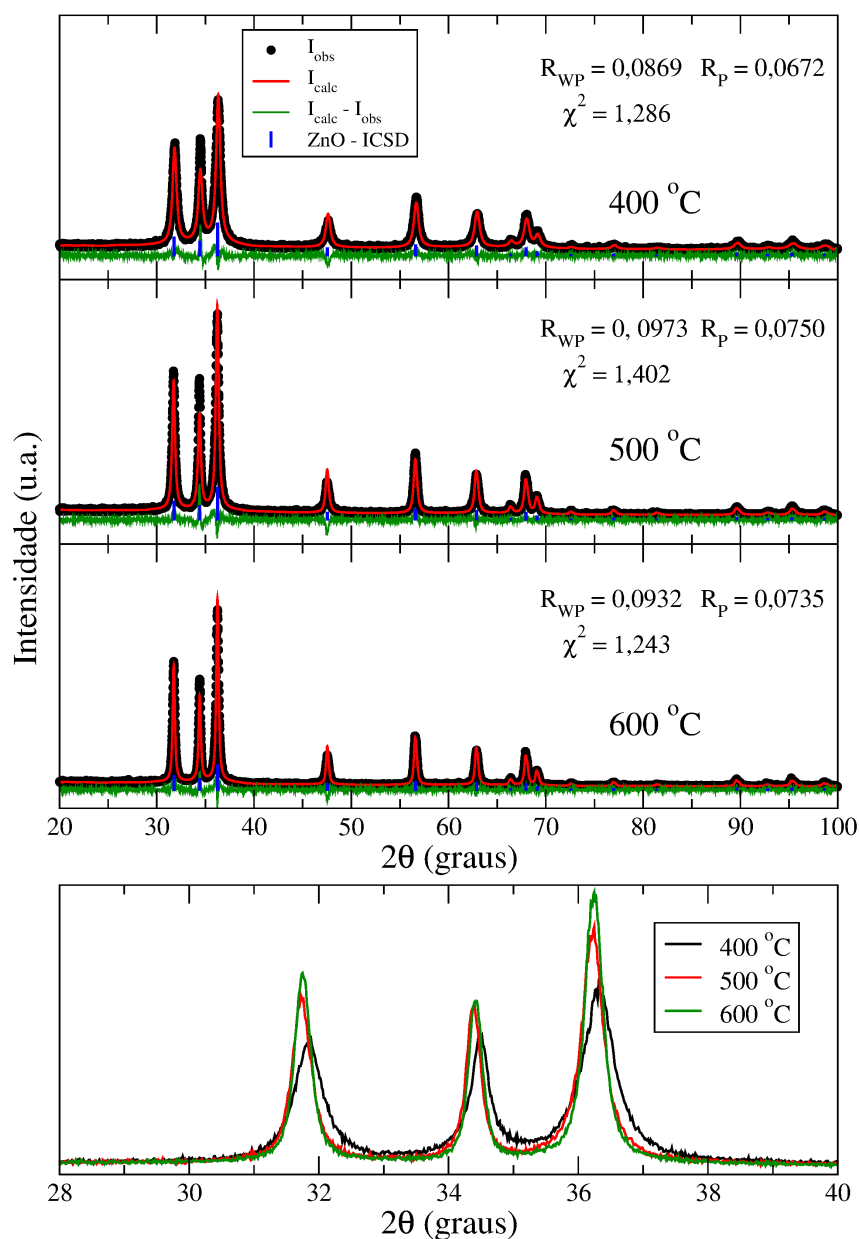


Fonte: próprio autor.

A Figura 4.49 apresenta os difratogramas para as amostras de óxido de zinco dopado com 5% de Co sintetizadas com temperaturas de calcinação de 400 °C, 500 °C e 600 °C. Para todos os difratogramas foram identificados somente picos referentes ao composto ZnO hexagonal com estrutura do tipo wurtzita. Este resultado confirma os resultados das análises térmicas que mostraram que o  $\text{Co}^{2+}$  atua como catalisador na formação do composto ZnO (com mais eficiência que o Fe).

Ainda na Figura 4.49 há uma comparação entre os três principais picos dos difratogramas para cada temperatura de calcinação. É possível observar que temperaturas de calcinação mais altas levam a picos de difração mais estreitos e deslocamento dos picos para menores valores de  $2\theta$ , indicando maiores tamanhos de cristalito (ou menores microdeformações) e aumento nos parâmetros estruturais da cela unitária. A partir dos ajustes foram obtidos os valores dos parâmetros estruturais que são apresentados na Tabela 4.29.

**Figura 4.49:** Difratogramas das amostras de ZnO dopadas com 5% de Co sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.



Fonte: próprio autor.

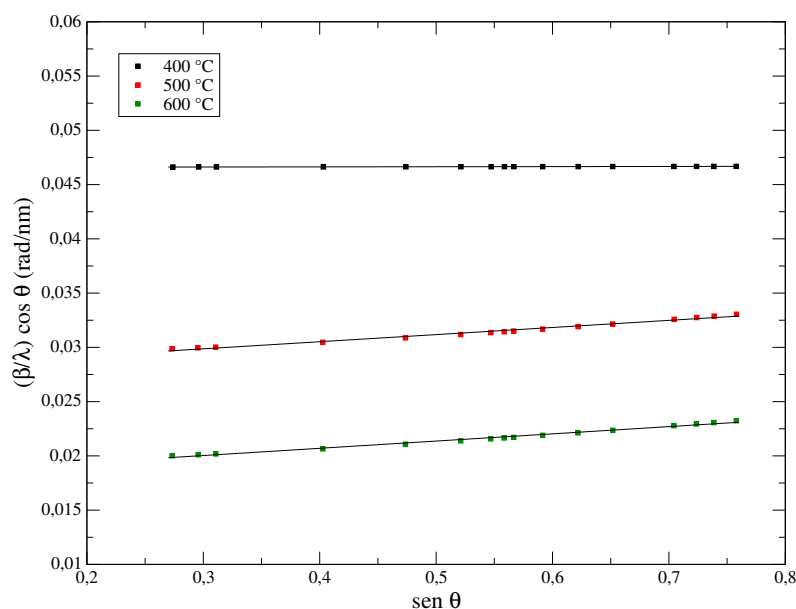
Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras de óxido de zinco dopada com Co são apresentados na Figura 4.50 e mostram que as amostras se encontram estruturalmente homogêneas, indicado pela linearidade dos pontos, e com baixos graus de microdeformação, indicado pela inclinação dos gráficos. A amostra calcinada à 500 °C foi a que apresentou maior grau de microdeformação. Os valores de tamanho de cristalito e microdeformação extraídos dos gráficos de Williamson-Hall são apresentados na Tabela 4.29.

**Tabela 4.29:** Parâmetros estruturais das amostras de ZnO dopadas com 5% de Co sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

Amostras	Parâmetros estruturais						
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta$	$\gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
400 °C	3,2529(6)	5,2121(10)	90°	120°	47,686(25)	22,0	0,0005
500 °C	3,2500(3)	5,2068(5)	90°	120°	47,629(11)	36,0	0,0252
600 °C	3,2517(1)	5,2077(2)	90°	120°	47,763(5)	56,0	0,0066

