Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO_2

por Frederico Dias Brandão

Universidade Federal de Minas Gerais
Instituto de Ciências Exatas
Departamento de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

Identificação, quantificação e controle de defeitos em monocristais e nanopartículas de TiO_2

Dissertação apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de Minas Gerais como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Física.

Frederico Dias Brandão

Orientado por Prof. Dr. Klaus Krambrock

Belo Horizonte

08 de agosto de 2008

Abstract

Titanium dioxide (TiO_2) has attracted enormous interest in the scientific community in recent years, basically, for the application as a material on electronic devices, photocatalysis and renewable energy. Most part of this interest is associated to nanostructured TiO_2 which has energy gap of 3.2 eV and 3.05 eV for anatase and rutile, respectively. For example, the production of H_2 by the hydrolysis of water molecule catalyzed by TiO_2 has been shown. Other applications of TiO_2 are related to dye sensitized photovoltaic cells and the recent discovery of fourth passive element in electronic circuits, the memristor. For improvement of the material many scientific groups are working on the modification of the properties of the material.

In order to understand the material properties a deep knowledge of the intrinsic and extrinsic defects is fundamental. TiO_2 is considered to be a non-stoichiometric material with high deficiency in oxygen which leads a n type conductivity. In this way, the defect chemistry of TiO_2 has been described in terms of the intrinsic defects titanium interstitial, Ti_i, and oxygen vacancy, V_O. Surface defects are also easily produced and are intimately related with photocatalysis. Besides, much controversy exists in the literature about proposed models.

In this work, monocristalline and nanostructured samples produced by the sol-gel process are studied by Electron Paramagnetic Resonance (EPR). The interstitial titanium and complexes, extrinsic defects Nb^{5+}, Cr^{3+} and Fe^{3+}, as well as, surface adsorbed radicals at the surface were characterized. The incorporation and concentration of the defects are controlled by thermal treatments in oxidizing and reducing atmospheres. EPR and X ray diffraction data are correlated and discussed in terms of defect models in bulk and nanoparticles, for both structures of TiO_2, anatase and rutile.

Resumo

O dióxido de titânio (TiO_2) tem atraído grande interesse por parte da comunidade científica, principalmente, pela aplicação do material na área de dispositivos eletrônicos, fotocatálise e geração de energia solar. Boa parte desse interesse pode ser atribuída à observação de que o TiO_2 na forma nanoestruturada tem as propriedades necessárias; por exemplo, energia do *gap* de 3,2 eV e 3,05 eV na fase anatase e rutilo, respectivamente; para a produção de H_2 através da hidrólise da molécula de H_2O. Além disso, ressaltamos a aplicabilidade do TiO_2 como eletrodo em células fotovoltaicas sensibilizadas por corante e a descoberta do quarto elemento passivo do circuito eletrônico, o *memristor*. Na tentativa de aprimorar o material, muitos grupos têm trabalhado na modificação das propriedades semicondutoras do TiO_2.

A fim de realizar estas melhorias é necessária a compreensão do papel dos defeitos intrínsecos e extrínsecos envolvidos. O TiO_2 é considerado um material não estequiométrico com alta deficiência em oxigênio que confere propriedades tipo *n* ao material. Desta forma, a química de defeitos do TiO_2 tem sido descrita em termos de defeitos intrínsecos, titânio intersticial, Ti_i, e vacância de oxigênio, V_o. Defeitos de superfície também são facilmente gerados e estão intimamente ligados à aplicação em fotocatálise. Porém, existem muitas controvérsias na literatura referente aos modelos propostos.

Neste trabalho são estudas amostras monocristalinas e nanoestruturadas, produzidas utilizando o processo sol-gel, através de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE). Com esta técnica foram caracterizados o defeito intrínseco Ti^{3+} intersticial e complexos do mesmo, os defeitos extrínsecos Nb^{5+}, Fe^{3+} e Cr^{3+}, além de radicais adsorvidos na superfície. A incorporação e concentração desses defeitos são controladas utilizando tratamentos térmicos oxidantes e redutores. Através da correlação dos dados RPE com medidas de difração de raios X são discutidos modelos dos defeitos no *bulk* e em nanopartículas, em ambas as formas estruturais do TiO_2, anatase e rutilo.

“Ao término de um período de decadência sobrevém o ponto de mutação. A luz poderosa que fora banida ressurge. Há movimento, mas este não é gerado pela força... O movimento é natural, surge espontaneamente. Por essa razão, a transformação do antigo torna-se fácil. O velho é descartado, e o novo é introduzido. Ambas as medidas se harmonizam com o tempo, não resultando daí, portanto, nenhum dano.”

I Ching

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço ao grupo do Laboratório de Ressonância Magnética coordenado pelos professores Klaus Krambrock e Maurício Pinheiro. Agradeço pelo empenho e paciência durante todo o período da Iniciação Científica e Mestrado onde aprendi a como ser um pesquisador e ter uma visão aplicada da ciência. Agradeço também a todos os colegas atuais e antigos de laboratório que auxiliaram no desenvolvimento do trabalho.

Agradeço ao grupo do Laboratório de Nanomateriais pela infra-estrutura disponibilizada para a produção das amostras utilizadas neste trabalho, pelo suporte técnico na pessoa do Sérgio e pelas idéias do Prof. Luiz Orlando Ladeira.

Agradeço ao Dr. Gilberto Medeiros pela colaboração com amostras de suma importância para este trabalho.

Também agradeço aos grupos dos Laboratórios de Difração de Raios X e Medidas de Transporte Elétrico pelas medidas realizadas que foram de grande valor para o trabalho. Agradeço também ao pessoal da Criogenia pelo suporte.

Agradeço a CAPES pelo suporte financeiro, propiciando estabilidade para que os estudos fossem concluídos.

Agradeço a todos os amigos do Departamento de Física que proporcionaram boas conversas sobre Física e sobre a vida.

Agradeço aos meus pais, Hilton e Dalila, pela educação e esforço e a minha irmã pelo carinho. Aos meus familiares que sempre me desejaram e me deram felicidade.

Agradeço aos velhos amigos que sempre estiveram ao meu lado e com quem aprendi o mundo. Também agradeço a Beth com quem cresci enormemente.

