



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

MAURICIO DE SOUSA PEREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE ÓXIDOS  
SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS TIPO  $\text{SnO}_2$   
DOPADOS COM Fe, Co ou Mn PRODUZIDOS PELO  
MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

FORTALEZA - CE

2013

MAURICIO DE SOUSA PEREIRA

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE ÓXIDOS  
SEMICONDUCTORES MAGNÉTICOS DILUÍDOS TIPO  $\text{SnO}_2$   
DOPADOS COM FE, CO OU MN PRODUZIDOS PELO  
MÉTODO SOL-GEL PROTEICO

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

Área de concentração: Propriedades Físicas e Mecânicas dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Igor Frota de Vasconcelos

FORTALEZA - CE

2013

*Ao meu falecido pai, à minha mãe  
e a toda minha família. E em especial  
à minha esposa Silvana e à minha filha  
Anah Sophie.*

## AGRADECIMENTOS

A Deus pela minha vida, saúde, força e coragem para lutar pelos meus objetivos.

À minha esposa Silvana e à minha filha Anah Sophie pela compreensão, apoio, dedicação e companherismo, principalmente, nos momentos difíceis desta jornada;

Aos meus pais Valdeni e Maria da Paz e as meus irmãos pela educação, apoio e incentivo aos estudos.

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

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

Ao Prof. Paulo de Tarso da Universidade Federal do Ceará pela ajuda fundamental com as medidas e análises de espectroscopia infravermelho.

Ao Prof. Alexandre Magno Rodrigues Teixeira da Universidade Regional do Cariri e ao Prof. Marcelo José Gomes da Silva pela disponibilidade de participar da banca examinadora da defesa desta dissertação.

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

À Universidade Federal do Ceará, ao Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais e ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais pela oportunidade e credibilidade depositado no meu trabalho.

Ao CNPq pelo apoio financeiro que foi de suma importância para a realização deste trabalho.

Aos meus amigos de laboratório Thiago pela parceria, Iran, Junior, Kleyton, Gislânia

e Anderson pelas discussões e aprendizagem recíproca.

Aos meus amigos de apartamento Cristiano e Márcio Melo. Principalmente, ao amigo Tiago Muniz quem me apresentou ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais.

À amiga e professora Fátima Castelo Branco pela valiosa colaboração das correções gramaticais.

Ao amigo Aurélio do curso de Química pela valiosa colaboração nas medidas de infravermelho.

Aos técnicos do Laboratório de Raios-X da UFC Tereza e Édipo pela realização das medidas de difração de raios-X.

Ao secretário do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Lucivaldo de Sousa Pereira, pela atenção que sempre foi dada em atendimentos na coordenação.

Às demais pessoas que, de alguma forma, colaboraram para a realização deste trabalho.

## RESUMO

O desenvolvimento de semicondutores magnéticos têm despertado crescente interesse dos pesquisadores devido suas promissoras aplicações na spintrônica. Estes semicondutores podem ser produzidos a partir da dopagem de um semicondutor não magnético com íons de metais de transição. Neste trabalho, difração de raios-x e espectroscopia no infravermelho foram utilizados para estudar as características estruturais de óxidos semicondutores magnéticos diluídos nanoestruturados do tipo  $\text{SnO}_2$  dopados com Fe, Co ou Mn, produzidos pelo método sol-gel proteico. Padrões nanoestruturados de  $\text{SnO}_2$  sem dopagem foram produzidos com temperaturas de calcinação de 300, 350 e 400°C para servir de base de comparação. Foram sintetizadas séries de amostras com fórmula geral  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$ , onde M é o elemento magnético (Fe, Co ou Mn) e  $x$  a concentração de dopante, com as mesmas temperaturas de calcinação e com três concentrações de dopante (5, 10 e 20%). A difração de raios-x foi utilizada para identificar as fases do composto assim como calcular os parâmetros estruturais, tamanhos de cristalito e microdeformações residuais. A análise indicou que a síntese resultou na obtenção de compostos com estrutura  $\text{SnO}_2$  com dimensões nanométricas. Amostras calcinadas a 400°C apresentaram a presença de fases espúrias. A dopagem foi confirmada pela variação dos parâmetros de rede dos compostos em função do tipo e concentração dos dopantes. Os modos vibracionais das ligações químicas nos compostos foram identificados por espectroscopia no infravermelho. Com base nesta análise, foi possível estudar o comportamento energético das ligações iônicas quando os elementos dopantes estão incorporados em sítios de íons  $\text{Sn}^{4+}$  na matriz hospedeira.

**Palavras-chave:** Semicondutores magnéticos diluídos; dióxido de estanho; sol-gel proteico

## ABSTRACT

The development of magnetic semiconductors has arisen growing attention due to their promising applications in spintronics. These materials can be produced by doping of a non-magnetic semiconductor with magnetic ions of transition metals. In this work, x-ray diffraction and infrared spectroscopy were used to study the structural characteristics of nanostructured Fe, Co or Mn-doped SnO<sub>2</sub> oxide diluted magnetic semiconductors. The material was produced by a protein based sol-gel method called proteic sol-gel. To provide a basis for comparison, nanostructured standards of undoped SnO<sub>2</sub> were produced with calcination temperatures of 300, 350 and 400°C. Samples of Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2-δ</sub>, where M is the magnetic dopant (Fe, Co or Mn) and  $x$  the dopant concentration, were prepared with the same calcination temperatures and  $x = 5, 10$  and 20%. X-ray diffraction was used to identify the crystalline phases in the samples as well as to calculate structural parameters, particle sizes and residual microstrain. The analysis indicated that the synthesis resulted in nanosized compounds with the SnO<sub>2</sub> structure. Samples calcined at 400°C presented the presence of spurious phases. Doping was confirmed by the variation of lattice parameters of compounds as a function of type and concentration of dopants. Vibrational modes of chemical bonds were identified by infrared spectroscopy. Based on this analysis, it was possible to study the energetic behavior of ionic bonds when doping elements are incorporated in Sn<sup>4+</sup> sites in the host matrix.

**Keywords:** Diluted magnetic semiconductors; tin dioxide; proteic sol-gel

## LISTA DE FIGURAS

2.1	Classificação dos sólidos com relação à banda de energia proibida . . . . .	5
2.2	Transições eletrônicas em semicondutores . . . . .	7
2.3	Estrutura do óxido de estanho . . . . .	13
3.1	Ilustração da estrutura da tripla hélice . . . . .	18
3.2	Processo de produção de raios-x . . . . .	20
3.3	Representação da difração de raios-x por planos paralelos . . . . .	22
3.4	Espectro de infravermelho do óxido de estanho . . . . .	29
4.1	Gráfico de TGA do cloreto de cobalto . . . . .	32
4.2	Gráfico de TGA do cloreto de manganês. . . . .	33
4.3	Gráfico de TGA do cloreto de ferro . . . . .	34
4.4	Fluxograma da síntese dos padrões de $\text{SnO}_2$ , $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	35
4.5	Fluxograma da síntese das amostras de $\text{SnO}_2$ dopado com Mn, Fe ou Co . . . . .	36
5.1	Difratogramas de raios-x dos padrões de $\text{SnO}_2$ . . . . .	41
5.2	Gráfico Williamson-Hall dos padrões de $\text{SnO}_2$ . . . . .	42
5.3	Difratogramas de raios-x dos padrões de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	43
5.4	Gráfico Williamson-Hall dos padrões de $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . . . . .	43
5.5	Difratogramas de raios-x dos padrões de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	45
5.6	Gráfico Williamson-Hall dos padrões de $\text{Co}_3\text{O}_4$ . . . . .	45
5.7	Difratogramas de raios-x dos padrões de $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . . . . .	47
5.8	Gráfico Williamson-Hall dos padrões de $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . . . . .	47
5.9	Espectros XAFS na região próxima da borda K do Mn . . . . .	49
5.10	Espectros XAFS na região próxima da borda K do Fe . . . . .	50
5.11	Espectros XAFS na região próxima da borda K do Co . . . . .	50
5.12	Difratogramas de raios-x das amostras $\text{SnFe05}$ . . . . .	51
5.13	Difratogramas de raios-x das amostras $\text{SnFe10}$ . . . . .	52
5.14	Difratogramas de raios-x das amostras $\text{SnFe20}$ . . . . .	52
5.15	Parâmetros estruturais das amostras $\text{SnFex}$ . . . . .	54
5.16	Gráfico Williamson-Hall das amostras $\text{SnFe05}$ . . . . .	55
5.17	Gráfico Williamson-Hall das amostras $\text{SnFe10}$ . . . . .	55
5.18	Gráfico Williamson-Hall das amostras $\text{SnFe20}$ . . . . .	56
5.19	Difratogramas de raios-x das amostras $\text{SnCo05}$ . . . . .	57
5.20	Difratogramas de raios-x das amostras $\text{SnCo10}$ . . . . .	58
5.21	Difratogramas de raios-x das amostras $\text{SnCo20}$ . . . . .	58
5.22	Parâmetros estruturais das amostras $\text{SnCox}$ . . . . .	60
5.23	Gráfico Williamson-Hall das amostras $\text{SnCo05}$ . . . . .	60
5.24	Gráfico Williamson-Hall das amostras $\text{SnCo10}$ . . . . .	61

5.25	Gráfico Williamson-Hall das amostras SnCo20 . . . . .	61
5.26	Difratogramas de raios-x das amostras SnMn05 . . . . .	63
5.27	Difratogramas de raios-x das amostras SnMn10 . . . . .	63
5.28	Difratogramas de raios-x das amostras SnMn20 . . . . .	64
5.29	Parâmetros estruturais das amostras SnMn $x$ . . . . .	65
5.30	Gráfico Williamson-Hall das amostras SnMn05 . . . . .	66
5.31	Gráfico Williamson-Hall das amostras SnMn10 . . . . .	66
5.32	Gráfico Williamson-Hall das amostras SnMn20 . . . . .	67
5.33	Espectros de infravermelho dos padrões de SnO <sub>2</sub> . . . . .	68
5.34	Espectros de infravermelho dos padrões de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	68
5.35	Espectros de infravermelho dos padrões de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	69
5.36	Espectros de infravermelho dos padrões de Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	69
5.37	Espectros de infravermelho das amostras SnFe05 . . . . .	72
5.38	Espectros de infravermelho das amostras SnFe10 . . . . .	73
5.39	Espectros de infravermelho das amostras SnFe20 . . . . .	73
5.40	Espectros de infravermelho das amostras SnFex para T= 300°C . . . . .	74
5.41	Espectros de infravermelho das amostras SnFex para T= 350°C . . . . .	74
5.42	Espectros de infravermelho das amostras SnFex para T= 400°C . . . . .	75
5.43	Espectros de infravermelho das amostras SnCo05 . . . . .	76
5.44	Espectros de infravermelho das amostras SnCo10 . . . . .	76
5.45	Espectros de infravermelho das amostras SnCo20 . . . . .	77
5.46	Espectros de infravermelho das amostras SnCox para T= 300°C . . . . .	78
5.47	Espectros de infravermelho das amostras SnCox para T= 350°C . . . . .	78
5.48	Espectros de infravermelho das amostras SnCox para T= 400°C . . . . .	79
5.49	Espectros de infravermelho das amostras SnMn05 . . . . .	80
5.50	Espectros de infravermelho das amostras SnMn10 . . . . .	80
5.51	Espectros de infravermelho das amostras SnMn20 . . . . .	81
5.52	Espectros de infravermelho das amostras SnMn $x$ para T= 300°C . . . . .	82
5.53	Espectros de infravermelho das amostras SnMn $x$ para T= 350°C . . . . .	82
5.54	Espectros de infravermelho das amostras SnMn $x$ para T= 400°C . . . . .	83

## LISTA DE TABELAS

4.1	Reagentes utilizados na preparação das amostras . . . . .	31
5.1	Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação dos padrões de SnO <sub>2</sub> . . . . .	41
5.2	Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação dos padrões de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . . . . .	44
5.3	Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação dos padrões de Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	44
5.4	Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação das amostras Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	46
5.5	Concentrações reais das amostras SnM <sub>x</sub> obtidas por espectroscopia de fluorescência de raios-x . . . . .	51
5.6	Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação das amostras SnFe <sub>x</sub> . . . . .	53
5.7	Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação das amostras SnCo <sub>x</sub> . . . . .	59
5.8	Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação das amostras SnMn <sub>x</sub> . . . . .	64
5.9	Modos vibracionais de infravermelho dos padrões de SnO <sub>2</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	70

# SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS . . . . .	1
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA . . . . .	4
2.1 Semicondutores . . . . .	4
2.1.1 Banda Proibida . . . . .	5
2.1.2 Semicondutores Intrínsecos . . . . .	7
2.1.3 Semicondutores Extrínsecos . . . . .	8
2.1.3.1 Semicondutores Extrínsecos tipo <i>n</i> . . . . .	9
2.1.3.2 Semicondutores Extrínsecos tipo <i>p</i> . . . . .	9
2.1.4 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) . . . . .	10
2.1.5 Óxidos Semicondutores Magnéticos Diluídos (O-SMD) . . . . .	11
2.1.6 Dióxido de Estanho (SnO <sub>2</sub> ) . . . . .	12
2.1.6.1 SnO <sub>2</sub> dopado com Mn, Fe e Co . . . . .	13
3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS . . . . .	14
3.1 Método Sol-Gel . . . . .	14
3.1.1 Método Pechini . . . . .	14
3.1.2 Método sol-gel convencional . . . . .	15
3.1.3 Método sol-gel proteico . . . . .	16
3.1.4 Gelatina . . . . .	17
3.2 Técnicas de Caracterização . . . . .	18
3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA) . . . . .	18
3.2.2 Raios-X . . . . .	19
3.2.3 Fluorescência de Raios-X . . . . .	20
3.2.4 Difração de Raios-X . . . . .	21
3.2.4.1 Método Rietveld de refinamento de padrões de difração de raios-X . . . . .	22
3.2.4.2 Equação de Scherrer e gráfico de Williamson-Hall . . . . .	25
3.2.5 Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X . . . . .	26
3.2.6 Espectroscopia no infravermelho . . . . .	27
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL . . . . .	31
4.1 Síntese de amostras . . . . .	31
4.1.1 Reagentes . . . . .	31
4.1.2 Síntese dos padrões: SnO <sub>2</sub> , Mn <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> e Co <sub>3</sub> O <sub>4</sub> . . . . .	34
4.1.3 Síntese das amostras: SnO <sub>2</sub> dopado com Mn, Fe ou Co . . . . .	35
4.2 Caracterização . . . . .	37
4.2.1 Análise termogravimétrica . . . . .	37
4.2.2 Fluorescência de raios-X . . . . .	37

4.2.3	Difração de raios-X . . . . .	37
4.2.4	Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X . . . . .	38
4.2.5	Espectroscopia no infravermelho . . . . .	39
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO . . . . .	40
5.1	Caracterização estrutural . . . . .	40
5.1.1	Padrões experimentais . . . . .	40
5.1.1.1	Óxido de estanho ( $\text{SnO}_2$ ) . . . . .	40
5.1.1.2	Óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) . . . . .	42
5.1.1.3	Óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) . . . . .	44
5.1.1.4	Óxido de manganês ( $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ) . . . . .	46
5.1.2	Amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas . . . . .	48
5.1.2.1	Verificação da valência dos dopantes . . . . .	48
5.1.2.2	Verificação das concentrações de dopantes . . . . .	49
5.1.2.3	$\text{SnO}_2$ dopado com Fe . . . . .	51
5.1.2.4	$\text{SnO}_2$ dopado com Co . . . . .	57
5.1.2.5	$\text{SnO}_2$ dopado com Mn . . . . .	62
5.2	Espectroscopia Infravermelho . . . . .	67
5.2.1	Padrões experimentais . . . . .	67
5.2.2	Amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas . . . . .	71
5.2.2.1	$\text{SnO}_2$ dopada com Fe . . . . .	71
5.2.2.2	$\text{SnO}_2$ dopada com Co . . . . .	75
5.2.2.3	$\text{SnO}_2$ dopada com Mn . . . . .	79
6.	CONCLUSÃO . . . . .	84
	REFERÊNCIAS . . . . .	87

## 1. INTRODUÇÃO E OBJETIVOS

A pesquisa e o desenvolvimento de novos materiais têm recebido enorme atenção nas últimas décadas, o que é percebido pela evolução de todas as áreas da engenharia, na indústria e na tecnologia. Os materiais nanoestruturados, em particular, despertaram bastante o interesse de pesquisadores nas áreas de materiais. O grande diferencial desses materiais está na capacidade de potencializar as propriedades físicas e químicas dos materiais, isto proporcionou um imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas.

A possibilidade de fabricar estruturas semicondutoras na escala nanométrica conduziu o surgimento de novas áreas de pesquisa básica, tanto em magnetismo quanto em semicondutores. As diversas aplicações desses materiais estão originando um novo ramo da tecnologia chamado spintrônica, na qual as funções dos dispositivos são fundamentados não apenas no controle do movimento dos elétrons, como anteriormente, mas também no controle da orientação dos *spins* desses elétrons.

Os materiais semicondutores magnéticos diluídos (SMD) e suas ligas podem contribuir na construção dos novos dispositivos spintrônicos. Os SMD apresentam características eletrônicas dos semicondutores convencionais (SC) e quando submetidos a campos magnéticos externos apresentam aspectos dos materiais magnéticos. Portanto, a efetiva aplicação dos SMD como material spintrônico depende de uma junção entre as propriedades ferromagnéticas e semicondutoras. Os SMD são sintetizados acrescentando-se uma pequena quantidade de um elemento químico magnético (dopante) a um composto semiconductor não-magnético. O processo de dopagem em semicondutores não-magnéticos com íons de metal de transição (por exemplo: Mn, Fe e Co) tem produzido propriedades magnéticas interessantes, como a existência de magnetização espontânea próxima ou acima da temperatura ambiente.

Os materiais óxidos semicondutores magnéticos diluídos (O-SMD) descobertos na última década possuem vários aspectos interessantes do ponto de vista industrial, sobretudo, na eletrônica. Os O-SMD além de apresentarem propriedades elétricas como os semicondutores convencionais, a inserção proposital de impurezas magnéticas a estes materiais lhe conferem também propriedades magnéticas. O diferencial desses materiais está na existência de magnetização espontânea acima da temperatura ambiente e apresentam temperaturas de Curie (temperatura de transição de fases de um material ferromagnético para um paramagnético) bastante elevadas (650 K) [Fitzgerald *et al.* 2004], o que os tornam candidatos potenciais para aplicações na indústria eletrônica.

Vários óxidos semicondutores podem ser utilizados como matrizes para a obtenção dos O-SMD (ZnO [Ueda *et al.* 2001], In<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [Jiang *et al.* 2009] e o SnO<sub>2</sub> [Fitzgerald *et al.* 2004] para as quais é necessário o entendimento das propriedades ópticas e elétricas básicas. O SnO<sub>2</sub> se destaca por ser um semicondutor com uma larga banda de *gap* direto de 3,6 eV à temperatura ambiente, com excelentes estabilidades química e mecânica [Beltran *et al.* 2010]. Quando dopado com certo elemento o SnO<sub>2</sub> exibe um acréscimo significativo nas propriedades elétricas [Parra *et al.* 2008]. Fang *et al.* [2008] verificou que nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Fe mostrou maior atividade e sensibilidade catalítica de gases do que o SnO<sub>2</sub> não dopado.

Existem várias técnicas de dopagem de um cátion metálico em um semicondutor. Dentre elas podem ser citadas: a técnica de reação do estado sólido [Ahmed 2010], a técnica sol-gel [Beltran *et al.* 2010] e a deposição de laser pulsado (PLD) em filmes finos [Coey *et al.* 2004]. Neste trabalho foi utilizado o método sol-gel proteico.

...

Este trabalho objetiva a síntese e caracterização de semicondutores magnéticos diluídos do tipo óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>) dopado com ferro, cobalto ou manganês, obtidos pelo método sol-gel proteico. Entre os objetivos específicos incluem: estudar a influência dos

átomos dopantes quando inseridos na rede do  $\text{SnO}_2$ , o cálculo do tamanho de partículas e microdeformações do material e as variações sofridas pelo material em função da temperatura e da concentração de dopante. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por difração de raios-x e espectroscopia infravermelho.

No Capítulo 2 é apresentada uma revisão bibliográfica sobre as propriedades e características elementares dos semicondutores convencionais e dos semicondutores magnéticos diluídos. Serão abordadas também algumas características estruturais do  $\text{SnO}_2$  e do  $\text{SnO}_2$  dopado com íons magnéticos. No Capítulo 3 são descritas a técnica de preparação das amostras e as técnicas de caracterização utilizadas: análise termogravimétrica, fluorescência de raios-x, espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-x, difração de raios-x e espectroscopia infravermelho. No Capítulo 4 são descritos os procedimentos experimentais. No capítulo 5 são apresentados os resultados e discussões. Por fim, as conclusões e perspectivas para trabalhos futuros são apresentadas.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

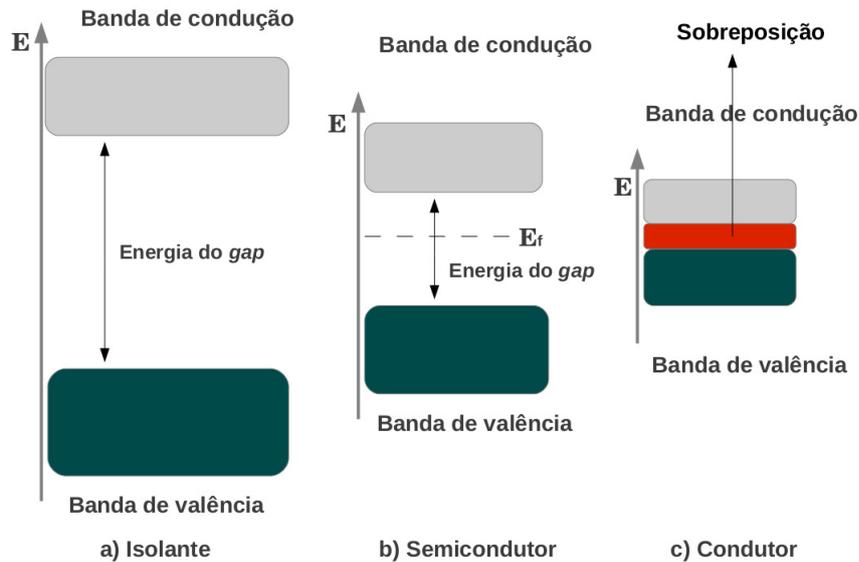
### 2.1 Semicondutores

Semicondutores são substâncias geralmente cristalinas que possuem estrutura eletrônica de bandas de energia, onde uma banda de estados eletrônicos completamente preenchida (banda de valência) e uma outra banda completamente vazia (banda de condução) estão separadas por uma região de energias proibidas  $E_g$ . A largura da banda proibida é a diferença de energia entre o ponto mais baixo da banda de condução e o ponto mais alto da banda de valência.

Quanto à condutividade elétrica, os semicondutores apresentam condutividade intermediária entre condutores e isolantes. Classificando os materiais cristalinos por meio da sua estrutura de bandas, a distinção entre um isolante e um semicondutor (casos a e b) geralmente se faz por meio da largura da banda de energia proibida, amplamente conhecida como *gap* de energia. Para um condutor (caso c) há sobreposição das bandas, inexistindo uma banda proibida de energia e os elétrons podem se movimentar pelo material, como esquematizado na Fig. 2.1.

No zero absoluto os semicondutores são perfeitamente isolantes, desde que não existam bandas parcialmente preenchidas. Todavia, em temperaturas maiores, uns poucos elétrons da banda de valência podem adquirir energia térmica suficiente para serem excitados através da banda proibida e se tornarem elétrons de condução na banda de condução anteriormente vazia. Os estados vazios deixados na banda de valência também contribuem para a condutividade elétrica, comportando-se de forma semelhante a portadores carregados positivamente, chamados de buracos. A densidade de elétrons na banda de condução e de buracos na banda de valência cresce com o aumento temperatura, de forma que a condutividade aumenta com a temperatura.

**Figura 2.1:** Classificação dos materiais com relação à banda de energia proibida.



**Fonte:** Próprio autor.

Um semicondutor é dito intrínseco se suas propriedades eletrônicas forem dominadas por elétrons e buracos termicamente excitados da banda de valência para a banda de condução e, extrínseco, se suas propriedades eletrônicas forem dominadas por elétrons ou buracos gerados a partir da adição de impurezas.

### 2.1.1 Banda Proibida

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

Se o ponto mais alto da banda de valência se encontra no mesmo ponto no espaço  $k$  do ponto mais baixo da banda de condução, então o valor do *gap* de energia pode ser determinado diretamente como a diferença entre os pontos no espaço  $k$ :

$$E_g = E_c - E_v \quad (2.1)$$

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

$$E_g = \hbar\omega_g, \quad (2.2)$$

onde  $\omega_g$  é o limiar de absorção óptica.

Quando os pontos mínimo e máximo não coincidirem no mesmo ponto do espaço  $k$ , uma transição estimulada por um fóton não é suficiente para fazer com que um elétron migre da banda de valência para a banda de condução. Além do fóton, um fônon deve participar do processo satisfazendo a lei de conservação de momento. O fônon possui um vetor de onda  $\vec{K}$  e frequência  $\Omega$  e a equação para conservação do momento é:

$$\vec{k} = \vec{k}_c + \vec{K}, \quad (2.3)$$

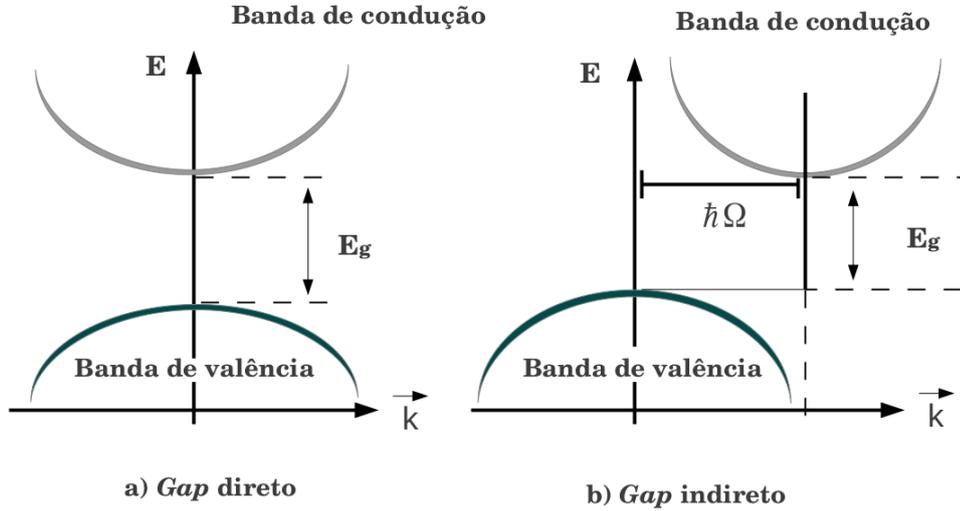
onde  $\vec{k}$  é o vetor de onda do fóton absorvido e  $\vec{k}_c$  é o vetor de onda que separa os pontos mínimo e máximo. A energia do fônon contribui para conservação de energia:

$$\hbar\omega = E_g + \hbar\Omega, \quad (2.4)$$

onde  $\hbar\Omega$  é a energia do fônon. Esse processo é denominado processo indireto de absorção.

Em geral, a energia de um fônon é muito menor que  $E_g$ , mesmo um fônon com grande comprimento de onda possui energia na faixa de  $1 - 3 \times 10^{-2}$  eV, o que é de pouca importância, exceto em semicondutores que possuem energia do *gap* muito pequena. Os dois processos de absorção estão esquematizados na Fig. 2.2, onde são mostradas apenas as transições eletrônicas entre o máximo da banda de valência e o mínimo da banda de condução. Podem ocorrer transições eletrônicas entre outros níveis das duas bandas, desde que seja obedecida a conservação do momento e da energia [Kittel 2005].

**Figura 2.2:** Transições eletrônicas em semicondutores. (a) *Gap* direto e (b) *gap* indireto.



**Fonte:** Próprio autor.

### 2.1.2 Semicondutores Intrínsecos

Caso o cristal seja tão puro que impurezas contribuam de forma desprezível para as densidades de portadores de carga, fala-se de um semicondutor intrínseco. No caso intrínseco, os elétrons da banda de condução vêm, de forma majoritária, de níveis de energia da banda de valência anteriormente ocupados, deixando buracos atrás de si. O número de elétrons da banda de condução é igual ao número de buracos da banda de valência, uma vez que a excitação térmica de um elétron, inevitavelmente, gera um buraco na banda de valência [Ashcroft e Mermin 1976].

A concentração de elétrons na banda de condução é dada por:

$$n = 2 \left( \frac{m_e k_B T}{2\pi\hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp[(\mu - E_c)/k_B T], \quad (2.5)$$

onde  $E_c$  é a energia da banda de condução,  $k_B$  a constante de Boltzmann,  $\mu$  o nível de Fermi e  $m_e$  a massa efetiva do elétron.

Se os buracos perto da banda de valência se comportam como partículas de massa efetiva  $m_h$ , a concentração de buracos equivale a:

$$p = 2 \left( \frac{m_h k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp[(E_c) - \mu/k_B T]. \quad (2.6)$$

Multiplicando a eq. 2.5 pela eq. 2.6, obtêm-se a seguinte relação:

$$np = 4 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^3 (m_c m_h)^{\frac{3}{2}} \exp[(E_g/2k_B T)] \quad (2.7)$$

onde  $E_g = E_c - E_v$  é a largura da banda proibida.

Como o produto das concentrações de elétrons e buracos não depende da concentração de impurezas, a introdução de uma impureza que aumente o valor de  $n$  resulta necessariamente em uma diminuição do valor de  $p$  [Kittel 2005]. No caso de um semiconductor intrínseco, obtêm-se:

$$n_i = p_i = 2 \left( \frac{k_B T}{2\pi \hbar^2} \right)^{\frac{3}{2}} (m_c m_h)^{\frac{3}{4}} \exp[(E_g/2k_B T)] \quad (2.8)$$

usando  $i$  para representar a concentração intrínseca.

A condutividade intrínseca e a concentração de portadores intrínsecos dependem da razão entre a largura da banda proibida e a energia térmica:  $E_g/2k_B T$ . Quando esta razão tem um valor elevado, a concentração de portadores intrínsecos é pequena e a condutividade é baixa [Kittel 2005].

### 2.1.3 Semicondutores Extrínsecos

Certas impurezas e imperfeições afetam drasticamente as propriedades elétricas dos semicondutores. A adição proposital de impurezas a um semiconductor recebe o nome de dopagem [Kittel 2005]. Se estas impurezas contribuem com uma fração significativa dos elétrons da banda de condução e/ou buracos da banda de valência, fala-se de um semiconductor extrínseco [Ashcroft e Mermin 1976]. Por causa dessas fontes adicionais de portadores, a densidade de elétrons da banda de condução não é mais necessariamente

igual à densidade de buracos da banda de valência:

$$n - p = \Delta n \neq 0 \quad (2.9)$$

onde  $\Delta n$  é o desvio do comportamento intrínseco.

### 2.1.3.1 Semicondutores Extrínsecos tipo $n$

Neste tipo de semicondutor, um átomo de impureza que possui valência química mais alta que a valência dos átomos que formam o material puro (hospedeiro) é adicionado como uma impureza substitucional. Um exemplo típico dessa espécie de semicondutor é o silício, que possui quatro elétrons de valência, ligado covalentemente a quatro átomos de silício adjacentes. Se um átomo de impureza com valência maior, por exemplo cinco, for adicionado como impureza substitucional, apenas quatro dos cinco elétrons de valência da impurezas podem participar das ligações covalentes. O elétron adicional que não forma ligações fica preso fracamente à região em torno do átomo de impureza através de uma atração eletrostática fraca. Como a energia de ligação desse elétron é relativamente pequena, este é facilmente removido do átomo de impureza e se torna um elétron livre ou de condução. Neste tipo de semicondução extrínseca, o número de elétrons na banda de condução excede em muito o número de buracos na banda de valência: ( $n_c \gg p_v$ ). Os átomos de impurezas que cedem elétrons à rede cristalina são chamados doadores. Um material desse tipo é dito, semicondutor extrínseco tipo  $n$ , em razão da carga dos portadores majoritários (elétrons), ser negativa.

### 2.1.3.2 Semicondutores Extrínsecos tipo $p$

Quando um átomo de impureza substitucional possui valência química menor que a dos átomos do material hospedeiro, as ligações covalentes ao seu redor ficam deficientes de elétrons; tal deficiência pode ser vista como buracos que são fracamente ligados aos átomos da impureza. Um buraco pode ser liberado do átomo de impureza pela transferência de um elétron de uma ligação adjacente. Essencialmente, o elétron e o buraco trocam de posições. Um buraco em movimento é considerado como se estivesse em um estado excitado. Neste

tipo de condução extrínseca, os buracos estão presentes em concentrações muito maiores do que os elétrons: ( $p_v \gg n_c$ ). Os átomos de impurezas que aceitam elétrons da camada de valência para completar as ligações covalentes com átomos vizinhos deixando buracos na banda são chamados aceitadores. Sob estas circunstâncias o semicondutor extrínseco é denominado tipo  $p$ , pois partículas carregadas positivamente são as principais responsáveis pela condutividade elétrica.

#### 2.1.4 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)

Os semicondutores magnéticos, são materiais semicondutores que possuem em sua composição, átomos com momentos magnéticos não nulos. Essa classe de materiais, que combina as propriedades de semicondutores e materiais magnéticos, é de interesse especial para as aplicações na spintrônica. Os semicondutores magnéticos apresentam ordem magnética dos elétrons da banda de condução. Os materiais semicondutores não magnéticos usados na eletrônica comum, tais como o Si ou GaAs, têm energias dos portadores de carga praticamente independentes da orientação do *spin* [Ohno 1998]. Entretanto, as necessidades da eletrônica moderna levam os dispositivos aos limites de miniaturização onde as interações de troca entre os elétrons de condução se tornam relevantes. Portanto, estas interações de troca podem produzir efeitos importantes com respeito ao *spin* nos semicondutores magnéticos [Ohno 1998].

Os semicondutores magnéticos diluídos metálicos são materiais compostos por três elementos químicos e possuem fórmula química  $A_{1-x}M_xB$ , onde os elementos A e B formam uma matriz semicondutora não magnética, M representa um átomo magnético (geralmente metais de transição com valência 3d) e  $x$  a concentração de átomos magnéticos na amostra. Uma pequena quantidade de impurezas magnéticas é adicionada intencionalmente ao material e substitui de forma aleatória elementos não magnéticos da matriz hospedeira. Formando, dessa forma, ligas que exibem, simultaneamente, propriedades ferromagnéticas e semicondutoras.