**Fonte:** próprio autor.

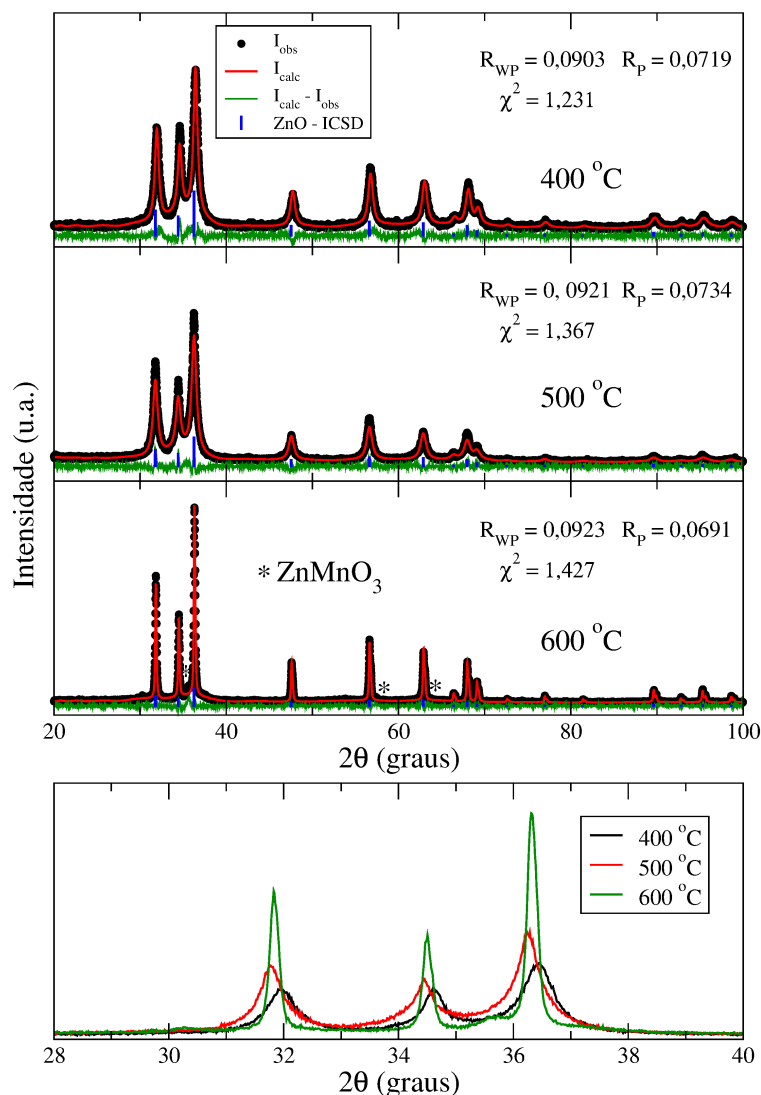
**Figura 4.50:** Gráficos de Williamson-Hall para amostras de ZnO dopadas com 5% de Co sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.



**Fonte:** próprio autor.

A Figura 4.51 apresenta os difratogramas de raios-X para as amostras de óxido de zinco dopado com 5% de Mn sintetizadas com temperaturas de calcinação de 400 °C, 500 °C e 600 °C. Nos difratogramas das amostras calcinadas a 400 °C e 500 °C foram identificados apenas os picos de difração referentes à estrutura do ZnO enquanto que na amostra calcinada a 600 °C foi possível identificar uma fração mínima do composto ZnMnO<sub>3</sub>, que possui uma estrutura cúbica. Esse segundo composto identificado é menos estável que o ZnO pois foi preciso maior quantidade de energia (temperatura de calcinação) para sua formação. A ausência de ZnO<sub>2</sub> confirma que o Mn, assim como o Co (e o Fe com menos eficiência) age como catalisador na formação de ZnO.

**Figura 4.51:** Difratogramas de raios-X das amostras de ZnO dopadas com 5% de Mn sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.



Fonte: próprio autor.

A partir dos ajustes dos difratogramas foram obtidos os valores dos parâmetros estruturais para as amostras Zn<sub>0,95</sub>Mn<sub>0,05</sub>O. O difratograma da amostra calcinada a 600 °C foi ajustado com somente a fase ZnO em razão da fração muito pequena do composto ZnMnO<sub>3</sub>. Ainda na Figura 4.51 há uma comparação entre os difratogramas das três amostras. É possível observar que o aumento da temperatura de calcinação induziu estreitamento dos picos de difração e deslocamento para menores valores de  $2\theta$ , indicando maiores tamanhos de cristalito ou menores microdeformação e aumento nos parâmetros estruturais da cela unitária. A Tabela 4.30 apresenta os valores dos parâmetros estruturais de cela unitária para a fase ZnO.

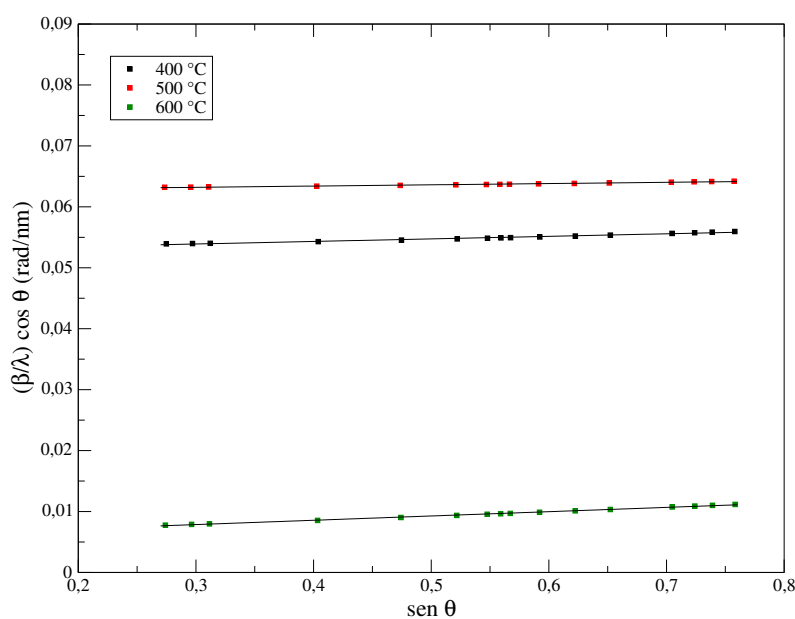
Os gráficos de Williamson-Hall referentes à fase ZnO nas amostras são mostrados na Figura 4.52. Os gráficos mostram que os ajustes lineares estão bem ajustados aos pontos indicando um alto grau de homogeneidade nos tamanhos de cristalito e microdeformação. O aumento da temperatura de calcinação, porém, ocasionou maior desordem na estrutura dos compostos, indicado pelas inclinações dos gráficos. Os valores de tamanho de cristalito e microdeformação extraídos dos gráficos de Williamson-Hall são apresentados na Tabela 4.30

**Tabela 4.30:** Parâmetros estruturais das amostras de ZnO dopadas com 5% de Mn sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.

Amostras	Parâmetros estruturais						
	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$\alpha=\beta$	$\gamma$	$V$ (Å <sup>3</sup> )	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
400 °C	3,2547(2)	5,2128(4)	90°	120°	47,681(7)	19,0	0,0161
500 °C	3,2533(3)	5,2124(4)	90°	120°	47,777(9)	16,0	0,0079
600 °C	3,2515(1)	5,2078(1)	90°	120°	47,823(2)	174,0	0,0272