Agradeço a Deus pelo que tenho e o que sou.

Conteúdo

1 Introdução - 1

2 O dióxido de titânio (TiO_2) - 5

2.1 - Estruturas Cristalinas de TiO_2 5

2.2 - Propriedades Elétricas e Óticas 6

2.3 - Defeitos Intrínsecos e Estequiometria 8

2.4 - Defeitos Extrínsecos – Metais de Transição 11

2.5 – Material nanoestruturado x Monocristal 12

2.6 - Processo Sol-gel de TiO_2 13

3 O experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) - - - - - 16

3.1 - Introdução 16

3.2 - Momentos de dipolo magnético, momentos angulares e Ressonância paramagnética eletrônica 18 24

3.3 - Hamiltoniano de spin e spin efetivo 27

3.4 - Efeito Zeeman, fator g e anisotropia 29

3.5 - Termo de estrutura fina 30

3.6 - RPE de metais de transição 32

3.7 - Experimento e espectrômetro de RPE 34

4 Resultados experimentais em monocristais de TiO_2 - - - - - - - - - - - - - - - 39

4.1 - Monocristais sintéticos de TiO_2 – Rutilo (Defeitos intrínsecos) 39

4.2 - Caracterização da amostra sintética de rutilo 40

4.2.1 - Absorção Ótica 40

4.2.2 - Medidas elétricas 41

4.2.3 - Ressonância Paramagnética eletrônica (RPE) 46

4.3 - Monocristais naturais de TiO_2 – Anatase e Rutilo (Defeitos extrínsecos) 60

5 Resultados experimentais dos pós nanoestruturados de TiO_2 - - - - - - - - 67

5.1 - Preparação de amostras 67

5.2 - Caracterização das amostras policristalinas 68

5.2.1 – Difração de Raios X (DRX) 68

5.2.2 - Ressonância paramagnética eletrônica (RPE) 74

6 Discussão - - -

Capítulo 1 - Introdução

O dióxido de titânio (TiO_2) em forma nanoestruturada tem atraído bastante interesse em várias áreas de pesquisa na ciência dos materiais por possibilitar vários tipos de aplicações, sendo empregado em vários ramos da indústria. Essas aplicações são baseadas nas propriedades elétricas e óticas do TiO_2, que é um semicondutor com *gap* de energia na região ultravioleta. Além disto, o TiO_2 é um material transparente e possui alto índice de refração. Os defeitos intrínsecos ligados a deficiênica em oxigênio nas nanopartículas fazem um papel importante nas propriedades eletrônicas e óticas do material, por isso o TiO_2 é melhor descrito na forma TiO_{2-x}. As fases cristalinas mais importantes do TiO_2 são as fases anatase e rutilo.

As propriedades fotoelétricas e fotoquímicas do TiO_2 são os grandes destaques desse material com enfoque na catálise heterogênea, na fotocatálise e em células solares para a produção de hidrogênio. Num trabalho pioneiro foram utilizados eletrodos de TiO_2 para promover a hidrólise da água utilizando luz solar [1]. O dióxido de titânio é um excelente fotocatalisador na faixa de luz ultravioleta próxima, porém exibe uma baixa eficiência de conversão de energia solar. Por este motivo muitas pesquisas visam o aprimoramento do material no sentido de promover a absorção da luz na região do visível através de dopagens do TiO_2. Trabalhos recentes descobriram que nanopartículas de Au recobertas com TiO_2 são capazes de oxidar moléculas de CO sob luz visível e na temperatura ambiente [2]. Outra proposta que tem se mostrado uma medida eficaz para o aumento da eficiência na conversão da luz solar é a adição de corantes ao material. Esta iniciativa gerou uma nova classe de células solares eletrolíticas, as células de Grätzel ou *Dye Solar Cells*, que usam as características eletroquímicas do TiO_2 para promover reações de oxi-redução na geração de energia [3]. Outro tipo de célula fotovoltaica de estado sólido utiliza polímeros conjugados como materiais fotoativos em conjunto com o dióxido de titânio, que é um forte aceitador de elétrons usado na separação de cargas do dispositivo com tempo na ordem de fentosegundos [4].

A maioria das aplicações do TiO_2 envolve reações assistidas por luz solar, a qual é capaz de promover a criação de par elétron-buraco que são separados e transportados para a superfície, onde participam de reações de transferência de carga (Figura 1.1). Este processo é limitado pela recombinação dos portadores de carga em

sítios na superfície ou no *bulk* da nanopartícula. Diminuindo os centros de recombinação a eficiência do processo aumenta e, conseqüentemente, a degradação de espécies do ambiente - por exemplo, espécies A e D na figura 1.1. Aplicações como estas vão desde a descontaminação da água de poluentes orgânicos à esterilização de utensílios hospitalares como agente anti-bactericida [5, 6] e na terapia fotodinâmica, na qual pela aplicação de dióxido de titânio em tumores sob exposição de luz ultravioleta é possível controlar alguns tipos de câncer [7]. Também no âmbito da aplicação biológica o material é utilizado como camada antioxidante e biocompatível em implantes ósseos de titânio metálico [8].