As primeiras pesquisas e tentativas de modelagem deste tipo de material teve como precursor o composto MnTe no final dos anos de 1960. Nas décadas seguintes as pesquisas

se concentraram em semicondutores do tipo III-V como o GaAs [Ohno 1998], tipo IV-VI como o PbSnTe [Story *et al.* 1986] e do tipo II-IV como o ZnTe [Ferrand *et al.* 2000], dopados com manganês. Avanços importantes foram alcançados com o desenvolvimento dos SMD. Entretanto, o ferromagnetismo para esses materiais só é observado a baixas temperaturas e com baixíssimas concentrações de dopante. Temperaturas de Curie típicas para esses materiais são da ordem de 200 K [Dietl 2010], o que impede o uso deste material em aplicações práticas.

### 2.1.5 Óxidos Semicondutores Magnéticos Diluídos (O-SMD)

Os óxidos semicondutores são materiais ideais para aplicações na indústria microeletrônica e na emergente nanoeletrônica, pois além de possuírem sua condução de portadores aumentada com o acréscimo de temperatura, assim como em outros semicondutores, pelo fato de serem óxidos, são extremamente estáveis em ambientes como o ar atmosférico. 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, SnO<sub>2</sub>, ZnO entre outros. Os óxidos semicondutores possuem muitos aspectos de interesse tecnológico, por isso eles vêm sendo estudados com grande frequência. Novas técnicas de crescimento de filmes finos permitem tratar os óxidos semicondutores como componentes convencionais para a produção de semicondutores magnéticos, sendo um excelente componente hospedeiro [Fukumura *et al.* 2005, Sato *et al.* 2010].

Seguindo o ímpeto das pesquisas em semicondutores magnéticos diluídos dopados com manganês, no início da década passada a comunidade científica foi beneficiada com a descoberta de um novo material que exhibe magnetização espontânea acima da temperatura ambiente. Os óxidos semicondutores magnéticos diluídos (O-SMD), como foram denominados essa nova classe de material, são compostos por uma matriz óxida semicondutora não magnética (exemplo: dióxido de titânio, óxido de zinco, dióxido de estanho e óxido de índio) dopada com elementos metálicos de transição com valência 3d como Mn, Fe, Co e Ni.

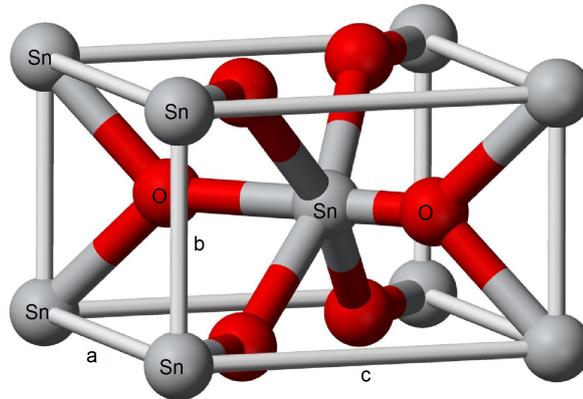
Portanto, desde os primeiros relatos da existência de ferromagnetismo acima da temperatura ambiente nos semicondutores óxidos  $\text{TiO}_2$  por [Matsumoto *et al.* 2001], em  $\text{ZnO}$  por [Ueda *et al.* 2001] e em  $\text{SnO}_2$  por [Ogale *et al.* 2003] dopados com cobalto, esses materiais se tornaram alvo de intensas pesquisas devido a suas possíveis aplicações em temperaturas práticas. O estudo dos óxidos semicondutores dopados com impurezas magnéticas (O-SMD) tem ganho crescente interesse devido às suas potenciais aplicações em dispositivos magneto-ópticos e em tecnologias baseadas na spintrônica. Seu desenvolvimento aplicado à eletrônica está diretamente relacionado com suas propriedades ferromagnéticas em temperatura ambiente. O desenvolvimento e funcionalização dos semicondutores magnéticos são a chave para a aplicação na spintrônica no qual os óxidos semicondutores magnéticos combinam sua condutividade elétrica com o ferromagnetismo e a transparência óptica, abrindo, dessa forma, a possibilidade de outros conceitos em novos dispositivos [Fukumura *et al.* 2005].

### 2.1.6 Dióxido de Estanho ( $\text{SnO}_2$ )

O dióxido de estanho  $\text{SnO}_2$ , normalmente conhecido como cassiterita, é um típico semicondutor do tipo  $n$  com um largo *gap* de energia ( $E_g \approx 3,6$  eV a 300 K) e é um dos semicondutores óxidos mais largamente usado devido a sua estabilidade química e mecânica [Zhang e Gao 2004]. A cassiterita pertence a uma estrutura cristalina do tipo rutílio tetragonal com grupo espacial  $P4_2/mnm$ , com parâmetros de rede ( $a = b = 4,17$  Å,  $c = 3,172$  Å) [Fitzgerald *et al.* 2004] e com os átomos de estanho ocupando posições octaédricas da célula unitária como mostrado na Fig. 2.3.

O dióxido de estanho possui várias aplicações industriais tais como suporte catalítico e sensores de gás de materiais tóxicos [Beltran *et al.* 2010]. Ainda pode ser usado como eletrodo transparente para células solares, *displays* de cristais líquidos, ânodos para baterias de íon lítio e membranas de ultrafiltração [Zhang e Gao 2004].

**Figura 2.3:** Estrutura tetragonal do óxido de estanho mostrando a coordenação octaédrica dos átomos de estanho.



**Fonte:** Adaptada de [<http://pt.wikipedia.org>].

#### 2.1.6.1 SnO<sub>2</sub> dopado com Mn, Fe e Co

Nos últimos anos, o dióxido de estanho dopado com metais de transição como Fe, Co, Ni e Mn tem sido objeto de investigações devido suas promissoras aplicações na spintrônica. O SnO<sub>2</sub> dopado com metais de transição com valência 3d forma um SMD com fórmula química Sn<sub>1-x</sub>M<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, onde  $x$  é a concentração de material dopante. O estanho possui valência maior que o ferro, cobalto e o manganês. Dessa forma esses materiais serão impurezas receptoras, tornando o composto um semiconductor do tipo  $p$ .

O dióxido de estanho SnO<sub>2</sub> quando dopado com certos elementos exibe um acréscimo significativo na condutividade elétrica [Parra *et al.* 2008]. Estudos mostraram que nanopartículas de SnO<sub>2</sub> quando dopadas com Fe<sup>3+</sup> possuem maior atividade catalítica e sensibilidade a gases do que o óxido de estanho não dopado [Fang *et al.* 2008]. A principal característica desses sistemas é que eles podem exibir ferromagnetismo intrínseco em temperatura ambiente ou acima e elevadas temperaturas de Curie.

### 3. TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

#### 3.1 Método Sol-Gel

O processo sol-gel é uma metodologia usada na preparação de diversos materiais, por exemplo: vidros, pós cerâmicos, peças cerâmicas densas ou maciças, filmes finos, recobrimentos e compósitos. É um método eficaz, pois facilita o controle estequiométrico, controle da porosidade, da estrutura cristalina e até do tamanho dos cristalitos. Por isso, os materiais obtidos por este método possuem alta pureza, homogeneidade e temperaturas de processamento inferiores quando comparadas àqueles formados por métodos tradicionais. Estes fatores são importantes porque influenciam as propriedades óticas, mecânicas, magnéticas e catalíticas do produto final [Rahaman 2003]. Este processo se baseia na polimerização inorgânica, que é uma transição da solução em forma coloidal, ou *sol*, para um estado semi-sólido rico em líquido, ou *gel* [Rahaman 2003]. Existem várias formas de preparação, mas, em geral, há duas variações, sol-gel convencional e sol-gel proteico, o último utilizado neste trabalho.

##### 3.1.1 Método Pechini

O método Pechini foi proposto em 1967 como uma técnica para depositar filmes finos de chumbo, titanatos e niobatos e elementos alcalinos terrosos na produção de capacitores. Posteriormente, o processo foi personalizado para a síntese em laboratório de multicomponentes finamente dispersados em materiais óxidos [Pechini 1967]. O método se baseia numa intensa combinação de íons positivos em uma solução, transformação controlada da solução em um gel polimérico, remoção da matriz polimérica e desenvolvimento de um óxido precursor com alto grau de homogeneidade.

Durante o processo de síntese, sais metálicos ou alcóxidos são introduzidos numa solução de ácido cítrico com etileno glicol. Acredita-se que a formação de complexos cítricos balanceia a diferença no comportamento individual dos íons na solução, o que resulta numa melhor distribuição dos íons e previne a separação dos componentes em estágios dos processos posteriores. A policondensação de etileno glicol e ácido cítrico começa acima de 100°C, resultando na formação do gel citrato polímero [Pechini 1967]. Quando a temperatura de aquecimento excede 400°C, a oxidação e a pirólise da matriz polimérica começa. Além disso, o aquecimento deste precursor resulta na formação do material desejado com um alto grau de homogeneidade e dispersão.

O método Pechini é largamente usado na síntese de materiais dielétricos, fluorescentes e magnéticos, supercondutores a altas temperaturas e catalisadores, bem como para a deposição de filmes óxidos e revestimentos. As vantagens do método incluem sua relativa simplicidade, quase completa independência das condições dos processos da química dos íons positivos contidos no material final e temperaturas relativamente baixas do precursor tratado. As deficiências do método Pechini incluem o uso do etileno glicol tóxico e significantes volumes de reagentes orgânicos por unidade de massa do produto, a falta de complexos cítricos estáveis de alguns elementos, bem como uma parcial ou completa regeneração de um dos componentes durante a pirólise do gel polímero.

### 3.1.2 Método sol-gel convencional

Existem duas rotinas de preparação de materiais pelo método sol-gel. Uma utiliza soluções aquosas e a outra, mais utilizada, tem como precursor um composto organometálico hidrolisável, chamado de alcóxidos metálicos, que é o resultado da reação de um haleto metálico com um determinado álcool. Os compostos iniciais (precursores) para a preparação do sol consistem de sais ou compostos organometálicos. As reações químicas que ocorrem durante a conversão da solução precursora para o gel influenciam significativamente a estrutura e homogeneidade do gel. Após a preparação, o gel contendo uma grande quantidade de líquido possuindo finos canais interconectados, deve ser secado para se converter no material desejado. O gel resultante secado é chamado *zerogel*. A remoção

do líquido sob condições supercríticas elimina o vapor de líquido da superfície evitando o desenvolvimento de tensões capilares; desse modo, o gel sofre contração relativamente pequena. O gel chamado *aerogel* é, portanto, frágil e pode diminuir consideravelmente de volume durante o aquecimento [Rahaman 2003].

O método sol-gel apresenta vantagens: várias formas especiais podem ser obtidas diretamente do estado gel (filmes, fibras e partículas), controle da composição química e microestrutura e baixas temperaturas de processamento. Embora eficiente, o método possui algumas desvantagens, além do alto custo de seus reagentes, sua preparação é limitada pela solubilidade dos álcoois, inviabilizando o processo em larga escala.

### 3.1.3 Método sol-gel proteico

Ainda em desenvolvimento, o método sol-gel proteico utiliza gelatina comestível ou água de coco como precursor para formação de óxidos. O laboratório de raios-X da Universidade Federal do Ceará desenvolveu vários trabalhos utilizando gelatina comestível como precursor orgânico para obter compostos óxidos [Maia 2005, Medeiros *et al.* 2006], enquanto o Laboratório de Preparação e Caracterização de Materiais da Universidade Federal de Sergipe utiliza água de coco, como precursor, para obter outros tipos de óxidos [Meneses 2003]. Os trabalhos desenvolvidos até então têm sido promissores na obtenção de materiais nanoparticulados com alto grau de homogeneidade.

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 feita uma solução desses íons com a gelatina, formando os quelatos metálicos (gel). Os íons metálicos se juntam aos grupos funcionais (aminoácidos) da gelatina. A secagem é feita para retirada de água, formando uma substância denominada *puff* que consiste num polímero formado pela gelatina e os íons. Por último, é feita a calcinação para retirada da matéria orgânica e, conseqüentemente, associação dos íons metálicos e formação dos óxidos pretendidos. A temperatura de calcinação é geralmente baixa, suficiente para evaporação somente de matéria orgânica, não afetando de forma indesejável os íons metálicos.

A principal vantagem do método sol-gel proteico é que este, diferentemente do sol-gel convencional, não utiliza os materiais alcóxidos que são bastante caros e a maioria muito sensíveis à umidade, de modo que devem ser manuseados em ambiente seco. O método sol-gel proteico é relativamente simples e pode ser usado para obtenção de nanopartículas homogêneas utilizando reagentes mais acessíveis do ponto de vista econômico.

Neste trabalho foi utilizado gelatina comestível como precursor orgânico para a formação de óxidos.

### 3.1.4 Gelatina

A gelatina é composta essencialmente da proteína de colágeno, sendo a maior e a principal proteína estrutural no tecido conjuntivo da pele e dos ossos. Como a gelatina é produzida diretamente a partir de matérias primas ricas em colágeno, suas estruturas são semelhantes. Por isso, a gelatina é uma mistura de simples ou multiemaranhados de vários aminoácidos, nos quais, geralmente, possuem sequências idênticas, predominando sempre duas cadeias iguais designadas por  $\alpha 1$ , e uma terceira por  $\alpha 2$ . Elas são enroladas em torno de um eixo comum, e por ter essa estrutura é conhecida como tripla hélice [Vulcani 2004]. A Fig. 3.1 ilustra a estrutura de uma tripla hélice do colágeno.

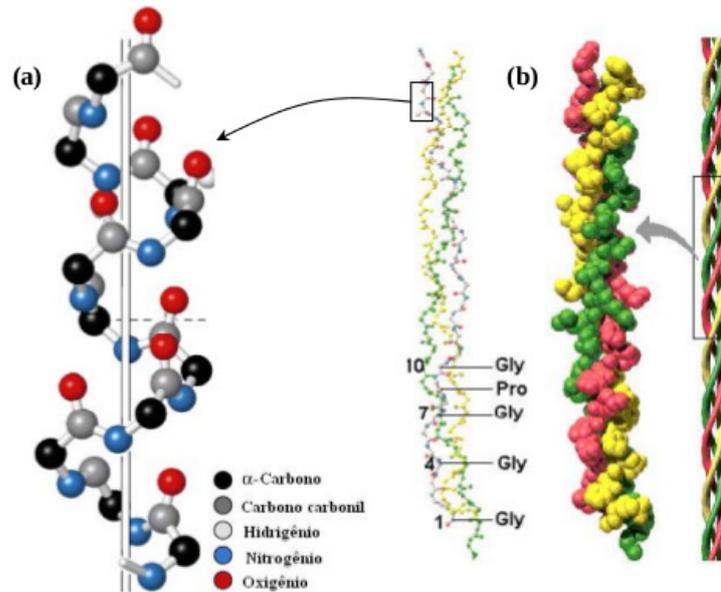
A superposição de vários helicoides triplos produz as fibras de colágeno que são estabilizadas por meio de ligações cruzadas que formam uma estrutura de rede tridimensional. Esta estrutura é a responsável pela insolubilidade do colágeno, que através de uma hidrólise parcial bastante forte é transformado em colágeno solúvel, resultando em gelatina ou colágeno hidrolisado [Campbell 1999].

Cada hélice contém entre 300 e 4000 resíduos de aminoácidos, incluindo o aminoácido glicina, representado por Gly, que corresponde a quase 1/3 dos aminoácidos totais. Uma característica especial da gelatina está no seu alto teor de aminoácidos básicos e ácidos.

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. Caso a temperatura seja aumentada,

o gel se torna líquido novamente, diferentemente dos géis químicos que formam sistemas completamente irreversíveis.

**Figura 3.1:** Ilustração da estrutura da tripla hélice (a) filamento (b) modelo compacto.



**Fonte:** Meneses [2007].

## 3.2 Técnicas de Caracterização

### 3.2.1 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica fornece uma medida quantitativa de variações de massa associadas a alterações do sistema. Nos experimentos de TG, mede-se a massa da amostra em função da temperatura ou do tempo enquanto o sistema é submetido a uma programação controlada de temperatura. A perda de massa é registrada em função do tempo, devido à desidratação ou decomposição de compostos orgânicos presentes na amostra. A fim de que a curva termogravimétrica possa ser interpretada de forma mais eficiente, é comum utilizar simultaneamente a derivada em função do tempo desta curva, que é chamada de curva DTG.

As curvas termogravimétricas são características de um dado composto ou sistema, devido ao caráter específico da sequência de reações físico-químicas que ocorrem ao longo de uma faixa definida de temperatura, em velocidades que dependem da estrutura do sólido. As variações de massa resultam da “quebra” ou formação de diferentes ligações físicas e químicas que conduzem à liberação de produtos voláteis a altas temperaturas. Dessa forma, esta técnica permite obter informações sobre a termodinâmica e a cinética das diversas reações químicas, mecanismos de reação e produtos de reações finais e intermediárias.

### 3.2.2 Raios-X

Os raios-x são emissões eletromagnéticas com comprimentos de onda típicos na faixa de 0,1-100 Å. Os raios-x podem ser produzidos quando a matéria é irradiada por um feixe de partículas de alta energia. A produção dessa radiação está fundamentada na interação entre os elétrons do átomo alvo e a partícula incidente.

De forma simplificada, o processo de produção de raios-x ocorre da seguinte maneira: quando um elétron de alta energia atinge o alvo, um elétron de uma camada mais interna de um átomo do material alvo pode ser liberado na forma de fotoelétron, deixando uma vacância no orbital original. A energia cinética do fotoelétron liberado é dada por:

$$E - \phi_e, \quad (3.1)$$

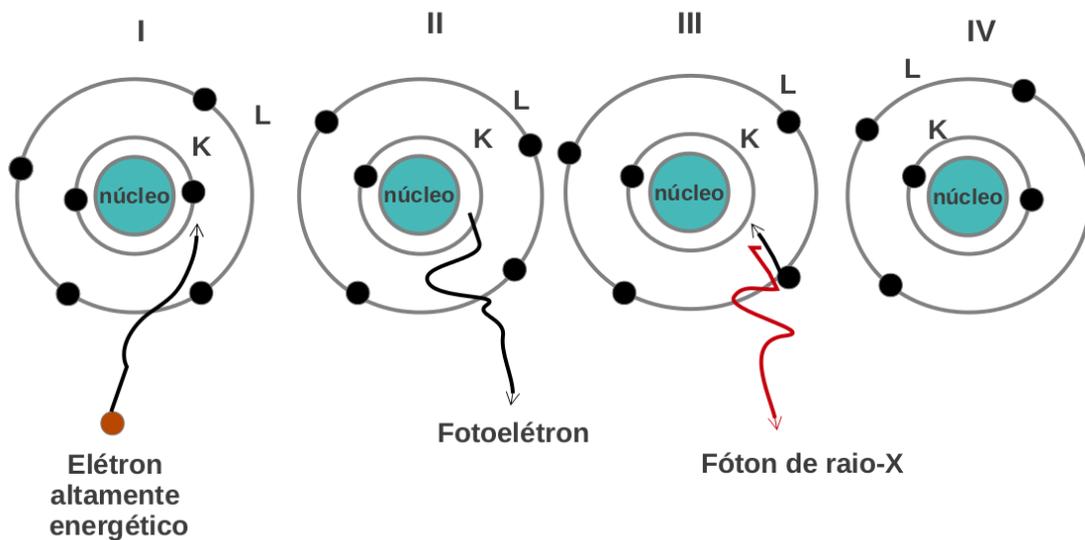
onde  $E$  é a energia do fóton incidente e  $\phi_e$  é a energia do elétron ligado.

Logo, para ocupar o estado de energia deixado por esse elétron, um outro elétron de uma camada mais externa (de maior energia) sofre uma transição, liberando energia na forma de um fóton de raio-x. O processo está esquematizado na Fig. 3.2. A energia desse fóton corresponde à diferença de energia entre as duas camadas.

As camadas ou níveis eletrônicos são denominados K, L, M, etc, sequencialmente, a partir do núcleo. Uma vacância na camada K pode ser preenchida por elétrons de diferentes sub-níveis das camadas L, M de outra ainda mais externa. Como consequência, ocorre a emissão de radiação eletromagnética cujo valor de energia está na região dos

raios-x do espectro eletromagnético. Cada transição entre sub-níveis específicos possui uma energia característica e por isto uma denominação única. Por exemplo, elétrons da camada L podem ocupar a vacância da camada da K e tal transição dá origem a raios-x  $K\alpha$ . Da mesma forma, quando a vacância da camada K é preenchida por elétrons da camada M, e os raios-x característicos emitidos recebem denominações  $K\beta$ .

**Figura 3.2:** Processo de produção de raios-x.



**Fonte:** Próprio autor.

### 3.2.3 Fluorescência de Raios-X

A espectroscopia por fluorescência de raios-x (FRX) é uma técnica de análise qualitativa e quantitativa da composição química de materiais. Consiste na exposição de amostras sólidas ou líquidas a um feixe de radiação para a excitação e detecção da radiação fluorescente resultante da interação da radiação com o material. Os raios-x emitidos por tubos de raios-x excitam os elementos que constituem o material que, por sua vez, emitem linhas espectrais com energias características do elemento analisado e cujas intensidades estão relacionadas com a concentração do elemento na amostra.

### 3.2.4 Difração de Raios-X

A técnica de difração de raios-x (DRX) utilizada na caracterização de amostras mono e policristalinas, inclusive na escala nanométrica, é amplamente utilizada por pesquisadores da área de materiais em razão da capacidade de identificar as fases cristalinas presentes em uma amostra, no cálculo do tamanho de partícula, microdeformação e por ser uma técnica não-destrutiva.

A primeira relação da DRX foi formulada por W. L. Bragg, conhecida até hoje como a lei de Bragg. Para descrever a relação, Bragg deduziu que o feixe incidente normal ao plano de difração produz um feixe difratado coplanar com o feixe incidente e que o ângulo entre o feixe difratado e o transmitido através do material é sempre duas vezes o ângulo incidente normal à superfície. Os feixes difratados são formados quando as reflexões provenientes dos planos paralelos de átomos produzem interferência construtiva. O padrão de interferência é típico da interação de onda com uma estrutura, cujas dimensões características são comparáveis ao seu comprimento de onda.

Os planos paralelos da rede são separados por uma distância interplanar  $d$ , como indicado na Fig. 3.3. Os planos de difração e suas respectivas distâncias interplanares, bem como as densidades de átomos (elétrons) ao longo de cada plano cristalino são características específicas e únicas de cada estrutura cristalina, da mesma forma que o padrão difratométrico por ela gerado.

Da Fig. 3.3 depreende-se que a diferença de caminho percorrido por feixes difratados por planos paralelos e consecutivos é  $2d \sin \theta$ , onde  $\theta$  é o ângulo de incidência medido a partir do plano de átomos. A interferência construtiva da radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho for igual a um número inteiro de comprimentos de onda  $\lambda$ . Portanto, a lei de Bragg é a condição para que ocorra interferência construtiva. Dessa forma, obtêm-se:

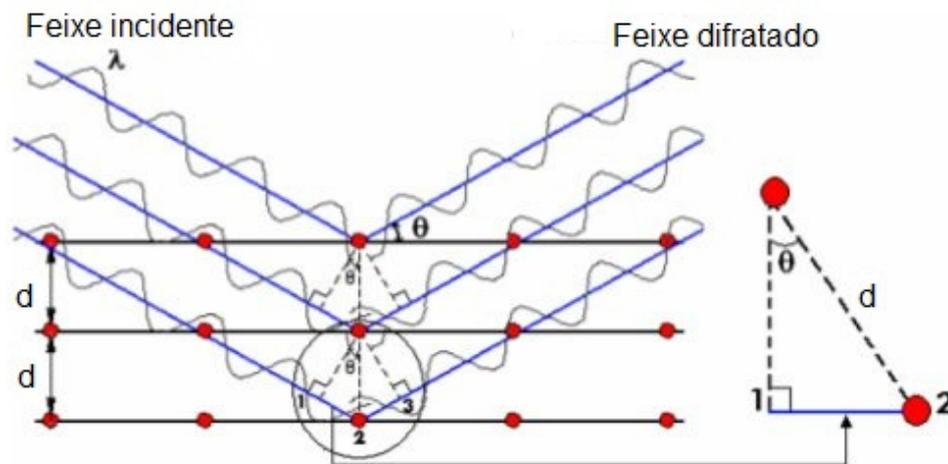
$$2 d_{hkl} \sin \theta = n \lambda, \quad (3.2)$$

onde a distância interplanar é  $d_{hkl} = 1/|H_{hkl}|$ , sendo  $h$ ,  $k$  e  $l$  os índices de Müller do plano

crystalino,  $\vec{H} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*$  o vetor de difração,  $\vec{a}^* = (\vec{b} \times \vec{c})/V$ ,  $\vec{b}^* = (\vec{c} \times \vec{a})/V$  e  $\vec{c}^* = (\vec{a} \times \vec{b})/V$  são os vetores da rede recíproca e  $V = \vec{a} \cdot (\vec{b} \times \vec{c})$  é o volume da célula unitária. Para o caso específico de simetria cúbica, onde  $a = b = c$  e  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ , a distância interplanar é dada por:

$$d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}. \quad (3.3)$$

**Figura 3.3:** Representação da difração de raios-x por dois planos paralelos de átomos separados por uma distância interplanar  $d$ .



**Fonte:** Adaptada de Callister-Jr. [2007].

#### 3.2.4.1 Método Rietveld de refinamento de padrões de difração de raios-X

O método Rietveld é um método de refinamento de estruturas cristalinas, amplamente reconhecido como uma ferramenta poderosa para análises estruturais de quase todos os materiais cristalinos sob a forma de policristais. Este método tem como principal objetivo produzir o refinamento dos parâmetros de uma estrutura cristalina a partir de dados obtidos do padrão de difração do material na forma policristalina.

O método foi aplicado inicialmente para a difração de nêutrons [Rietveld 1967] e posteriormente adaptado para a difração de raios-x [Rietveld 1969]. Neste método, os parâmetros de uma estrutura cristalina já conhecida são ajustados para reproduzir os resultados obtidos por difratometria da amostra. Este método é utilizado para obter várias informações estruturais de amostras cristalinas, por exemplo, coordenadas atômicas, parâmetros de rede, parâmetros térmicos entre outras.

Estes parâmetros são refinados através do procedimento de minimização da soma de quadrados (método de mínimos quadrados) até obter a melhor concordância possível do padrão (difratograma) calculado com o experimental. A quantidade minimizada no refinamento é a somatória das diferenças de intensidade sobre todos os pontos medidos, escrita como:

$$S_y = \sum_i w_i (Y_{oi} - Y_{ci})^2 \quad (3.4)$$

onde  $w_i = 1/Y_{oi}$ ,  $Y_{oi}$  é a intensidade observada e  $Y_{ci}$  é a intensidade calculada no  $i$ -ésimo passo.

O método Rietveld tem como base uma função para ajustar a forma do pico de difração, chamada de função perfil. A intensidade do pico é distribuída sobre essa função que deve ser normalizada para que a intensidade integrada dos picos não seja alterada por fatores não intrínsecos às características do material.

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

A função pseudo-Voigt é definida como:

$$pV(x) = \eta L(x) + (1 - \eta)G(x), \quad (3.5)$$

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

$$\eta = N_A + 2\theta N_B \quad (3.6)$$

onde  $N_A$  e  $N_B$  são parâmetros refináveis.

O procedimento de refinamento está fundamentado na minimização da soma do quadrado da diferença entre a intensidade calculada e observada, também chamado de método de mínimos quadrados, para cada ponto do padrão de difração do pó [Rietveld 1967]. É necessário um conjunto de valores iniciais referentes à(s) fase(s) e aos parâmetros a serem refinados. Esses valores são ajustados a fim de obter novos valores para esses parâmetros de forma a alcançar 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:

$$M = \sum_i w_i (I_i^{(obs)} - I_i^{(calc)}), \quad (3.7)$$

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:

$$w_i = \frac{1}{I_i^{(obs)}}. \quad (3.8)$$

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

$$R_{wp} = \left( \frac{\sum_i w_i (I_i^{(obs)} - I_i^{(calc)})}{\sum_i w_i I_i^{(obs)}} \right)^{1/2} \times 100, \quad (3.9)$$

$$R_{exp} = \left( \frac{N - P}{\sum_i w_i I_i^{(obs)}} \right)^{1/2} \times 100, \quad (3.10)$$

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

$$S = \frac{R_{wp}}{R_{exp}}. \quad (3.11)$$

O  $R_{wp}$  é o índice que envolve a minimização para a diferença entre as intensidades observada e calculada, dessa forma ele é o fator de confiança que será acompanhado durante o refinamento. O  $R_{exp}$  é o valor estatisticamente esperado para  $R_{wp}$  e  $S$  deve estar próximo de 1,0, pois esse valor indica que  $R_{wp}$  chegou ao limite do valor esperado, significando que nada mais pode ser ajustado.

#### 3.2.4.2 Equação de Scherrer e gráfico de Williamson-Hall

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

O cálculo de tamanho de cristalito  $D_{hkl}$  ao longo dos planos cristalográficos ( $HKL$ ) pode ser realizado usando a equação de Scherrer:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\beta \cos \theta} \quad (3.12)$$

onde  $k$  é o coeficiente de forma do ponto da rede recíproca,  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação utilizada,  $\beta$  é a largura à meia altura do pico (FWHM) e  $\theta$  é o ângulo de difração. A eq. (3.12) apresenta o tamanho de cristalito,  $D_{hkl}$ , sem levar em consideração microdeformações e o nível de homogeneização. O método de Williamson-Hall [Williamson e Hall 1953] pode ser aplicado para a correção no cálculo do tamanho médio de cristalito, uma vez que este procedimento leva em consideração os efeitos de microdeformações do

material.

A partir do gráfico de Williamson-Hall é possível extrair a microdeformação média e o tamanho médio de cristalito da amostra. A microdeformação  $\frac{\Delta d}{d}$  está associada à largura do pico de difração  $\beta_\epsilon$  pela relação:

$$\beta_\epsilon = 4\epsilon \tan \theta. \quad (3.13)$$

A combinação das contribuições de tamanho de partícula da eq. (3.12) e da microdeformação da eq. (3.13) para a largura do pico leva à seguinte equação:

$$\frac{\beta \cos \theta}{\lambda} = \frac{k}{D} + \frac{4\epsilon}{\lambda} \sin \theta, \quad (3.14)$$

A eq. (3.14) é uma equação linear que possui o termo  $\frac{k}{D}$  como coeficiente linear e o termo  $\frac{4\epsilon}{\lambda}$  como coeficiente angular. Cada ponto desse gráfico representa uma família de planos cristalinos da estrutura da amostra. Se todos os pontos do gráfico se encontram em uma mesma reta, pode-se dizer que a amostra possui tamanhos de cristalitos homogêneos e que podem estar sofrendo expansão ou contração da rede.

Se uma amostra sofre expansão no tamanho do cristalito, o gráfico possui coeficiente angular positivo enquanto que uma contração leva a um coeficiente angular negativo. Se a amostra possui um gráfico onde os pontos não coincidem em uma mesma reta pode-se dizer que o tamanho do cristalito não é homogêneo.

### 3.2.5 Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X

A estrutura fina de absorção de raios-x, ou XAFS [Koningsberger e Prins 1988], é a modulação do coeficiente de absorção de raios-x de uma determinada espécie atômica como função da energia, para energias acima de uma borda de absorção associada à energia de um nível eletrônico. Essa modulação é resultado da interferência entre a onda eletrônica que deixa o átomo central com seus componentes retro-espalhados nos átomos da vizinhança. O XAFS é bastante sensível ao estado físico e químico de uma espécie atômica e permite uma determinação precisa do estado de oxidação do átomo central, além

de números de coordenação, distâncias, simetrias, nível de desordem e tipo de átomos em volta do elemento selecionado. A estrutura do espectro de absorção próximo da borda (XANES) revela informações a respeito do estado químico do átomo absorvedor de raios-x, enquanto, o XAFS estendido (EXAFS) revela a informações estruturais.

As oscilações típicas do EXAFS consistem em uma superposição de várias funções oscilatórias com frequências diferentes, correspondendo às diferentes distâncias a cada camada de coordenação. Análise de Fourier permite a identificação de camadas de coordenação em volta do átomo central. Informação quantitativa a respeito dos parâmetros estruturais são obtidos a partir de ajustes de modelos obtidos por cálculos de primeiros princípios [Rehr e Albers 2000] aos dados experimentais. As análises dos espectros de XANES são mais comumente feitas através de comparações diretas entre as medidas das amostras e padrões experimentais medidos previamente ou outros resultados já obtidos. A incorporação de métodos teóricos de espalhamento múltiplo utilizando ondas curvas [de Leon *et al.* 1990] aos cálculos de XAFS teórico, tem favorecido a análise quantitativa de espectros XANES.

Por ser uma técnica local, o XAFS apresenta poucas limitações e pode ser usada para medir virtualmente qualquer elemento da tabela periódica (instrumentação pode restringir isso) e essencialmente qualquer tipo de amostra (de cristais perfeitos até líquidos e sólidos amorfos) e materiais altamente diluídos. A realização experimental plena do XAFS, porém, não é trivial e requer uma fonte intensa de raios-x polarizados, com possibilidade de seleção de energia para se varrer um espectro de valores. Na prática, tal fonte só é possível em aceleradores síncrotron.

### 3.2.6 Espectroscopia no infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica baseada nas vibrações dos átomos de uma molécula ou de uma estrutura cristalina. O espectro infravermelho é comumente obtido pela passagem de uma radiação infravermelha através de uma amostra e determina qual a fração da radiação incidente é absorvida com uma determinada energia. A energia que aparece em qualquer banda no espectro de absorção corresponde a uma frequência de

vibração de uma determinada ligação química. Como as demais técnicas espectroscópicas, a espectroscopia no infravermelho pode ser usada para identificar um composto ou investigar a composição de uma amostra.

A radiação no infravermelho (IV) corresponde aproximadamente à parte do espectro eletromagnético situada entre as regiões do visível e das micro-ondas, situada na faixa do número de ondas entre 14.000 e 200  $\text{cm}^{-1}$ . Entretanto, a região vibracional do infravermelho de maior interesse para o estudo dos compostos compreende a radiação com números de onda entre 4.000 e 400  $\text{cm}^{-1}$  que corresponde à faixa de comprimentos de onda  $\lambda$  entre 2,5 e 25  $\mu\text{m}$  [Pavia *et al.* 2012].