**Fonte:** próprio autor.

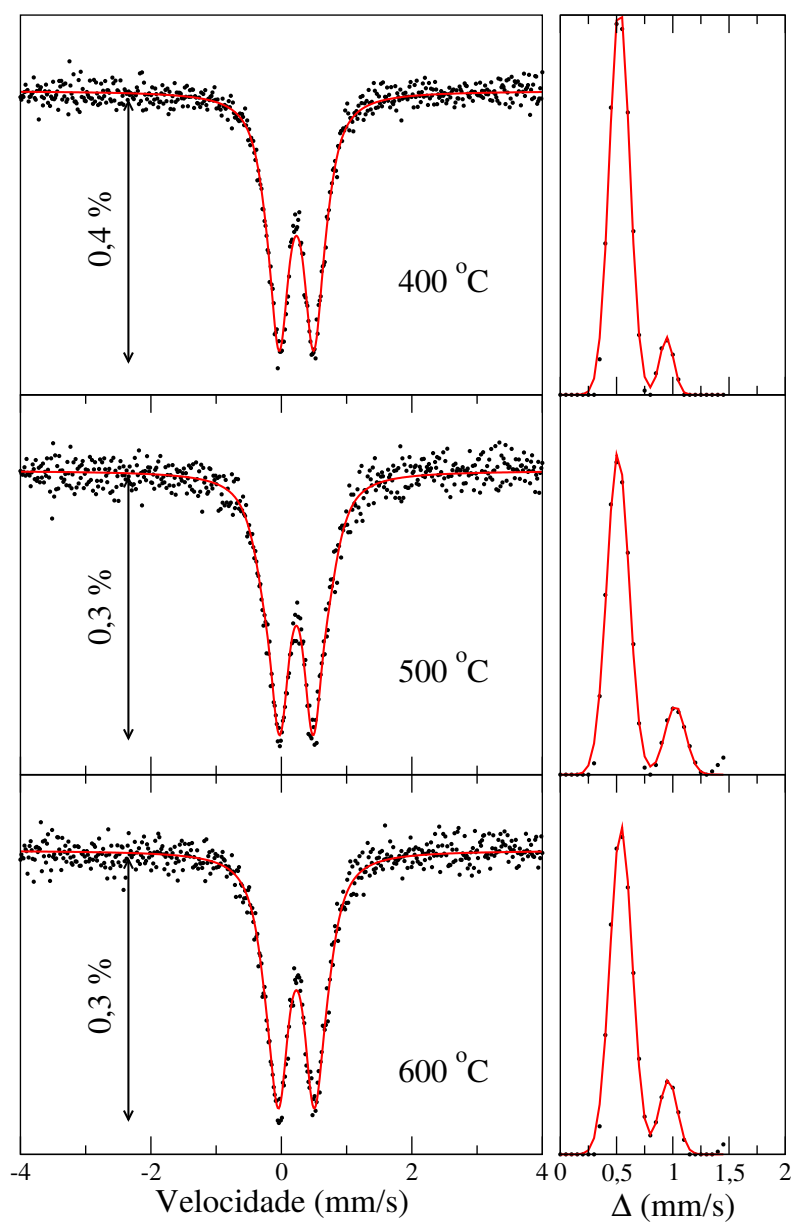
**Figura 4.52:** Gráficos de Williamson-Hall para as amostras de ZnO dopadas com 5% de Mn sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.



**Fonte:** próprio autor.

Para confirmar que a dopagem foi substitucional, as amostras dopadas com Fe foram submetidas a análise por espectroscopia Mössbauer e os espectros são mostrados na Figura 4.53. A Tabela 4.31 apresenta os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos destes ajustes.

**Figura 4.53:** Espectros Mössbauer das amostras de ZnO dopadas com 5% de Fe sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C. Ajuste com distribuição de quadrupolo.



Fonte: próprio autor.

Foram obtidos espectros que apresentam somente duas linhas de ressonância, o que indica que os átomos de Fe se encontram em ambiente paramagnético o que descarta a possibilidade da existência de óxidos de ferro  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou Fe metálico. Por apresentarem uma largura de linha grande em relação a largura de linha natural do  $\alpha\text{-Fe}$  (material de referência), os espectros foram inicialmente ajustados com distribuições de quadrupolo. O deslocamento isomérico foi um dos parâmetros do ajuste e um valor único foi utilizado para todos os subespectros da distribuição. A largura de linha ( $\Gamma$ ) de cada subespectro foi fixada em 0,33 mm/s (valor referente a largura de linha encontrada no ajuste do espectro de  $\alpha\text{-Fe}$  da calibração) em todos os ajustes.

**Tabela 4.31:** Parâmetros hiperfinos obtidos das amostras de ZnO dopadas com 5% de Fe sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C. †Parâmetros obtidos do ajuste por distribuição. \*Parâmetros obtidos do ajuste por sítios.

Amostras	Sítios	Parâmetros hiperfinos			
		$\delta^\dagger$ (mm/s)	$\Delta^\dagger$ (mm/s)	$\Gamma^*$ (mm/s)	área* (%)
400 °C	D1	0,34(1)	0,50	0,31(1)	84(1)
	D2	0,34(1)	0,95	0,27(1)	16(1)
500 °C	D1	0,34(1)	0,50	0,34(1)	74(2)
	D2	0,34(1)	1,00	0,39(1)	26(2)
600 °C	D1	0,34(1)	0,55	0,35(1)	85(2)
	D2	0,34(1)	1,00	0,31(1)	15(2)

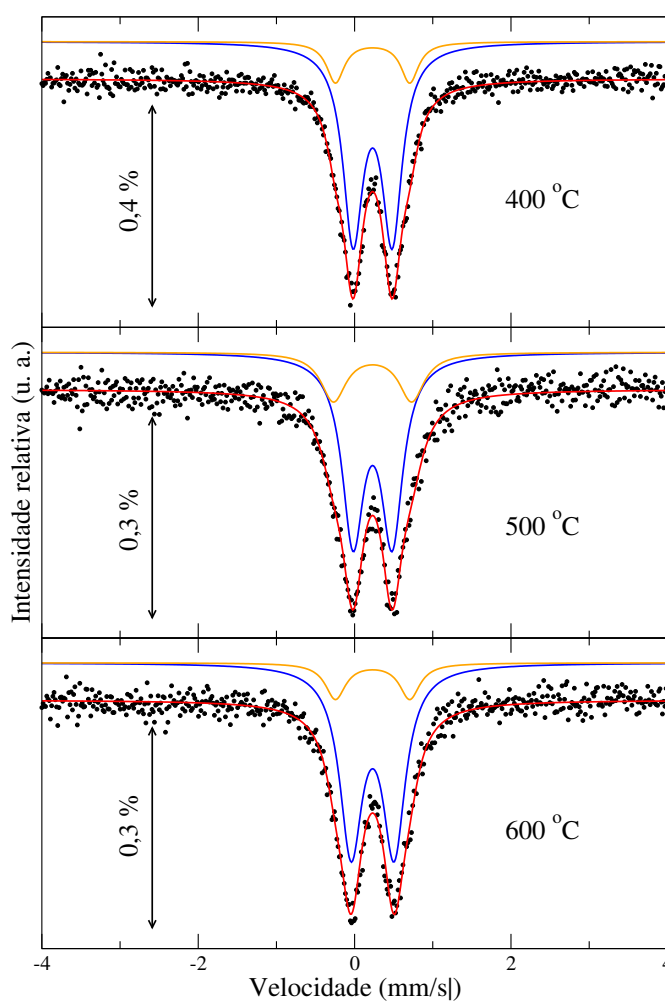
**Fonte:** próprio autor.

Os ajustes por distribuição de quadrupolo são mostrados na coluna da esquerda enquanto as distribuições estão mostradas na coluna da direita da Figura 4.53. É possível identificar dois picos bem definidos nas distribuições de quadrupolo em todas as amostras. Isso indica a existência de dois ambientes locais de ferro (aqui chamados de D1 e D2) com valores distintos de desdobramento quadrupolar. Para obter os valores de desdobramento quadrupolar das duas contribuições, as distribuições foram ajustados com uma soma de duas gaussianas (linhas vermelhas na Figura 4.53, coluna da direita). A Tabela 4.31 apre-

sentam os valores dos parâmetros hiperfinos obtidos destes ajustes. Os valores de  $\delta$  são aqueles obtidos do ajuste dos espectros Mössbauer enquanto os valores de  $\Delta$  são aqueles obtidos dos ajustes das distribuições com a soma de duas gaussianas.

Os valores obtidos nos ajustes por distribuição foram utilizados para fazer o ajuste utilizando dois sítios cristalográficos (linhas azul e alaranjada) e o resultado pode ser visto na Figura 4.54. Foram mantidos fixos os valores para deslocamentos isoméricos, encontrados nos ajustes por distribuição, e os valores de desdobramento quadrupolar. Apenas a largura de linha e a área de cada subespectro foram ajustados. Os valores para os ajustes por sítios são apresentados na Tabela 4.31.