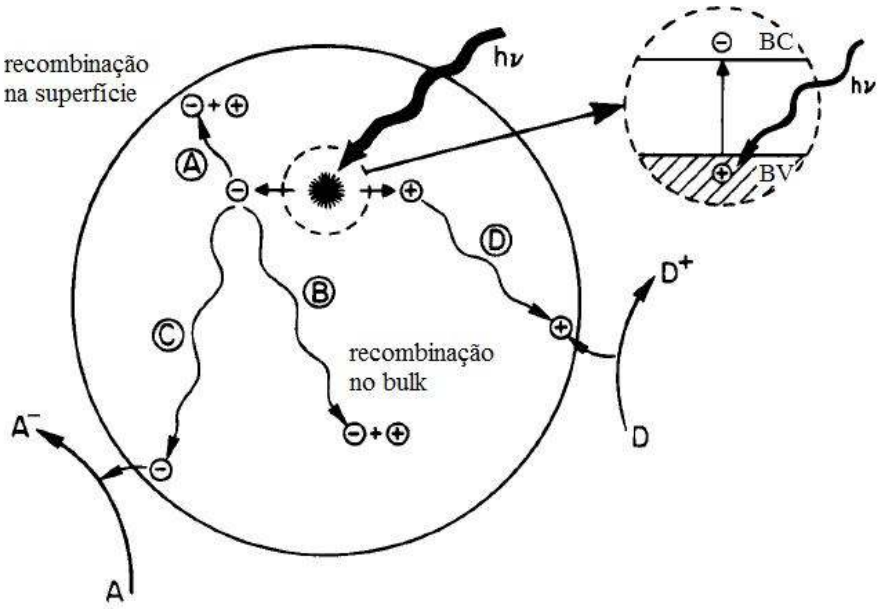


Figura 1.1: *Efeito fotocatalítico em TiO_2*

Entre outras aplicações do TiO_2 podemos encontrar aplicações como aditivos na indústria de alimentos [9], em produtos cosméticos e farmacêuticos, com destaque para a aplicação em cremes solares para a absorção dos raios UV [10] e em tintas e papéis, que utiliza o TiO_2 como pigmento branco usando o seu alto índice de refração.

As propriedades elétricas e óticas do TiO_2 podem mudar dependendo das condições atmosféricas do ambiente. Desta forma, este material como também outros metalóxidos, tais como, ZnO, CuO, dentre outros, estão sendo empregados como sensores de gás. O dióxido de titânio tem sido pesquisado como sensor de oxigênio, hidrogênio, monóxido de carbono e metano [11]. O gás interage com defeitos na

superfície do material alterando a condução elétrica do material. A fim de controlar a sensitividade e os regimes de operação do dispositivo, as propriedades elétricas e óticas podem ser alteradas através da dopagem com metais de transição, os quais são facilmente incorporados na matriz cristalina.

O TiO_2 pode também ser utilizado em forma de filmes finos para aplicação em filmes anti-reflexo, filmes transparentes e espelhos dielétricos para lasers e filtros [12]. Este tipo de aplicação se baseia na interferência entre as ondas refletidas pelas superfícies superior e inferior do filme. As intensidades das ondas refletidas dependem do índice de refração do meio onde a onda propaga, no caso o filme, e do meio que o cerca. Fazendo uma combinação de diferentes camadas com diferentes índices de refração a interferência para alguns comprimentos de onda pode ser reforçada ou suprimida. Além disso, filmes de TiO_2 dopados com Co e Fe estão sendo estudados como possíveis dispositivos em spintrônica. Os filmes são transparentes, semicondutores e ferromagnéticos a temperatura ambiente. A origem das propriedades ferromagnéticas desses filmes são motivo de controvérsias na literatura [13, 14].

Outro destaque da aplicação do TiO_2 é na área de dispositivos semicondutores. Uma publicação sobre a descoberta do quarto elemento passivo do circuito elétrico, o *memristor*, chamou bastante atenção entre os pesquisadores recentemente [15].

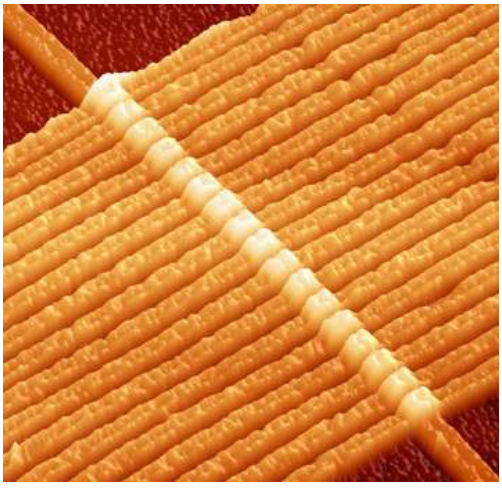


Figura 1.2: *Imagem de AFM de um circuito de memristores de TiO_2.*

Neste dispositivo existe uma relação entre o fluxo magnético no elemento e a carga que o percorre. O dispositivo é constituído de dois filmes ultrafinos de dióxido de titânio com diferentes estequiometrias entre dois eletrodos (Figura 1.2). Um dos filmes é estequiométrico e o outro possui um desvio de sua estequiometria que o

confere defeitos intrínsecos, no caso vacâncias de oxigênio e/ou íons de titânio intersticial. As diferentes camadas de filme do dispositivo possuem diferentes resistências e, pela aplicação de um campo elétrico, as vacâncias de oxigênio se movem, mudando a fronteira entre os dois filmes de TiO_2. Desta forma, a resistência do filme como um todo é dependente da quantidade de carga que cruzou a fronteira e em qual direção. Assim, o dispositivo adquire uma resistência dependente da história da corrente usando um mecanismo químico.

Diante disso, o dióxido de titânio é um dos óxidos binários mais importantes para aplicações tecnológicas. O motivo pelo qual este material pode ser utilizado em uma vasta gama de aplicações se deve às suas propriedades elétricas, óticas e estruturais únicas, que podem ser modificadas com relativa facilidade, à sua alta estabilidade sobre condições adversas de temperatura, umidade e pH, além de ser um material atóxico e simplesmente sintetizado em várias formas através de diferentes métodos [16]. Desta forma, para melhor compreender e aprimorar os processos envolvidos nestas aplicações é necessário aprofundar os conhecimentos das propriedades do material e suas relações com os defeitos intrínsecos e impurezas e a dimensão em que este material é utilizado, dado que grande parte das aplicações utiliza-o na forma nanoestruturada. Estes fatos geraram a grande motivação para o presente trabalho.

O propósito do trabalho é o estudo dos defeitos intrínsecos e extrínsecos em TiO_2 tanto na forma de anatase como no rutilo através de ressonância paramagnética eletrônica (RPE), que é uma das técnicas mais poderosas para o estudo de defeitos. Investigamos tanto monocristais quanto materiais nanoestruturados de TiO_2 preparado a partir do processo sol-gel sob a influência de tratamentos térmicos em atmosferas controladas. O grande objetivo do nosso trabalho é a melhor compreensão do papel dos defeitos em TiO_2 nas propriedades elétricas, fotocatalíticas e óticas. No capítulo 2 apresentaremos com mais detalhes as propriedades e o processo sol-gel do TiO_2. No capítulo 3 discorremos sobre a ressonância paramagnética eletrônica, a principal técnica experimental aplicada nesse trabalho no estudo dos defeitos intrínsecos e extrínsecos. Nos capítulos 4 e 5 apresentaremos os resultados experimentais e análises obtidas em monocristais e pós nanoestruturados de TiO_2 em ambas as fases cristalinas. No capítulo 6 discutiremos esses resultados com enfoque na comparação entre monocristais e o material nanoestruturado para aplicações diversas.