A absorção de radiação no infravermelho é, como em outros processos de absorção de radiação, um fenômeno quântico. A energia da radiação na região do infravermelho é diretamente proporcional à frequência de vibração:

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda}, \quad (3.15)$$

onde  $h$  é contante de Planck,  $c$  velocidade da luz e  $\lambda$  o comprimento de onda da radiação. Um átomo ou uma molécula absorve apenas frequências (energias) selecionadas de radiação infravermelho. No processo de absorção são absorvidas as frequências de radiação do infravermelho que equivalem às frequências vibracionais naturais da molécula ou da estrutura em questão, e a energia absorvida contribui para o aumento da amplitude dos movimentos vibracionais das ligações químicas [Pavia *et al.* 2012].

A interação da radiação infravermelho com uma ligação química é possível somente se a radiação do vetor campo elétrico oscilar na mesma frequência que a do momento de dipolo da ligação [Schrader 1995]. A vibração é ativa no infravermelho somente se o momento de dipolo for modulado pela vibração normal,

$$\left(\frac{\partial\mu}{\partial q}\right)_0 \neq 0, \quad (3.16)$$

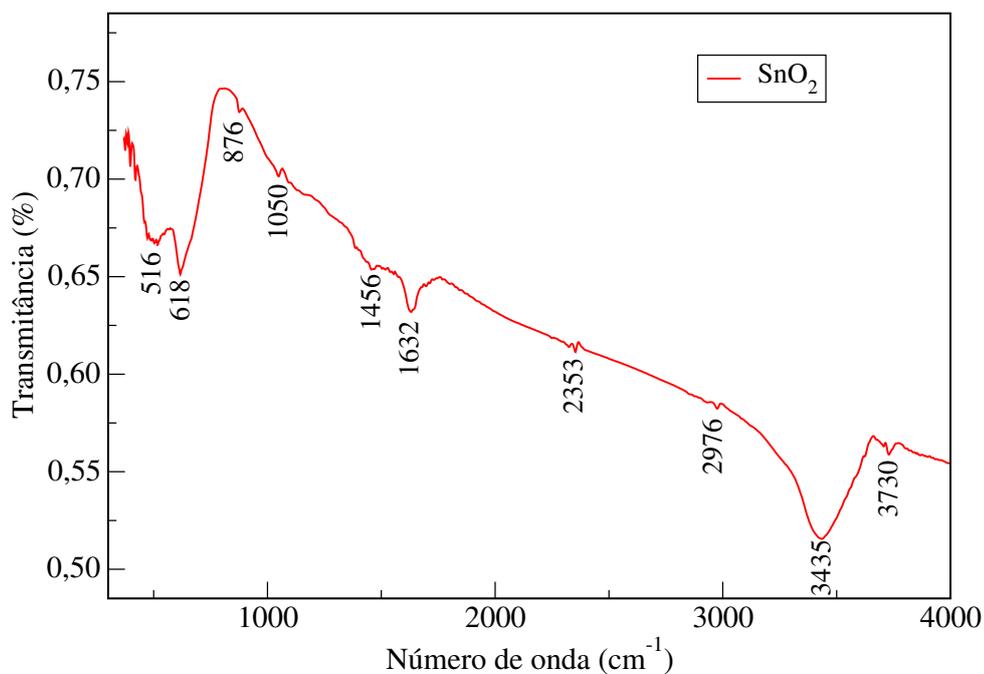
onde  $\mu$  é o momento de dipolo da ligação química e  $q$  representa a coordenada que descreve o movimento dos átomos durante a vibração normal.

Cada tipo de ligação tem sua própria frequência natural de vibração, e como dois tipos idênticos de ligações em dois diferentes compostos estão em ambientes diferentes, os padrões de absorção no infravermelho, ou espectro infravermelho, em duas moléculas de estruturas diferentes não são exatamente idênticos.

Espectros de infravermelho são usualmente gravados pela medida da transmitância de *quanta* de luz com uma distribuição contínua da amostra. As frequências das bandas de absorção são proporcionais às diferenças de energia entre os estados vibracionais excitados e fundamentais [Schrader 1995].

O instrumento que obtêm o espectro de absorção no infravermelho de um composto é chamado de espectrômetro de infravermelho ou mais precisamente de espectrofotômetro. Dois tipos de espectrômetros de infravermelho são bastante usados: instrumentos dispersivos e de transformada de Fourier (FT). Ambos oferecem espectros de compostos em uma faixa comum de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

**Figura 3.4:** Espectro de infravermelho do óxido de estanho.



Fonte: Próprio autor.

Um espectrômetro de infravermelho determina as posições e intensidades relativas de todas as absorções, ou picos, na região do infravermelho e os registra graficamente. Este gráfico de intensidades de absorção *versus* número de onda (ou, às vezes, comprimento de onda) é chamado de espectro do infravermelho do composto. A absorção máxima é representada por um mínimo no gráfico. Mesmo assim, a absorção é tradicionalmente chamada de pico.

O espectro de infravermelho de uma substância é um gráfico que relaciona a frequências de absorção expressas em número de onda (na região de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ ) das possíveis vibrações das ligações químicas de um composto em função de suas intensidades de absorção. A Fig. 3.4 mostra o espectro de infravermelho do dióxido de estanho.

Na interpretação de um espectro na região do infravermelho, dois parâmetros devem ser analisados: a frequência e a intensidade de absorção. A intensidade de absorção no espectro de infravermelho é expressa em % de transmissão da radiação eletromagnética que atravessa a amostra e está diretamente relacionada com polaridade da ligação. Portanto, quanto mais polarizável for uma ligação, mais intensa será sua absorção. A intensidade de uma absorção também depende do número de ligações e da concentração da amostra.

## 4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 Síntese de amostras

As amostras estudadas neste trabalho foram sintetizadas pelo método sol-gel proteico. Além das amostras de dióxido de estanho dopadas com manganês, ferro e cobalto, também foram sintetizadas amostras de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  para servirem como padrões para as análises.

#### 4.1.1 Reagentes

Com a exceção do cloreto de estanho, todos os reagentes precursores utilizados são pós comerciais. Uma solução de cloreto de estanho 0,96 M foi obtida a partir do reagente  $\text{SnCl}_4$  enquanto os demais reagentes não passaram por nenhum tratamento antes de serem usados na síntese. A lista dos reagentes é mostrada na Tabela 4.1.

**Tabela 4.1:** Reagentes utilizados na preparação das amostras.

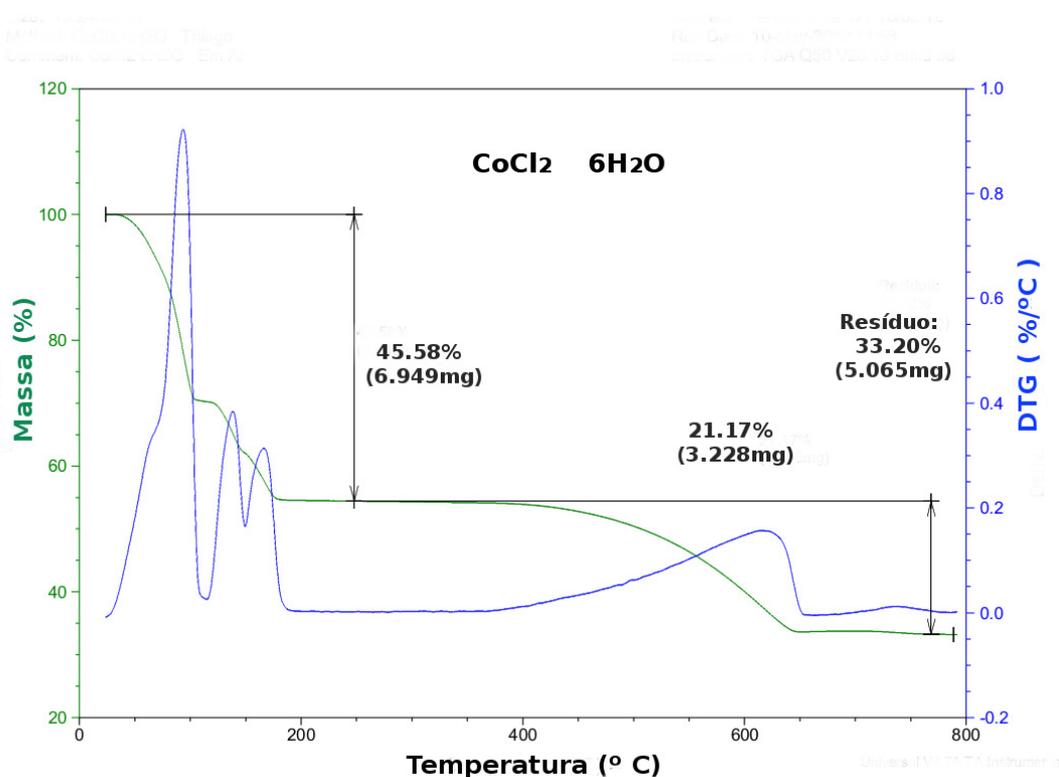
Reagentes	Fórmula molecular
Cloreto de cobalto(II) hexaidratado	$\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Cloreto de manganês(II) pentaidratado	$\text{MnCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$
Cloreto de ferro(III)	$\text{FeCl}_3$
Nitrato de cobalto(II) hexaidratado	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de manganês(II)	$\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$
Nitrato de ferro(III) eneaidratado	$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
Cloreto de estanho (Solução - 0,96 M)	$\text{SnCl}_4$
Gelatina	Desconhecido

**Fonte:** Próprio autor.

Os reagentes em forma de pó são higroscópicos. Como a precisão dos cálculos estequiométricos depende do conhecimento do teor de água nos reagentes, foi utilizada a análise termogravimétrica com o objetivo de quantificar o teor de água em cada composto e verificar a cinética de evaporação dos elementos que compõem os reagentes. É desnecessário realizar a análise termogravimétrica dos nitratos pois estes foram utilizados para a síntese de padrões (óxidos puros de cada elemento).

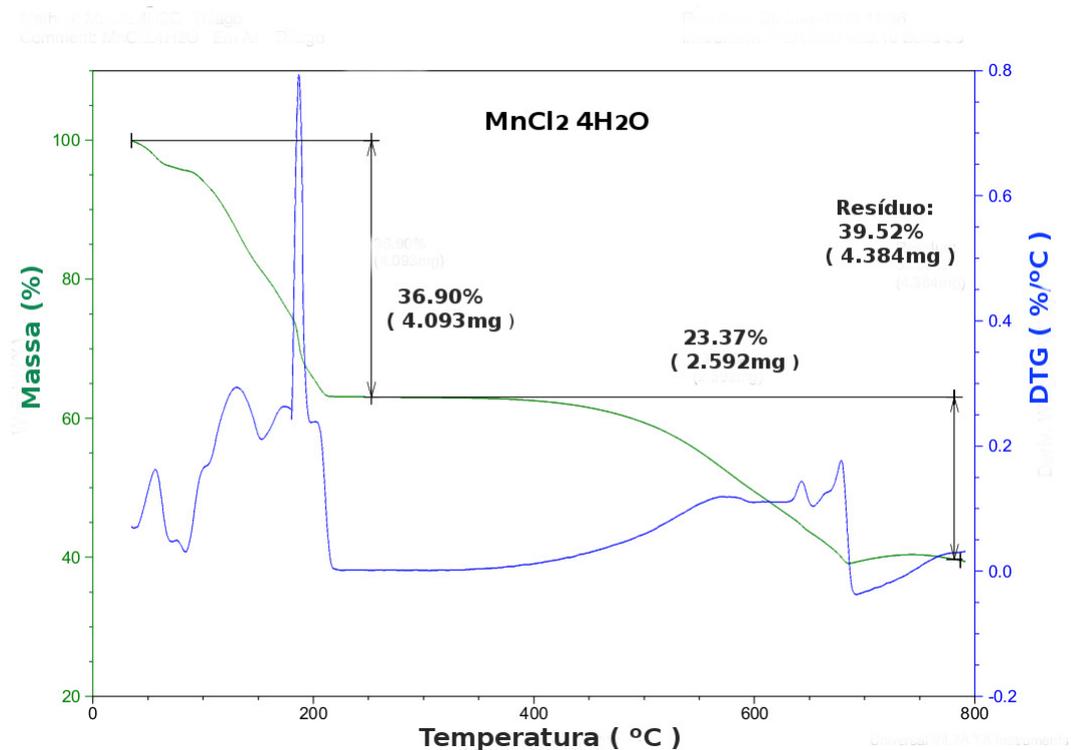
Os resultados da análise termogravimétrica dos cloretos não mostraram quantidades significativas de água absorvida do meio externo nos reagentes analisados. A perda de massa do material em temperaturas inferiores a 200°C para o cloreto de cobalto e cloreto de manganês concorda com a quantidade de água estrutural que compõe o material. Dessa forma, no primeiro estágio ocorre apenas perda de água do próprio material (Fig. 4.1 e Fig. 4.2).

**Figura 4.1:** Gráfico de TGA (verde) e sua derivada DTG (azul) do cloreto de cobalto.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 4.2:** Gráfico de TGA (verde) e sua derivada DTG (azul) do cloreto de manganês.

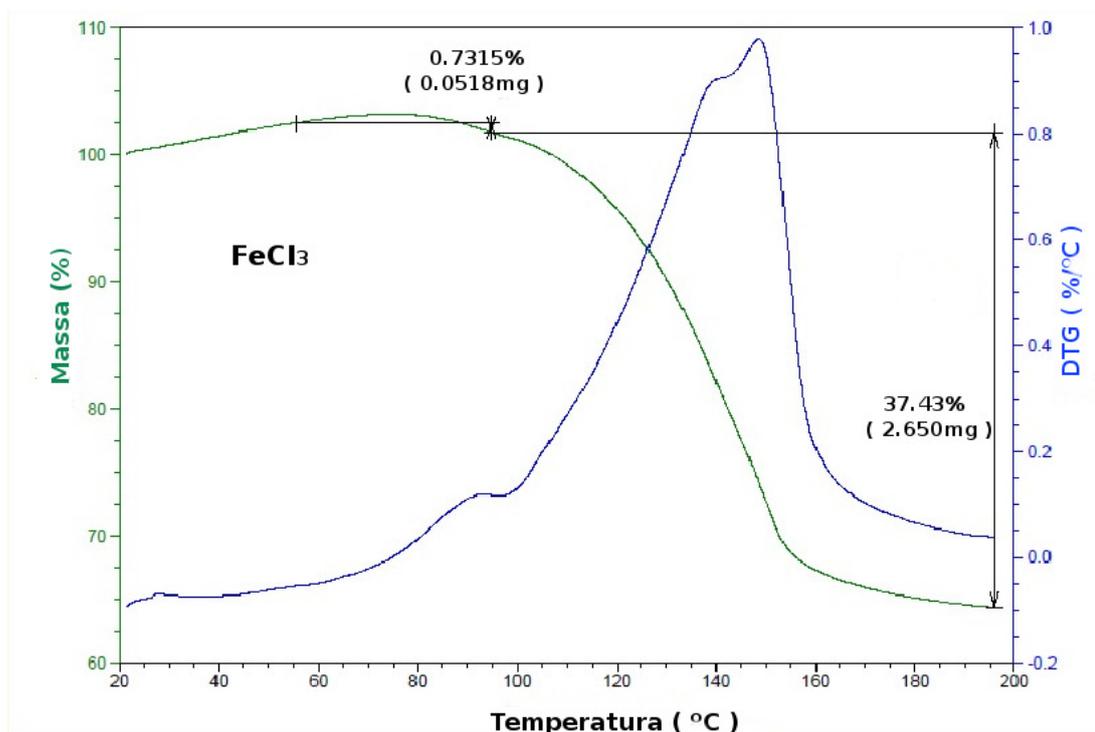


Fonte: Próprio autor.

No estágio entre 200°C e 350°C ocorre a perda de massa do cloreto contido no composto e ao mesmo tempo ocorre o ganho de oxigênio do meio externo. No estágio entre aproximadamente 350°C e 650°C a perda de massa do material é mais acentuada. Entretanto, a curva da derivada termogravimétrica aumenta, sugerindo que está ocorrendo ganho de massa externa. Isto se deve à entrada de oxigênio do exterior levando à formação de óxidos.

A análise termogravimétrica do cloreto de ferro evidencia uma perda de massa entre 100°C e 160°C, possivelmente cloro contido no reagente. A curva DTG mostra um crescimento acentuado neste mesmo intervalo. Este fato se deve a entrada de oxigênio do meio externo durante a liberação do cloro (Fig. 4.3).

**Figura 4.3:** Gráfico de TGA (verde) e sua derivada DTG (azul) do cloreto de ferro.



**Fonte:** Próprio autor.

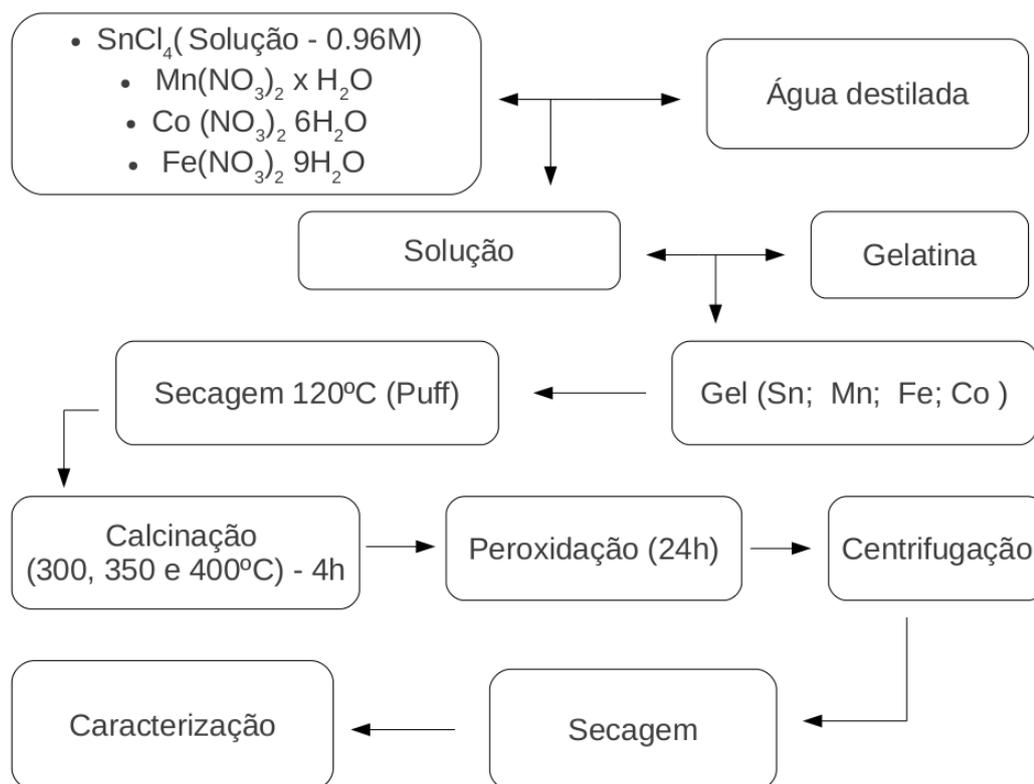
#### 4.1.2 Síntese dos padrões: $\text{SnO}_2$ , $\text{Mn}_3\text{O}_4$ , $\text{Fe}_2\text{O}_3$ e $\text{Co}_3\text{O}_4$

Os reagentes utilizados para a síntese dos padrões foram nitrato de manganês(II), nitrato de ferro(III) e nitrato de cobalto(II) na forma de pós, além da solução de cloreto de estanho(IV) e gelatina. O fluxograma para a síntese dos padrões está mostrado na Fig. 4.4.

Inicialmente, os nitratos foram dissolvidos em água destilada (solução) sob constante agitação magnética a uma temperatura de aproximadamente  $50^\circ\text{C}$  até a completa dissolução dos sais. Posteriormente, a gelatina foi sendo adicionada à solução, mantendo a agitação até a formação do gel. O mesmo procedimento foi realizado para a solução do cloreto de estanho.

Após a formação do gel as amostras foram levadas para secagem em estufa a  $120^\circ\text{C}$  para a retirada da água e produtos voláteis por um período de 24 h, obtendo uma substância escura conhecida como pó precursor ou *puff*. Os pós precursores foram posteriormente calcinados nas temperaturas de  $300^\circ\text{C}$ ,  $350^\circ\text{C}$  e  $400^\circ\text{C}$ , mantendo o tempo de calcinação de 4 h. O passo seguinte foi lavar as amostras em peróxido de hidrogênio

**Figura 4.4:** Fluxograma da síntese dos padrões de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e  $\text{Co}_3\text{O}_4$  pelo método sol-gel proteico



**Fonte:** Próprio autor.

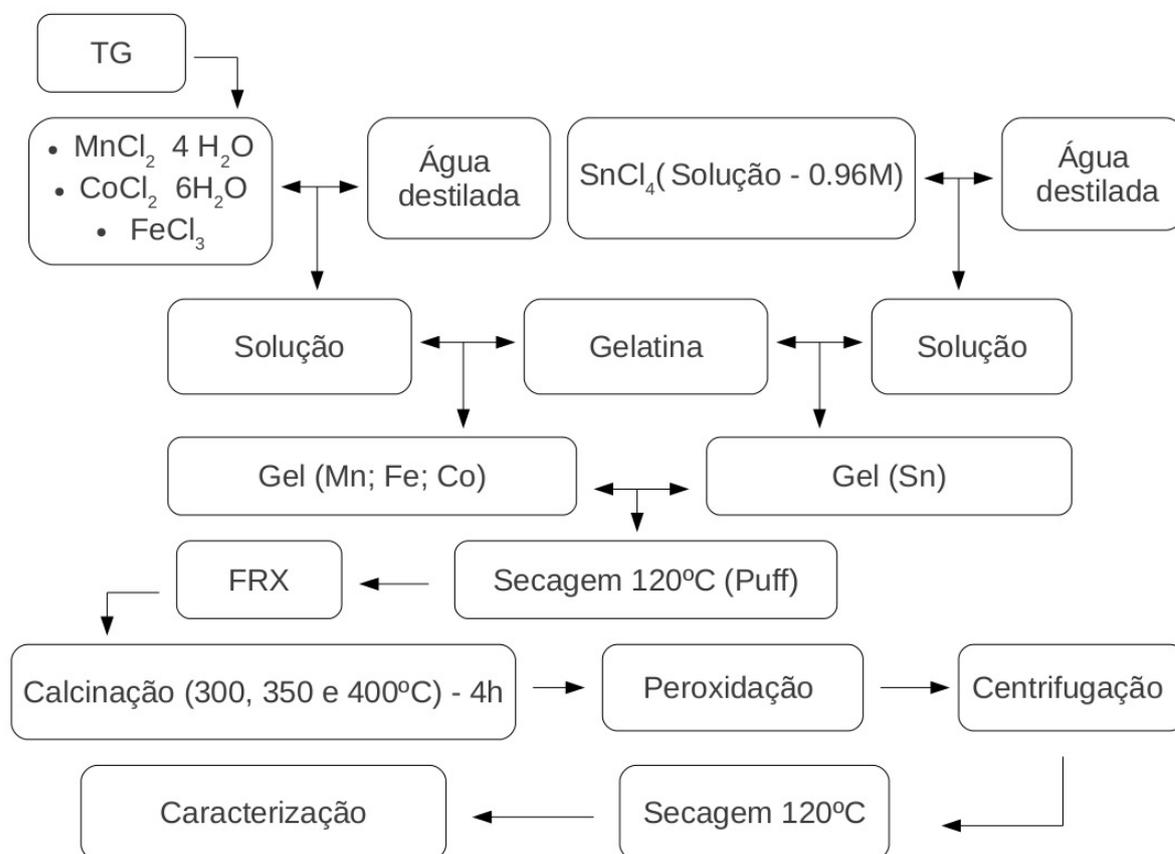
$\text{H}_2\text{O}_2$  para a retirada de matéria orgânica por um período de 24 h. Para finalizar, as amostras foram lavadas em uma centrífuga para a retirada do  $\text{H}_2\text{O}_2$  e novamente levadas para secagem em uma estufa a  $120^\circ\text{C}$  por um período de 24 h.

#### 4.1.3 Síntese das amostras: $\text{SnO}_2$ dopado com Mn, Fe ou Co

Para a síntese das amostras dopadas os reagentes utilizados foram: cloreto de manganês(II) pentaidratado, cloreto de ferro(III) e cloreto de cobalto(II), além da solução de cloreto de estanho(IV) e gelatina. O fluxograma da síntese das amostras de óxido de estanho dopadas está esquematizada na Fig. 4.5.

Duas soluções foram preparadas em dois recipientes diferentes, uma com solução de  $\text{SnCl}_4$  e água destilada e outra com o sal do metal de transição apropriado e água destilada. Logo em seguida, a gelatina foi sendo adicionada às soluções sob constante agitação

**Figura 4.5:** Fluxograma da síntese das amostras de SnO<sub>2</sub> dopado com Mn, Fe ou Co pelo método sol-gel proteico.



**Fonte:** Próprio autor.

magnética até a formação dos géis, um rico em Sn<sup>4+</sup> e outro rico em Mn<sup>2+</sup>, Fe<sup>3+</sup> ou Co<sup>2+</sup>. O gel obtido foi levado a uma estufa para secagem por 24 h a temperatura de 120° C.

Após o período de secagem, o composto obtido na forma de sólido, foi submetido à fluorescência de raios-x para análise quantitativa dos elementos de Sn, Mn, Fe e Co. Após esta etapa, as amostras foram calcinadas nas temperatura de 300° C, 350° C e 400° C mantendo o tempo de calcinação de 4 h. A essa temperatura é possível que a gelatina não tenha sido totalmente evaporada, portanto as amostras foram imersas em H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para ser retirada a matéria orgânica restante. Finalmente, as amostras foram lavadas para a retirada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> e novamente levadas para secagem por um período de 24 h em temperatura de 120° C.

## 4.2 Caracterização

### 4.2.1 Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica (TG) dos reagentes foi realizada sob atmosfera ambiente, com auxílio de um analisador térmico modelo TGA Q50 V20.10 Build36. As massas dos reagentes foram colocados em uma termobalança que permite medidas contínuas da massa da amostra enquanto a temperatura aumenta dentro da faixa designada.

### 4.2.2 Fluorescência de raios-X

As medidas de fluorescência de raios-x foram realizadas após a secagem do material no composto conhecido como pó precursor (*puff*). Para a realização destas medidas foram usados aproximadamente 5g do material. O instrumento usado foi um espectrômetro Rigaku modelo ZSXminiII, utilizando um tubo de Pd, operando com tensão de 40 kV e uma corrente de 1,2 mA.

### 4.2.3 Difração de raios-X

Os difratogramas de raios-x foram obtidos a temperatura ambiente com o auxílio de um difratômetro Rigaku modelo DMAXB, 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. A identificação de fases do material foi realizada com o auxílio do programa *X'pert Highscore plus*.

Os difratogramas foram ajustados pelo método Rietveld utilizando padrões de SnO<sub>2</sub> (microficha 39173), Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (microficha 68174), Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (microficha 64599) e Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (microficha 24210) obtidos do banco de dados ICSD-*Inorganic Crystal Structure Database* que pode ser acessado em <http://www.portaldapesquisa.com.br/databases>.

O programa utilizado para os ajustes foi o *DBWSTools 2.3* utilizando uma função pseudo-Voigt. Este programa tem um arquivo de entrada no formato de texto que contém todos os dados da estrutura de um material similar ao da amostra em estudo. Dentro deste arquivo existem sequências de *codewords*, que determinam quais os parâmetros instrumentais e estruturais a serem refinados. Os resultados dos refinamentos extraídos

do arquivo de saída gerado pelo próprio programa DBWS foram usados para calcular o tamanho da partícula das amostras.

Antes de obter os valores dos tamanhos das partículas, foi necessário realizar uma medida de um padrão de hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) para subtrair a divergência do feixe de raios-x contida na largura do pico das amostras, através dos valores de  $W$ ,  $V$  e  $U$  obtidos do refinamento do padrão  $\text{LaB}_6$ . Este padrão foi escolhido por apresentar no seu padrão de difração vários picos e principalmente por ter tamanhos de partículas médios de  $10 \mu\text{m}$ , que possibilita um baixo nível de microdeformação, conseqüentemente mostra apenas a largura instrumental, que corresponde aos erros causados pelo equipamento, principalmente pela divergência do feixe. Os valores de  $U$ ,  $V$  e  $W$  encontrados para o  $\text{LaB}_6$  após o ajuste foram 0,0148, -0,0172 e 0,0154, respectivamente. Estes valores foram usados para calcular o tamanho do cristalito a partir da equação de Scherrer, bem como o tamanho do cristalito e microdeformação das amostras usando o gráfico de Williamson-Hall.

#### 4.2.4 Espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios-X

As medidas de XAFS foram realizada no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron em Campinas. Dados de XANES nas bordas K do Fe (7112 eV), Co (7709 eV) e Mn (6539 eV) foram obtidas na linha XAFS2 com energia e corrente do feixe de elétrons na anel de armazenamento de 1,37 GeV e 250 mA, respectivamente. Os espectros foram colhidos a temperatura ambiente utilizando um monocromador de duplo cristal de Si (111) e calibrado com folhas metálicas de Fe, Co ou Mn. Pastilhas foram feitas das amostras de pó e fixadas em porta-amostras de acrílico com um ângulo de  $45^\circ$  com relação ao feixe de raios-x incidente e o sinal foi monitorado por um detector de Ge com 15 elementos da Canberra Industries. A calibração da energia foi monitorada durante a coleta de dados por meio da aquisição simultânea de espectros da folha metálica de referência apropriada.

#### 4.2.5 Espectroscopia no infravermelho

Os espectros de absorção no infravermelho foram obtidos a temperatura ambiente. As amostras foram preparadas utilizando brometo de potássio (KBr) para formar pastilhas contendo o composto a ser analisado. O instrumento utilizado foi um espectrômetro Bruker, modelo Vertex 70, usando transformada de Fourier e oferecendo espectros na faixa de 400 a 4000  $\text{cm}^{-1}$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Caracterização estrutural

#### 5.1.1 Padrões experimentais

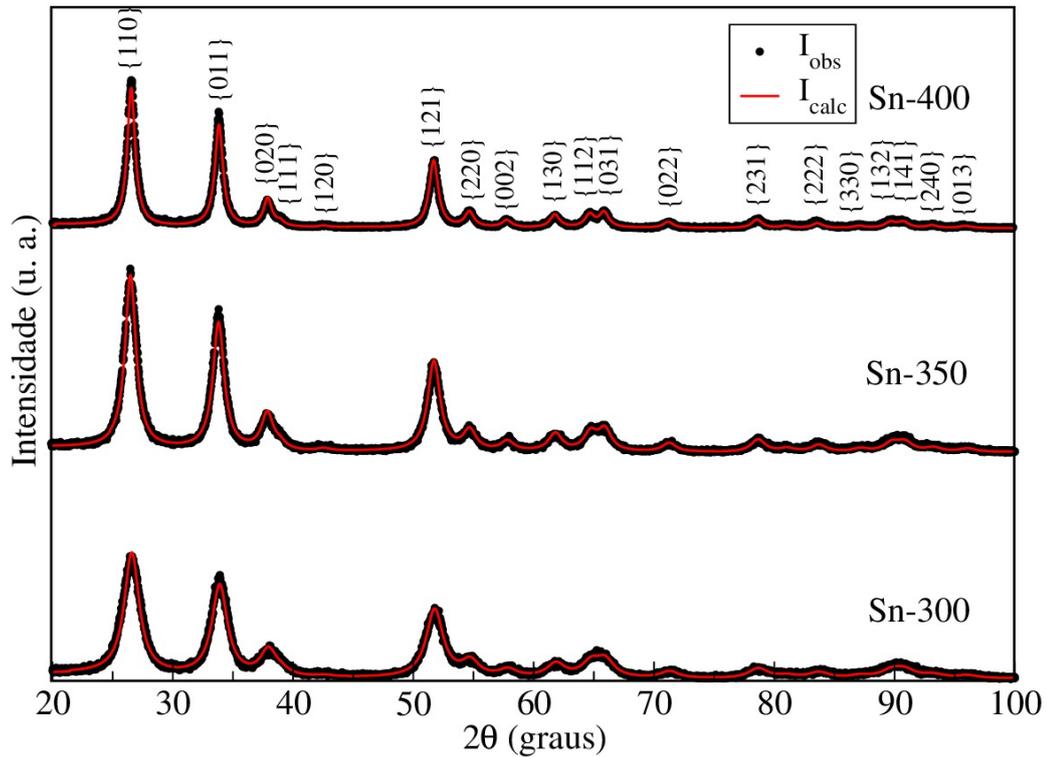
Foram sintetizados padrões de óxidos dos elementos metálicos de interesse utilizando o método sol-gel proteico para servirem como referência para as análises das amostras de SnO<sub>2</sub> dopadas. Os óxidos formados na síntese foram SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> indicando que estes são os compostos mais estáveis entre os possíveis óxidos formados. Os padrões foram produzidos com temperaturas de calcinação de 300°C, 350°C e 400°C, mantendo o tempo de calcinação de 4 h.

Os padrões serão identificados pela etiqueta P-T onde P é o metal e T a temperatura de calcinação. Ou seja, a identificação Sn-300 corresponde ao padrão de SnO<sub>2</sub> calcinado a 300°C.

##### 5.1.1.1 Óxido de estanho (SnO<sub>2</sub>)

A Fig. 5.1 apresenta os difratogramas de raios-x dos padrões de SnO<sub>2</sub>. Quando uma análise é realizada levando em consideração as posições dos picos de difração pertencentes às famílias de planos {110} ( $2\theta=26,56^\circ$ ), {220} ( $2\theta=54,73^\circ$ ) e {330} ( $2\theta=87,20^\circ$ ), observa-se que todos os picos visualizados pertencem a estrutura tetragonal do óxido de estanho, confirmando a formação do composto desejado.

Os difratogramas foram refinados pelo método Rietveld e os valores encontrados para os parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação estão dispostos na Tabela 5.1. Como efeito do aumento da temperatura de calcinação, verifica-se uma pequena redução no valor de  $a = b$  o que acarreta em uma pequena redução no volume da célula unitária. Ainda que dentro da margem de erro, a variação dos valores de  $a = b$  é

**Figura 5.1:** Difratogramas de raios-x dos padrões de SnO<sub>2</sub>.

Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5.1:** Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação dos padrões de SnO<sub>2</sub>.