**Figura 4.54:** Espectros Mössbauer das amostras de ZnO dopadas com 5% de Fe sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C. Ajuste com sítios.



Fonte: próprio autor.



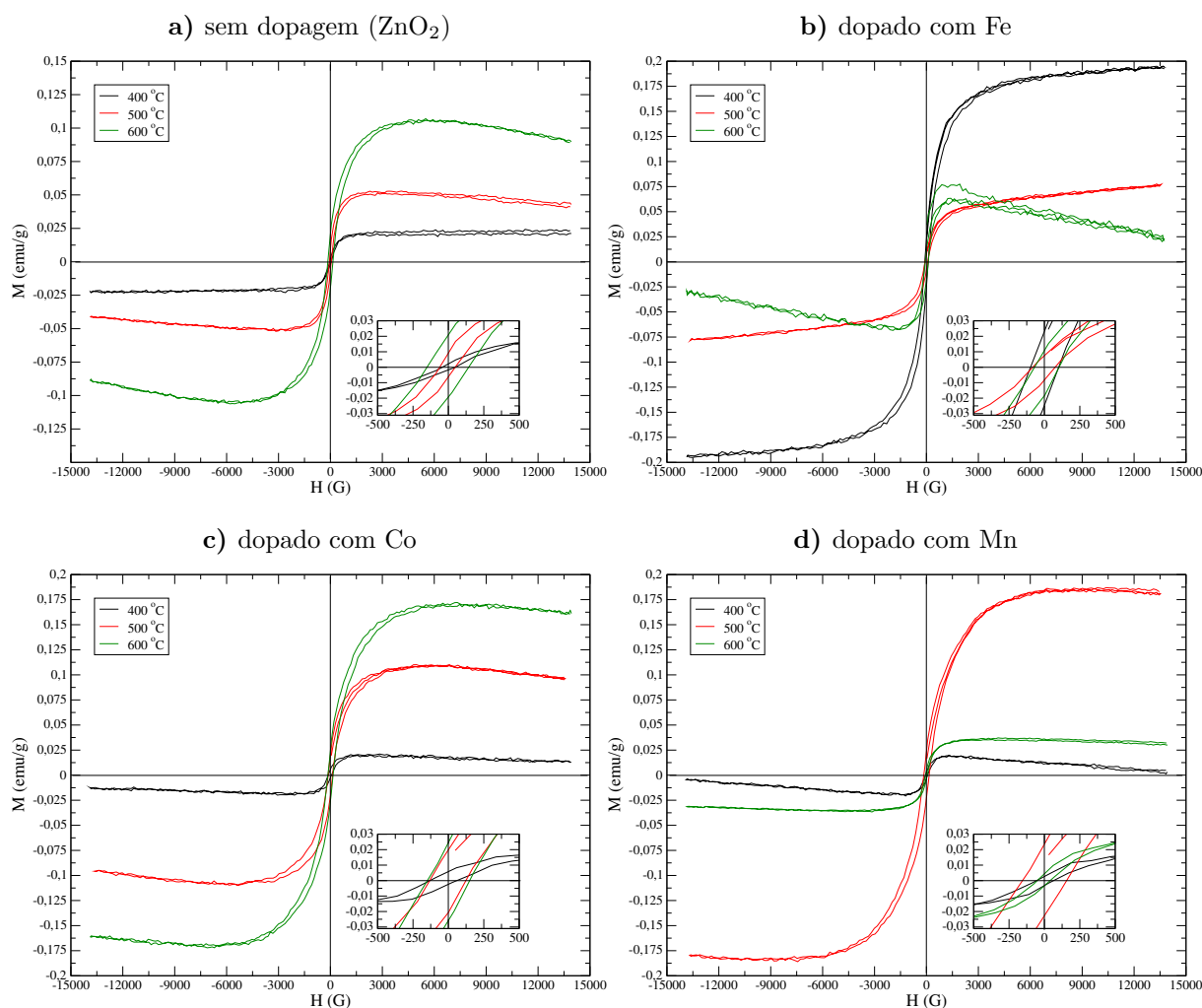
Em todas amostras, os valores obtidos para os parâmetros hiperfinos são consistentes com os valores associados ao  $\text{Fe}^{3+}$  em sítios tetraédricos [95]. Este resultado indica uma dopagem substitucional de ZnO com  $\text{Fe}^{3+}$ . O maior valor de quadrupolo do dubleto D2 indica um sítio de ferro com deficiência de oxigênio causada pela dopagem [81, 85] e também pela síntese. O aumento da temperatura não induziu mudanças significativas nos parâmetros hiperfinos, indicando que em todas as amostras os átomos de  $\text{Fe}^{3+}$  se encontram nos mesmos ambientes. Esses indícios apontam para uma presença dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  em substituição ao íon  $\text{Zn}^{2+}$  na estrutura do ZnO [91]. A fase  $\text{ZnO}_2$  não foi dopada com ferro.

#### 4.2.2.3 Propriedades magnéticas

A Figura 4.55 apresenta as curvas de magnetização para as amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com 5% de Fe, Co e Mn para as várias temperaturas de calcinação. As medidas mostram que todas as amostras apresentam laço de histerese magnética, indicando ferromagnetismo em temperatura ambiente.

A Tabela 4.32 apresenta os valores de magnetização de saturação, remanência magnética e campo coercivo dessas amostras. Os parâmetros magnéticos aumentam com a temperatura de calcinação para as amostras sem dopagem e dopadas com Co e Mn. A amostra dopada com Mn calcinada a 600 °C teve seus parâmetros reduzidos, provavelmente em razão da presença de uma pequena quantidade de  $\text{MnZnO}_3$  nessa amostra. Já as amostras dopadas com Fe tiveram seus parâmetros magnéticos reduzidos com o aumento da temperatura de calcinação, provavelmente em razão da presença de  $\text{ZnO}_2$  não dopado. Os valores dos parâmetros magnéticos obtidos são consistentes com os encontrados na literatura [50, 51, 91, 96–100]

**Figura 4.55:** Curvas de magnetização para as amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com 5% de Fe, Co e Mn sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.



Fonte: próprio autor.

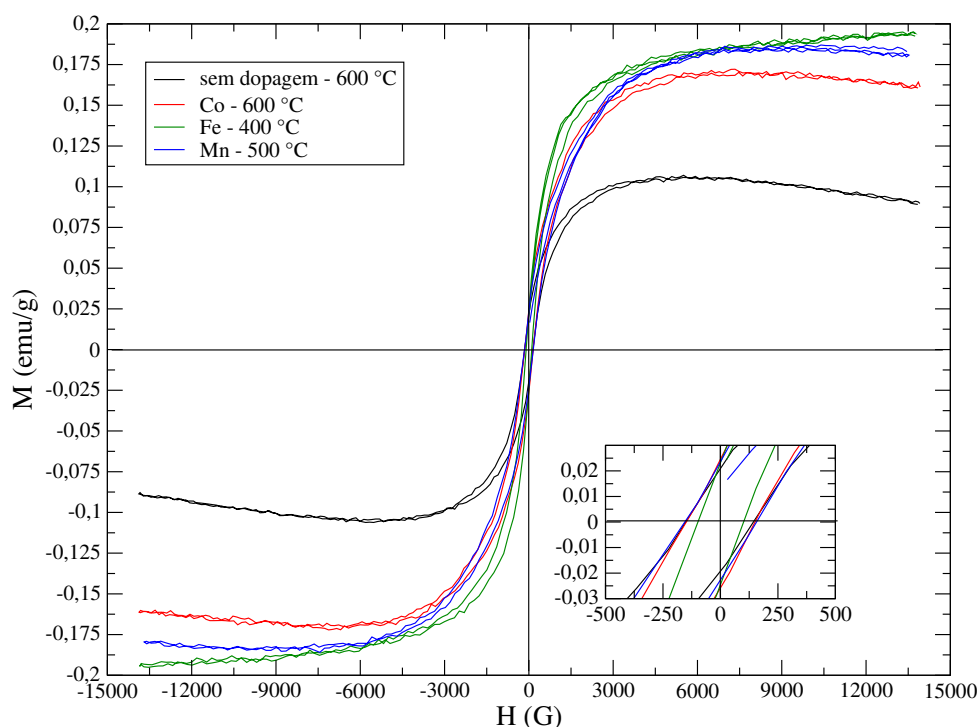
**Tabela 4.32:** Magnetização de saturação ( $M_S$ ) e remanescente ( $M_R$ ) e campo coercivo ( $H_C$ ) para amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com 5% de Fe, Co e Mn sintetizadas por sol-gel proteico calcinadas a 400 °C, 500 °C e 600 °C.  $M_S$  e  $M_R$  em m emu/g e  $H_C$  em G.