Capítulo 2 – O dióxido de titânio (TiO_2)

2.1 - Estruturas Cristalinas de TiO_2

O dióxido de titânio é encontrado em várias formas cristalinas, sendo as mais conhecidas o rutilo, anatase e brookita. A fase rutilo é a mais termodinamicamente estável em altas temperaturas. Enquanto isso, anatase e brookíta são obtidas a mais baixa temperatura, sendo que a forma brookíta é estável em condições específicas de pressão. A anatase é a fase mais estável na escala nanométrica, sendo a fase mais estudada em aplicações de nanotecnologia. Juntamente com a fase rutilo, estas são as fases mais importantes do ponto de vista tecnológico e serão o foco neste trabalho. A transformação de fase irreversível de anatase para rutilo é esperada para temperaturas acima de 800°C. A temperatura de transição é afetada por vários fatores, como concentração de defeitos no *bulk* e na superfície, tamanho de partícula e pressão.

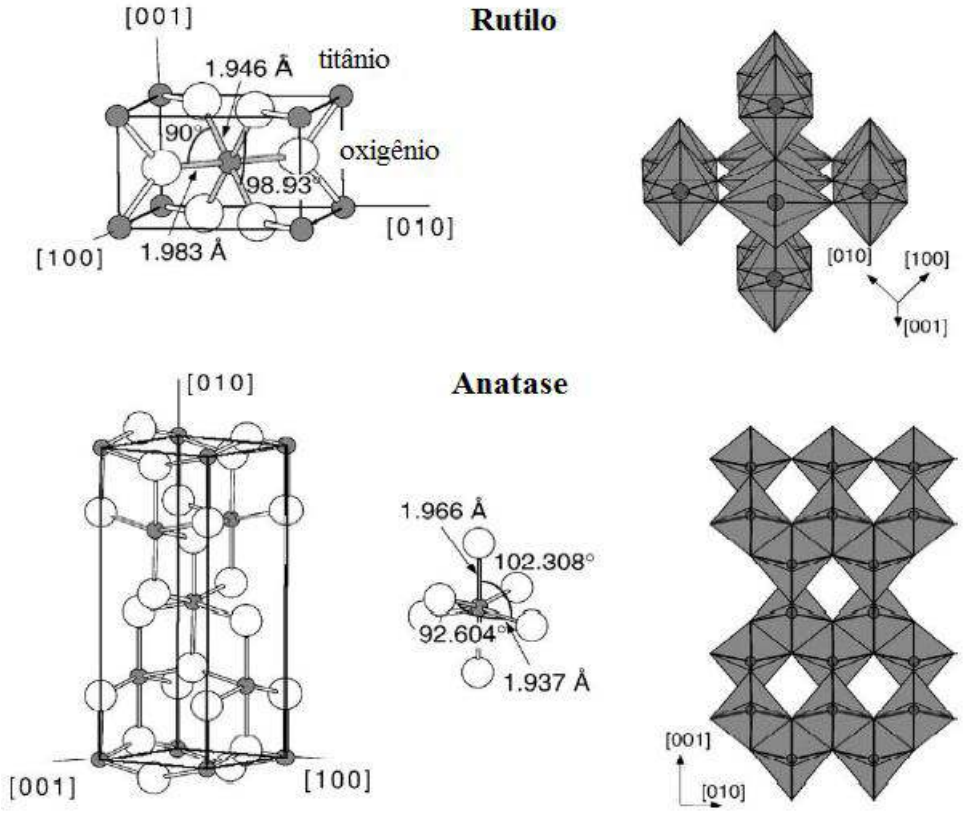


Figura 2.1: *Estruturas cristalinas da anatase e rutilo.*

Formalmente, o TiO_2 é constituído de íons de Ti^{4+} no centro de um octaedro formado por seis íons O^{2-}. Os íons de oxigênio (O^{2-}) e titânio (Ti^{4+}) que constituem os cristais de anatase e rutilo têm raios iônicos de 0,066 e 0,146 Å, respectivamente. Cada átomo de oxigênio tem três titânios vizinhos, pertencendo a três octaedros diferentes. As estruturas do rutilo e da anatase diferem pela distorção nos octaedros formados pelos átomos de oxigênio. De forma que a simetria local nos sítios de titânio é D_{2h} para o rutilo e D_{2d} para a anatase. Os cristais de rutilo e anatase têm simetria tetragonal e são descritos pelos eixos cristalográficos *a* e *c* (Figura 2.1). A célula unitária da anatase contém quatro moléculas de TiO_2, enquanto no rutilo existem duas moléculas por célula unitária. Porém, a estrutura da anatase é mais alongada e possui maior volume que a célula do rutilo, desta forma, a anatase é menos densa que o rutilo. Na tabela 2.1 são resumidas os dados cristalográficos de anatase e rutilo [17].

Tabela 2.1: *Dados cristalográficos de anatase e rutilo*

Estrutura cristalográfica	***Simetria***	***Grupo de espaço***	***Eixo a, b (nm)***	***Eixo c (nm)***	***Densidade (g/cm^3)***
rutilo	tetragonal	D_{4h}^{14} – $P4_2$ /mnm	4,584	2,953	4.240
anatase	tetragonal	D_{4h}^{19} – $I4_1$ /amd	3,733	9,57	3.830

2.2 - Propriedades Elétricas e Óticas

A grande maioria do conhecimento das propriedades elétricas do TiO_2 foi obtida a partir dos dados experimentais de medidas elétricas em amostras monocristalinas de rutilo. Este material geralmente exibe propriedades semicondutoras tipo n e pouco é conhecido sobre as propriedades do material tipo p [18]. As propriedades elétricas da fase anatase ainda são pouco conhecidas e existem muitas controvérsias na literatura [19]. A fase anatase tem atraído grande interesse dos pesquisadores pela vasta aplicação do material na forma nanoestrututrada.