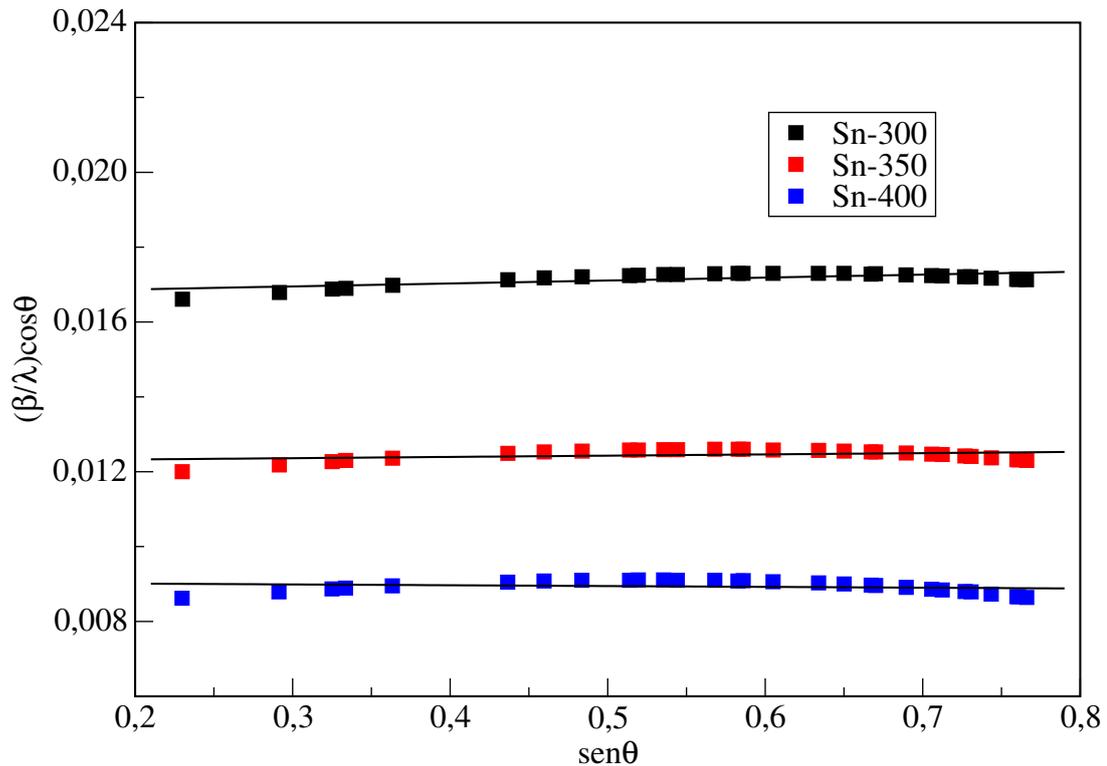
amostra	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	$D_S$ (nm)	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
Sn-300	4,742	3,186	71,62	5,9	6,0	0,03
Sn-350	4,740	3,185	71,55	8,1	8,2	0,01
Sn-400	4,738	3,185	71,52	11	11	-0,01

Fonte: Próprio autor.

consistente com o aumento da temperatura de calcinação o que sugere que a redução do volume da célula unitária é real.

Uma possível explicação para este efeito é que o aumento da temperatura de calcinação reduz a quantidade de matéria orgânica residual resultante da síntese, consequentemente reduzindo tensões e defeitos da rede cristalina e possibilitando que os átomos do material adquiram um arranjo mais ordenado.

Os gráficos de Williamson-Hall para essas amostras são apresentados na Fig. 5.2. Todos apresentam linearidade, o que indica que as amostras possuem tamanhos de cristalitos homogêneos. A Tabela 5.1 apresenta o tamanho médio de cristalito ( $D_{WH}$ ) a

**Figura 5.2:** Gráfico Williamson-Hall dos padrões de SnO<sub>2</sub>.

Fonte: Próprio autor.

microdeformação ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do gráfico de Williamson-Hall, em comparação com o tamanho médio de cristalito ( $D_S$ ) obtido pela equação de Scherrer.

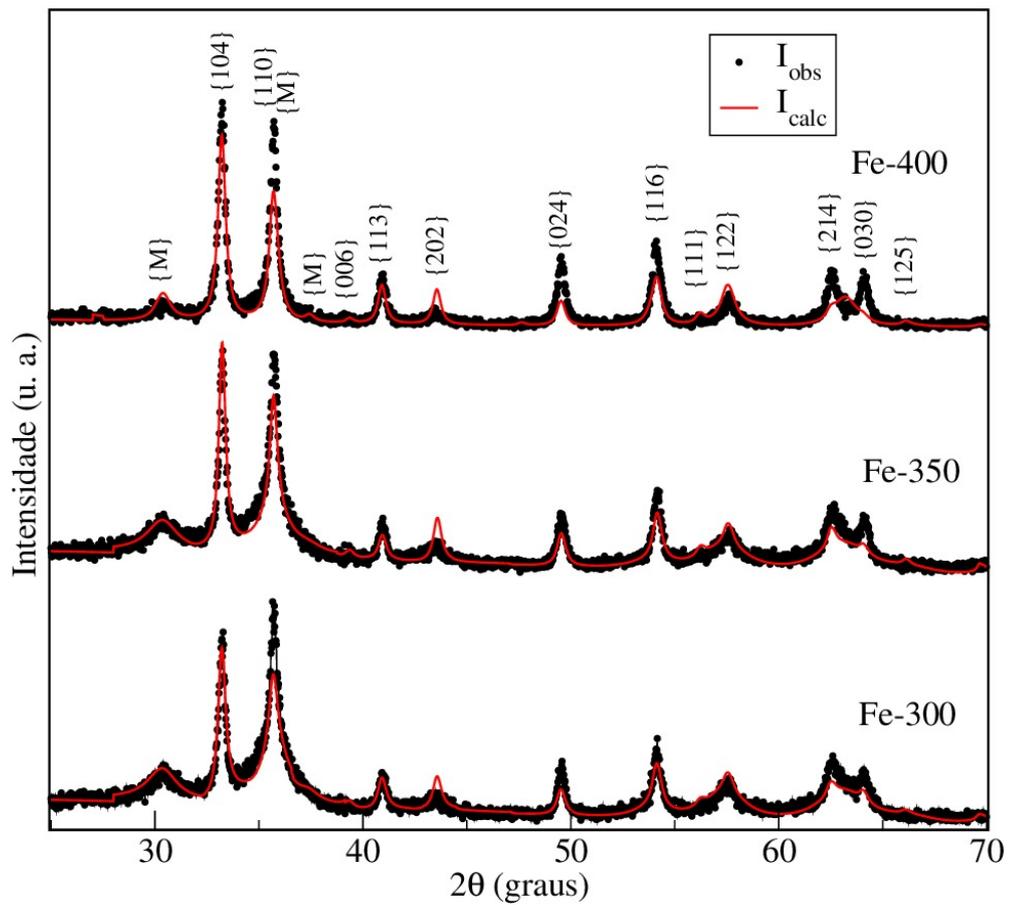
Todas as amostras apresentam tamanhos de cristalitos na escala nanométrica e aumentam com a elevação da temperatura de calcinação. Os valores de  $D_S$  e  $D_{WH}$  são equivalentes dentro da margem de erro em razão dos baixos valores de microdeformação.

#### 5.1.1.2 Óxido de ferro (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

A Fig. 5.3 apresenta os difratogramas de raios-x para os padrões de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Além dos picos referentes a estrutura ortorrômbica do óxido Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (hematita), foram observados picos referentes a estrutura cúbica do óxido de ferro Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita) identificados na figura pelo símbolo M. Os valores dos parâmetros estruturais da fase majoritária Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> estão dispostos na Tabela 5.2. Observa-se uma redução nos parâmetros estruturais com o aumento da temperatura de calcinação.

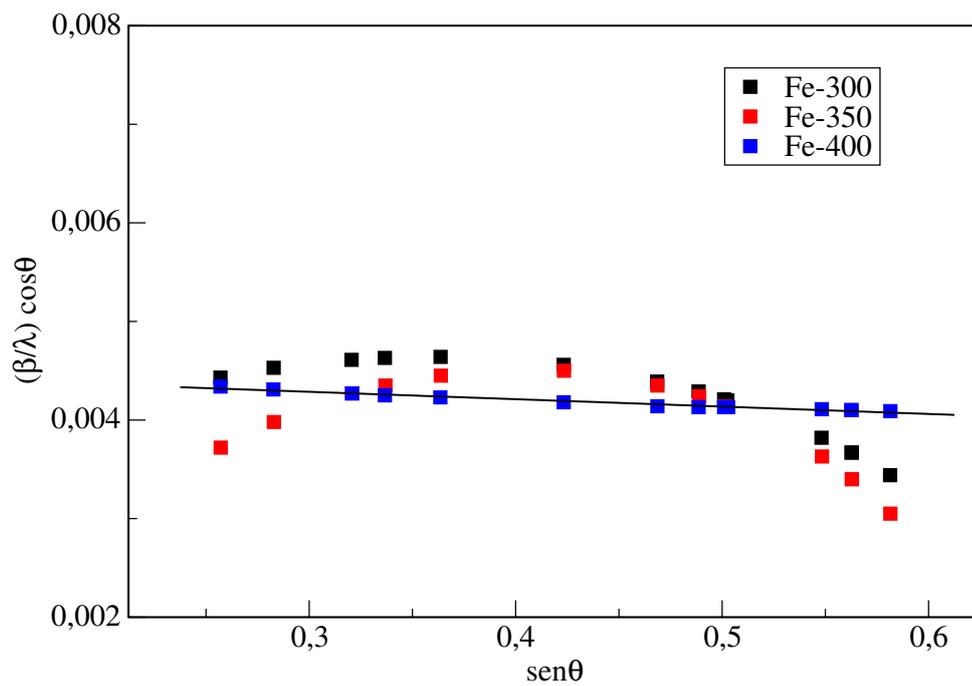
Os gráficos de Williamson-Hall para essas amostras estão apresentados na Fig. 5.4. Os gráficos das amostras calcinadas a 300 e 350°C não apresentam linearidade, indicando he-

**Figura 5.3:** Difratoogramas de raios-x dos padrões de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.4:** Gráfico Williamson-Hall dos padrões de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5.2:** Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação dos padrões de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

amostra	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	$D_S$ (nm)	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
Fe-300	5,035	13,747	301,77	12	**	**
Fe-350	5,034	13,743	301,61	15	**	**
Fe-400	5,035	13,734	301,40	15	20	0,18

**Fonte:** Próprio autor.

terogeneidade no tamanho de partícula. Apenas o padrão Fe-400 apresentou linearidade, possibilitando o cálculo do tamanho de partícula e microdeformação.

A Tabela 5.2 apresenta o tamanho médio de cristalito ( $D_{WH}$ ) a microdeformação ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do gráfico de Williamson-Hall, em comparação com o tamanho médio de cristalito ( $D_S$ ) obtido pela equação de Scherrer.

### 5.1.1.3 Óxido de cobalto ( $\text{Co}_3\text{O}_4$ )

A Fig. 5.5 apresenta os difratogramas de raios-x para os padrões de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Os picos observados pertencem a estrutura cúbica do óxido de cobalto. Os valores dos parâmetros estruturais obtidos pelo refinamento Rietveld estão dispostos na Tabela 5.3. Todos os valores são equivalentes dentro da margem de erro e não foi observada uma variação consistente dos valores dos parâmetros de rede com a temperatura de calcinação.

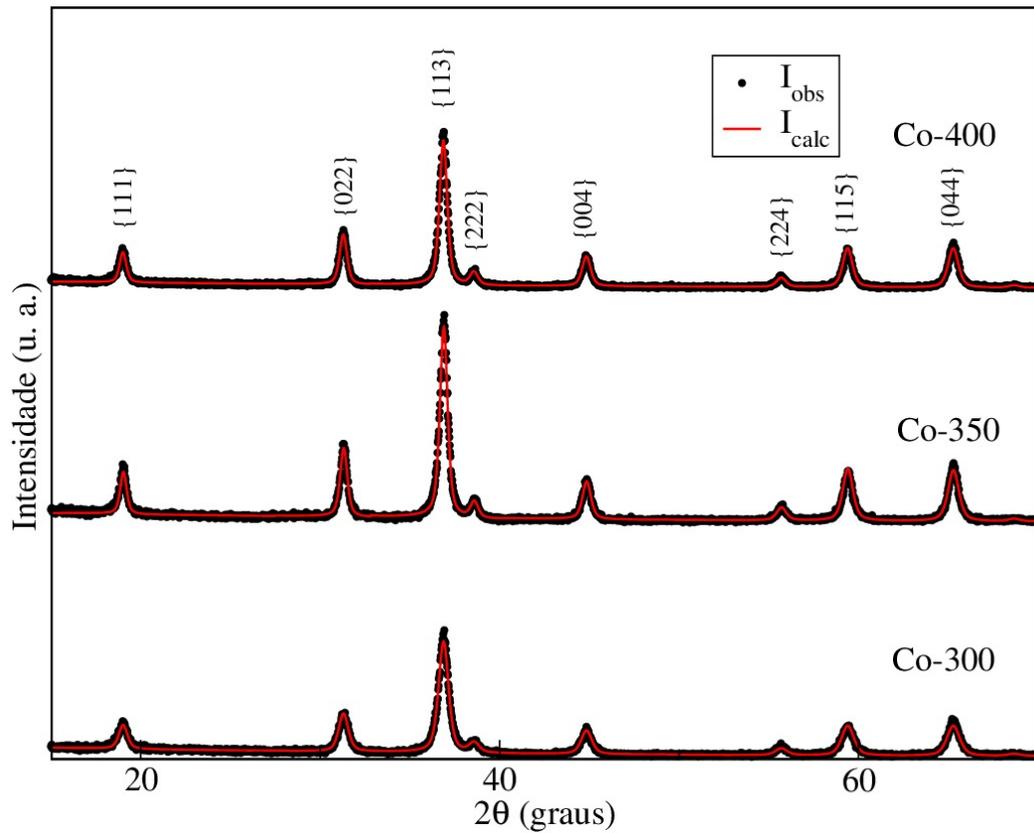
**Tabela 5.3:** Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação dos padrões de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .

amostra	$a = b = c$ (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	$D_S$ (nm)	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
Co-300	8,079	527,22	13	18	0,16
Co-350	8,080	527,42	15	31	0,26
Co-400	8,078	527,07	15	25	0,17

**Fonte:** Próprio autor.

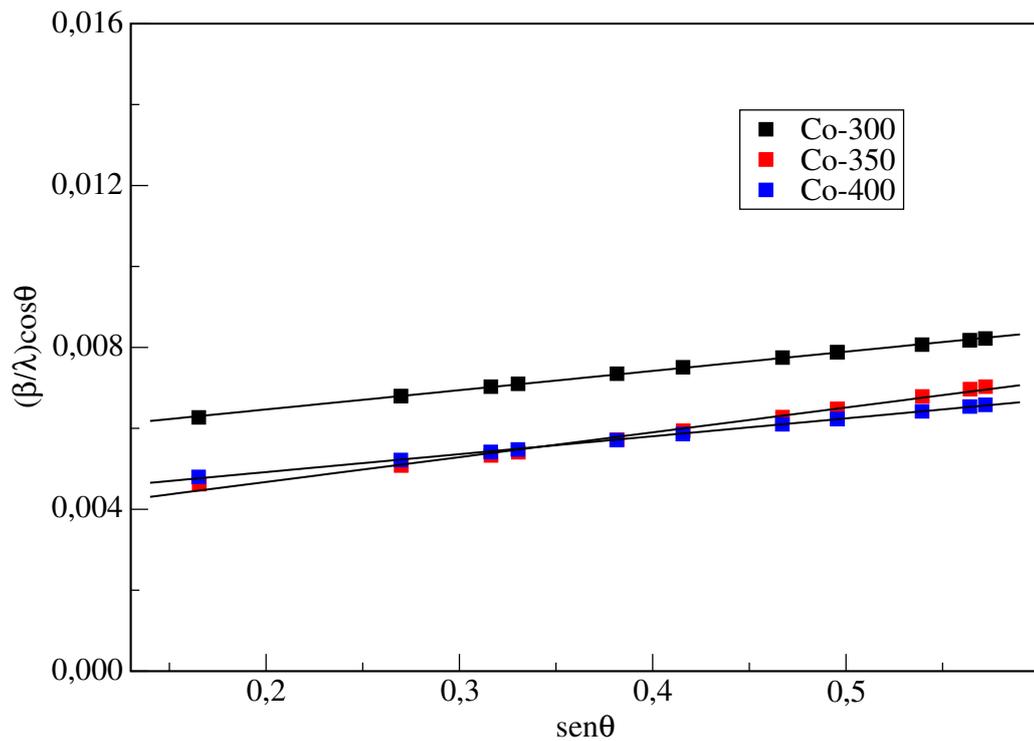
Os gráficos de Williamson-Hall para essas amostras são apresentados na Fig. 5.6. Todos possuem linearidade, isto indica que as amostras têm tamanhos de cristalitos ho-

**Figura 5.5:** Difractogramas de raios-x dos padrões de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.6:** Gráfico Williamson-Hall dos padrões de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Próprio autor.

mogêneos. A Tabela 5.3 apresenta o tamanho médio de cristalito ( $D_{WH}$ ) e a microdeformação ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do gráfico de Williamson-Hall, em comparação com o tamanho médio do cristalito ( $D_S$ ) obtido pela equação de Scherrer.

Todas as amostras apresentam tamanhos de cristalito na escala nanométrica e com valores equivalentes dentro da margem de erro de acordo com a análise de Scherrer. A correção de Williamson-Hall aponta para valores mais altos de tamanho de cristalino em razão da presença de microdeformações na rede causada por acúmulo de tensões [Louardi *et al.* 2011].

#### 5.1.1.4 Óxido de manganês ( $Mn_3O_4$ )

A Fig. 5.7 apresenta os difratogramas de raios-x para os padrões de  $Mn_3O_4$ . Os picos observados pertencem a estrutura tetragonal do óxido de manganês. Os valores encontrados para os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento Rietveld estão listados na Tabela 5.4. Todos os valores são equivalentes dentro da margem de erro e não foi observada uma variação consistente dos valores dos parâmetros de rede com a temperatura de calcinação.

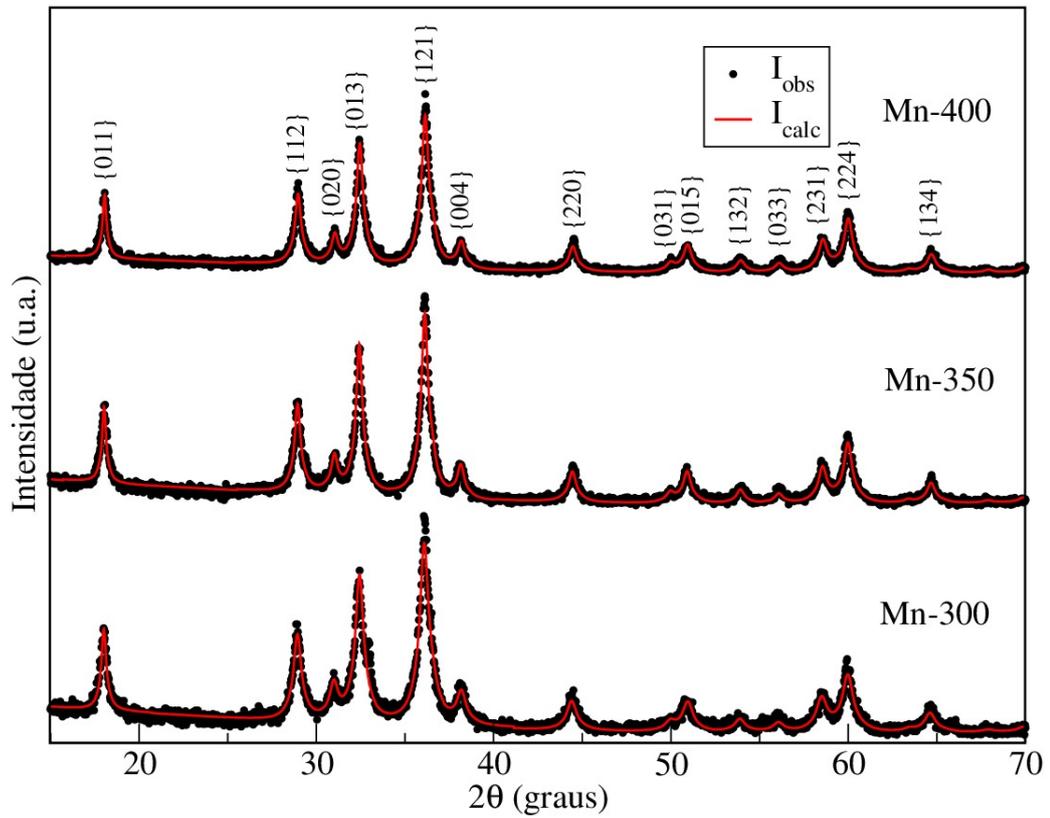
**Tabela 5.4:** Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação das amostras  $Mn_3O_4$ .

amostra	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	$D_S$ (nm)	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
Mn-300	5,760	9,425	312,67	18	**	**
Mn-350	5,759	9,426	313,61	19	**	**
Mn-400	5,763	9,416	313,73	15	**	**

**Fonte:** Próprio autor.

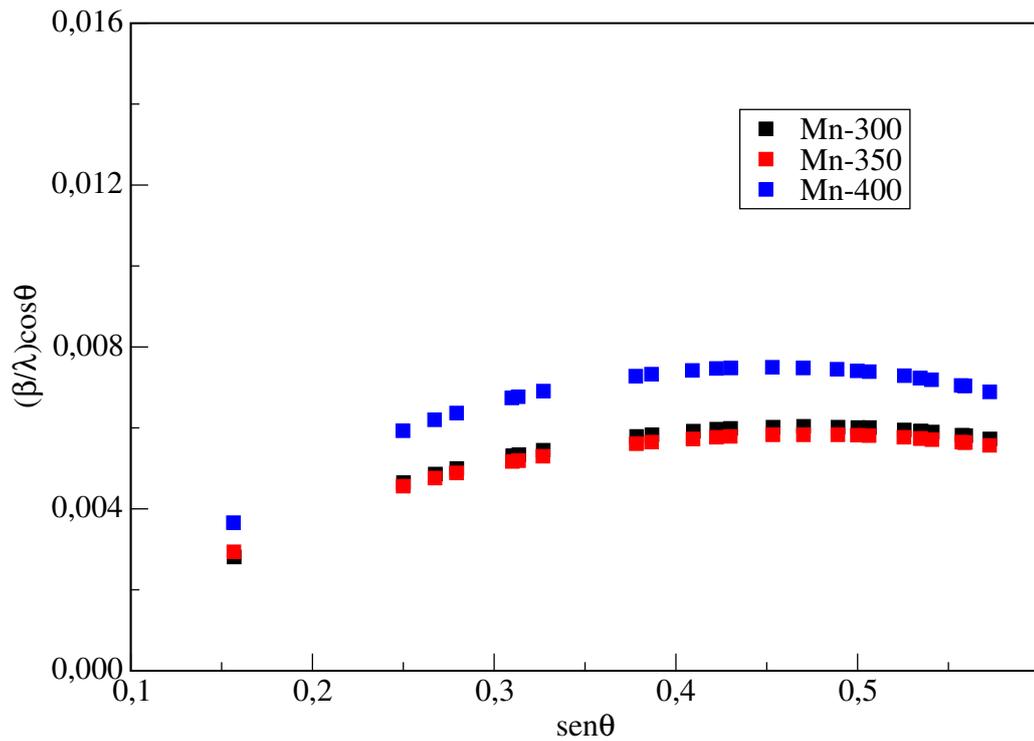
Os gráficos de Williamson-Hall para essas amostras estão apresentados na Fig. 5.8. Os gráficos apresentam comportamento não linear, impossibilitando o cálculo do tamanho médio do cristalito e o nível de microdeformação. A não linearidade nos gráficos de Williamson-Hall indica que as amostras possuem tamanhos de cristalitos heterogêneos.

Figura 5.7: Difratogramas de raios-x dos padrões de  $Mn_3O_4$ .



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.8: Gráfico Williamson-Hall dos padrões de  $Mn_3O_4$ .



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5.4 lista os valores obtidos para o tamanho médio do cristalito obtido da equação de Scherrer. Todas as amostras apresentam cristalitos na escala nanométrica com tamanho médio praticamente constante para as amostras calcinadas a 300 e 350°C. Entretanto, para o padrão Mn-400 ocorre uma redução no tamanho de cristalito. Esta redução pode ser devido ao aumento de tensões no material, o que dificulta o arranjo ordenado em determinado ponto da rede. Estes resultados estão em concordância com os obtidos para nanopartículas de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  [Gibot e Laffont 2007].

### 5.1.2 Amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas

As propriedades físicas das amostras dependem fundamentalmente de duas características: estado de oxidação e a concentração dos íons dopantes. O momento magnético do íon depende de seu estado de oxidação enquanto o acoplamento magnético depende da concentração de dopantes.

Além disso, para que seja possível a substituição de um átomo ou íon por outro em uma estrutura cristalina, a diferença entre os raios dos dois átomos ou íons deve ser menor que  $\pm 15\%$ . O raio iônico do  $\text{Sn}^{4+}$  é 0,069 Å enquanto que os raios iônicos do  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  são 0,064 Å, 0,072 Å e 0,081 Å, respectivamente. Observa-se que os raios iônicos dos dopantes e do elemento da matriz possuem dimensões aproximadas e dentro do limite teórico.

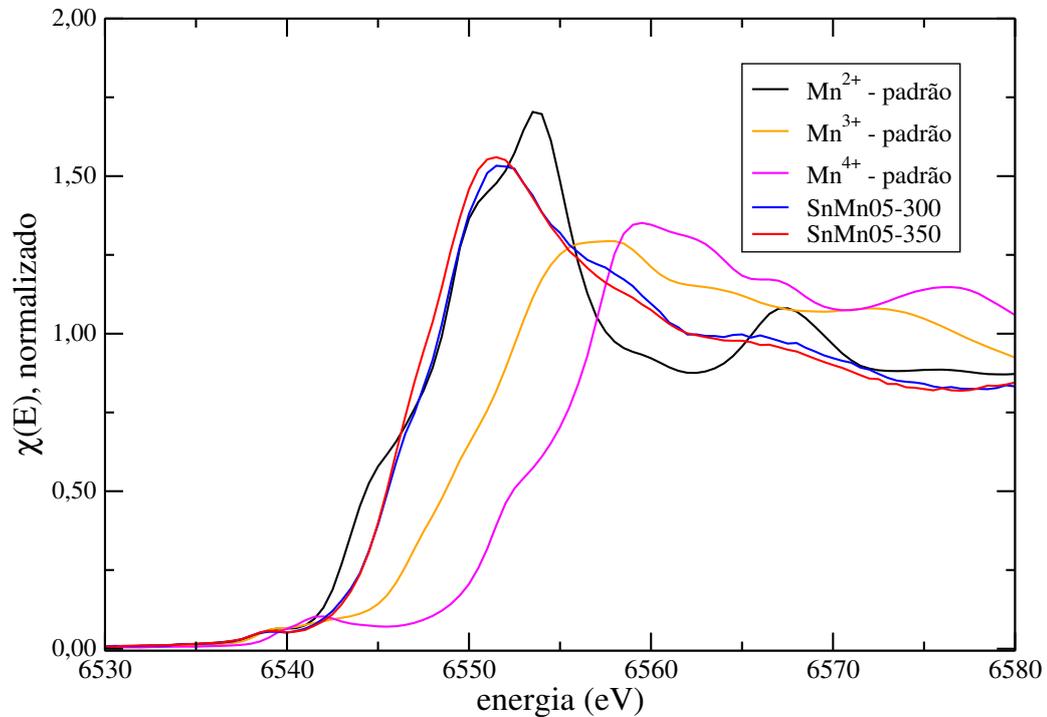
Foram sintetizadas amostras de  $\text{SnO}_2$  dopadas com concentrações desejadas de 5%, 10% e 20% de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Fe}^{3+}$ , calcinadas a temperaturas de 300°C, 350°C e 400°C por 4 h. As amostras serão identificadas com a etiqueta  $\text{SnM}_x\text{-T}$ , onde M é o dopante e  $x$  a sua concentração e T a temperatura de calcinação. Ou seja, a identificação  $\text{SnMn}05\text{-}300$  corresponde à amostra de  $\text{SnO}_2$  com dopagem nominal de 5% de  $\text{Mn}^{2+}$  calcinada a 300°C.

#### 5.1.2.1 Verificação da valência dos dopantes

A Fig. 5.9 mostra os espectros XAFS na região próxima da borda de absorção (XANES) da borda K do Mn de algumas amostras  $\text{SnMn}$  e padrões cristalinos de  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Mn}^{3+}$  e  $\text{Mn}^{4+}$ . A posição da borda de absorção das amostras coincide com aquela do padrão de

$\text{Mn}^{2+}$ , confirmando que os átomos de Mn dopam o  $\text{SnO}_2$  com essa valência.

**Figura 5.9:** Espectros XAFS na região próxima da borda K do Mn



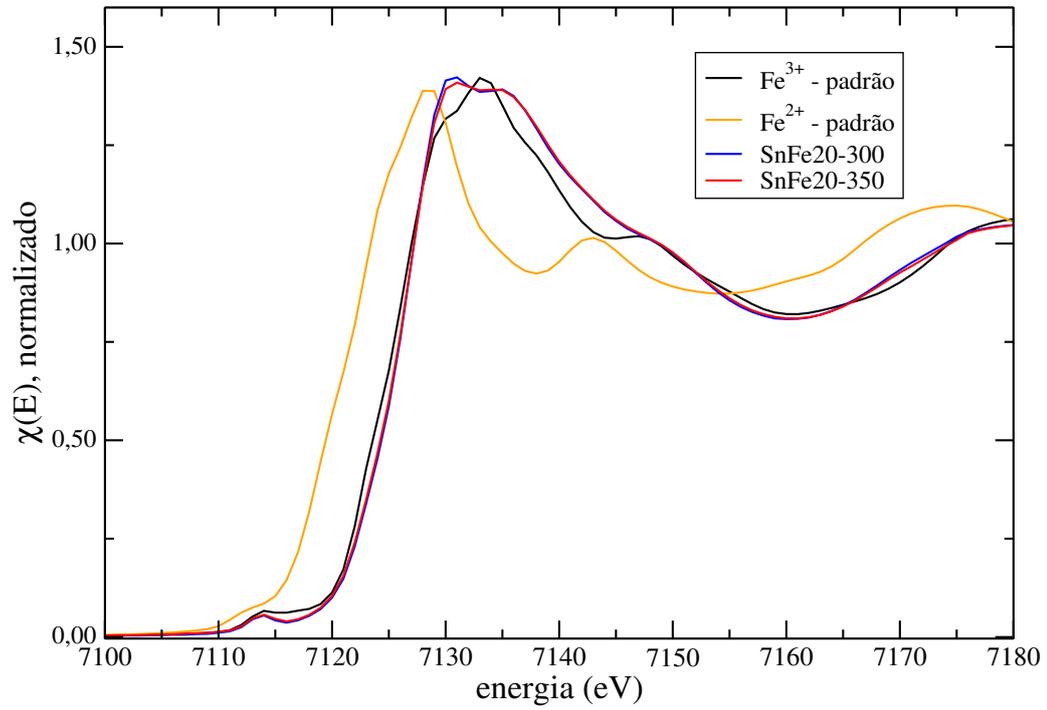
Fonte: Próprio autor.

De forma similar, a borda de absorção das amostras SnFe na Fig. 5.10 coincidem com aquela do padrão de  $\text{Fe}^{3+}$  e a borda de absorção das amostras SnCo na Fig. 5.11 coincidem com aquela do padrão de  $\text{Co}^{2+}$ .

#### 5.1.2.2 Verificação das concentrações de dopantes

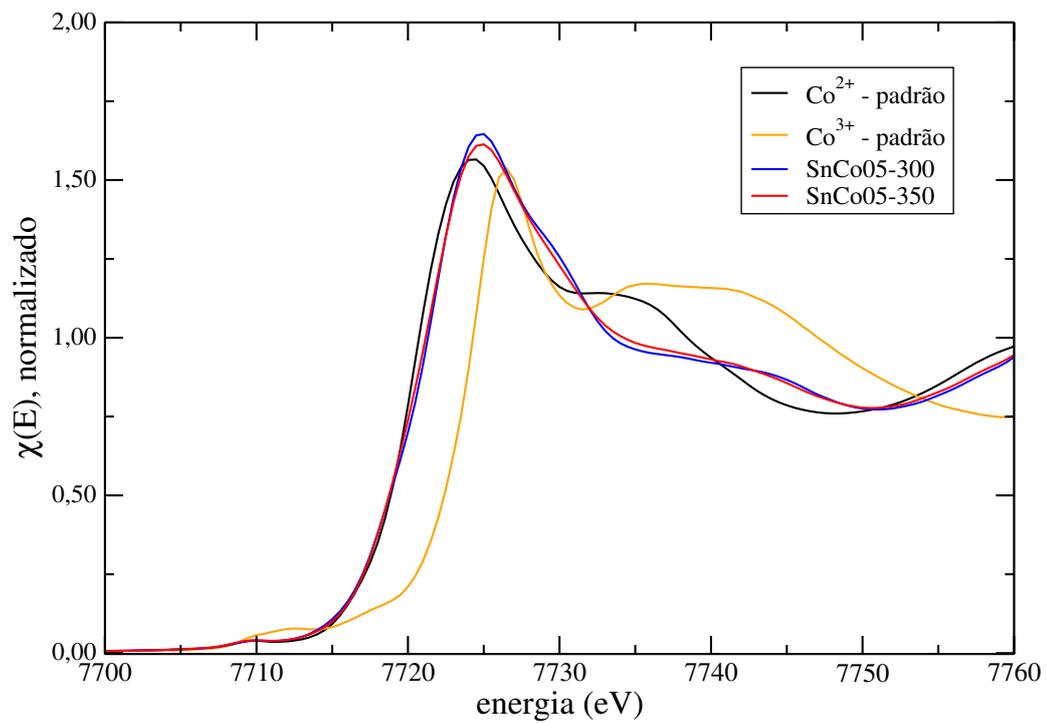
A medida da composição das amostras e conseqüentemente das concentrações dos dopantes foi realizada por espectroscopia de fluorescência de raios-x. Os valores obtidos estão listados na Tabela 5.5.

**Figura 5.10:** Espectros XAFS na região próxima da borda K do Fe



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.11:** Espectros XAFS na região próxima da borda K do Co



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5.5:** Concentrações reais das amostras  $\text{SnM}_x$  obtidas por espectroscopia de fluorescência de raios-x.