Temp.	sem dopagem			dopado com Fe			dopado com Co			dopado com Mn		
	$M_S$	$M_R$	$H_C$	$M_S$	$M_R$	$H_C$	$M_S$	$M_R$	$H_C$	$M_S$	$M_R$	$H_C$
400 °C	21,2	2,15	44	195	23,2	98	15,2	5,80	130	19,9	2,65	55
500 °C	50,1	9,15	61	77,7	7,50	83	108	19,9	133	185	23,6	155
600 °C	107	20,9	151	–	10,8	70	172	24,5	149	34,0	4,40	50

Fonte: próprio autor.

A Figura 4.56 apresenta as curvas de magnetização para as amostras de cada série que apresentaram a melhores propriedades magnéticas enquanto a Tabela 4.33 resume os valores dos parâmetros magnéticos dessas amostras.

**Figura 4.56:** Curvas de magnetização das amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com 5% de Fe, Co e Mn com as melhores propriedades magnéticas entre as três temperaturas de calcinação.



Fonte: próprio autor.

**Tabela 4.33:** Magnetização de saturação ( $M_S$ ) e remanescente ( $M_R$ ) e campo coercivo ( $H_C$ ) das amostras de óxido de zinco sem dopagem e dopadas com 5% de Fe, Co e Mn com as melhores propriedades magnéticas entre as três temperaturas de calcinação.

Amostras	$M_S$ (m emu/g)	$M_R$ (m emu/g)	$H_C$ (G)
sem dopagem - 600 °C	107	20,9	151
dopado com Fe - 400 °C	195	23,2	98
dopado com Co - 600 °C	172	24,5	149
dopado com Mn - 500 °C	185	23,6	155

Fonte: próprio autor.

Apesar da presença de ferromagnetismo na amostra sem dopagem, a inclusão dos íons magnéticos dopantes introduziu um aumento considerável na magnetização de saturação em pelo menos 60% e um aumento mais modesto da remanência magnética de pelo menos 10%. Esses resultados mostram que a dopagem substitucional de  $Zn^{2+}$  por íons magnéticos levou a uma melhoria considerável nas propriedades magnéticas do composto. Um aprofundamento do trabalho é necessário para permitir conclusões mais seguras.



## 5. CONCLUSÃO

Amostras de óxido de estanho e óxido de zinco puras e dopadas com cobalto, ferro ou manganês foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico com intuito de estudar a síntese por um método prático, de baixo custo e alternativo para obtenção de óxidos semicondutores magnéticos. A moagem mecânica de altas energias, utilizando ferramentas de alumina (jarra) e zircônia (esferas), foi utilizada com o intuito de estudar os efeitos dessas ferramentas na formação dos compostos desejados.

Ambos os métodos de síntese se mostraram eficientes para a formação do composto  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_2$  ( $\text{M} = \text{Co}, \text{Fe}$  ou  $\text{Mn}$  e vários valores de  $x$ ). As amostras se apresentaram nanoestruturadas e com os íons dopantes  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  ou  $\text{Mn}^{2+}$  em substituição ao íon hospedeiro  $\text{Sn}^{4+}$ . As amostras pura e dopadas com Co e Mn preparadas por sol-gel proteico apresentaram grande quantidade de matéria orgânica após todo o processo de síntese, quando comparadas com as amostras com Fe, o que indica que o Fe se comporta como catalisador na reação. Esse problema foi solucionado com tratamento térmico. Já as amostras preparadas por moagem mecânica não apresentaram indícios de impurezas.

Nas amostras de óxido de zinco não foi conseguida a dopagem completa com ferro por moagem mecânica. Por sol-gel proteico as amostras puras não apresentaram o composto desejado ZnO e sim o peróxido de zinco  $\text{ZnO}_2$ . A temperatura de calcinação não influenciou, de forma significativa, a formação e os parâmetros estruturais do  $\text{ZnO}_2$ . As amostras de óxido de zinco dopadas com ferro apresentaram os compostos ZnO e o  $\text{ZnO}_2$ , com aumento da fração do composto  $\text{ZnO}_2$  com o aumento da temperatura de calcinação. Essas amostras apresentaram eventos térmica que indicam presença de matéria orgânica, o que indica que a síntese não foi totalmente eficaz na formação do composto desejado. As análises térmicas sugerem que um tratamento térmico posterior pode converter o  $\text{ZnO}_2$  em ZnO, completando a reação desejada. Isso fica como sugestão para trabalhos futuros.

As amostras de óxido de zinco dopadas com cobalto apresentaram somente o composto ZnO e nenhum evento térmico que possa indicar alguma mudança de composto. A temperatura de calcinação influenciou de forma que houve aumento nos valores dos parâmetros estruturais, como era esperado. As amostras de óxido de zinco dopadas com manganês calcinadas a 400 °C e 500 °C apresentaram somente o composto ZnO. Já a amostra calcinada a 600 °C apresenta uma pequena quantidade do composto ZnMn<sub>3</sub>. As análises térmicas para as amostras dopadas com cobalto e manganês não apresentam eventos que indiquem uma mudança de estrutura do composto ou formação de novos compostos, indicando que o método de síntese se mostrou eficaz na formação do composto desejado e mostram que os íons Co<sub>2+</sub> e Mn<sub>2+</sub> se comportam como catalisadores na reação.

As curvas de magnetização obtidas para todas as amostras Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub> apresentaram laço de histerese magnética, indicando que há presença de ferromagnetismo em temperatura ambiente. Não foi observado coerência entre o tipo e a concentração de dopantes e as propriedades magnéticas obtidas dessas medidas. É possível que o ferromagnetismo nessas amostras seja proveniente dos defeitos estruturais ocasionados na adição do átomo dopante e do processo de síntese. É provável que a propriedade de ferromagnetismo seja proveniente dos defeitos na estrutura cristalina do composto. Trabalhos futuros podem ser realizados com o objetivo de elucidar essa questão e estudar a dependência do ferromagnetismo com o tipo e concentração dos dopantes.

As amostras de óxido de zinco puro e com dopagem sintetizadas por sol-gel proteico também apresentaram laço de histerese magnética, indicando que há ferromagnetismo em temperatura ambiente. Comparando as amostras sem e com dopagem, a inclusão dos íons magnéticos dopantes provocou um aumento considerável dos valores de magnetização de saturação e um aumento mais discreto da magnetização remanescente, mostrando que a presença dos dopantes levou a uma melhora nas propriedades magnéticas do material. Para trabalhos futuros é recomendado um estudo mais aprofundado para consolidar essa conclusão e elucidar o efeito da concentração desses dopantes nas propriedades magnéticas.