Um dos motivos para que amostras de rutilo sejam mais estudadas é o fato de que cristais de anatase de qualidade são mais difíceis de encontrar na natureza e de sintetizar em laboratório. Além disso, as informações mais conclusivas sobre a

condução eletrônica no rutilo foram obtidas em amostras reduzidas por exibirem maior condutividade elétrica. A condução eletrônica neste tipo de amostra é bem explicada para temperaturas abaixo de 3 K em termos do mecanismo de *hopping* entre estados criados por defeitos doadores. Provavelmente, estados localizados formados por titânios intersticiais que introduzem um nível de energia em torno de 5 meV abaixo da banda de condução. Por outro lado, a condução acima de 4 K tem sido interpretada através de vários métodos envolvendo *small* e *large* polarons e condução em bandas de impurezas [20].

Desta forma, os dados das propriedades elétricas se limitam às informações sobre os elétrons no material e ainda existem vários valores para a mobilidade e massa efetiva dos portadores de carga para as diferentes faixas de temperatura, concentração de defeitos e fases cristalinas. Contudo, existe certo consenso de que o TiO_2 é um semicondutor onde os elétrons dos orbitais 3d são os responsáveis pela condução e apresentam baixa mobilidade (cerca de duas ordens menor), quando comparado com outros óxidos que possuem a mesma estrutura, tal como, SnO_2. Alguns trabalhos indicam que a mobilidade de elétrons no rutilo é menor que na anatase, com valores em torno de 1 e 10 cm^2/Vs para a o rutilo e anatase, respectivamente [21].

Da mesma forma, as propriedades óticas do dióxido de titânio foram extensamente estudadas em amostras de rutilo [22-24], mas recentemente T. Sekiya e colaboradores conseguiram produzir cristais de anatase relativamente puros via *chemial vapor transport* (CVT) e realizaram medidas de absorção em cristais tratados em diferentes atmosferas [25]. Nestes trabalhos medidas de absorção ótica mostraram que o TiO_2 é um material de *gap* indireto com energia de 3,20 eV e 3,02 eV nas fases anatase e no rutilo, respectivamente. O que explica a transparência destes materiais quando as amostras são puras e estequiométricas. Também foi possível mostrar que a cor dos cristais é alterada pela dopagem com metais de transição e introdução de defeitos intrínsecos via tratamentos térmicos em atmosferas controladas.

Os cristais de anatase e rutilo podem apresentar cores e tons diversos, desde vermelho, amarelo, verde, azul e preto (figura 2.2). A cor amarela e a cor vermelha estão associadas a impurezas de ferro e cromo, contaminantes freqüentemente encontrados nos materiais naturais. Cristais verdes e azuis são obtidos pelo tratamento do material em atmosferas com caráter redutor (ultra-alto vácuo, argônio e hidrogênio). Estes tratamentos geram materiais com alta deficiênica em oxigênio e criam defeitos intrínsecos, tais como, titânio intersticial e vacância de oxigênio. A

formação destes defeitos é associada à produção de elétrons livres que introduzem uma banda de absorção larga na região do infravermelho, o que confere uma cor azulada ao material [26]. Aumentando o grau de redução é possível obter cristais completamente negros (veja figura 2.2). O interessante é que o processo de mudança de cor é reversível, tanto nos cristais de anatase quanto de rutilo, e cristais transparentes podem ser obtidos pela oxidação das amostras reduzidas [25].

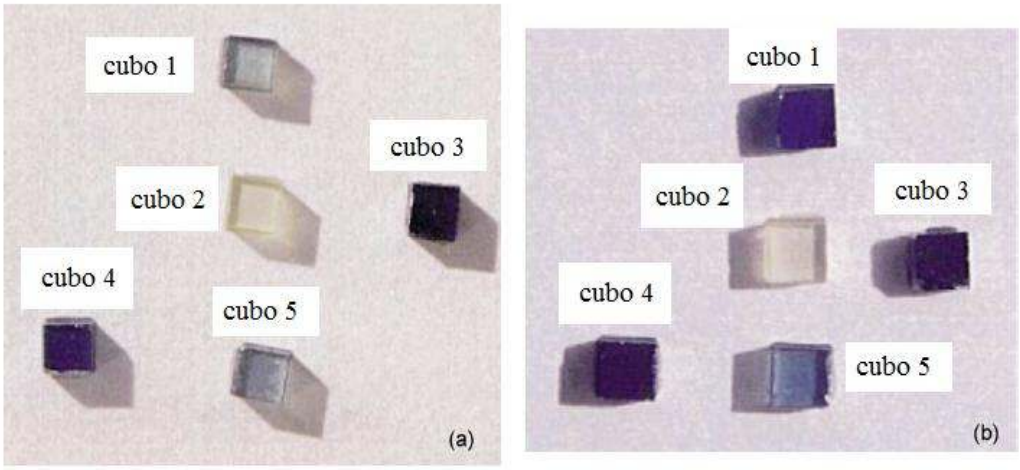


Figura 2.2: *Cristais de rutilo em diferentes estados de oxidação [17].*

Outra propriedade ótica do dióxido de titânio que se destaca é o alto índice de refração com valores de 2,53 (|| **a**) e 2,49 (|| **c**) para a anatase e 2,62 (|| **a**) e 2.90 (|| **c**) [27], para efeito de comparação o MgO, óxido muito utilizado como filme anti-refletor em lentes, tem índice de refração de 1.72 [28]. Estes valores são devido à alta constante dielétrica do meio. Na literatura são encontrados trabalhos com valores para a constante dielétrica na anatase variando dentro de uma ampla faixa de 19 a 97 [29], no rutilo encontra-se o valor de 86 [17].