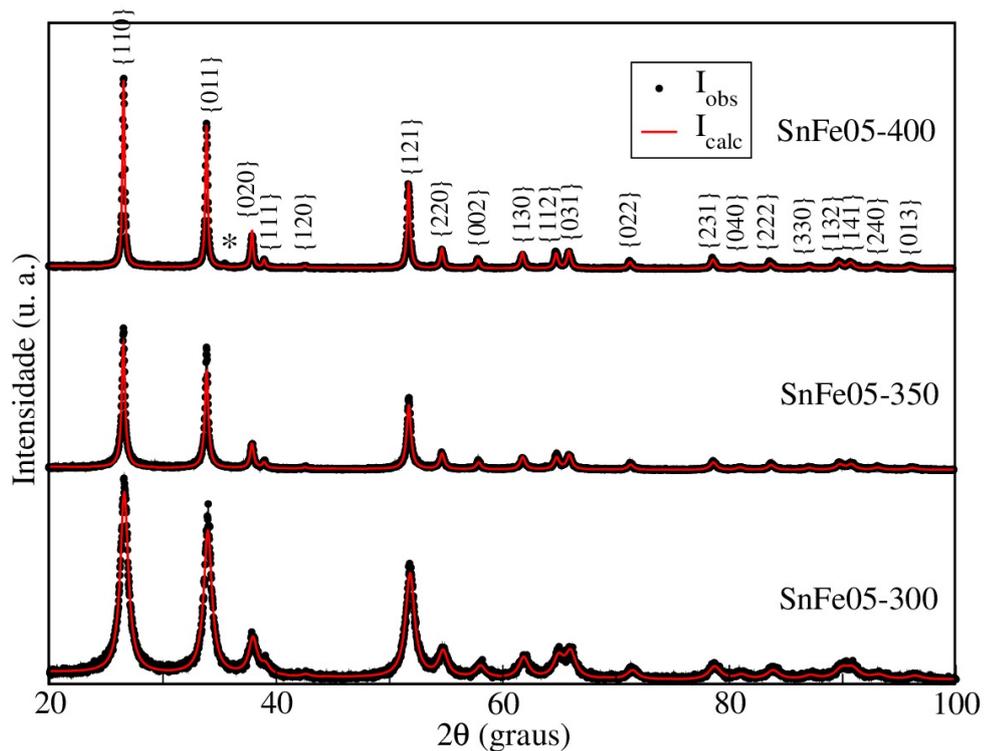
Amostra	Concentração desejada		
	$x = 0,05$	$x = 0,10$	$x = 0,20$
$\text{SnMn}_x$	0,04	0,10	0,23
$\text{SnFe}_x$	0,06	0,12	0,19
$\text{SnCo}_x$	0,04	0,14	0,22

**Fonte:** Próprio autor.

### 5.1.2.3 $\text{SnO}_2$ dopado com Fe

As Figs. 5.12, 5.13 e 5.14 mostram os difratogramas de raios-x das amostras  $\text{SnFe05}$ ,  $\text{SnFe10}$  e  $\text{SnFe20}$  calcinadas a 300, 350 e 400°C por 4 h.

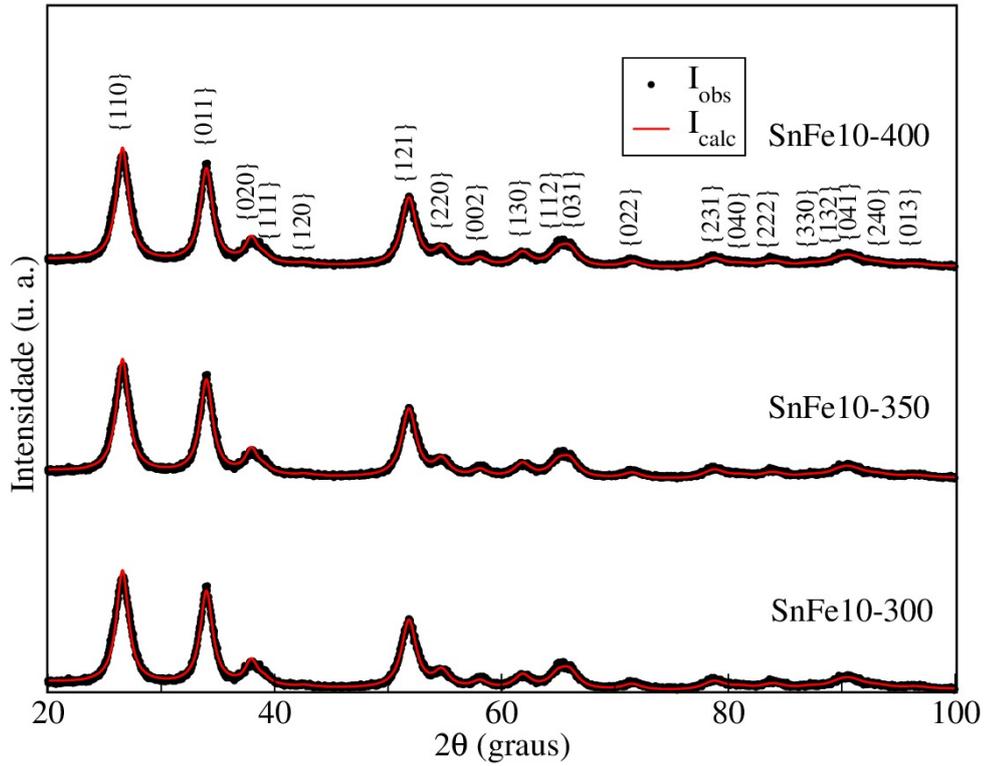
**Figura 5.12:** Difratogramas de raios-x das amostras  $\text{SnFe05}$



**Fonte:** Próprio autor.

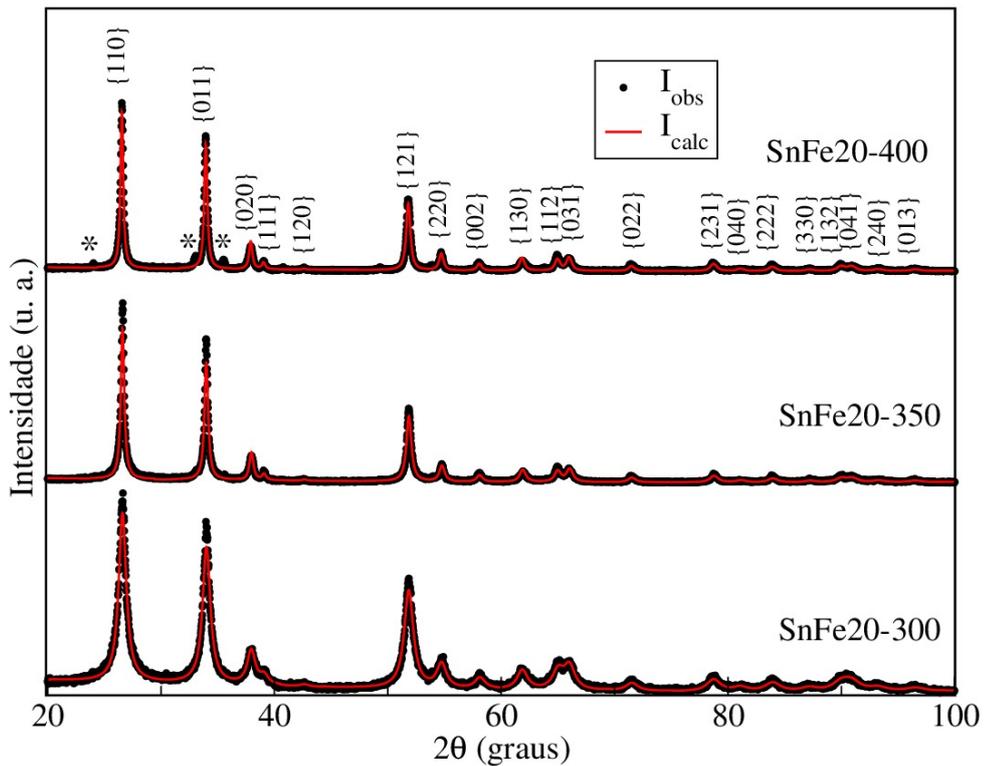
Quando uma análise é realizada levando em consideração as posições dos picos de difração pertencentes às famílias de planos  $\{110\}$  ( $2\theta=26,56^\circ$ ),  $\{220\}$  ( $2\theta=54,73^\circ$ ) e  $\{330\}$

Figura 5.13: Difratogramas de raios-x das amostras SnFe10.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.14: Difratogramas de raios-x das amostras SnFe20.



Fonte: Próprio autor.

( $2\theta=87,20^\circ$ ), observa-se que os difratogramas de todas as amostras apresentam picos referentes à estrutura tetragonal atribuída ao óxido de estanho. Mas também foi possível observar a presença da fase espúria ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nas amostras dopadas com 5 e 20% de Fe calcinadas a  $400^\circ\text{C}$ .

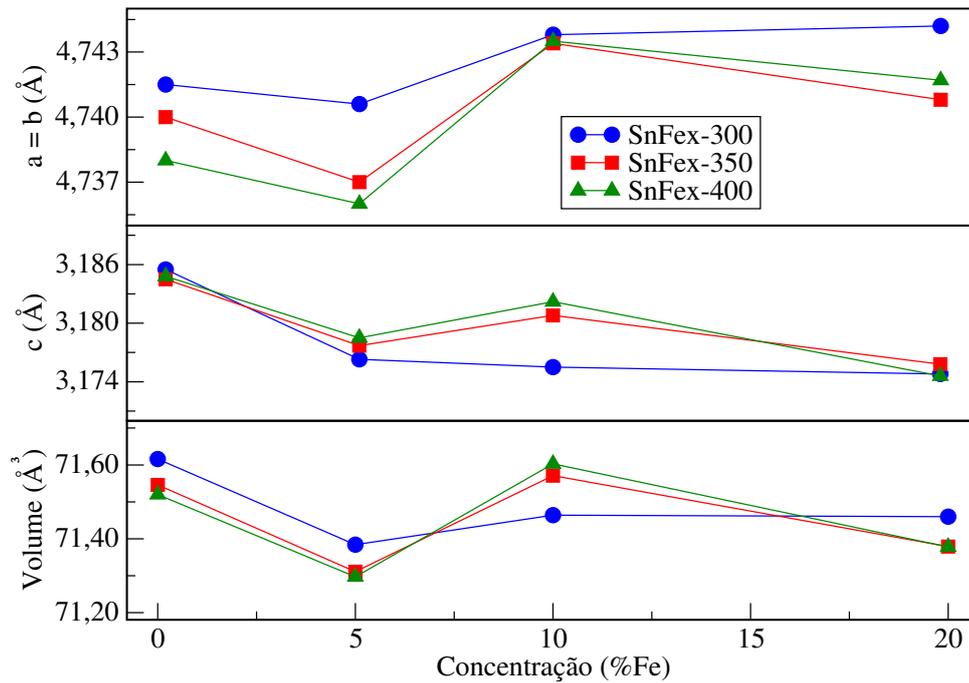
Os valores encontrados para os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld estão listados na Tabela 5.6. A tabela também mostra os valores para os padrões de  $\text{SnO}_2$  para comparação. Os padrões de  $\text{SnO}_2$  são identificados com SnFe00-T (onde T é a temperatura de calcinação) para manter um padrão de identificação. Analisando os resultados para as mesmas temperaturas de calcinação, verifica-se uma redução do volume da célula unitária quando o  $\text{SnO}_2$  é dopado com aproximadamente 5% de Fe. Para concentrações maiores observa-se um aumento do volume da célula unitária. Este comportamento pode ser melhor visualizado na Fig. 5.15.

**Tabela 5.6:** Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação das amostras SnFex.

amostra	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	$D_S$ (nm)	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
SnFe00-300	4,742	3,186	71,62	5,9	6,0	0,03
350	4,740	3,185	71,55	8,1	8,2	0,01
400	4,738	3,185	71,52	11	11	-0,01
SnFe05-300	4,741	3,176	71,38	9,4	14	0,25
350	4,737	3,178	71,31	19	54	0,25
400	4,736	3,179	71,29	27	185	0,23
SnFe10-300	4,744	3,176	71,46	5,2	**	**
350	4,743	3,181	71,57	6,6	**	**
400	4,744	3,182	71,60	9,1	13	0,21
SnFe20-300	4,744	3,175	71,46	6,6	**	**
350	4,741	3,176	71,38	17	**	**
400	4,742	3,175	71,38	22	124	0,27

**Fonte:** Próprio autor.

A redução do volume da célula unitária indica dopagem substitucional pois o raio iônico do  $\text{Fe}^{3+}$  (0,064 Å) é menor que o do  $\text{Sn}^{4+}$  (0,069 Å). O aumento do volume da

**Figura 5.15:** Parâmetros estruturais das amostras SnFex.

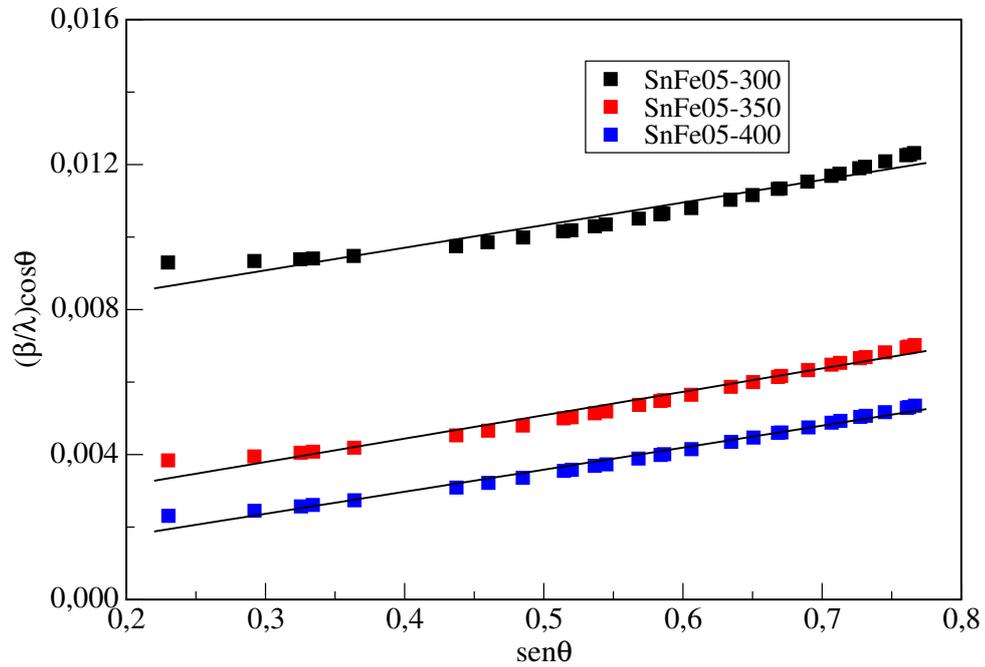
Fonte: Próprio autor.

célula unitário para concentrações maiores que 5% indica que nestes níveis maiores de dopagem, a incorporação dos íons  $\text{Fe}^{3+}$  nos sítios octaédricos do  $\text{Sn}^{4+}$  acarretam mudanças estruturais. Sugerindo que o aumento da dopagem aumenta o nível de tensões e defeitos na estrutura cristalina. Mathew *et al.* [2006] encontraram resultados semelhantes usando o método químico de via úmida.

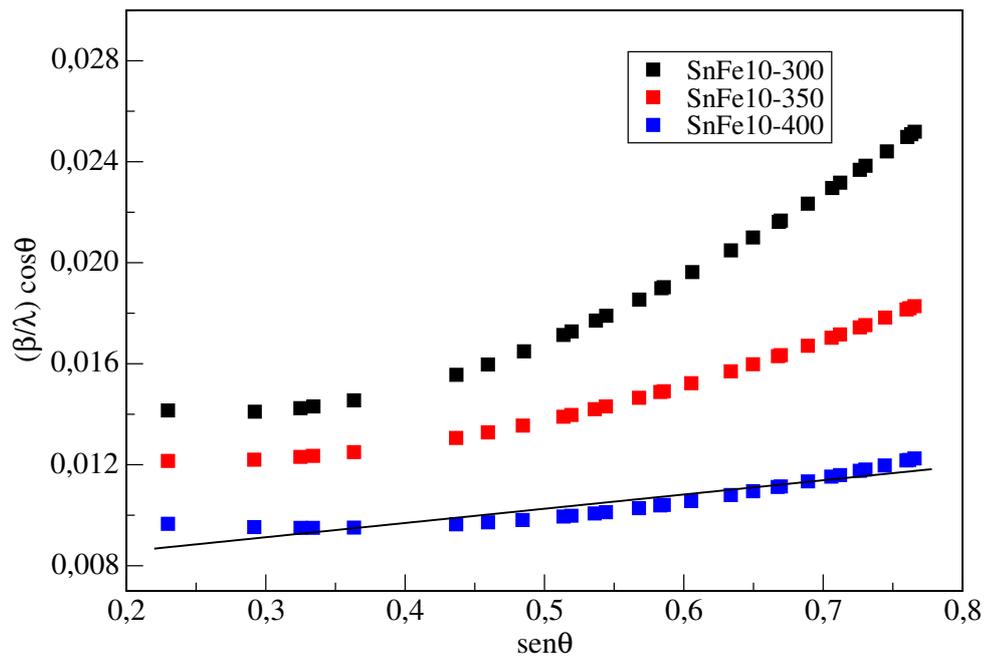
Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras SnFex estão mostrados nas Figs. 5.16, 5.17 e 5.18. Os gráficos das amostras SnFe05 apresentam linearidade, o que possibilita determinar o tamanho médio do cristalito e o nível de microdeformação. Todavia, para as amostras dopadas com 10 e 20% de Fe, apenas aquelas calcinadas a 400°C permitiram o cálculo do tamanho médio do cristalito e o nível de microdeformação. A linearidade nos gráficos de Williamson-Hall indica que as amostras possuem tamanhos de cristalitos homogêneos.

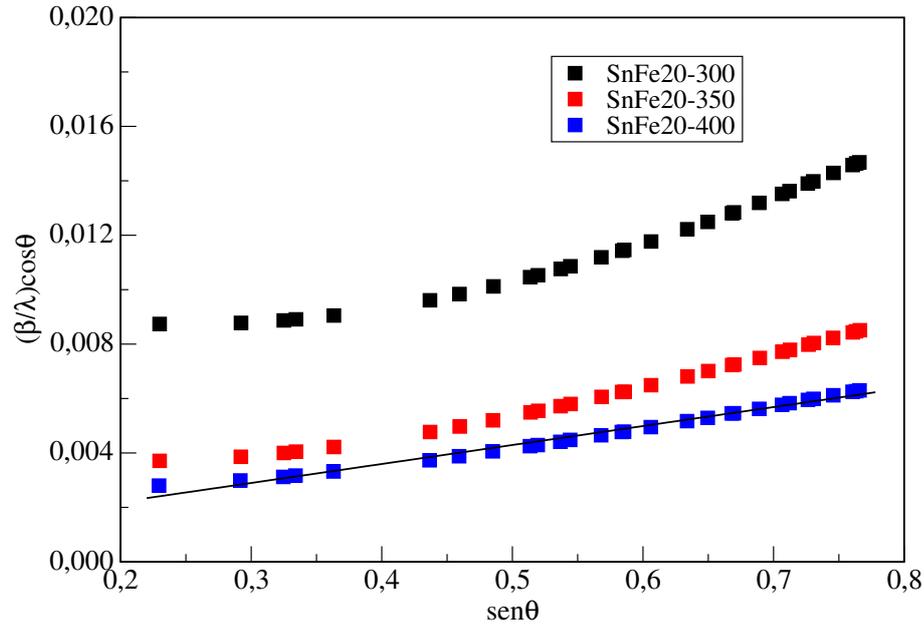
A Tabela 5.6 apresenta os valores calculados para o tamanho médio do cristalito ( $D_S$ ) com auxílio da equação de Scherrer, o tamanho médio do cristalito ( $D_{WH}$ ) e a microdeformação ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do gráfico de Williamson-Hall.

**Figura 5.16:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnFe05.



**Figura 5.17:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnFe10.



**Figura 5.18:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnFe20.

Fonte: Próprio autor.

Os resultados mostram um acréscimo gradual no tamanho médio do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação. Entretanto, os valores do tamanho do cristalito calculados a partir do gráfico de Williamson-Hall nem todos apresentam dimensões nanométricas.

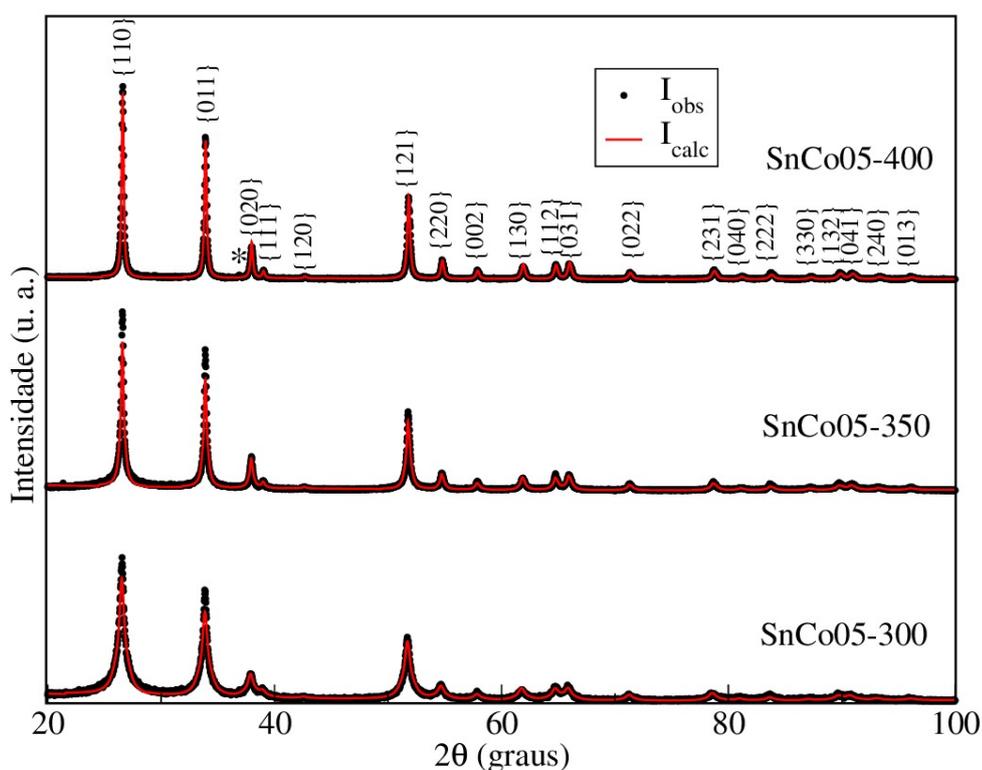
O aumento no tamanho médio do cristalito pode estar associado com a eliminação de matéria orgânica residual resultante da síntese do material. A energia fornecida com o aumento da temperatura de calcinação favorece a retirada deste material e elimina possíveis tensões e defeitos da rede cristalina. Dessa forma, este processo possibilita um maior ordenamento dos planos atômicos em determinadas regiões do material.

Quando uma análise é realizada sobre a mesma temperatura e variando o nível de dopagem, observa-se que tamanho médio do cristalito diminui com o aumento da concentração. Isto sugere que o acréscimo da concentração de dopantes eleva o número de tensões na rede cristalina dificultando uma orientação mais favorável do material.

5.1.2.4 SnO<sub>2</sub> dopado com Co

As Figs. 5.19, 5.20 e 5.21 mostram os difratogramas de raios-x do SnCo05, SnCo10 e SnCo20 calcinados a 300, 350 e 400°C por 4 h. Os difratogramas de todas as amostras apresentam picos referentes à estrutura tetragonal do SnO<sub>2</sub>. A presença da fase espúria Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> foi observada apenas na amostra dopada com 5% de Co calcinada a 400°C.

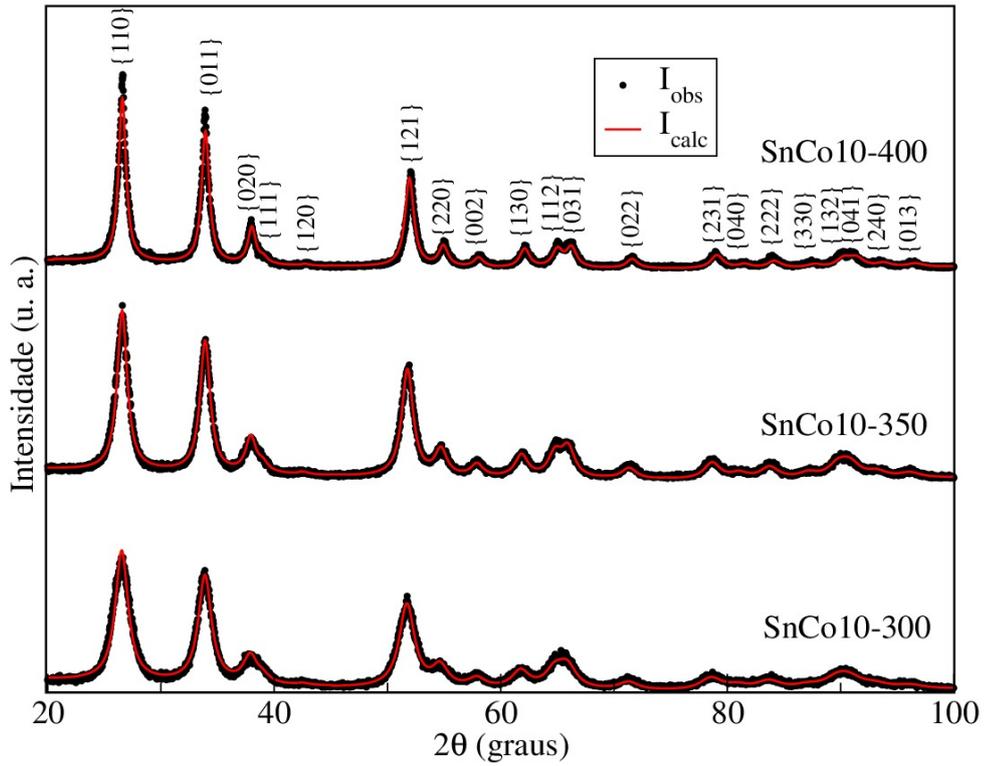
**Figura 5.19:** Difratogramas de raios-x das amostras SnCo05



Fonte: Próprio autor.

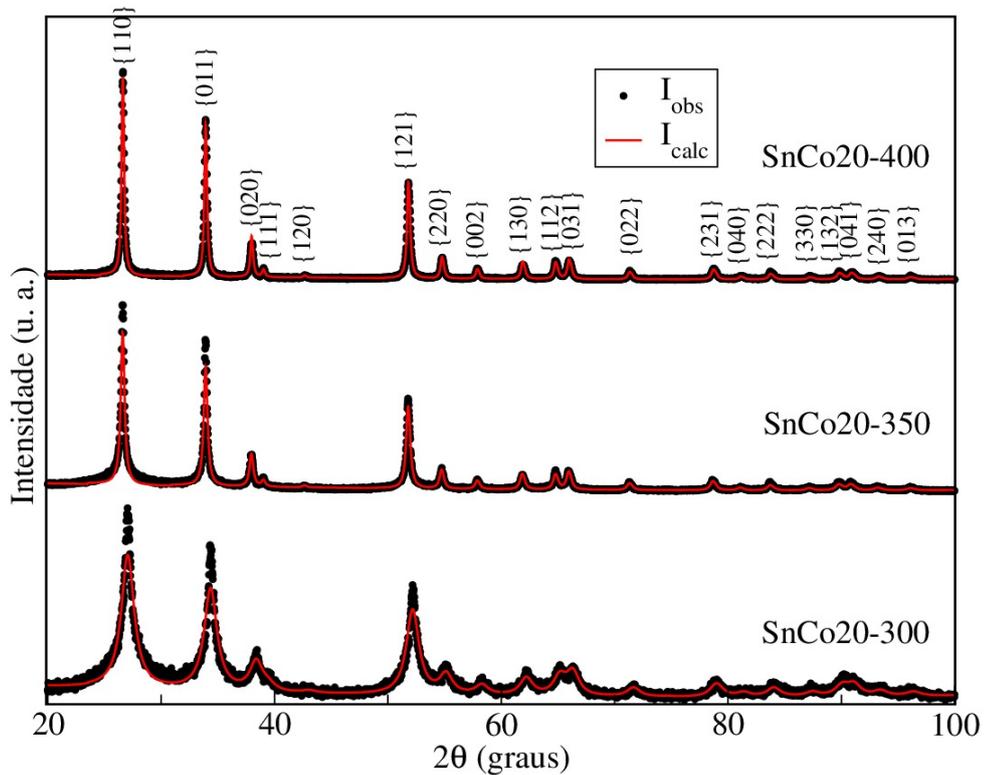
Os valores encontrados para os parâmetros estruturais a partir do refinamento pelo método de Rietveld estão listados na Tabela 5.7. A tabela também mostra os valores dos padrões de SnO<sub>2</sub> para comparação. Assim como para a dopagem com Fe, os mesmos padrões de SnO<sub>2</sub> agora são identificados como SnCo00-T. Verifica-se uma pequena porém consistente redução do volume da célula unitária para amostras com a mesma concentração como função da temperatura de calcinação. De fato, o aumento da temperatura

Figura 5.20: Difratogramas de raios-x das amostras SnCo10.



Fonte: Próprio autor.

Figura 5.21: Difratogramas de raios-x das amostras SnCo20.



Fonte: Próprio autor.

de calcinação elimina maior quantidade de matéria orgânica residual e conseqüentemente ocorre melhor ordenamento dos átomos no material.

**Tabela 5.7:** Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação das amostras SnCo $x$ .

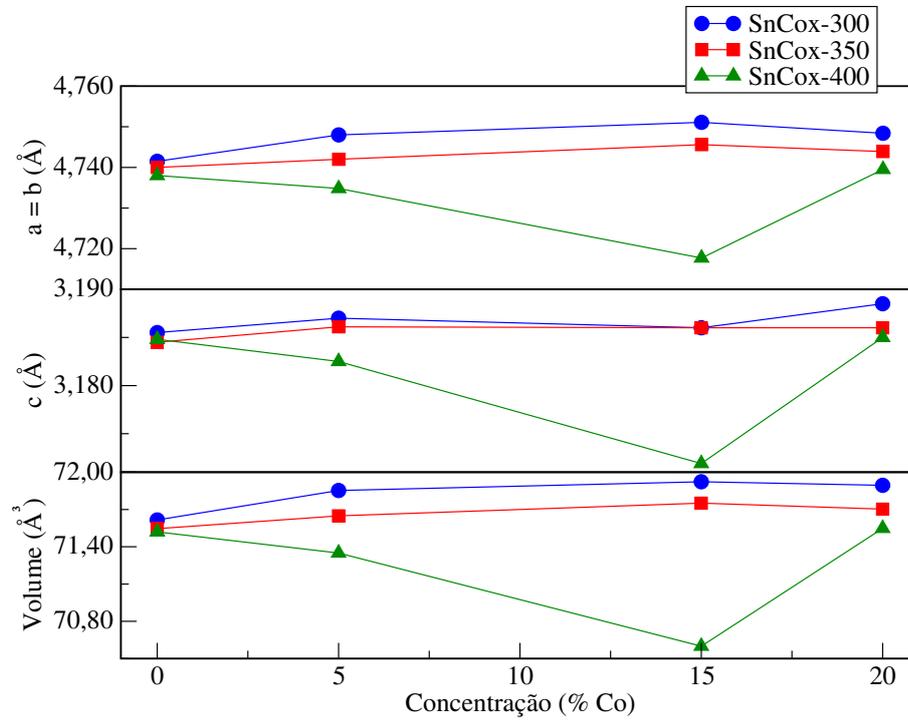
amostra	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	$D_S$ (nm)	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
SnCo00-300	4,742	3,186	71,62	5,9	6,0	0,03
350	4,740	3,185	71,55	8,1	8,2	0,01
400	4,738	3,185	71,52	11	11	-0,01
SnCo05-300	4,748	3,187	71,85	15	17	0,04
350	4,742	3,186	71,65	24	79	0,22
400	4,735	3,183	71,35	28	198	0,22
SnCo10-300	4,751	3,186	71,92	5,2	**	**
350	4,746	3,186	71,75	7,2	**	**
400	4,718	3,172	70,60	9,6	17	0,30
SnCo20-300	4,748	3,189	71,90	8,5	5,7	-0,36
350	4,744	3,186	71,70	22	35	0,10
400	4,740	3,185	71,55	33	94	0,14

**Fonte:** Próprio autor.

A Fig. 5.22 mostra a evolução dos parâmetros estruturais como função da concentração de Co. É possível observar uma tendência de aumento do volume da célula unitária como função da concentração de Co para as temperaturas de calcinação de 300 e 350°C. Esse comportamento sugere incorporação substitucional do Co na estrutura do SnO<sub>2</sub> pois o raio iônico do Co<sup>2+</sup> (0,072 Å) é maior que o do Sn<sup>4+</sup> (0,069 Å). As amostras calcinadas a 400°C não apresentam o comportamento observado nas amostras calcinadas a 300 e 350°C e pode ser devido a formação de fases espúrias a esta temperatura de calcinação.

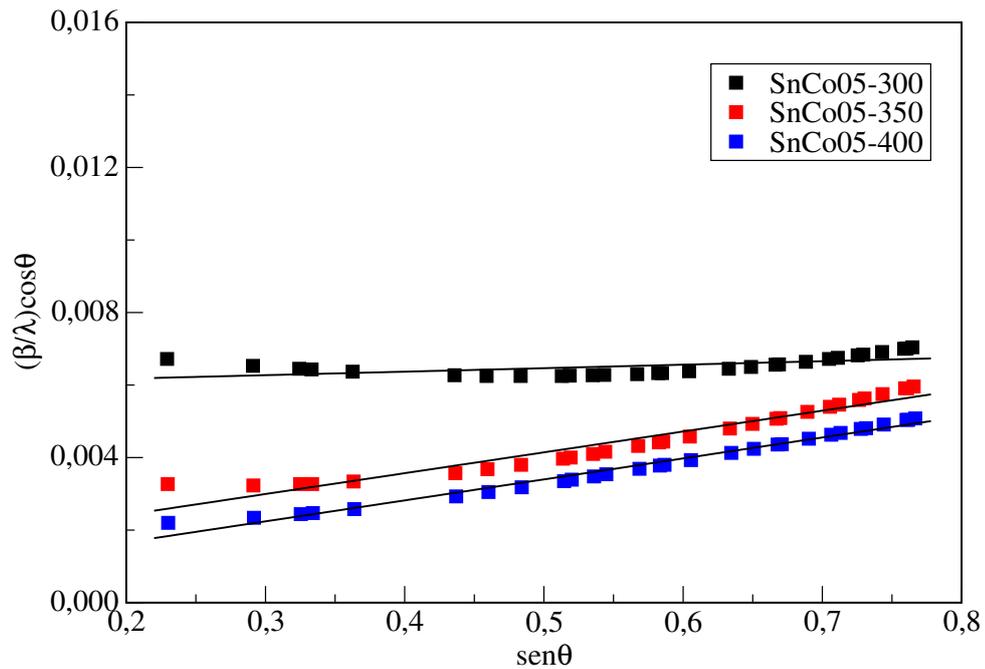
Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras SnCo $x$  estão mostrados nas Figs. 5.23, 5.24 e 5.25. Os gráficos das amostras contendo 5 e 20% de Co apresentam linearidade, o que possibilita determinar o tamanho do cristalito e o nível de microdeformação. Entretanto, para as amostras contendo 15% de Co (SnCo10), apenas aquela calcinada a 400°C mostrou aspecto linear.