## REFERÊNCIAS

- [1] R. Valenzuela. *Chemistry of Solid State Materials: Magnetic Ceramics*. Cambridge University Press, 2005.
- [2] K. Sato, H. Katayama-Yoshida, and P. H. Dederichs. Dilute magnetic semiconductors. *Scientific Highlight of the Month*, 75:93–110, 2010.
- [3] J. Stankiewicz. Diluted magnetic semiconductors. *Third Brazilian School of Semiconductor Physics*, 3:281–300, 1987.
- [4] J. K. Furdyna. Diluted magnetic semiconductors: An interface of semiconductor physics and magnetism (invited). *J. Appl. Phys.*, 53:7637–7643, 1982.
- [5] J. A. Anta, E. Guillé, and R. Tena-Zaera. ZnO-based dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 116:11413–11425, 2012. doi: 10.1021/jp3010025.
- [6] V. Agrahari, M. C. Mathpal, M. Kumar, and Agarwal. Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Alloys Compd.*, 622:48–53, 2015. doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.009.
- [7] P. Chetri and A. Choudhury. Investigation of optical properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physica E*, 47:257–263, 2013. doi: 10.1016/j.physe.2012.11.011.
- [8] T. Fukumura, H. Toyosaki, and Y. Yamada. Magnetic oxide semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.*, 20:S103–S111, 2005. doi: 10.1088/0268-1242/20/4/012.
- [9] J. M. D. Coey and S. A. Chamber. Oxide diluted magnetic semiconductor – fact or fiction? *MRS Bull.*, 33:1053–1058, 2008.
- [10] D. D. Awschalon, D. Loss, and N. Samarth. *Semiconductor Spintronics and Quantum Computation*. Springer Verlag, 2002.



- [11] T. Dietl, H. Ohno, F. Matsukura, J. Cibert, and D. Ferrand. Zener model description of ferromagnetism in zinc-blende magnetic semiconductors. *Science*, 287:1019–1022, 2000.
- [12] T. S. Ribeiro, J. M. Sasaki, and I. F. Vasconcelos. Structural disorder of ball milled nanosized Fe-doped SnO<sub>2</sub>: X-ray diffraction and Mössbauer spectroscopy characterization. *J. Mater. Sci.*, 25:1–9, 2011. doi: 10.1007/s10853-011-6088-1.
- [13] A. F. Cabrera, A. M. Mudarra-Navarro, C. E. Rodriguez-Torres, and F. H. Sanchez. Mechano-synthesis of Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. *Physica B*, 398:215–218, 2007. doi: 10.1016/j.physb.2007.04.019.
- [14] N. A. S. Nogueira, V. H. S. Utuni, Y. C. Silva, P. K. Kiyohara, I. F. Vasconcelos, M. A. R. Miranda, and J. M. Sasaki. X-ray diffraction and Mössbauer studies on superparamagnetic nickel ferrite (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) obtained by the proteic solegel method. *Mater. Chem. Phys.*, 163:402–406, 2015. doi: 10.1016/j.matchemphys.2015.07.057.
- [15] A. M. L. Medeiros. Síntese e caracterização de nanopartículas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> através do método sol-gel proteico. Master’s thesis, Universidade Federal do Ceará, 2007.
- [16] J. C. A. Menezes, M. A. Macedo, and E. A. S. Junior. Filmes finos de LiMn<sub>2</sub>O<sub>4</sub> via processo sol-gel proteico. *Scientia Plena*, 1:23–29, 2005.
- [17] C. Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [18] W. Giriat, J. K. Furdyna, R. K. Willardson, and A. C. Beer. *Semiconductors and Semimetals vol 25*. Boston, MA: Academic, 1988.
- [19] A. Haury, A. Wasiela, A. Arnoult, J. Cibert, S. Tatarenko, T. Dietl, and Y. M. dAubigne. Observation of a ferromagnetic transition induced by two-dimensional hole gas in modulation-doped CdMnTe quantum wells. *Phys. Rev. Lett.*, 79:511–514, 1997.
- [20] H. Ohno. Making nonmagnetic semiconductors ferromagnetic. *Science*, 281:950–956, 1998.

- [21] S. Koshihara, A. Oiwa, M. Hirasawa, S. Katsumoto, Y. Iye, C. Urano, H. Takagi, and H. Munekata. Ferromagnetic order induced by photogenerated carriers in magnetic III-V semiconductor heterostructures of (In,Mn)As/GaSb. *Phys. Rev. Lett.*, 78: 4617, 1997.
- [22] R. Fiederling, M. Keim, G. Reuscher, W. Ossau, G. Schmidt, A. Waag, and L. W. Molenkamp. Injection and detection of a spin-polarized current in a light-emitting diode. *Nature*, 402:787–790, 1999.
- [23] Y. Ohno, D. K. Young, B. Beschoten, F. Matsukura, H. Ohno, and D. D. Awschalom. Electrical spin injection in a ferromagnetic semiconductor heterostructure. *Nature*, 402:790–792, 1999.
- [24] S. J. Pearton, W. H. Heo, M. Ivill, D. P. Norton, and T. Steiner. Dilute magnetic semiconducting oxides. *Semicond. Sci. Technol.*, 19:59–74, 2004. doi: 10.1088/0268-1242/19/10/R01.
- [25] Y. Matsumoto, M. Murakami, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, and H. Koinuma. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 291: 854–856, 2001. doi: 10.1126/science.1056186.
- [26] F. Pan, C. Song, X. J. Liu, Y. C. Yang, and F. Zeng. Ferromagnetism and possible application in spintronics of transition-metal-doped ZnO films. *Mater. Sci. Eng. R*, 62:1–35, 2008. doi: 10.1016/j.mser.2008.04.002.
- [27] T. Fukumura, Y. Yamada, H. Toyosaki, T. Hasegawa, H. Koinuma, and M. Kawasaki. Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics. *Appl. Surf. Sci.*, 223:62–67, 2004. doi: 10.1016/S0169-4332(03)00898-5.
- [28] K. A. Griffin, A. B. Pakhomov, C. M. Wang, S. M. Heald, and K. M. Krishnan. Intrinsic Ferromagnetism in Insulating Cobalt Doped Anatase TiO<sub>2</sub>. *Phys. Rev. Lett.*, 94:1–4, 2005. doi: 10.1103/PhysRevLett.94.157204.

- [29] T. Fukumura, H. Toyosaki, K. Ueno, M. Nakano, and M. Kawasaki. Role of charge carriers for ferromagnetism in cobalt-doped rutile  $\text{TiO}_2$ . *New J. Phys.*, 10:1–14, 2008. doi: 10.1088/1367-2630/10/5/055018.
- [30] N. H. Hong, J. Sakai, N. T. Huong, A. Ruyter, and V. Brizé. Magnetism in transition-metal-doped  $\text{In}_2\text{O}_3$  thin films. *J. Phys.: Condens. Matter*, 18:6897–6905, 2006. doi: 10.1088/0953-8984/18/29/027.
- [31] N. Du, H. Zhang, B. Chen, X. Ma, X. Huang, J. Tu, and D. Yang. Synthesis of polycrystalline  $\text{SnO}_2$  nanotubs on carbon nanotube template for anode material of lithium-ion battery. *Mater. Res. Bull.*, 44:211–215, 2009. doi: 10.1016/j.materresbull.2008.04.001.
- [32] M. V. Vaishampayan, R. G. Deshmukh, P. Walke, and I. S. Mulla. Fe-doped  $\text{SnO}_2$  nanomaterial: A low temperature hydrogen sulfide gas sensor. *Mater. Chem. Phys.*, 109:230–234, 2008.
- [33] A. P. Maciel, E.-Longo, and E. R. Leite. Dióxido de estanho nanoestruturado: síntese e crescimento de nanocristais e nanofitas. *Quim. Nova*, 26:855–862, 2003.
- [34] Y. Xiao, S. Ge, L. Xi, Y. Zuo, X. Zhou, B. Zhang, L. Zhang, C. Li, and X. H. Z. Wen. Room temperature ferromagnetism of Mn-doped  $\text{SnO}_2$  thin films fabricated by sol-gel method. *Appl. Surf. Sci.*, 254:7459–7463, 2008. doi: 10.1016/j.apsusc.2008.06.026.
- [35] K. Satoh, Y. Kakehi, A. Okamoto, S. Murakami, K. Morikwaki, and T. Yotsuya. Electrical and optical properties of Al-doped  $\text{ZnO-SnO}_2$  thin films deposited by RF magnetron sputtering. *Thin Solid Films*, 516:5814–5817, 2008.
- [36] K. Galatsis, L. Cukrov, W. Wlodarski, P. McCormick, K. Kalantar-zadeh, E. Comini, and G. Sberveglieri. p- and n-type Fe-doped  $\text{SnO}_2$  gas sensors fabricated by the mechanochemical processing technique. *Sens. Actuators, B*, 93:562–565, 2003. doi: 10.1016/S0925-4005(03)00233-8.