2.3 - Defeitos Intrínsecos e Estequiometria

O óxido de titânio, TiO_2, é conhecidamente um óxido não-estequiométrico com alta deficiência de oxigênio [5]. A fórmula correta para este material é TiO_{2-x}, onde x é determinado pela concentração de defeitos na rede. Este material suporta uma grande concentração de defeitos, dentre os quais podemos citar vacâncias de oxigênio, V_O, titânio intersticial, Ti_i, vacâncias de titânio, V_{Ti}, além de defeitos eletrônicos e

defeitos extrínsecos, tais como metais de transição e terras raras. Na figura 2.3 está representado o digrama de fase do sistema Ti-O. Nesta figura podemos observar a variedade de compostos produzidos variando-se a razão O/Ti. A incorporação de altas concentrações de defeitos devido a tratamentos redutores força o material a alterar sua estrutura criando várias outras estequiometrias, chegando a casos extremos, são as chamadas fases de Magnéli, Ti_nO_{2n-1} [30].

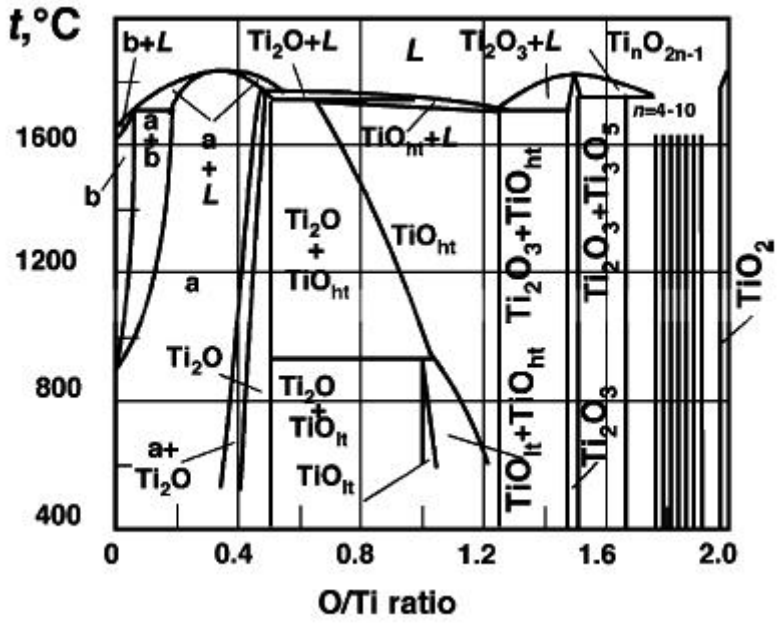


Figura 2.3: *Diagrama de fase de TiO_2 [30].*

As propriedades elétricas e óticas do dióxido de titânio são altamente dependentes da concentração destes defeitos. Porém, a compreensão de como esses defeitos são produzidos, de sua interação com a rede e entre eles ainda é uma questão em aberto, sendo necessárias confirmações experimentais para correlacioná-los corretamente com suas propriedades macroscópicas e aplicações.

Como foi dito na seção anterior, a maioria dos trabalhos descreve o dióxido de titânio utilizando defeitos relacionados a elétrons e desprezando a presença de buracos como portadores minoritários, pois na grande maioria dos casos o material exibe condução eletrônica *tipo n* [18]. Esta suposição de que o transporte de cargas é determinado pelos elétrons é válido para amostras reduzidas TiO_{2-x} com alta concentração de defeitos. As vacâncias de oxigênio, titânio intersticial e elétrons são produzidos durante este tratamento de acordo com as equações de equilíbrio:

$$2O_o + Ti_{Ti} \Leftrightarrow Ti_i^{3+} + 3e^- + O_2 \qquad \text{(Eq. 2.1)}$$

$$O_o \Leftrightarrow \tfrac{1}{2}\, O_2 + V_{\ddot{O}} + 2e^- \qquad \text{(Eq. 2.2),}$$

onde as formas O_o designa átomos de oxigênio em sítios regulares do oxigênio na estrutura de referência do dióxido de titânio, da mesma forma, Ti_{Ti} designa átomos de titânio em sítios regulares da estrutura de referência e a forma Ti_i^{3+} representa íons que ocupam posições intersticiais na rede. O Ti_i^{3+} formado se mantém em equilíbrio com íons Ti_i^{4+} através da captura de elétrons (veja figura 2.4), o que é possível de observar em experimentos de Ressonância Paramagnética Eletrônica para temperaturas abaixo de 100 K.

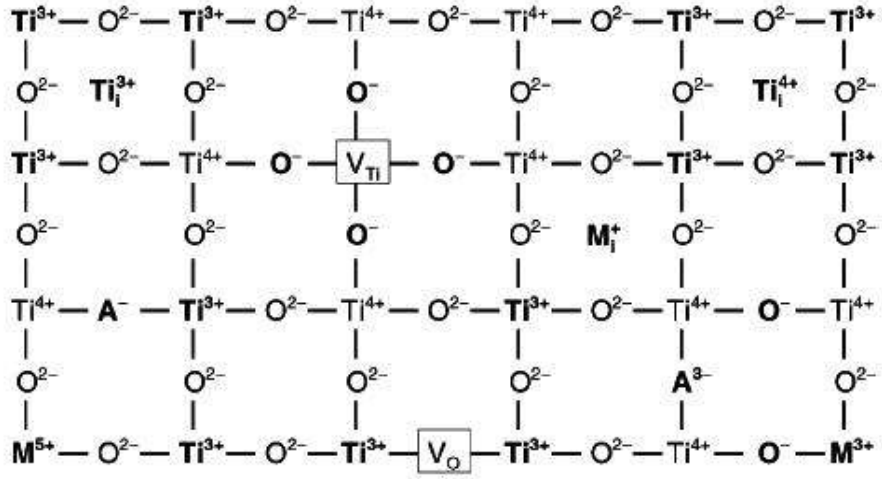


Figura 2.4: *Defeitos intrínsecos na estrutura de TiO_2.*

A química de defeitos e propriedades correlatas em amostras reduzidas de TiO_{2-x} é relativamente bem descrita na literatura para o rutilo em termos de amplos dados experimentais de medidas elétricas [20] e ressonância paramagnética eletrônica [31]. Porém, não existe confirmação experimental da existência de vacâncias de oxigênio e titânio no *bulk* do TiO_2. Resultados de estudos da superfície do dióxido de titânio através de *scanning tunneling microscopy* (STM) sugerem que vacâncias de oxigênio são formadas em tratamentos redutores em temperaturas acima de 1000 K [32]. Estes defeitos são formados na superfície, onde são mais estáveis, e acarretam a formação de Ti^{3+} que difunde para o *bulk* através de canais na estrutura ao longo de **c**. A criação de $V_{\ddot{O}}$ na superfície introduz um nível dentro do gap com energia em torno

de 1 eV abaixo da banda de condução [33]. A vacância de titânio é uma incógnita, mas cálculos indicam que este defeito na valência V_{Ti}^{4+} cria um nível aceitador raso. Defeitos como anti-sítios e oxigênio intersticial são altamente improváveis com altas energias de formação [34].