**Figura 5.22:** Parâmetros estruturais das amostras SnCox.



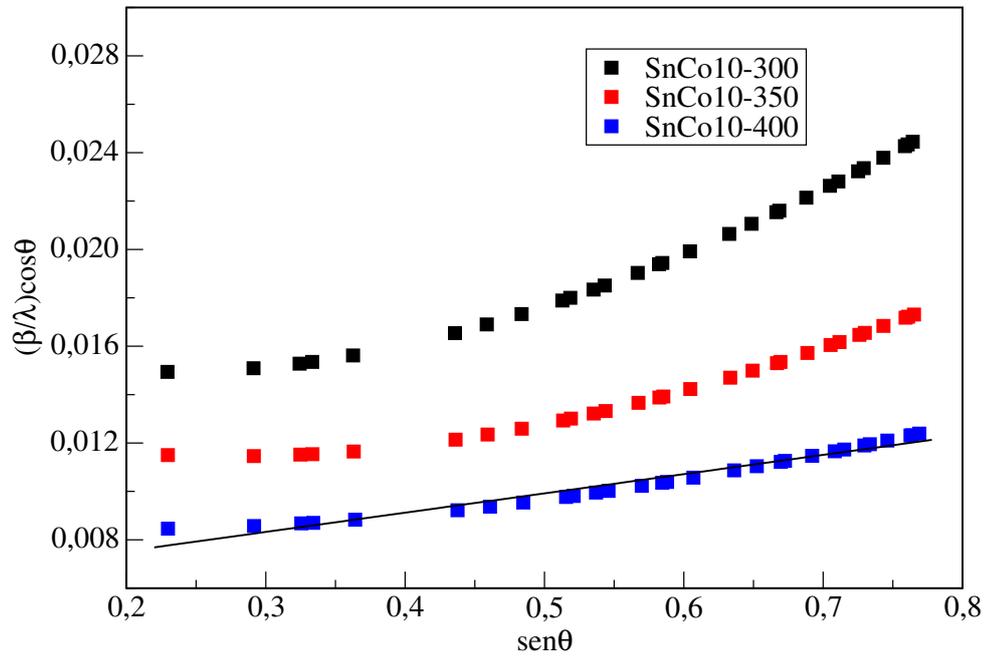
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.23:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnCo05.



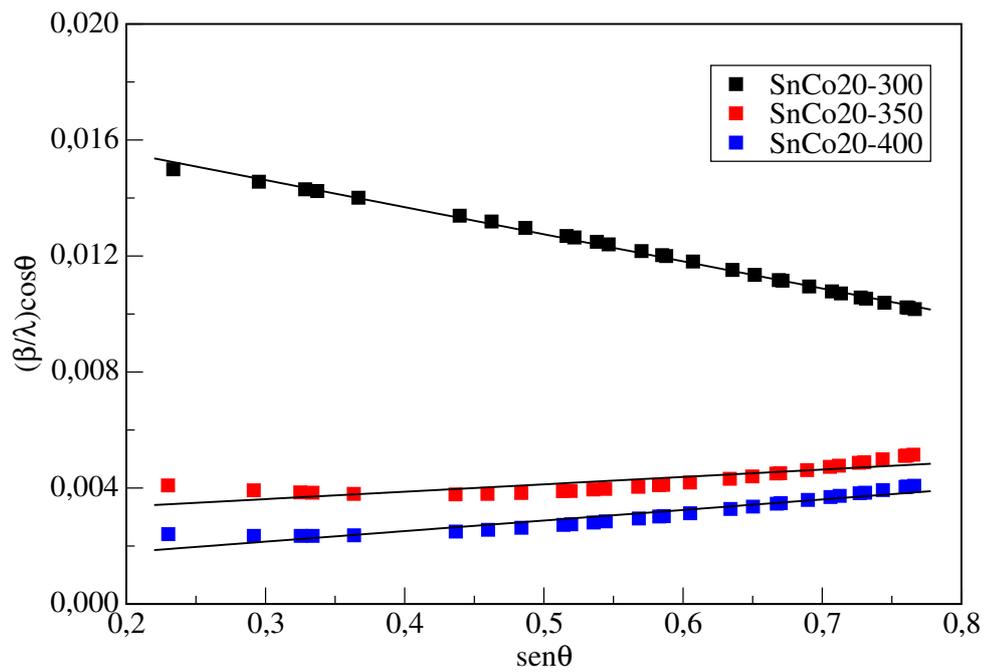
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.24:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnCo10.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.25:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnCo20.



Fonte: Próprio autor.

A Tabela 5.7 apresenta os valores calculados para o tamanho do cristalito ( $D_S$ ) com auxílio da equação de Scherrer, tamanho do cristalito ( $D_{WH}$ ) e a microdeformação ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do gráfico de Williamson-Hall. Os resultados mostram um acréscimo gradual no tamanho médio do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação. Os valores obtidos pela equação de Scherrer apresentam dimensões nanométricas. No entanto, os valores calculados a partir do gráfico de Williamson-Hall nem todos apresentam dimensões nanométricas.

#### 5.1.2.5 SnO<sub>2</sub> dopado com Mn

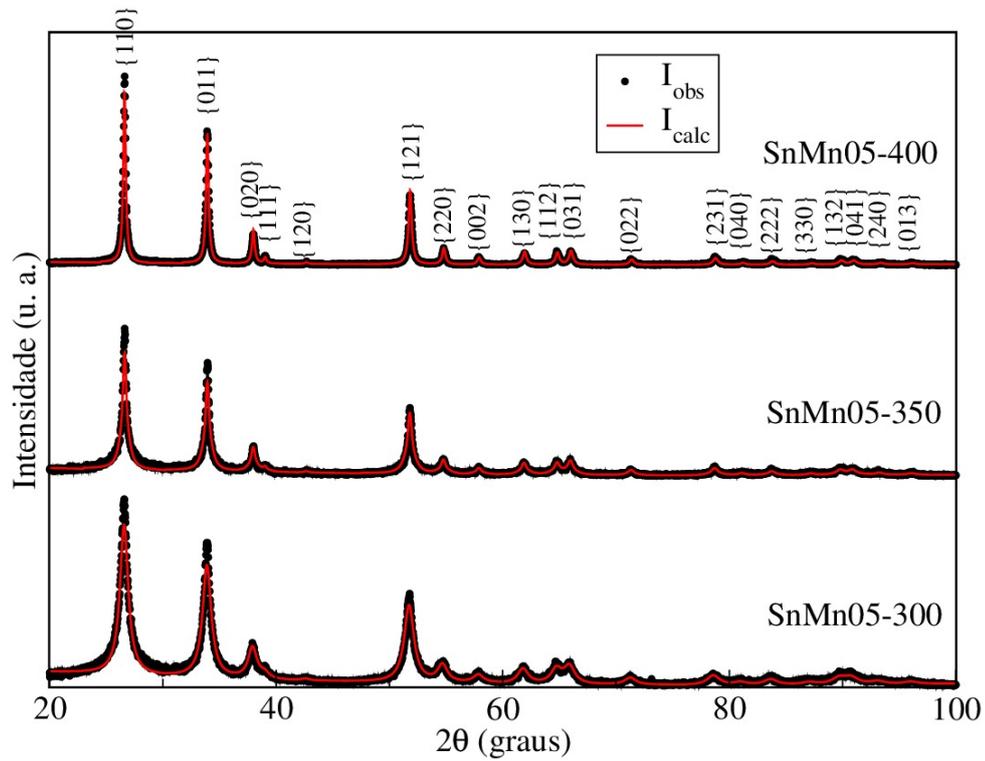
As Figs. 5.26, 5.27 e 5.28 mostram os difratogramas de raios-x das amostras SnMn05, SnMn10 e SnMn20, respectivamente. Todos os difratogramas apresentam apenas picos referentes à estrutura tetragonal atribuída ao óxido de estanho. Não foram observadas fases secundárias em nenhuma das temperaturas de calcinação.

Os valores encontrados para os parâmetros estruturais obtidos a partir do refinamento pelo método de Rietveld estão listados na Tabela 5.8. A tabela também mostra os valores para os padrões de SnO<sub>2</sub> para comparação. Os padrões de SnO<sub>2</sub> são identificados como SnMn00-T. Assim como para a dopagem com Co, verifica-se uma pequena porém consistente redução do volume da célula unitária para amostras com a mesma concentração como função da temperatura de calcinação.

A Fig. 5.22 mostra a evolução dos parâmetros estruturais como função da concentração de Co para as diversas temperaturas. É possível observar um aumento do volume da célula unitária como função da concentração de Mn nas amostras calcinadas a 300°C. Esse comportamento sugere incorporação substitucional do Mn na estrutura do SnO<sub>2</sub> pois o raio iônico do Mn<sup>2+</sup> (0,081 Å) é maior que o do Sn<sup>4+</sup> (0,069 Å).

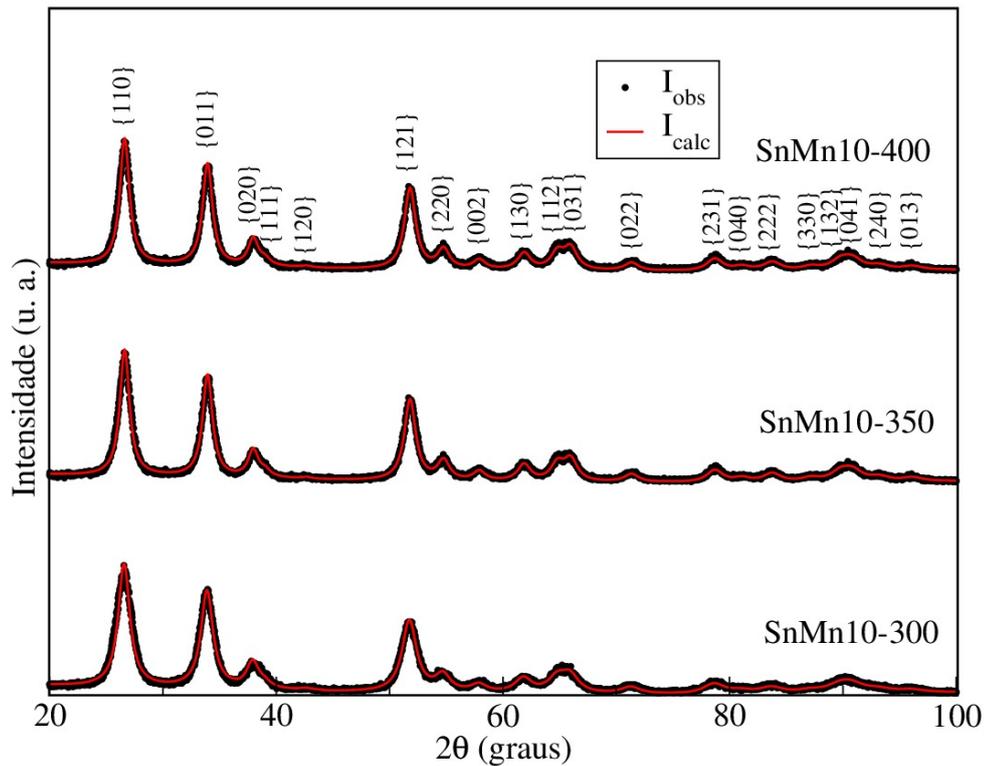
Nas amostras calcinadas a 350 e 400°C, este aumento só se verifica até a concentração de 10% o que pode ser explicado por distorções da rede cristalina ocasionadas pelo aumento da concentração de Mn para 20% ocupando os sítios octaédricos da matriz hospedeira. Além disso, a presença de fases espúrias minoritárias que não foram identificadas pela difração de raios-x podem contribuir pra este comportamento.

Figura 5.26: Difratogramas de raios-x das amostras SnMn05



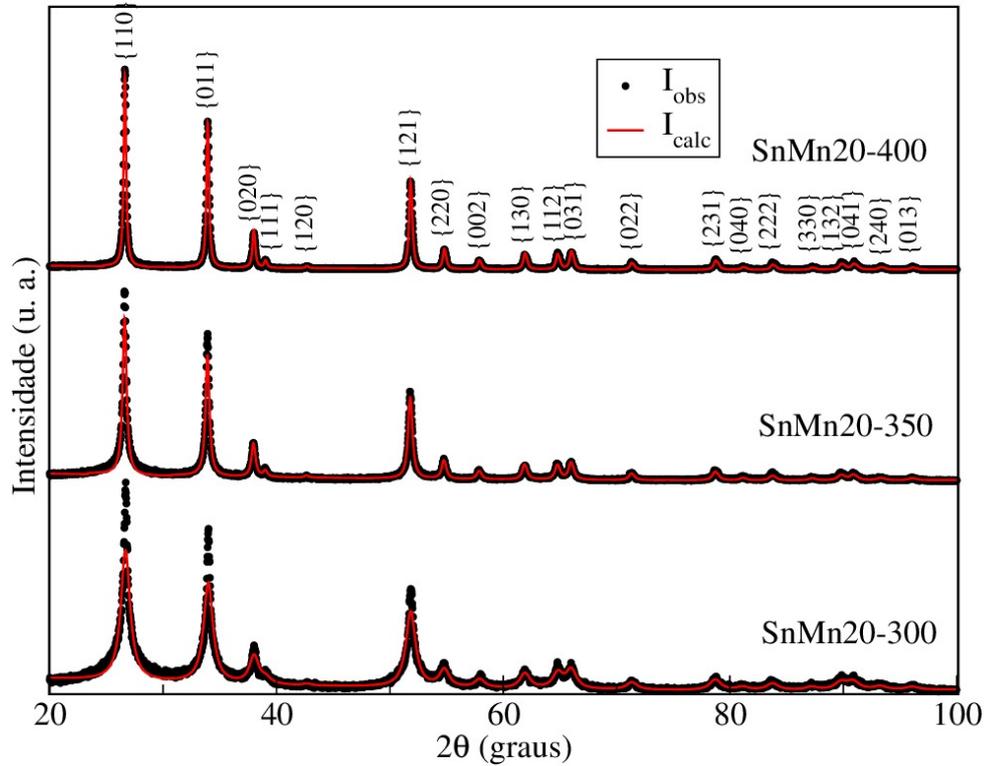
Fonte: Próprio autor.

Figura 5.27: Difratogramas de raios-x das amostras SnMn10.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.28:** Difratoformas de raios-x das amostras SnMn20.

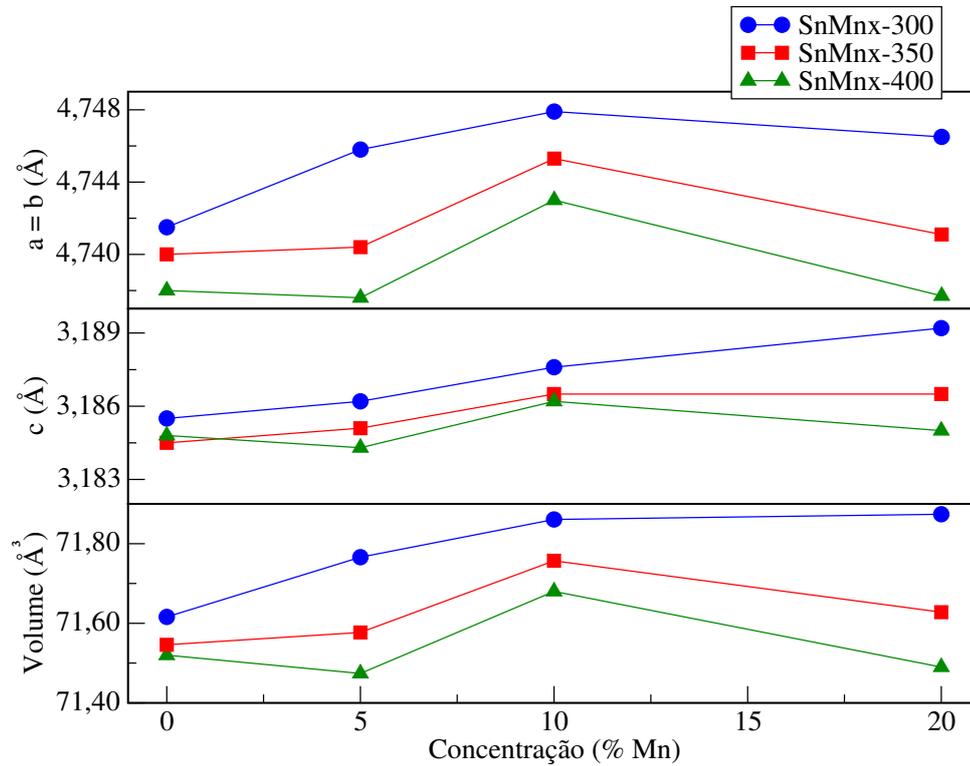


Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5.8:** Parâmetros estruturais, tamanho do cristalito e microdeformação das amostras SnMn $x$ .

amostra	$a = b$ (Å)	$c$ (Å)	volume (Å <sup>3</sup> )	$D_S$ (nm)	$D_{WH}$ (nm)	$\epsilon$ (%)
SnMn00-300	4,742	3,186	71,62	5,9	6,0	0,03
350	4,740	3,185	71,55	8,1	8,2	0,01
400	4,738	3,185	71,52	11	11	-0,01
SnMn05-300	4,746	3,186	71,77	9,0	12	0,20
350	4,740	3,185	71,58	16	34	0,24
400	4,734	3,182	71,32	27	112	0,21
SnMn10-300	4,748	3,188	71,86	5,4	**	**
350	4,745	3,187	71,76	7,2	**	**
400	4,743	3,186	71,68	11	16	0,20
SnMn20-300	4,747	3,189	71,85	10	9,4	-0,05
350	4,741	3,187	71,63	22	35	0,12
400	4,738	3,185	71,49	33	98	0,15

Fonte: Próprio autor.

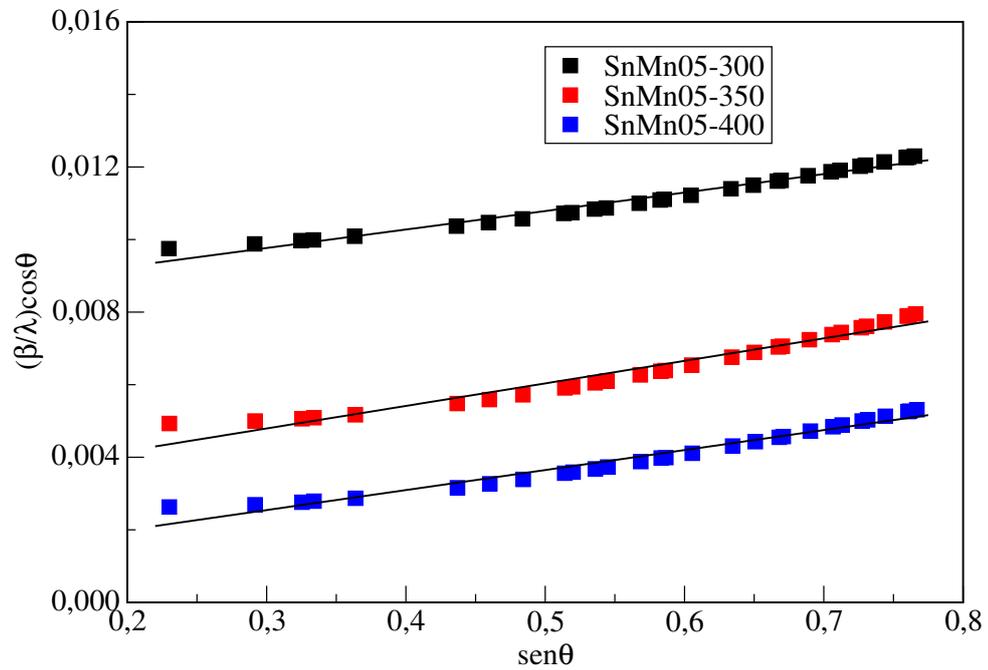
**Figura 5.29:** Parâmetros estruturais das amostras SnMn $x$ .

Fonte: Próprio autor.

Os gráficos de Williamson-Hall para as amostras SnMn $x$  estão mostrados nas Figs. 5.30, 5.31 e 5.32. Com exceção dos gráficos das amostras calcinadas a 300 e 350°, ambas dopadas com 10% de Mn, todos apresentam linearidade. A Tabela 5.8 apresenta os valores calculados para o tamanho médio do cristalito ( $D_S$ ) com auxílio da equação de Scherrer, o tamanho médio do cristalito ( $D_{WH}$ ) e a microdeformação ( $\epsilon$ ) obtidos a partir do gráfico de Williamson-Hall.

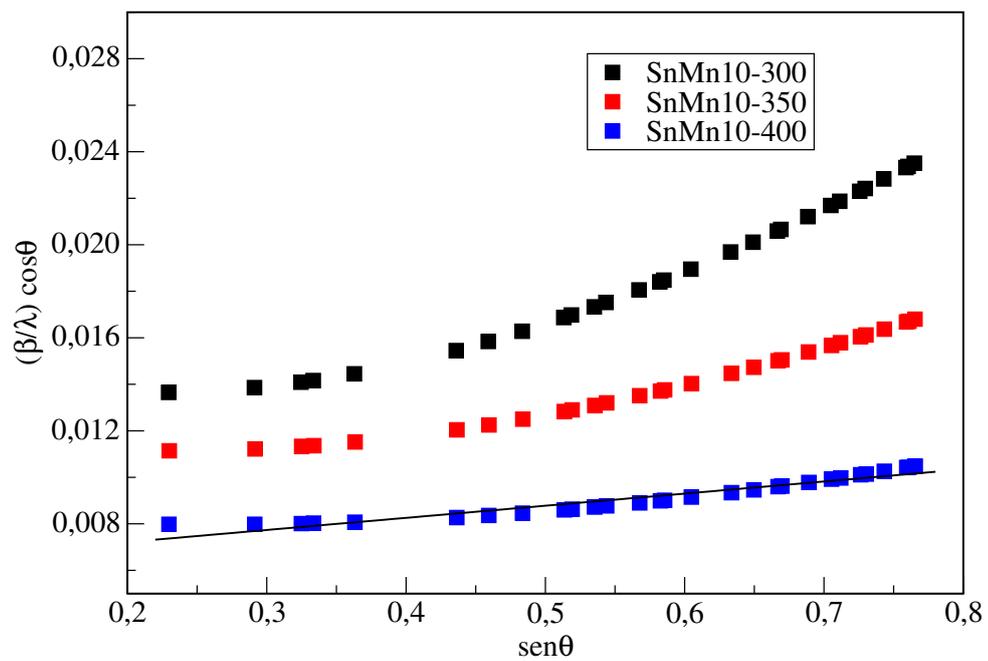
Os resultados mostram um acréscimo gradual no tamanho médio do cristalito com o aumento da temperatura de calcinação. Os valores obtidos pela equação de Scherrer apresentam dimensões nanométricas. Entretanto, os valores calculados a partir do gráfico de Williamson-Hall nem todos apresentam dimensões nanométricas.

**Figura 5.30:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnMn05.

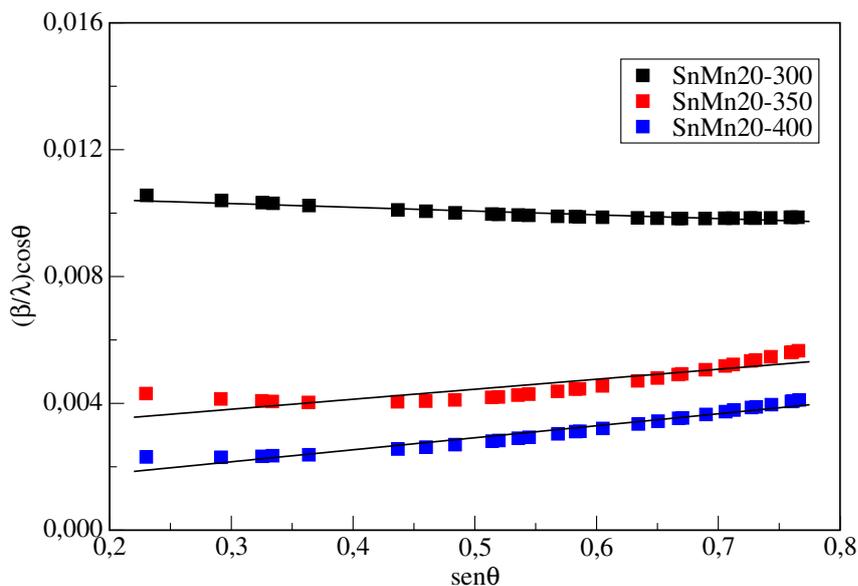


Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.31:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnMn10.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.32:** Gráfico Williamson-Hall das amostras de SnMn20.

Fonte: Próprio autor.

## 5.2 Espectroscopia Infravermelho

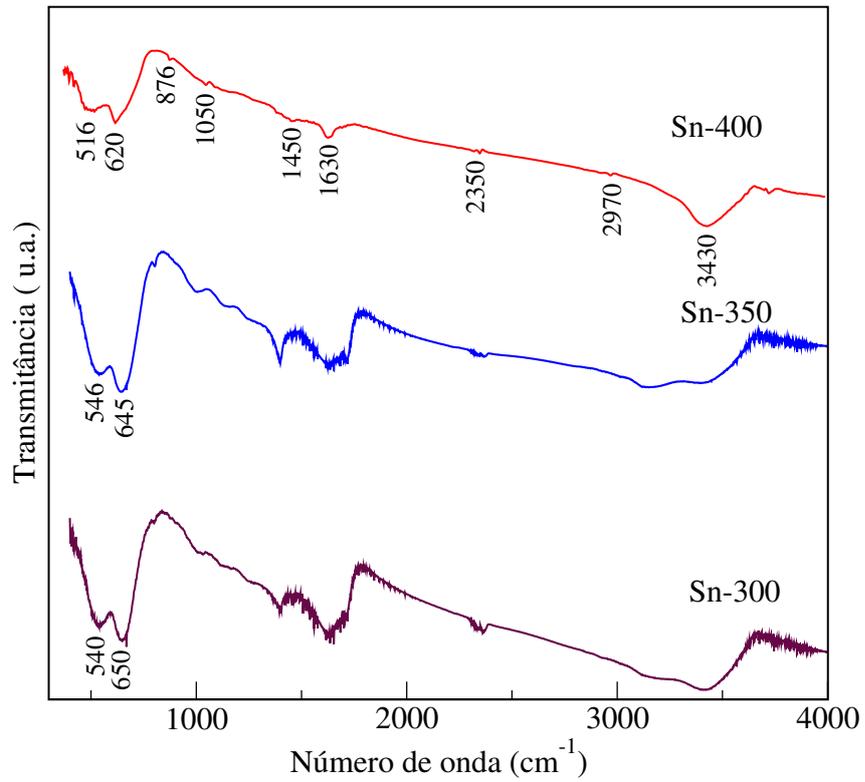
### 5.2.1 Padrões experimentais

Os espectros de absorção no infravermelho dos padrões de  $\text{SnO}_2$ ,  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  estão apresentados nas Figs. 5.33, 5.34, 5.35 e 5.36, respectivamente, enquanto que os valores do número de onda e os modos de vibração apresentados pelas ligações químicas do material estão listados na Tabela 5.9.

Os espectros evidenciam a existência de algumas bandas de absorção comuns em todos os padrões associadas a traços residuais de matéria orgânica resultante da síntese que permanecem no material mesmo após a calcinação. As bandas em  $2970$ ,  $1450$  e  $876\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas às vibrações C–H. A banda discreta em torno de  $1050\text{ cm}^{-1}$  resulta dos modos de vibração C–O. Duas bandas bem discretas em aproximadamente  $1650$  e  $1715\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos de vibração C=C e C=O, respectivamente.

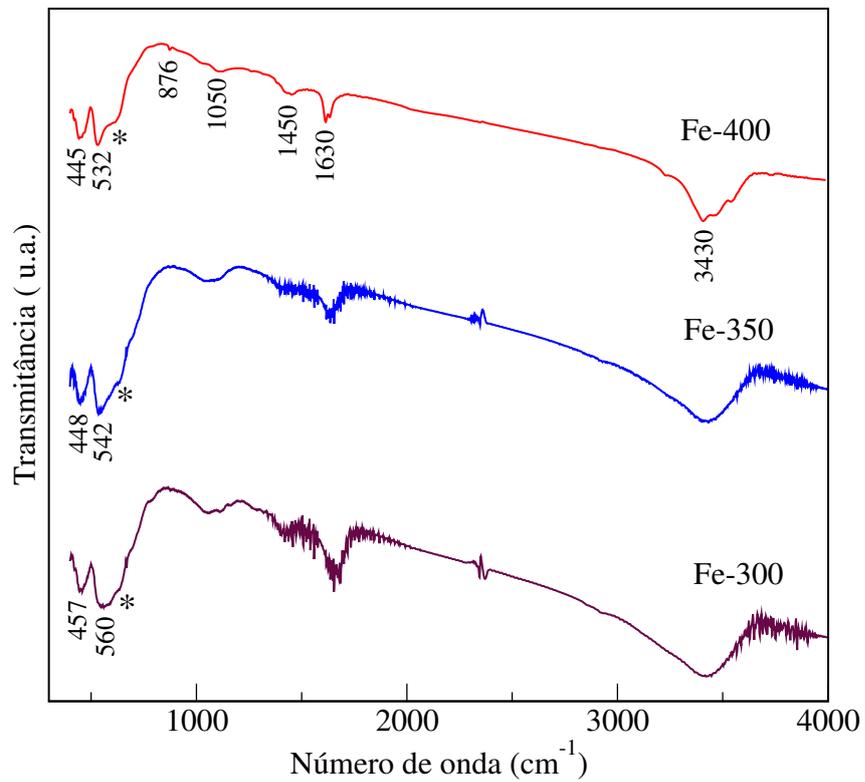
As bandas atribuídas aos modos de vibração C–O, C–H, C=C e C=O diminuem com o aumento da temperatura de calcinação. O surgimento de bandas de absorção em todas as amostras em torno de  $1630\text{ cm}^{-1}$  e  $3400\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas aos modos de vibrações de ligações O–H, devido a vibração da água adsorvida no material. A banda em aproximadamente  $2350\text{ cm}^{-1}$  resulta da adsorção e interação do  $\text{CO}_2$  atmosférico.

**Figura 5.33:** Espectros de infravermelho dos padrões de SnO<sub>2</sub>.



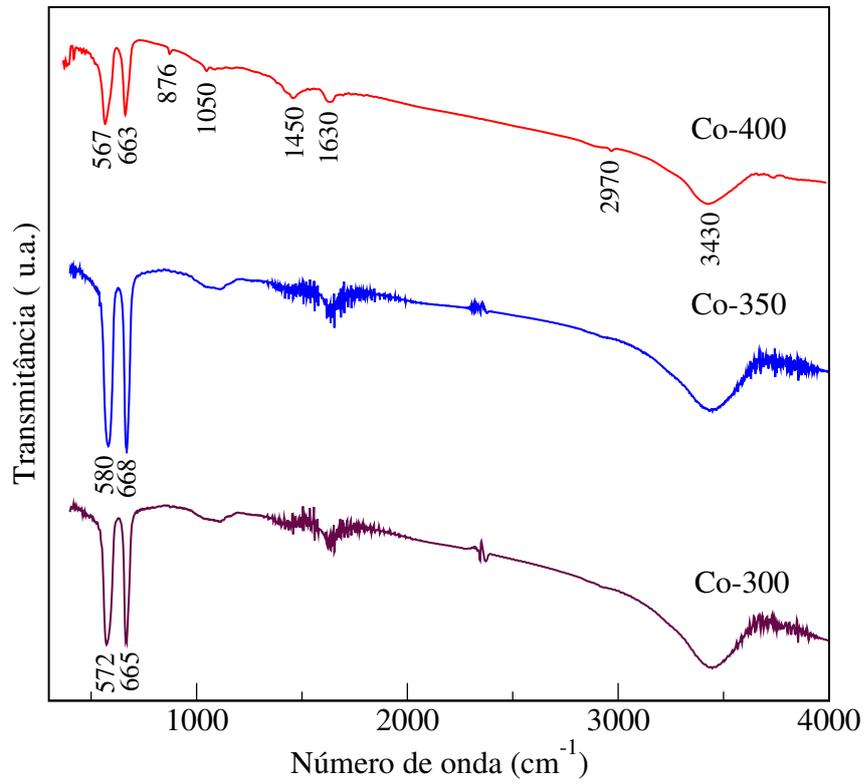
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.34:** Espectros de infravermelho dos padrões de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.



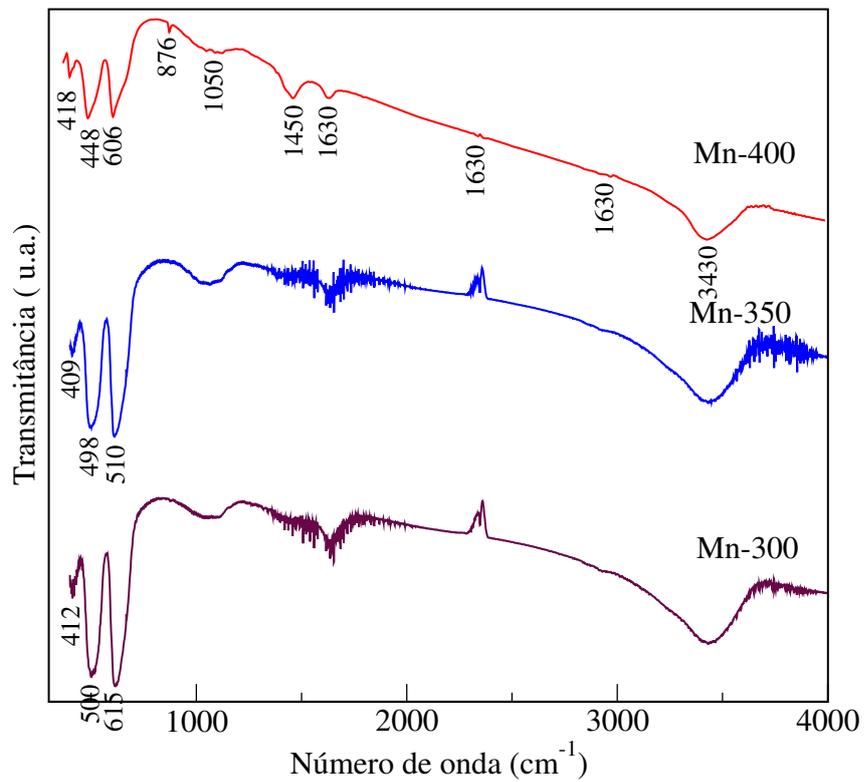
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.35:** Espectros de infravermelho dos padrões de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.36:** Espectros de infravermelho dos padrões de  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ .



Fonte: Próprio autor.

**Tabela 5.9:** Modos vibracionais de infravermelho dos padrões de SnO<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. Modos vibracionais mais comuns: estiramento ( $\nu$ ), estiramento simétrico ( $\nu_s$ ), estiramento assimétrico ( $\nu_{as}$ ), deformação angular ( $\delta$ ), deformação no plano ( $\delta_{ip}$ ), deformação fora do plano ( $\delta_{oop}$ ), *scissoring* ou tesoura (*sc*), *wagging* ou balanço (*wag*), *twisting* ou torção ( $\tau$ ) e *rocking* (*r*).

amostra	número de onda (cm <sup>-1</sup> )	modos vibracionais
Sn-300	540; 650	$\nu_{as}$ (O–Sn–O)
350	546; 645	$\nu_{as}$ (O–Sn–O)
400	516; 620	$\nu_{as}$ (O–Sn–O)
Fe-300	457; 560	$\nu_{as}$ (Fe–O)
350	448; 542	$\nu_{as}$ (Fe–O)
400	445; 532	$\nu_{as}$ (Fe–O)
Co-300	572	$\nu_{as}$ (Co <sup>3+</sup> –O)
	665	$\nu_{as}$ (Co <sup>2+</sup> –O)
350	581	$\nu_{as}$ (Co <sup>3+</sup> –O)
	668	$\nu_{as}$ (Co <sup>2+</sup> –O)
400	567	$\nu_{as}$ (Co <sup>3+</sup> –O)
	663	$\nu_{as}$ (Co <sup>2+</sup> –O)
Mn-300	412	$\delta$ (Mn <sup>3+</sup> –O)
	500	$\nu_{as}$ (Mn <sup>3+</sup> –O)
	614	$\nu_{as}$ (Mn <sup>2+</sup> –O)
350	409	$\delta$ (Mn <sup>3+</sup> –O)
	498	$\nu_{as}$ (Mn <sup>3+</sup> –O)
	610	$\nu_{as}$ (Mn <sup>2+</sup> –O)
400	418	$\delta$ (Mn <sup>3+</sup> –O)
	486	$\nu_{as}$ (Mn <sup>3+</sup> –O)
	606	$\nu_{as}$ (Mn <sup>2+</sup> –O)
outras vibrações	1450; 2970	$\delta$ , $\nu$ (C–H)
	1050	$\nu$ (C–O)
	1650	$\nu$ (C=C)
	1715	$\nu$ (C=O)

**Fonte:** Próprio autor.

As bandas de absorção atribuídas aos modos de vibrações dos óxidos de estanho, ferro, cobalto e manganês propriamente ditos localizam-se na região de comprimentos de onda entre 400 e 700 cm<sup>-1</sup>. Dois picos de absorção foram observados para o SnO<sub>2</sub>. As bandas de absorções intensas exibidas na região de número de onda mais baixo nas posições 516 e 620 cm<sup>-1</sup> são características dos modos de vibrações de estiramentos assimétricos Sn–O–Sn.

O espectro de infravermelho do óxido de ferro exhibe duas bandas de absorção bem definidas em 445 cm<sup>-1</sup> e 532 cm<sup>-1</sup>. Estas bandas de absorção são atribuídas aos modos de vibração do Fe–O na hematita (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Uma terceira banda bem discreta situada em

torno de  $620\text{ cm}^{-1}$ , é atribuída às vibrações Fe–O na magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ).

No caso das nanopartículas de  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , observam-se absorções intensas em aproximadamente  $567\text{ cm}^{-1}$  características de modos de estiramento  $\text{Co}^{3+}\text{--O}$  ocupando sítios octaédricos e em aproximadamente  $663\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas aos modos de estiramento  $\text{Co}^{2+}\text{--O}$  em sítios tetraédricos.

Três picos de absorção foram observados para o  $\text{Mn}_3\text{O}_4$ . Frequências de vibração em torno de  $606\text{ cm}^{-1}$  são características dos modos de estiramento Mn–O em sítios tetraédricos, enquanto as frequências de vibração em torno de  $486\text{ cm}^{-1}$  correspondem as vibrações de distorção de Mn–O em meio octaédrico. A terceira banda de vibração localizada em menores comprimentos de onda,  $418\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à vibração de  $\text{Mn}^{3+}$  em um sítio octaédrico.

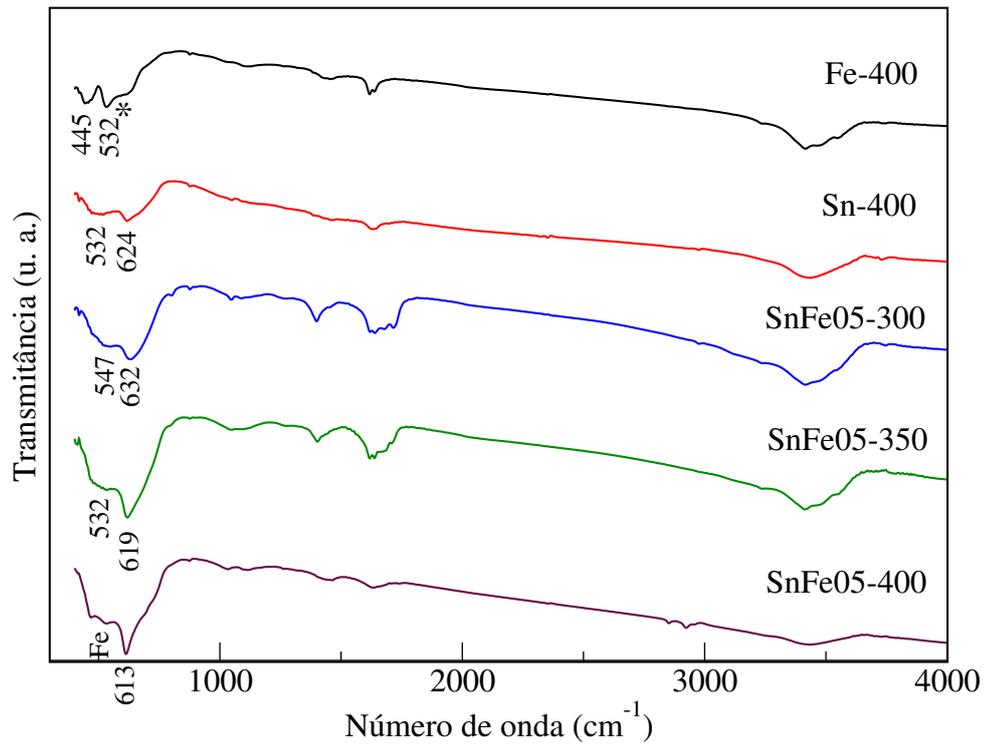
Os espectros de infravermelho dos padrões exibem uma pequena redução em relação a posição do número de onda dos picos de absorção com o aumento da temperatura de calcinação. Isto significa que a energia das ligações Sn–O, Fe–O, Co–O e Mn–O diminuem à medida que a temperatura de calcinação do material aumenta.

Análises por difração de raios-x mostraram que o tamanho de partícula cresce com o aumento da temperatura de calcinação. Este comportamento sugere que a quantidade de energia adicionada ao material com a conseqüente elevação da temperatura ocasiona um maior ordenamento dos elementos constituintes do material e uma conseqüente diminuição da energia dos contornos de grãos. Dessa forma, a energia interna do material é reduzida o que explica a redução na energia de ligação dos compostos estudados.

## 5.2.2 Amostras de $\text{SnO}_2$ dopadas

### 5.2.2.1 $\text{SnO}_2$ dopada com Fe

As Figs. 5.37, 5.38 e 5.39 mostram os espectros de absorção de infravermelho das amostras SnFe05, SnFe10 e SnFe20 como função da temperatura de calcinação. Como o raio do íon  $\text{Fe}^{3+}$  ( $0,064\text{ \AA}$ ) é menor que o do  $\text{Sn}^{4+}$  ( $0,069\text{ \AA}$ ), o comprimento da ligação Fe–O é menor que Sn–O, de forma que espera-se que a frequência de absorção média se mova para frequências mais altas. Todavia, espectros de infravermelho mostram que

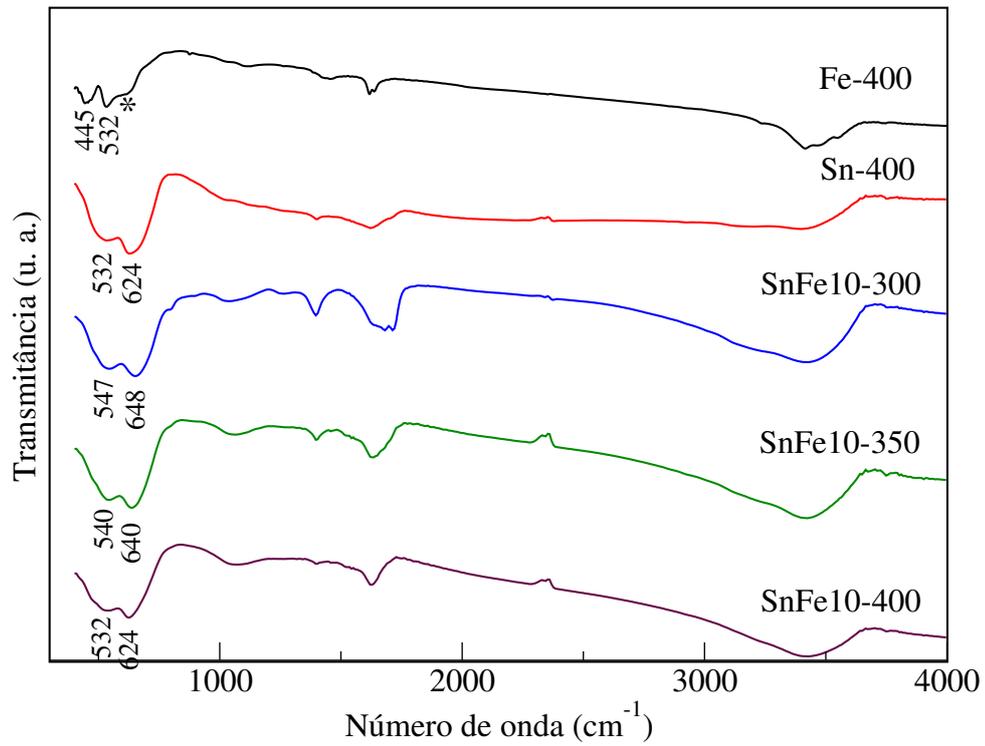
**Figura 5.37:** Espectros de infravermelho das amostras SnFe05.

a absorção média apresenta uma redução proporcional para frequências de absorção mais baixas.

Como foi mostrado anteriormente, o aumento da temperatura do material influencia diretamente no crescimento da partícula. Logo, o comportamento apresentado por estes compostos sugere que a energia interna do cristalito e, conseqüentemente, do material é minimizada à medida que as dimensões dos cristalitos aumentam. Isto explicaria a redução da absorção média (número de onda) nos modos de vibrações no material.

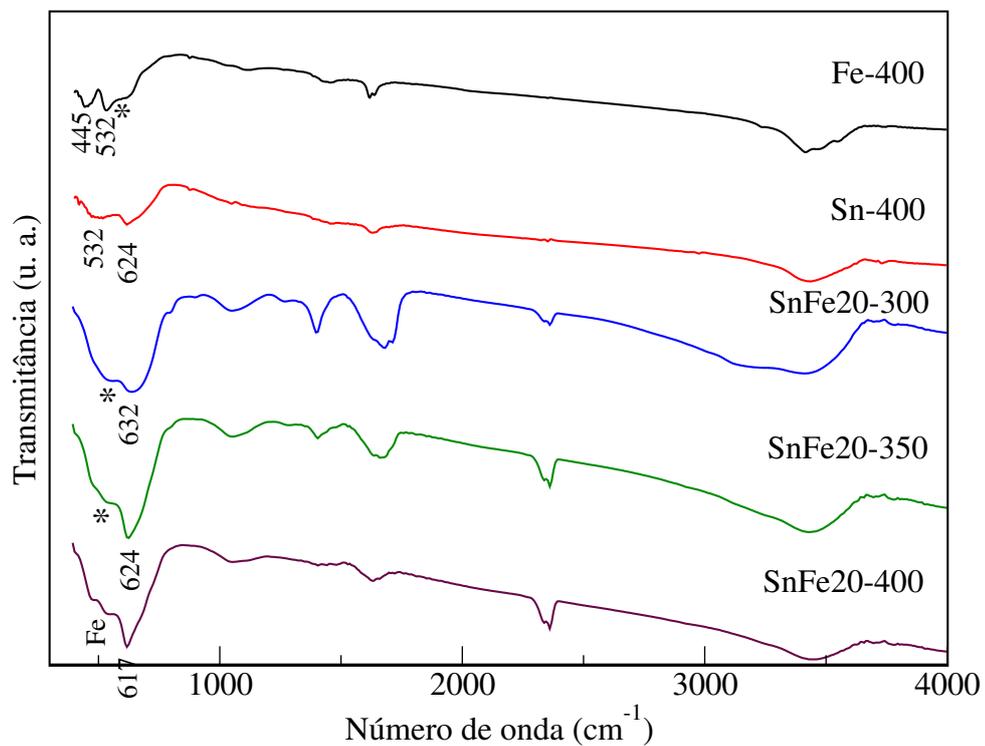
As Figs. 5.40, 5.41 e 5.42 mostram os espectros de absorção no infravermelho das amostras SnFe $x$  em função da concentração de Fe. Observa-se que um acréscimo em relação a frequência de absorção para as amostras contendo 5 e 10% de Fe para as três temperaturas de calcinação. A partir deste ponto, verifica-se uma redução das frequências de absorção média. Este resultado estabelece que, concentrações maiores elevam a quantidade de íons Fe $^{3+}$  substituindo Sn $^{4+}$  na matriz semicondutora, o que justifica o aumento da energia média das ligações químicas no composto.

**Figura 5.38:** Espectros de infravermelho das amostras SnFe10.



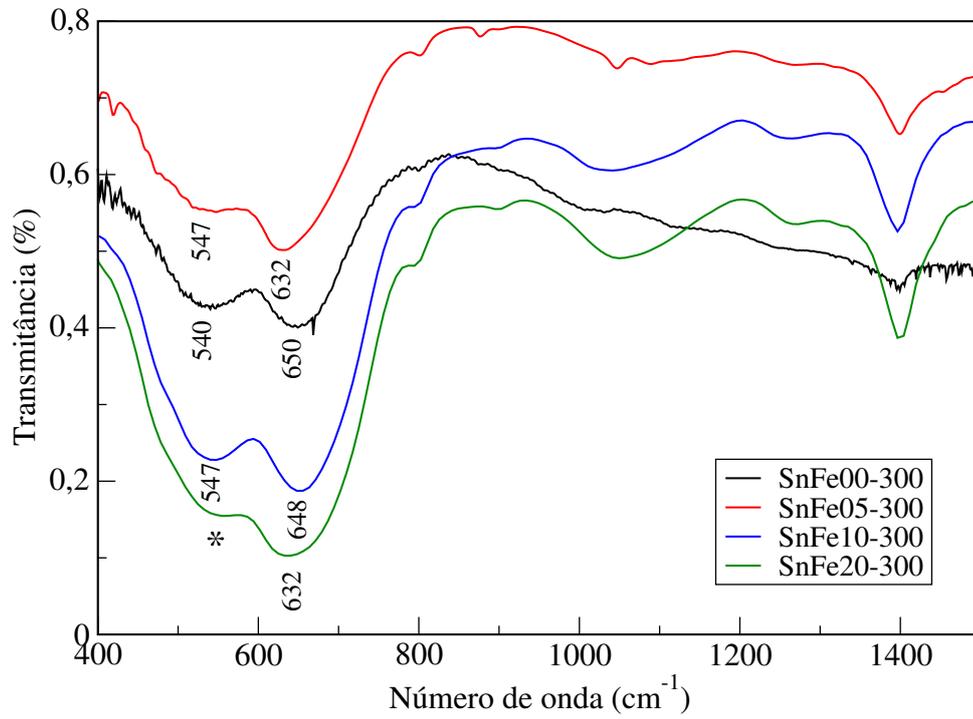
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.39:** Espectros de infravermelho das amostras SnFe20.



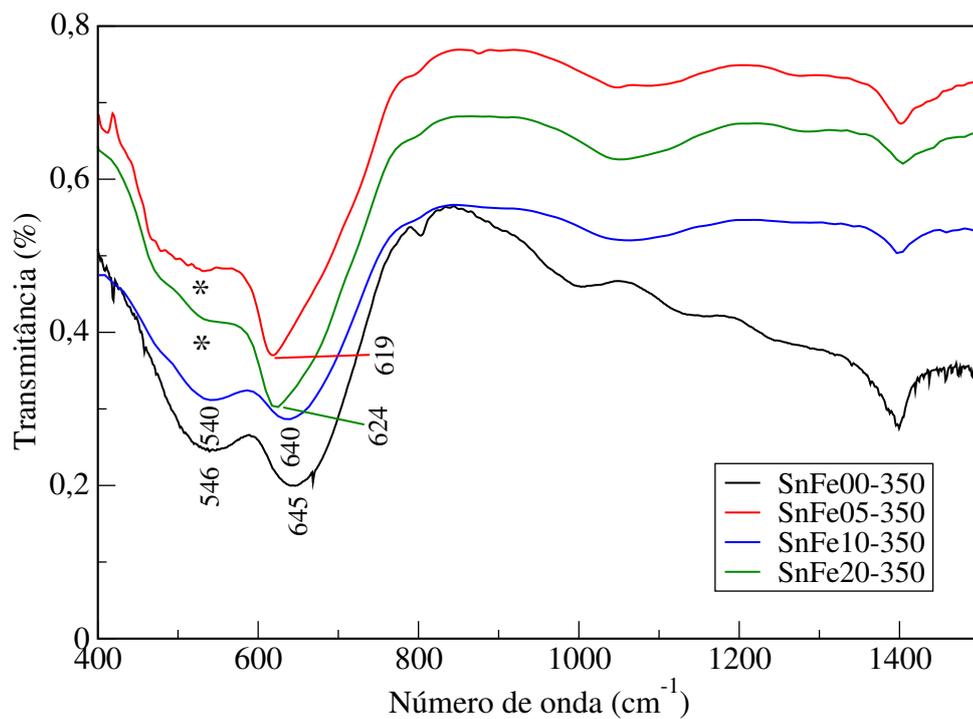
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.40:** Espectros de infravermelho das amostras SnFe $x$ . T= 300°C.



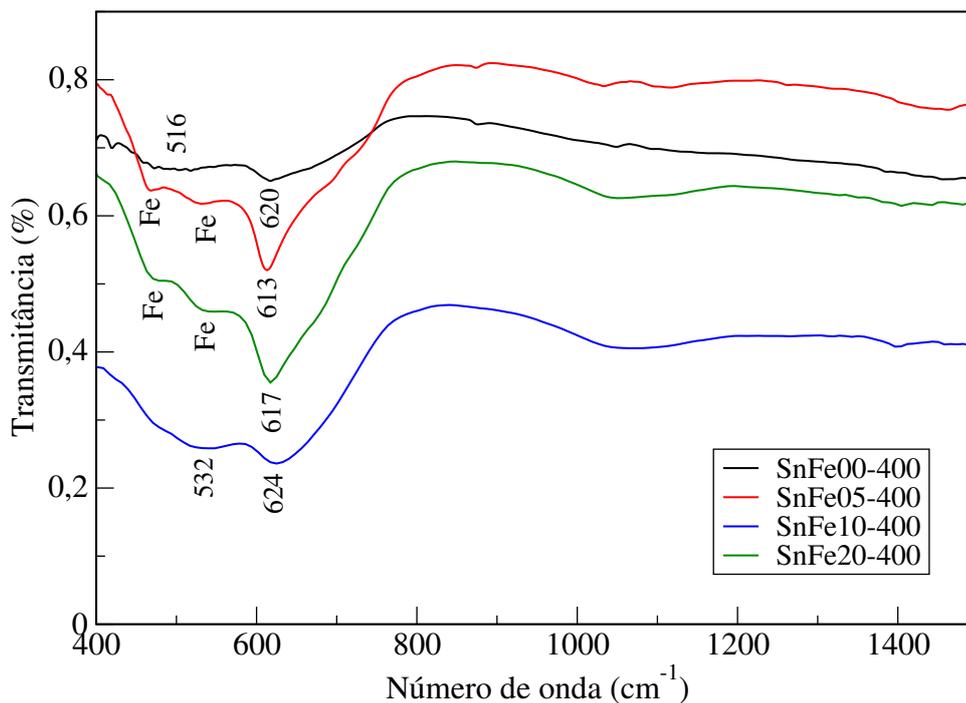
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.41:** Espectros de infravermelho das amostras SnFe $x$ . T= 350°C.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.42:** Espectros de infravermelho das amostras SnFe $x$ . T= 400°C.



Fonte: Próprio autor.

Os espectros de absorções dos compostos contendo 5 e 20% de Fe, ambos calcinados a 400°C e a amostra dopada com 20% de Fe calcinada a 350°C apresentaram bandas de absorções atribuídas à presença de fases espúrias ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ).

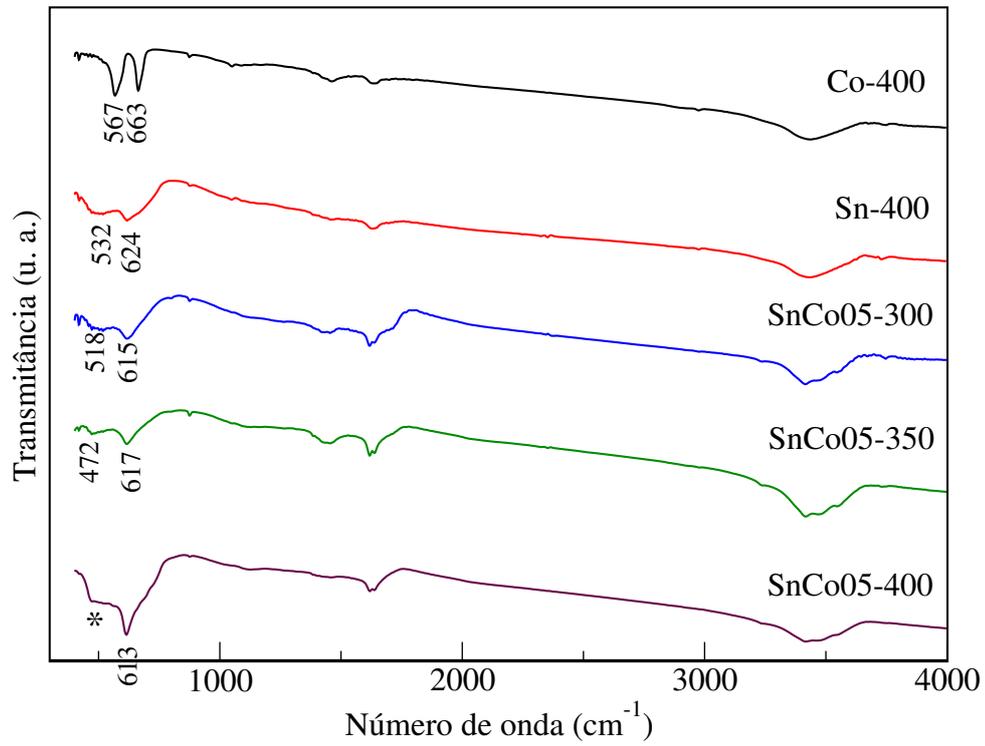
#### 5.2.2.2 $\text{SnO}_2$ dopada com Co

As Figs. 5.43, 5.44 e 5.45 mostram os espectros de absorção no infravermelho do SnCo05, SnCo10 e SnCo20 em função da temperatura de calcinação. Como o raio do íon  $\text{Co}^{3+}$  (0,072Å) é menor que o do  $\text{Sn}^{4+}$  (0,069Å), a distância da ligação Co–O é mais longa que a do Sn–O de forma que espera-se que a absorção média se mova para frequências mais baixas.

Analisando os modos de vibrações do  $\text{SnO}_2$  na fase pura com os modos de vibrações do  $\text{SnO}_2$  dopado, verifica-se uma redução nas frequências de absorção destes com relação as vibrações daqueles. Isto sugere que ocorreu a incorporação dos íons  $\text{Co}^{3+}$  nos sítios dos íons  $\text{Sn}^{4+}$  durante o processo de síntese.

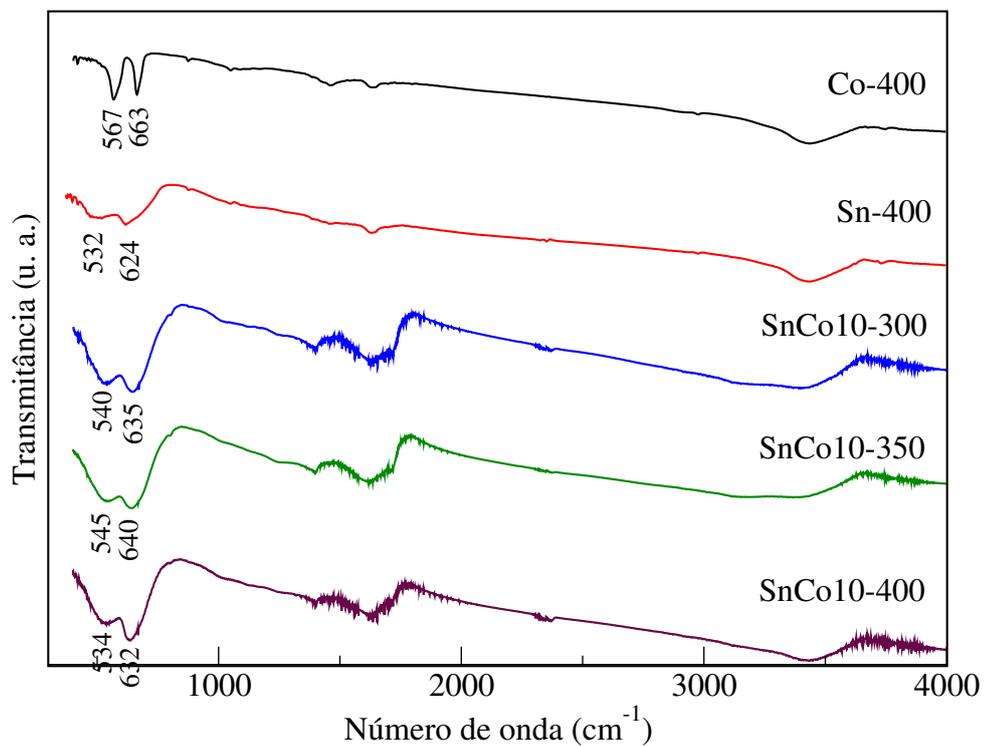
Os resultados obtidos a partir da análise dos espectros mostraram um comportamento anômalo para as amostras calcinadas a 400°C. Os parâmetros estruturais diminuem com

**Figura 5.43:** Espectros de infravermelho das amostras SnCo05.

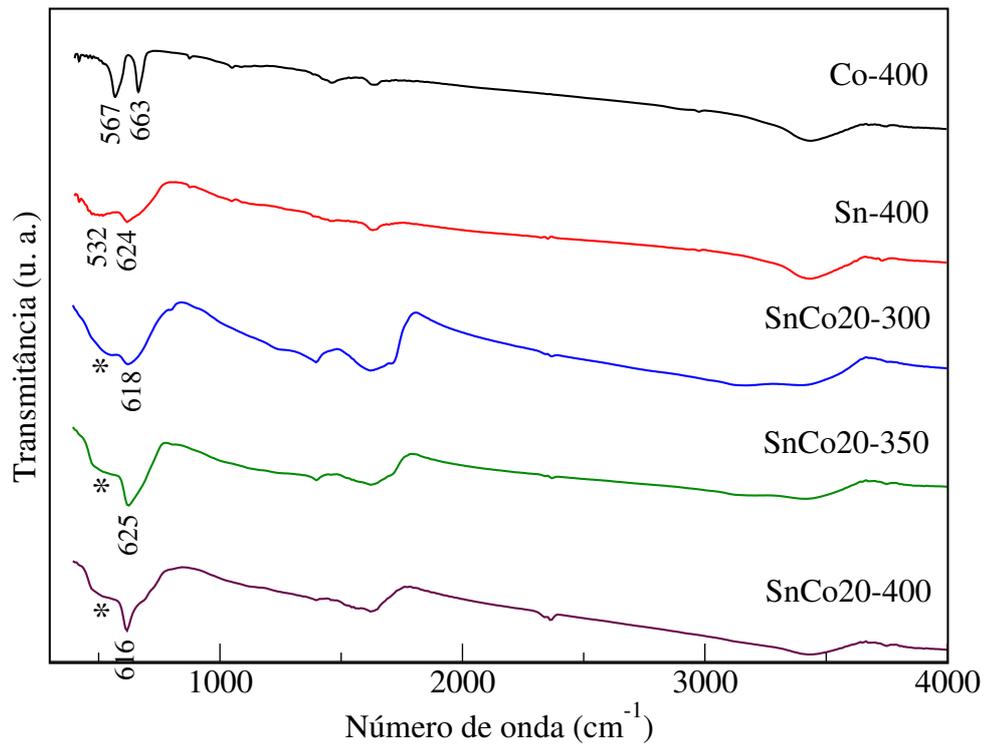


Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.44:** Espectros de infravermelho das amostras SnCo10.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.45:** Espectros de infravermelho das amostras SnCo20.

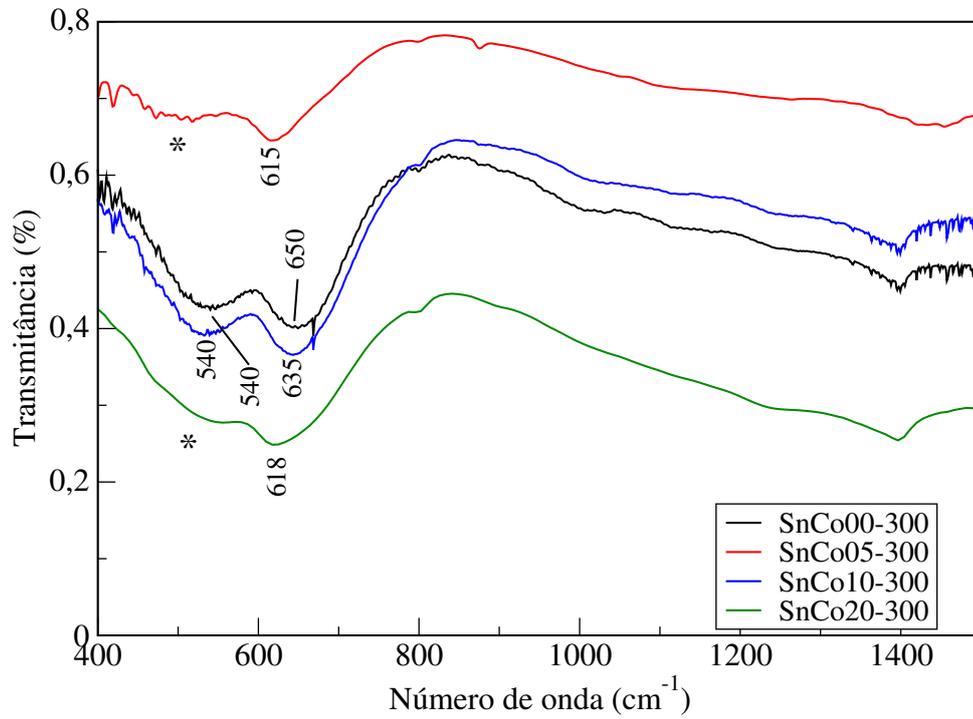
**Fonte:** Próprio autor.

o aumento da temperatura de calcinação ocasionando um acréscimo nas frequências de absorção das ligações dos constituintes do material. Entretanto, esse comportamento não se verifica quando o composto é calcinado a 400°C. A redução da frequência de absorção pode sugerir que nas amostras calcinadas a 400°C fases secundárias se formam reduzindo a quantidade de dopante sendo incorporado nos sítios Sn<sup>4+</sup>.

As Figs. 5.46, 5.47 e 5.48 mostramos espectros de absorção no infravermelho das amostras SnCo<sub>x</sub> em função da concentração de Co. Observa-se um acréscimo em relação à frequência de absorção nas amostras até o nível de 10% de Co para as três temperaturas de calcinação. A partir deste ponto, verifica-se uma redução da frequências de absorção média.