- [37] Z. M. Tian, S. L. Yuan, J. H. He, P. Li, S. Q. Zhang, C. H. Wang, Y. Q. Wang, L. Y. Yin, and L. Liu. Structure and magnetic properties in Mn doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by chemical co-precipitation method. *J. Alloys Compd.*, 466:26–30, 2008.
- [38] L. Fang, X. Zu, C. Liu, Z. Li, G. Peleckis, S. Zhu, H. Liu, and L. Wang. Microstructure and magnetic properties in Sn<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>O<sub>2</sub> ( $x = 0.01, 0.05, 0.10$ ) nanoparticles synthesized by hydrothermal method. *J. Alloys Compd.*, 491:679–683, 2010. doi: 10.1016/j.jallcom.2009.11.044.
- [39] A. Thurber, K. M. Reddy, and A. Punnoose. Influence of oxygen level on structure and ferromagnetism in Sn<sub>0.95</sub>Fe<sub>0.05</sub>O<sub>2</sub> nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, 105:07E706, 2009. doi: 10.1063/1.3072723.
- [40] K. Akkilic, Y. S. Ocak, T. Kilicoglu, and A. Toprak. The annealing effects of ZnO thin films on characteristic parameters of Au/ZnO schottky contacts on n-Si. *J. Nano-Electron. Phys.*, 4:1–3, 2012. doi: 10.1016/j.spmi.2005.07.003.
- [41] C. F. Klingshirn, B. K. Meyer, A. Waag, A. Hoffmann, and J. Geurts. *Zinc Oxide: From Fundamental Properties Towards Novel Applications*. Springer, 2010. doi: 10.1007/978-3-642-10577-7.
- [42] F. S. Hickernell. Zinc-oxide thin-film surface-wave transducers. *Proc. IEEE*, 64: 631–635, 1976.
- [43] C. Klingshirn, R. Hauschild, H. Priller, M. Decker, J. Zeller, and H. Kalt. ZnO rediscovered - once again!? *Superlattices Microstruct.*, 38:209–222, 2005. doi: 10.1016/j.spmi.2005.07.003.
- [44] S. Husain, L. A. Alkhtaby, E. Giorgetti, A. Zoppi, and M. M. Miranda. Effect of Mn doping on structural and optical properties of sol gel derived ZnO nanoparticles. *J. Lumin.*, 145:132–137, 2014. doi: 10.1016/j.jlumin.2013.07.003.
- [45] Ü. Özgür, Ya. I. Alivov, C. Liu, A. Teke, S. Dogan M. A. Reshchikov, V. Avrutin,

- S. J. Cho, , and H. Morkoçd. A comprehensive review of ZnO materials and devices. *J. Appl. Phys.*, 98:1–104, 2005. doi: 10.1063/1.1992666.
- [46] Y. S. Wang, P. J. Thomas, and P. Brien. Optical properties of ZnO nanocrystals doped with Cd, Mg, Mn, and Fe ions. *J. Phys. Chem. B*, 110:21412–21415, 2006. doi: 10.1021/jp0654415.
- [47] L. S. Mende and J. L. M. M. Driscoll. ZnO - nanostructures, defects and devices. *Mater Today*, 10:40–48, 2007.
- [48] B. Li, L. Luo, T. Xiao, X. Hu, L. Lu, J. Wang, and Y. Tang. Zn<sub>2</sub> SnO<sub>4</sub>-SnO<sub>2</sub> heterojunction nanocomposites for dye-sensitized solar cells. *J. Alloys Compd.*, 509: 2186–2191, 2011. doi: 10.1016/j.jallcom.2010.10.184.
- [49] T. Fukumura, Z. W. Jin, A. Ohtomo, H. Koinuma, and M. Kawasaki. An oxide-diluted magnetic semiconductor: Mn-doped ZnO. *Appl. Phys. Lett.*, 75:3366–3368, 1999.
- [50] Q. Li, Y. Wang, L. Fan, J. Liu, W. Kong, and B. Ye. Coexistence of superparamagnetism and ferromagnetism in Co-doped ZnO nanocrystalline films. *Scr. Mater.*, 69:694–697, 2013. doi: 10.1016/j.scriptamat.2013.08.007.
- [51] W. Liu, X. Tang, and Z. Tang. Effect of oxygen defects on ferromagnetism of Mn doped ZnO. *J. Appl. Phys.*, 114:123911, 2013. doi: 10.1063/1.4823774.
- [52] M. H. Huang, S. Mao, H. Feick, H. Yan, Y. Wu, H. Kind, E. Weber, R. Russo, and P. Yang. Room-temperature ultraviolet nanowire nanolasers. *Science*, 292: 1897–1899, 2001.
- [53] P. R. Soni. *Mechanical Alloying*. Cambridge International Science Publishing, 2001.
- [54] I. F. Vasconcelos and R. S. de Figueiredo. Driving mechanism on mechanical alloying: experimental and molecular dynamics discussions. *NanoStruct. Mater.*, 5: 85–90, 1999.

- [55] M. S. El-Eskandarany. *Mechanical Alloying For Fabrication of Advanced Engineering Materials*. William Andrew Publishing, 2001.
- [56] A. O. G. Maia. Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível. Master's thesis, Universidade Federal do Ceará, 2005.
- [57] C. T. Meneses. Propriedades elétricas e estruturais de óxidos de manganês obtidos via processo sol-gel proteico. Master's thesis, Universidade Federal de Segipe, 2003.
- [58] V. A. S. Vulcani. Matrizes de colágeno para a liberação de progesterona. Master's thesis, Instituto de Química de São Carlos, 2004.
- [59] P. Gabbott. *Principles and Applications of Thermal Analysis*. Blackwell, 2008.
- [60] C. G. Mothé and A. D. Azevedo. *Análise Térmica de Materiais*. iEditora, 2002.
- [61] M. E. Brown. *Introduction to Thermal Analysis*. Kluwer Academic Publishers, 2004.
- [62] J. Blazejowski and B. Zadykowicz. Computational prediction of the pattern of thermal gravimetry data for the thermal decomposition of calcium oxalate monohydrate. *J. Therm. Anal Calorim.*, 113:1497–1503, 2013. doi: 10.1007/s10973-012-2934-x.
- [63] H. Chang and P. J. Huang. Thermal decomposition of  $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  studied by thermo-Raman spectroscopy with TGA/DTA. *Anal. Chem.*, 69:1485–1491, 1997.
- [64] W. H. Zachariasen. *Theory of x-ray diffraction in crystals*. Dover Publication, INC., 1945.
- [65] W. D. Callister-Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc., 2007.
- [66] H. M. Rietveld. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallogr.*, 22:151–152, 1967. doi: 10.1107/S0365110X67000234.
- [67] R. A. Young, P. E. Mackie, and 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.