Os defeitos em amostras oxidadas de TiO_2 são mais complexos. Desta forma, as propriedades do material devem ser consideradas em termos de uma transição de regime n-p, na qual ambas as contribuições de portadores minoritários e majoritários devem ser levadas em conta [18]. A descrição correta no regime de transição n-p requer conhecimento detalhado dos defeitos intrínsecos e suas relações de equilíbrio, bem como de outras quantidades, como, energia do *gap* e densidades de estados para ambos os tipos de portadores.

2.4 - Defeitos Extrínsecos – Metais de Transição

As partículas de TiO_2 podem ser facilmente dopadas com cátions de metais de transição, os quais podem aumentar a eficiência do material nas aplicações que envolvem a conversão de luz solar. O efeito dos dopantes nestas aplicações é complexo e envolve a soma de três fatores: (i) a mudança na capacidade de absorção da luz solar, no caso do TiO_2 a tentativa é induzir uma absorção na região do visível; (ii) alterar a interação da superfície do material fotocatalítico com as moléculas do meio, no caso da fotocatálise seria aumentar a adsorção de moléculas poluentes pela superfície; (iii) alterar a taxa de transferência de carga interfacial. Os dopantes podem ser introduzidos através de vários métodos, tais como, impreguinação, coprecipitação e dopagem no processo sol-gel.

Por exemplo, Fe^{3+} e Cr^{3+} são amplamente estudados como dopantes no TiO_2. A incorporação destes íons tem grande influência no tempo de recombinação dos portadores, alterando o tempo de vida dos portadores de 30 ns, no material não dopado, para minutos e até horas. Estes íons são incorporados na matriz cristalina substituindo íons de Ti^{4+} e introduzem níveis no *gap* próximos da banda de valência (aceitadores) [35]. Isto permite que sejam absorvidos fótons com energias menores que o UV na região de 400 nm a 650 nm [36].

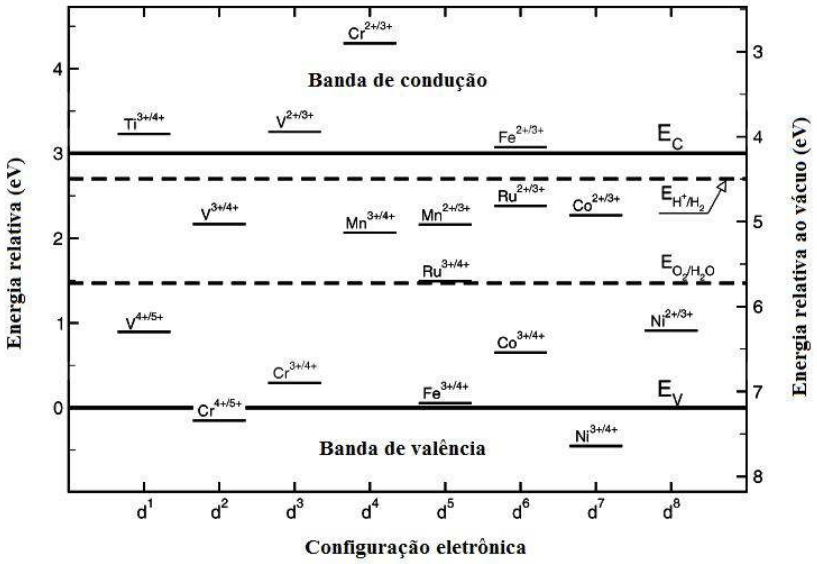


Figura 2.5: *Níveis de energia de metais de transição em rutilo [35].*

Defeitos doadores podem ser introduzidos com a adição de nióbio. Este elemento é mais estável na valência Nb^{5+} e também é incorporado substituindo o átomo de titânio. A adição de Nb^{5+} introduz níveis doadores rasos, com 0,02 eV de diferença da banda de condução [37]. Desta forma, amostras dopadas com nióbio exibem melhor condução elétrica que amostras puras. Além disso, a co-dopagem de metais com valência M^{5+} e M^{3+}, tal como a co-dopagem de Sb^{5+} e Cr^{3+}, estão sendo estudadas como alternativa para aprimorar as características elétricas e óticas simultaneamente e, como alguns trabalhos indicam, este tipo de co-dopagem propicia a melhor incorporação de dopantes nas valências corretas devido ao balanço de cargas [38, 39]. A figura 2.6 mostra os níveis de energia dos metais de transição em rutilo [35].

2.5 – Material nanoestruturado x Monocristal

Materiais nanoetruturados estão no cerne do desenvolvimento tecnológico atual. Com a redução do tamanho das partículas é possível alterar as propriedades macroscópicas do material de forma a aprimorar e criar novas aplicações. Efeitos relacionados ao tamanho da partícula aparecem quando o tamanho característico das partículas é reduzido a um ponto que este seja comparável, por exemplo, ao comprimento de coerência e livres caminhos médios dos elétrons e fônons no material. Para o TiO_2 e em outros materiais esses efeitos ocorrem quando o tamanho

médio das partículas é menor que 10 nm [40].

No âmbito dos processos que envolvem a absorção de luz, tal como na fotocatálise e em células fotovoltáicas, o tamanho de partícula é um parâmetro de extrema importância. Reduzindo o tamanho das partículas a área superficial de um volume fixo de material aumenta enormemente, o que acarreta na melhoria dos processos de transferência de cargas pela superfície e na minimização da recombinação dos portadores de carga no *bulk*. Além disso, parâmetros de suma importância para as características óticas, elétricas e magnéticas são alterados. Por exemplo, a energia do *gap* cresce quando se reduz o tamanho das partículas, nanopartículas de TiO_2 na forma anatase com tamanho médio de 5 - 10 nm têm a energia do gap aumentada em 0,1 - 0,2 eV [41].