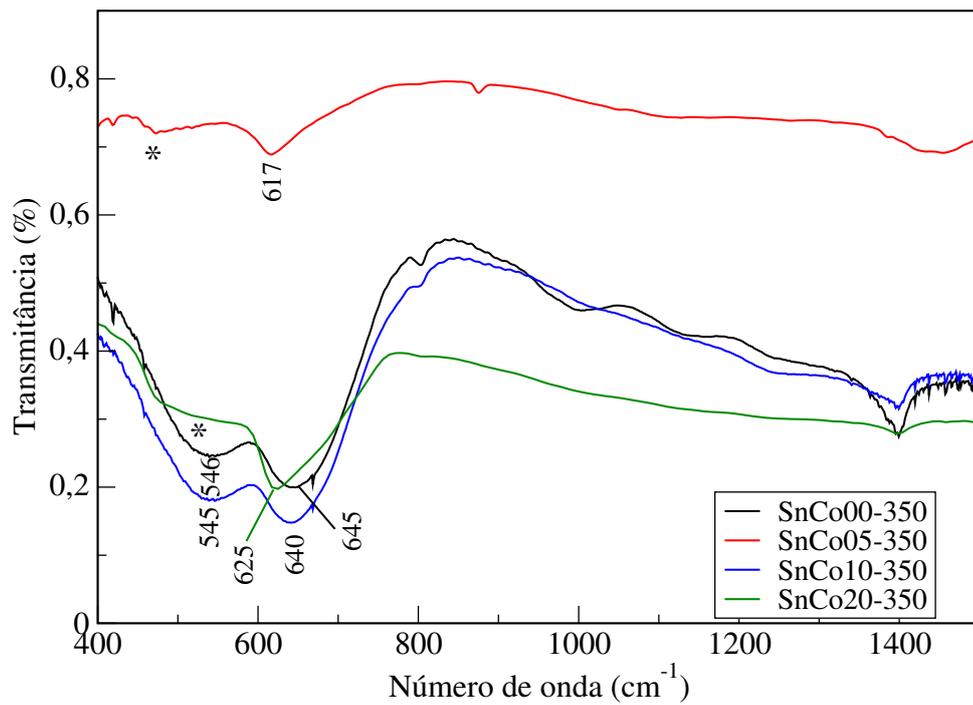
Este resultado estabelece que, concentrações maiores de dopantes aumentaram a quantidade de íons Co<sup>3+</sup> substituindo Sn<sup>4+</sup> na matriz semicondutora, o que justifica o aumento da energia média das ligações químicas no composto. O espectro de infravermelho da amostra contendo 5% de Co, calcinada a 400°C detectou a presença de bandas de absorção atribuídas a fase espúria (Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

**Figura 5.46:** Espectros de infravermelho das amostras SnCo $x$ . T= 300°C.



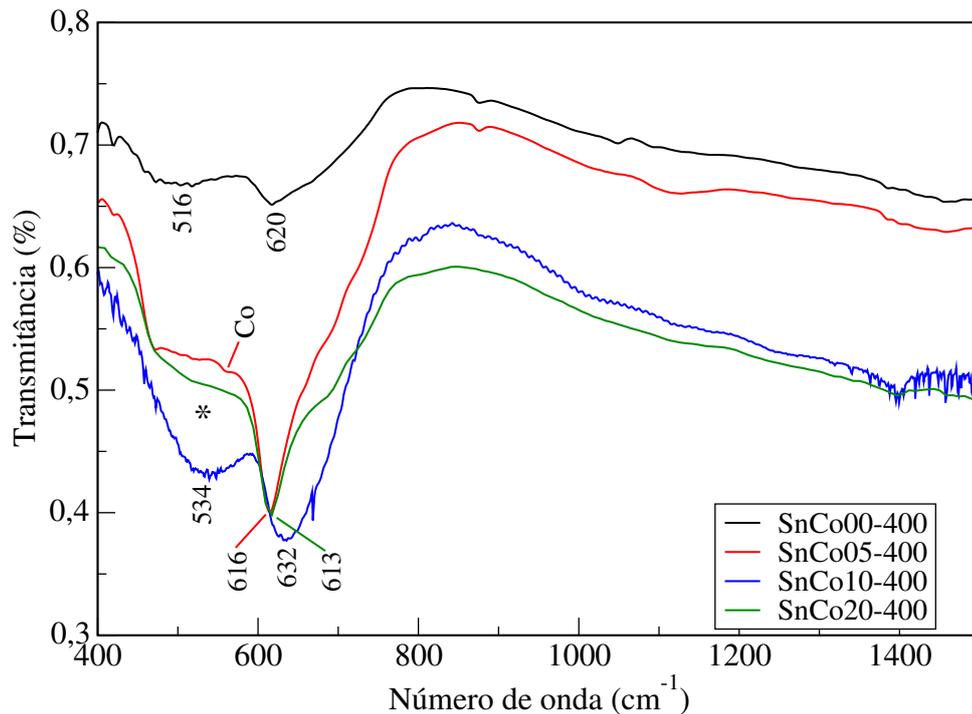
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.47:** Espectros de infravermelho das amostras SnCo $x$ . T= 350°C.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.48:** Espectros de infravermelho das amostras SnCo $x$ . T= 400°C.



Fonte: Próprio autor.

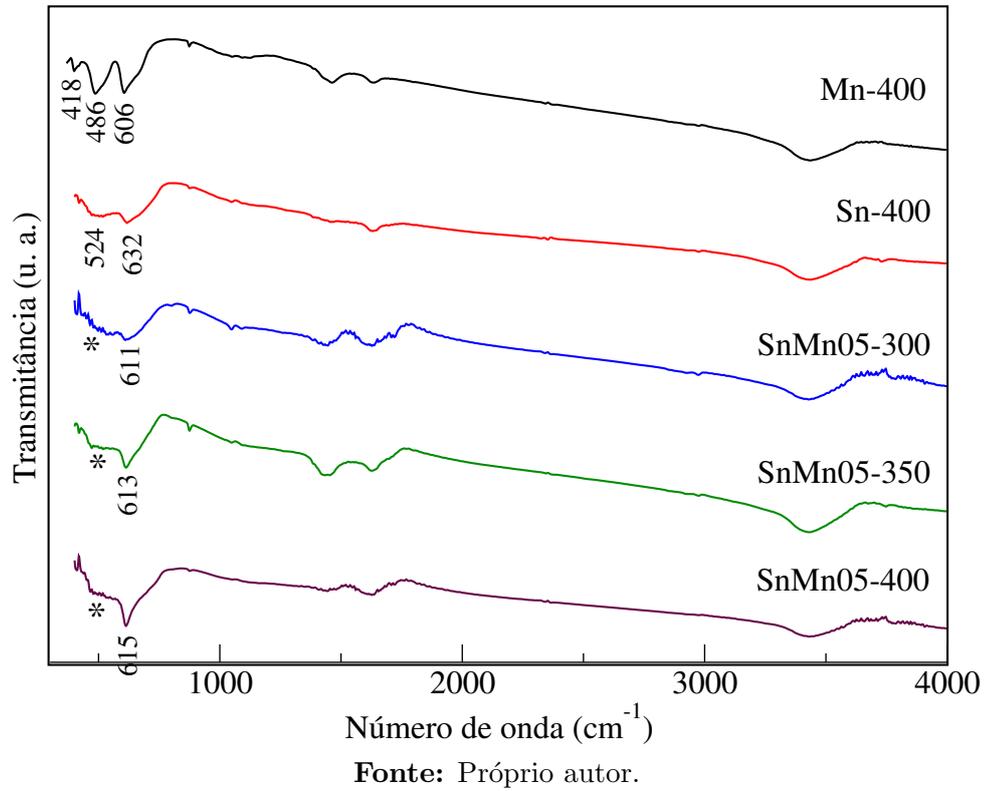
### 5.2.2.3 SnO<sub>2</sub> dopada com Mn

As Figs. 5.49, 5.50 e 5.51 mostram os espectros de absorção de infravermelho do SnMn05, SnMn10 e SnMn20 em função da temperatura de calcinação. Como o raio iônico de Mn<sup>2+</sup> (0,081Å) é maior que o do Sn<sup>4+</sup> (0,064Å), a distância das ligações Mn–O é mais longa que as de Sn–O e a absorção média tende para frequências mais baixas.

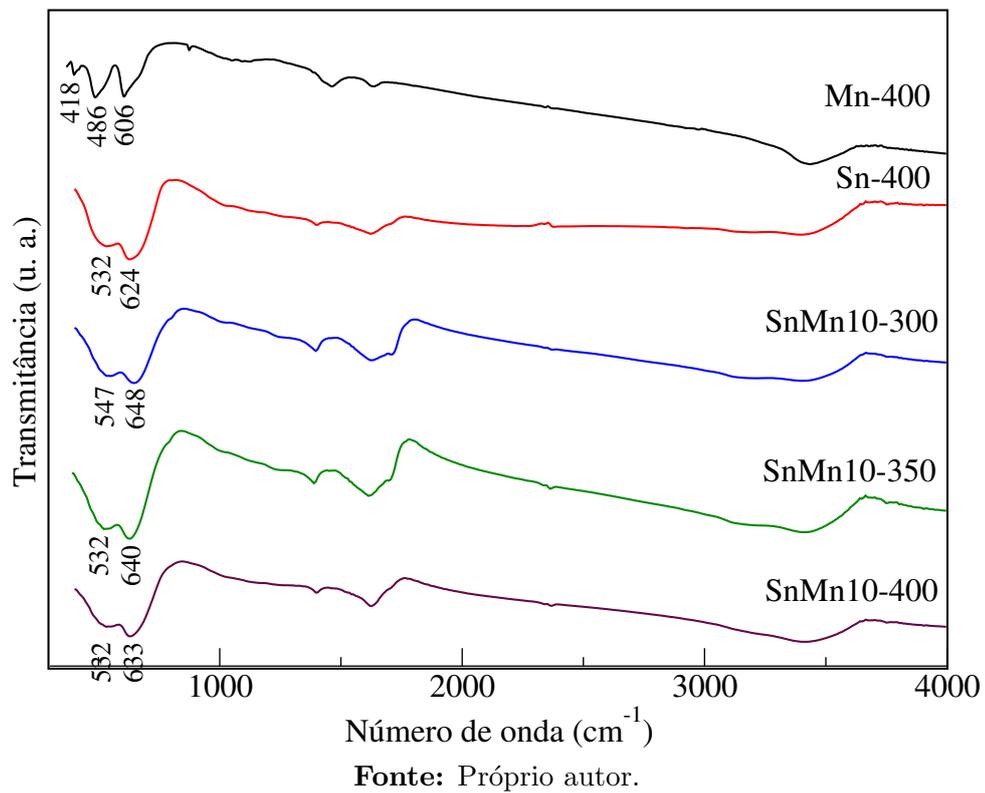
Analisando os espectros de absorção no infravermelho, observa-se que o padrão contendo 5% de Mn apresentou um acréscimo proporcional na frequência de absorção (número de onda). Análises por difração de raios-x mostraram que o aumento da temperatura de calcinação ocasiona a redução dos parâmetros de rede. Dessa forma, esta redução interfere diretamente na energia de ligação, ou seja, a frequência de absorção e, conseqüentemente, a energia aumentam com a redução dos parâmetros estruturais do material.

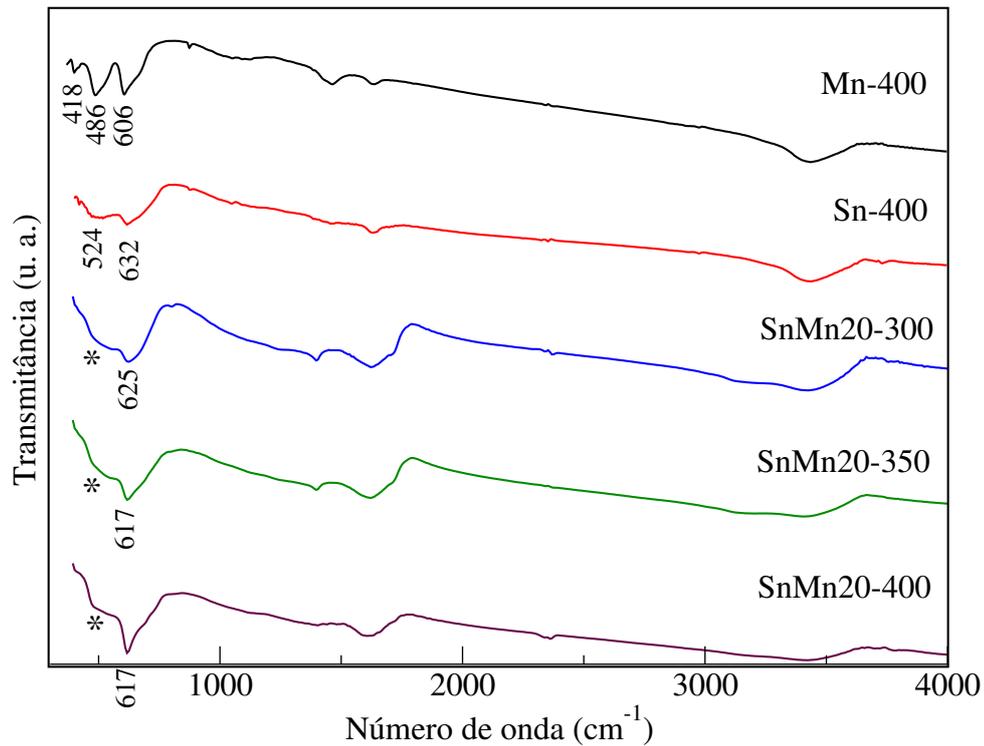
Entretanto, as amostras dopadas com 10 e 20% de Mn, apresentam comportamento contrário às dopadas com 5%. Verificou-se uma redução na frequência de absorção com o aumento da temperatura de calcinação. Isto significa que a incorporação de íons Mn<sup>2+</sup> nos sítios octaédricos com dopagens de 10 e 20% de Mn, ocasiona tensões e defeitos na

**Figura 5.49:** Espectros de infravermelho das amostras SnMn05.



**Figura 5.50:** Espectros de infravermelho das amostras SnMn10.



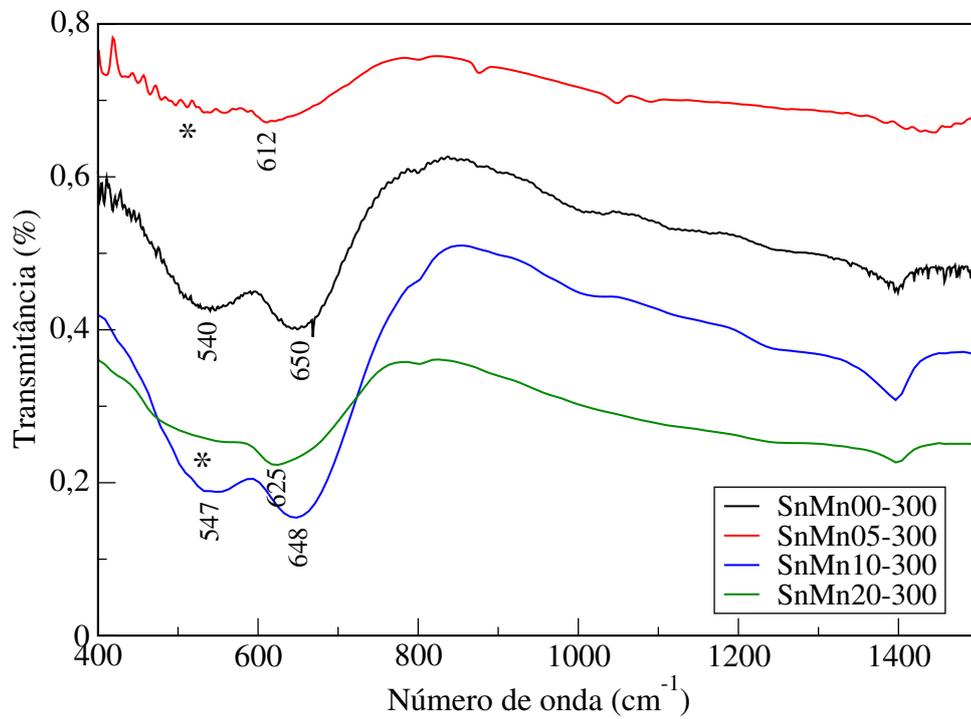
**Figura 5.51:** Espectros de infravermelho das amostras SnMn20.

Fonte: Próprio autor.

rede cristalina. Porém, quando a temperatura de calcinação aumenta, a energia inserida elimina parte das tensões levando a uma estrutura mais ordenada. Isto reduz a energia dos contornos de grãos e facilita o crescimento do cristalito, minimizando a energia no interior do material, o que pode explicar a redução aparente na frequência de absorção das ligações Mn-O.

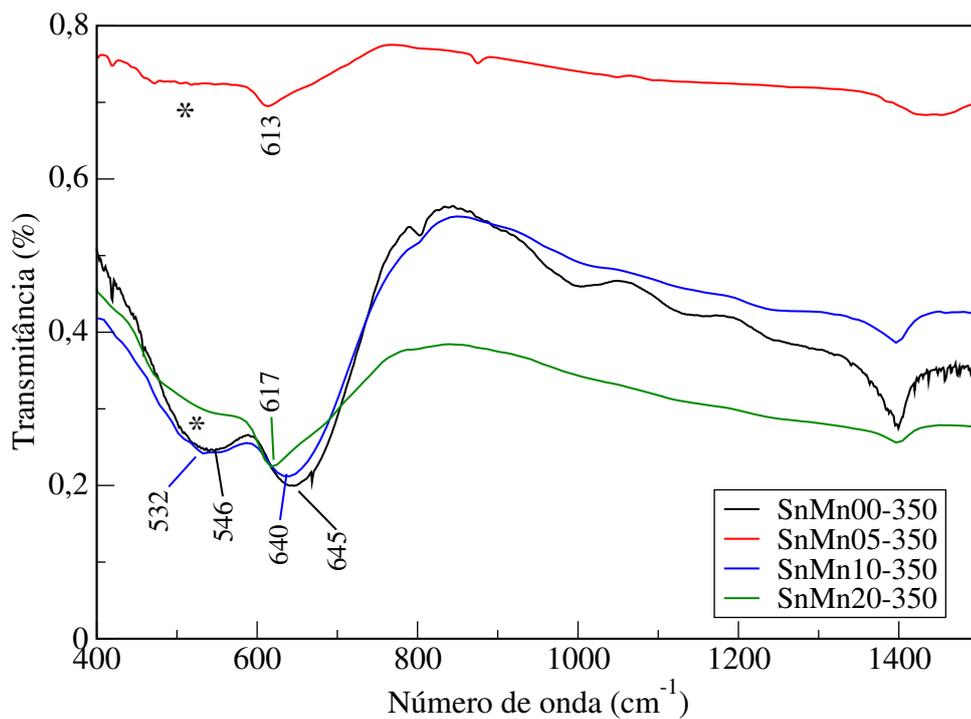
Os modos de vibração no infravermelho também foram analisados como função da concentração de dopante. As frequências de vibrações das amostras contendo 10% são maiores em relação as demais para as três temperaturas de calcinação, como ilustram as Figs. 5.52, 5.53 e 5.54. As amostras dopadas com 10% de Mn apresentaram os menores tamanhos de partículas. Portanto, isto sugere que amostras contendo partículas menores possuem energias de ligações mais intensas.

**Figura 5.52:** Espectros de infravermelho das amostras SnMnx. T= 300°C.



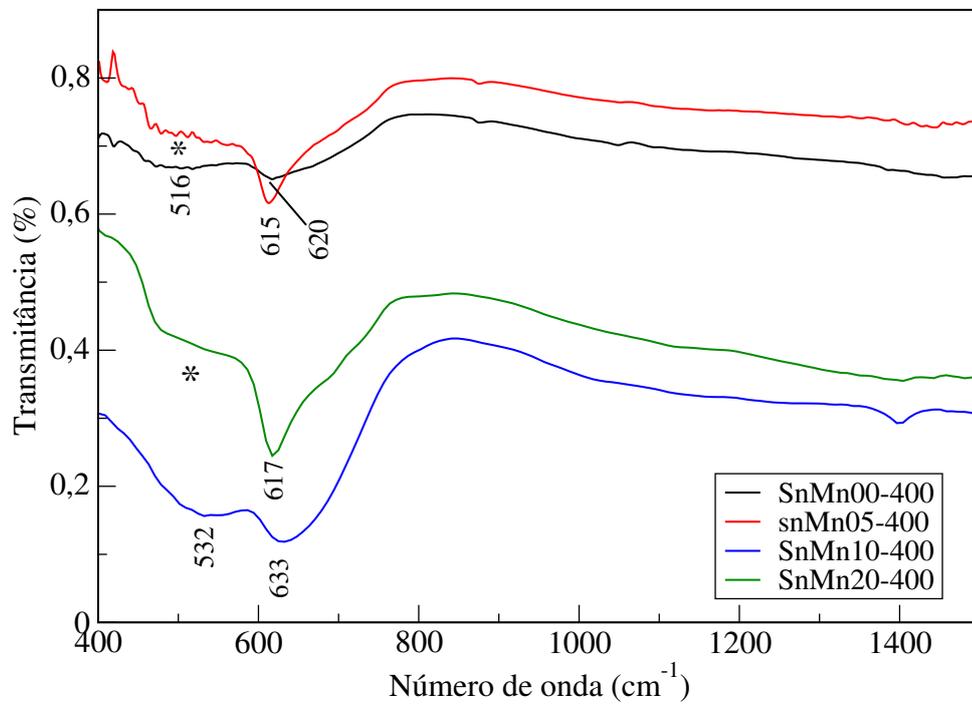
Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.53:** Espectros de infravermelho das amostras SnMnx. T= 350°C.



Fonte: Próprio autor.

**Figura 5.54:** Espectros de infravermelho das amostras SnMn $x$ . T= 400°C.



Fonte: Próprio autor.

## 6. CONCLUSÃO

O objetivo deste trabalho foi obter, pelo método sol-gel proteico, e caracterizar estruturalmente o composto  $\text{SnO}_2$  dopado com Fe, Co e Mn. Além disso, também foram sintetizados padrões cristalinos de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$  e  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  para servir como base de comparação para os estudos.

A síntese consistiu na preparação de séries de amostras utilizando três temperaturas de calcinação (300, 350 e 400°C) e três concentrações de dopantes (5, 10 e 20%). O método sol-gel proteico mostrou-se eficaz na obtenção dos padrões e do composto  $\text{SnO}_2$  dopado com Fe, Co e Mn utilizando como materiais precursores nitratos e cloretos dos metais além de gelatina.

A análise por espectroscopia de absorção de raios-x na região da borda (XANES) mostrou que os átomos metálicos dopam o  $\text{SnO}_2$  na forma de íons com valência  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$ . Isso é importante pois estes íons possuem momentos magnéticos o que possibilita o aparecimento do ferromagnetismo.

A síntese dos compostos pelo método sol-gel proteico produziu partículas na maioria das vezes homogêneas e exibindo dimensões nanométricas. A síntese dos padrões revelou uma única fase, com exceção do óxido de ferro que apresentou duas fases cristalinas ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  - fase majoritária e  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  - fase minoritária). As amostras de  $\text{SnO}_2$  dopados em quase sua totalidade apresentaram fases puras, partículas homogêneas e com dimensões nanométricas.

Nas análises por difração de raios-x, observa-se que os parâmetros de rede e volume da célula unitária diminuem com o aumento da temperatura de calcinação. A análise mostra também que a uma mesma temperatura de calcinação os parâmetros de rede e volume da célula unitária do  $\text{SnO}_2$  dopado com Fe apresentam uma moderada, porém consistente redução quando comparados com o  $\text{SnO}_2$  na fase pura. Quando o  $\text{SnO}_2$  foi dopado com

Mn e Co, verificou-se um moderado, mas consistente aumento dos parâmetros estruturais. Este comportamento indica que os íons  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Co}^{2+}$  e  $\text{Mn}^{2+}$  estão sendo incorporados às coordenações octaédricas da estrutura do  $\text{Sn}^{4+}$ .

Os valores encontrados para tamanho médio do cristalito com auxílio da equação de Scherrer apresentam dimensões nanométricas. Alguns valores de tamanhos de cristalito corrigidos pelo método de Williasom-Hall não apresentaram dimensões nanométricas, notadamente naquelas amostras calcinadas com temperaturas mais altas. As diferenças entre os resultados obtidos por estes dois métodos são explicadas pela separação das contribuições de tamanho de cristalito e microdeformação residual para a largura dos picos possibilitada pelo método de Williasom-Hall

Verificou-se que o tamanho do cristalito cresce com o aumento da temperatura de calcinação do material e diminui com o aumento da concentração de dopante. O aumento da temperatura favorece a eliminação de matéria orgânica resultante da síntese eliminando pontos de tensão e defeitos da rede cristalina, possibilitando um ordenamento favorável dos átomos do material e conseqüentemente o crescimento do cristalito. O aumento da concentração ocasiona distorções na estrutura cristalina atuando como defeitos, dificultando o crescimento do cristalito.

Análises por espectroscopia no infravermelho mostraram que as frequências de absorção tendem para valores menores com o aumento da temperatura de calcinação. Este comportamento sugere que o aumento do tamanho do cristalito minimiza a energia no interior do material. As frequências de absorção do  $\text{SnO}_2$  dopado com Fe tendem para valores mais altos quando comparado com os valores do  $\text{SnO}_2$  puro, enquanto que as frequências de absorção do  $\text{SnO}_2$  dopado com Mn e Co tendem para valores menores. Este comportamento reforça o resultado encontrado por difração de raios-x, de que os elementos Fe, Mn e Co estão ocupando os sítios do Sn na matriz semicondutora.

Verificou-se também que quando a concentração de dopantes aumenta, as bandas de absorção tendem para valores maiores. Este acréscimo na energia de ligação pode está associado ao aumento de tensões e defeitos na rede cristalina ocasionado pelo aumento de íons dopantes na estrutura octaédrica do Sn e a formação de fases espúrias quando o

nível de concentração aumenta. Os espectros de infravermelho detectaram a presença de bandas de absorção referentes a fases espúrias em algumas amostras calcinadas a 400°C.

Dentro dos limites de detecção das técnicas utilizadas, verificou-se a obtenção do composto  $\text{Sn}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{2-\delta}$  dopado com Fe, Co e Mn sem formação de fases espúrias nas temperaturas de calcinação de 300 e 350°C, utilizando-se concentrações inferiores a 10% dos dopantes. Este resultado é bastante relevante, pois mostra que o método de síntese utilizado apresenta níveis de solubilidade bastante elevados dos íons dopantes. Além disso, a formação do composto estudado ocorre em temperaturas de calcinação bem inferiores às usadas para a obtenção do mesmo material pelo método sol-gel convencional.

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

- Estudo das propriedades semicondutoras, magnéticas e ópticas do óxido de estanho dopado com ferro, manganês e cobalto;
- Estudo do limite de solubilidade de ferro, manganês e cobalto em nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  produzidas pelo método sol-gel proteico;
- Influência das vacâncias de oxigênio nas propriedades magnéticas do material;
- Aplicação do método sol-gel proteico para a obtenção de semicondutores magnéticos diluídos usando outras matrizes semicondutoras;
- Aplicações industriais destes compostos tais como: sensores de gases tóxicos e em placas de células solares.

## REFERÊNCIAS

- [Ahmed 2010]. S.A. AHMED. Room-temperature ferromagnetism in pure and Mn doped SnO<sub>2</sub> powders. *Solid State Communications*, **150**, 2190–2193 (2010)
- [Ashcroft e Mermin 1976]. N. W. ASHCROFT E N. D. MERMIN. *Solid State Physics*. Harcourt College Publishers (1976)
- [Beltran *et al.* 2010]. J. J. BELTRAN, L. C. SANCHEZ, J. OSORIO, L. TIRADO, E. M. BAGGIO-SAITOVITCH E C. A. BARRERO. Crystallographic and magnetic properties of Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanopowders obtained by a sol–gel method. *J Mater Sci*, **45**, 5002–5011 (2010)
- [Callister-Jr. 2007]. W. D. CALLISTER-JR. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. John Wiley & Sons, Inc. (2007)
- [Campbell 1999]. M. K. CAMPBELL. *Biochemistry*. Harcourt Brace College Publishers (1999)
- [Coey *et al.* 2004]. J. M. D. COEY, A. P. DOVALIS, C. B. FITZGERALD E M. VENKATESAN. Ferromagnetism in Fe-doped SnO<sub>2</sub> thin films. *Appl Phys Lett*, **84**, 1332–1334 (2004)
- [de Leon *et al.* 1990]. J. MUSTRE DE LEON, Y. YACOBY, E. A. STERN E J. J. REHR. Analysis of experimental extended x-ray-absorption fine-structure (EXAFS) data using calculated curved-wave, multiple-scattering exafs spectra. *Phys. Rev. B*, **42(17)**, 10843–10851 (1990)
- [Dietl 2010]. T. DIETL. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. *Nature Materials*, **9**, 965–974 (2010)

- [Fang *et al.* 2008]. L.M. FANG, X.T. ZU, Z.J. LI, S. ZHU, C.M. LIU, W.L. ZHOU E L.M. WANG. Synthesis and characteristics of Fe(3+)-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles via sol-gel-calcination or sol-gel-hydrothermal route. *J Alloy Compd*, **454**, 261–267 (2008)
- [Ferrand *et al.* 2000]. D. FERRAND, J. CIBERT, C. BOURGOGNON, S. TATARENKO, A. WASIELA, G. FISHMAN, A. BONANNI, H. SITTE, S. KOLEŚNIK, J. JAROSZYNSKI, A. BARCZ E T. DIETL. Carrier-induced ferromagnetic interactions in p-doped ZnMnTe epilayers. *J Cryst Growth*, **214/215**, 387–390 (2000)
- [Fitzgerald *et al.* 2004]. C. B. FITZGERALD, M. VENKATESAN, A. P. DOUVALIS, S. HUBER E J. M. D. COEY. SnO<sub>2</sub> doped with Mn, Fe, Co: Room temperature dilute magnetic semiconductors. *Journal of Applied Physics*, **95**, 7390–7392 (2004)
- [Fukumura *et al.* 2005]. T. FUKUMURA, H. TOYOSAKI E Y. YAMADA. Magnetic oxide semiconductors. *Semicond. Sci. Technol.*, **20**, S103–S111 (2005)
- [Gibot e Laffont 2007]. P. GIBOT E L. LAFFONT. Hydrophilic and hydrophobic nano-sized Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> particles. *Journal of Solid State Chemistry*, **180**, 695–701 (2007)
- [Jiang *et al.* 2009]. F.X. JIANG, X.H. XU, J. ZHANG, H.S. WU E G.A. GEHRING. High temperature ferromagnetism of the vacuum-annealed (In<sub>1-x</sub>Fe<sub>x</sub>)<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders. *Appl Surf Sci*, **255**, 3655–3658 (2009)
- [Kittel 2005]. C. KITTEL. *Introduction to Solid State Physics*. John While & Sons, Inc (2005)
- [Koningsberger e Prins 1988]. D.C. KONINGSBERGER E R. PRINS. *X-Ray Absorption - Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*. John Wiley & Sons, Inc (1988)
- [Louardi *et al.* 2011]. A. LOUARDI, A. RMILI, F. OUACHTARI, A. BOUAOUD, B. ELIDRISSI E H. ERGUIG. Characterization of cobalt oxide thin films prepared by a facile spray pyrolysis technique using perfume atomizer. *Journal of Alloys and Compounds*, **509**, 9183–9189 (2011)

- [Maia 2005]. A.O.G. MAIA. *Sinterização de nanopartículas de NiO por gelatina comestível*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Ceará (2005)
- [Mathew *et al.* 2006]. X. MATHEW, J. P. ENRIQUEZ, M. A. CORTES-JACOME, J. A. TOLEDO, J. HAYS E A. PUNNOOSE. Structural modifications of SnO<sub>2</sub> due to the incorporation of Fe into the lattice. *J. Appl. Phys.*, **100**, 73907 (2006)
- [Matsumoto *et al.* 2001]. Y. MATSUMOTO, M. MURAKAMI, T. SHONO, T. HASEGAWA, T. FUKUMURA, M. KAWASAKI, P. AHMET, T. CHIKYOW, S. KOSHIHARA E H. KOINUMA. Room-Temperature Ferromagnetism in Transparent Transition Metal-Doped Titanium Dioxide. *Science*, **291**, 854–856 (2001)
- [Medeiros *et al.* 2006]. A. M. L. MEDEIROS, E. B. SILVA, W. H. FLORES E J. M. SASAKI. Obtenção de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanoparticulados através do método sol-gel proteico. *Sensors and Actuators*, **93**, 562–565 (2006)
- [Meneses 2003]. C. T. MENESES. *Propriedades Elétricas e Estruturais de Óxidos de Manganês Obtido Via Processo Sol-Gel Proteico*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Sergipe (2003)
- [Meneses 2007]. C. T. MENESES. *Estudo da cristalização de nanopartículas de NiO por difração e absorção de raios-X*. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Ceará (2007)
- [Ogale *et al.* 2003]. S. B. OGALE, R. J. CHOUDHARY, J. P. BUBAN, S. E. LOFLAND, S. R. SHINDE, S. N. KALE, V. N. KULKARNI, J. HIGGINS, C. LANCI, J. R. SIMPSON, N. D. BROWNING, S. DAS SARMA, H. D. DREW, R. L. GREENE E T. VENKATESAN. High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped SnO<sub>2</sub>. *Phys Rev Lett*, **91**, 077205–1 – 077205–4 (2003)
- [Ohno 1998]. H. OHNO. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, **281**, 951 (1998)

- [Parra *et al.* 2008]. R. PARRA, L.A. RAMAJO, M.S. GÓES, J.A. VARELA E M.S. CASTRO. From tin oxalate to (Fe, Co, Nb)-doped SnO<sub>2</sub>: Sintering behavior, microstructural and electrical features. *Materials Research Bulletin*, **43**, 3202–3211 (2008)
- [Pavia *et al.* 2012]. D. L. PAVIA, G. M. LAMPMAN, G. S. KRIZ E J. R. VYVYAN. *Introdução à Espectroscopia*. Cengage Learning (2012)
- [Pechini 1967]. M. P. PECHINI. Method of preparing lead and alkaline and earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor. *United States Patent Office*, **11** (1967)
- [Rahaman 2003]. M. N. RAHAMAN. *Ceramic Processing and Sintering*. Taylor & Francis Group, LLC (2003)
- [Rehr e Albers 2000]. J. J. REHR E R. C. ALBERS. Theoretical approaches to x-ray absorption fine structure. *Rev. Mod. Phys.*, **72**, 621–654 (2000)
- [Rietveld 1967]. H. M. RIETVELD. Line Profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Cryst.*, **22**, 151–152 (1967)
- [Rietveld 1969]. H. M. RIETVELD. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *J. Appl. Cryst.*, **2**, 65–71 (1969)
- [Sato *et al.* 2010]. K. SATO, H. KATAYAMA-YOSHIDA E P. H. DEDERICHS. Dilute Magnetic Semiconductors. *Scientific Highlight of the Month*, **75**, 93–110 (2010)
- [Schrader 1995]. B. SCHRADER. *Infrared and Raman Spectroscopy: Methods and Applications*. VCH Publishers, Inc (1995)
- [Story *et al.* 1986]. T. STORY, R. R. GAFQZKA, R. B. FRANKEL E P. A. WOLFF. Carrier-Concentration-Induced Ferromagnetism in PbSnMnTe. *Phys Rev Lett*, **56**, 777–779 (1986)
- [Ueda *et al.* 2001]. K. UEDA, H. TABATA E T. KAWAI. Magnetic and electric properties of transition-metal-doped ZnO films. *Appl Phys Lett*, **79**, 988 (2001)

- [Vulcani 2004]. V. A. S. VULCANI. *Matrizes de Colágeno Para Liberação Controlada de Progesterona*. Dissertação de Mestrado, Instituto de Química de São Carlos (2004)
- [Williamson e Hall 1953]. G. K. WILLIAMSON E W. H. HALL. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, **1**, 22–31 (1953)
- [Young 1993]. R. A. YOUNG. *The Rietveld Method*. Oxiford University Press (1993)
- [Zhang e Gao 2004]. J. ZHANG E L. GAO. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol–gel method. *J Solid State Chem*, **177**, 1425–1430 (2004)