- [68] R. A. Young. *The Rietveld Method*. Oxford University Press, 1993.
- [69] G. K. Williamson and W. H. Hall. X-ray line broadening from flied aluminium and wolfram. *Acta Metall. Mater.*, 1:22–31, 1953.
- [70] V. I. Goldanskii and R. H. Herber. *Chemical applications of Mössbauer spectroscopy*. Acadeic Press, 1968.
- [71] N. N. Greenwood and T. C. Gibb. *Mössbauer Spectroscopy*. Chapman and Hall Ltd, 1971.
- [72] Y-L. Chen and D-P. Yang. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. Wiley, 2007.
- [73] D. C. Jiles and D. L. Atherton. Theory of ferromagnetic hysteresis. *J. Magn. Magn. Mater.*, 61:48–60, 1986.
- [74] S. Chikazumi. *Physics of Ferromagnetism*. Oxford Science Publications, 1997.
- [75] A. P. Guimarães. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. EdUsp, 2009.
- [76] B. D Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Inc., 2nd edition, 2009.
- [77] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*. Springer, 2008.
- [78] A.C. Larson and R.B. Von Dreele. *General Structure Analysis System*. Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 86-748, 2004.
- [79] L. C. Sánchez, J. J. Beltran, J. Osorio, A. M. Calle, and C. A. Barrero. Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanopowders obtained by sol-gel and mechanochemical alloying with and without thermal treatment. *Hyperfine Interact.*, 195:185–189, 2010. doi: 10.1007/s10751-009-0118-2.
- [80] L. C. Sánchez, A. M. Calle, J. D. Arboleda, J. Osorio, K. Nomura, and C. A. Barrero. Fe-doped SnO<sub>2</sub> obtained by mechanical alloying. *Microelectron. J.*, 39: 1320–1321, 2008. doi: 10.1016/j.mejo.2008.01.026.

- [81] M. Sorescu, L. Diamandescu, D. T.-Mihaila, V. S. Teodorescu, and B. H. Howard. Hydrothermal synthesis and structural characterization of  $(1 - x)\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3\text{-xSnO}_2$  nanoparticles. *J. Phys. Org. Chem.*, 65:1021–1029, 2004. doi: 10.1016/j.jpccs.2003.10.062.
- [82] A. Punnoose, J. Hays, A. Thurber, M. H. Engelhard, R. K. Kukkadapu, C. Wang, V. Shutthanandan, and S. Thevuthasan. Development of high-temperature ferromagnetism in  $\text{SnO}_2$  and paramagnetism in  $\text{SnO}$  by Fe doping. *Phys. Rev. B*, 72:054402, 2005. doi: 10.1103/PhysRevB.72.054402.
- [83] G. A. Alanko, A. Thurber, C. B. Hanna, and A. Punnoose. Size, surface structure, and doping effects on ferromagnetism in  $\text{SnO}_2$ . *J. Appl. Phys.*, 111:1–4, 2012. doi: 10.1063/1.3679455.
- [84] K. Nomura, C. A. Barrero, J. Sakuma, and M. Takeda. Room-temperature ferromagnetism of sol-gel-synthesized  $\text{Sn}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{2-\sigma}$  powders. *Phys. Rev. B*, 75:184411, 2007. doi: 10.1103/PhysRevB.75.184411.
- [85] J. J. Beltran, L. C. Sanchez, J. Osorio, L. Tirado, E. M. Baggio-Saitovitch, and C. A. Barrero. Crystallographic and magnetic properties of fe-doped  $\text{SnO}_2$  nanopowders obtained by a sol-gel method. *J. Mater. Sci.*, 45:5002–5011, 2010. doi: 10.1007/s10853-010-4454-z.
- [86] V. Bilovol, C. Herme, S. Jacobo, and A. ]F. Cabrera. Study of magnetic behaviour of Fe-doped  $\text{SnO}_2$  powders prepared by chemical method. *Mater. Chem. Phys.*, 135:334–339, 2012. doi: 10.1016/j.matchemphys.2012.04.055.
- [87] S. Ghosh, D. Munshi, and K. Mandal. Paramagnetism in single-phase  $\text{Sn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_2$  dilute magnetic semiconductors. *J. Appl. Phys.*, 107:123919–1–5, 2010. doi: 10.1063/1.3437641.
- [88] J. Kaur, J. Shah, R. A. YoungK. Kotnala, and K. C. Verma. Raman spectra, photoluminescence and ferromagnetism of pure, Co and Fe doped  $\text{SnO}_2$  nanoparticles. *Ceram. Int.*, 38:5563–5570, 2012. doi: 10.1016/j.ceramint.2012.03.075.



- [89] A. K. Mishra, T. P. Sinha, S. Bandyopadhyay, and D. Das. Structural and magnetic properties of nanocrystalline Fe-doped  $\text{SnO}_2$ . *Mater. Chem. Phys.*, 125:252–256, 2011. doi: 10.1016/j.matchemphys.2010.09.018.
- [90] A. M. A. Hakeem. Structure and magnetic properties of  $\text{Sn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_2$ . *J. Magn. Magn. Mater.*, 324:95–99, 2011. doi: 10.1016/j.jmmm.2011.07.056.
- [91] Y. Lin, D. Jiang, F. Lin, W. Shi, and X. Ma. Fe-doped ZnO magnetic semiconductor by mechanical alloying. *J. Alloys Compd.*, 436:30–33, 2007. doi: 10.1016/j.jallcom.2006.07.011.
- [92] S. Cheng, D. Yan, J. T. Chen, R. F. Zhuo, J. J. Feng, H. J. Li, H. T. Feng, and P. X. Yan. Soft-template synthesis and characterization of  $\text{ZnO}_2$  and ZnO hollow spheres. *J. Phys. Chem.*, 113:13630–13635, 2009. doi: 10.1021/jp9036028.
- [93] W. Chen, Y. H. Lu, M. Wang, L. Kroner, H. Paul, H.-J. Fecht, J. Bednarcik, K. Stahl, Z. L. Zhang, U. Wiedwald, U. Kaiser, P. Ziemann, T. Kikegawa, C. D. Wu, and J. Z. Jiang. Synthesis, thermal stability and properties of  $\text{ZnO}_2$  nanoparticles. *J. Phys. Chem.*, 113:1320–1324, 2009. doi: 10.1021/jp808714v.
- [94] S. Verma and S. L. Jain. Nanosized zinc peroxide ( $\text{ZnO}_2$ ): a novel inorganic oxidant for the oxidation of aromatic alcohols to carbonyl compounds. *Inorg. Chem. Front*, 1:534–539, 2014. doi: 10.1039/c3qi00092c.
- [95] E. Murad and J. Cashion. *Mössbauer spectroscopy of environmental materials and their industrial utilization*. Springer US, 2004. doi: 10.1007/978-1-4419-9040-2.
- [96] S. Gautam, P. Thakur, P. Bazylewski, R. Bauer, A. P. Singh, J. Y. Kim, M. Subramanian, R. Jayavel, K. Asokan, K. H. Chae, and G. S. Chang. Spectroscopic study of  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  thin films showing intrinsic ferromagnetism. *Mater. Chem. Phys.*, 140:130–134, 2013. doi: 10.1016/j.matchemphys.2013.03.011.
- [97] S. Karamat, R. S. Rawat, P. Lee, T. L. Tan, S. V. Springham, and R. V. Ramanujan. Synthesis and characterization of bulk cobalt-doped ZnO and their thin films. *J. Supercond. Nov. Magn.*, 26:3215–3123, 2013. doi: 10.1007/s10948-013-2128-1.

- [98] O. D. Jayakumar, H. G. Salunke, R. MKadam, M. Mohapatra, G. Yaswant, and S. K. Kulshreshtha. Magnetism in Mn-doped ZnO nanoparticles prepared by a co-precipitation method. *Nanotechnology*, 17:1278–1285, 2006. doi: 10.1088/0957-4484/17/5/020.
- [99] G. Y. Ahn, S.-I. Parka, I.-B. Shim, and C. S. Kim. Mössbauer studies of ferromagnetism in Fe-doped ZnO magnetic semiconductor. *J. Magn. Magn. Mater.*, 282: 166–169, 2004. doi: 10.1016/j.jmmm.2004.04.039.
- [100] G. Y. Ahn, S.-I. Park, S. J. Kim, B. W. Lee, and C. S. Kim. Preparation of Fe-doped ZnO ferromagnetic semiconductor by sol-gel method with hydrogen treatment. *IEEE Trans. Magn.*, 41:2730–2732, 2005. doi: 10.1109/TMAG.2005.854685.