Mesmo em partículas maiores que 10 nm, nos quais não ocorrerem efeitos de confinamento quântico, muitas mudanças são observadas em relação de um cristal infinito. Defeitos com função de onda estendida (defeitos rasos) que possuem níveis próximos das bandas de condução ou valência sentem os efeitos da redução do tamanho de partícula e interagem com defeitos de superfície.

2.6 - Processo Sol-gel de TiO_2

Na tentativa de produzir materiais com as propriedades necessárias para aplicações em diversos ramos e ainda garantir que o produto final seja de baixo custo, muitos grupos de pesquisa e a indústria têm voltado sua atenção para os métodos químicos de preparação. Neste sentido, o método sol-gel tem sido muito utilizado por ser um método que requer baixo investimento de capital, já que não é necessário o uso de sistemas de vácuo e os produtos químicos utilizados são baratos e de fácil acesso. Como o método se trata de um método químico em solução, o produto final pode ser trabalhado de diferentes formas. Sendo possível preparar diversos materiais, tais como, semicondutores, metais ou óxidos em diferentes formas, como fibras, pós, monólitos, filmes, vidros e cerâmicas, dependendo da manipulação do produto final.

O método sol-gel consiste na preparação de materiais a partir de estruturas em nível molecular, daí o grande interesse na aplicação deste método para a obtenção de nanoestruturas. Para tal, são utilizados precursores, tais como, alcóxidos metálicos, sais metálicos, materiais organometálicos, entre outros. Neste trabalho foi utilizado o método sol-gel na preparação de nanopartículas de dióxido de titânio a partir de um

alcóxido metálico [42].

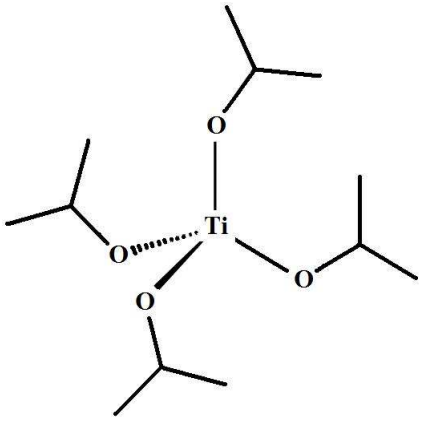
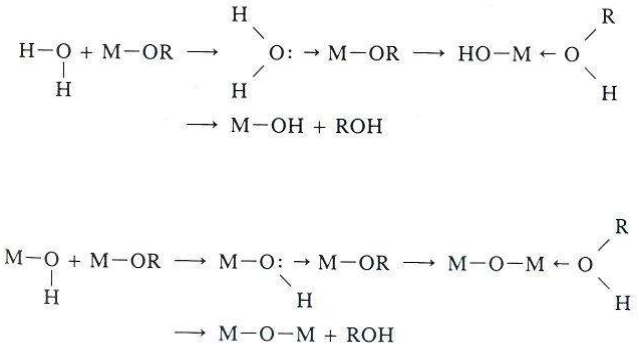


Figura 2.6: *Estrutura do isopropóxido de titânio.*

As nanopartículas de TiO2 são produzidas utilizando como precursor o isopropóxido de titânio. Este composto é um alcóxido de metal de transição, isto é, consiste de uma cadeia orgânica ligada a um oxigênio negativamente carregado, o qual está ligado covalentemente ao átomo de Ti^{4+}. O isopropóxido de titânio é uma molécula tetraédrica (figura 2.6) diamagnética muito reativa com fórmula química dada por $Ti\{OCH(CH_3)_2\}_4$. Na temperatura ambiente o material se encontra na forma de um líquido transparente formado por monômeros, que quando em contato com a água da atmosfera, reagem facilmente formando um precipitado branco.

No método sol-gel o isopropóxido de titânio é misturado a um álcool e nesta solução ocorrem duas reações simultaneamente, a hidrólise e a condensação. A cinética destas reações é muito rápida, tornando-as de difícil compreensão. Porém, as reações envolvidas no processo de formação de dióxido de silício através do método sol-gel foram bastante estudadas por possuir cinética mais lenta. Essas reações formam a base do conhecimento sobre o método. As reações envolvidas no processo de produção de nanopartículas de TiO_2 são similares às de produção de SiO_2, as quais serão resumidas aqui.

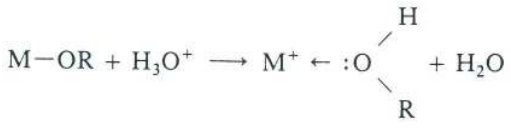
A hidrólise e condensação ocorrem através de mecanismos de substituição nucleofílica, envolvendo uma adição núcleofílica seguida por uma transferência de prótons da molécula de água para o alcóxido (hidrólise) e remoção das espécies protonadas como álcool ou água (condensação). Assim, as reações de hidrólise e condensação são dadas por:



(Eq. 2.3)

Em suma, a hidrólise é a principal reação química que conduz à transformação dos precursores em monômeros de óxidos, a condensação se encarrega de agrupar esses monômeros para formar uma cadeia. A princípio, podemos dizer que a cadeia formada é amorfa. Essas reações e, conseqüentemente, as propriedades dos óxidos finais são influenciados por uma variedade de fatores físicos e químicos como, por exemplo, temperatura, atmosfera, pressão, pH, concentração de reagentes e catalisadores [42].

Ácidos ou bases podem ter influência na cinética das reações de hidrólise e condensação e na estrutura do produto final. Adicionando-se ácidos ou bases à solução é possível protonar grupos alcóxidos negativamente carregados, aumentando a polaridade da molécula. Desta maneira, produzindo grupos mais fáceis de serem retirados e eliminando a necessidade de ocorrer uma transferência de prótons da água para o alcóxido.



(Eq. 2.4)

A fim de transformar o produto final amorfo em uma estrutura cristalina, o material é tratado termicamente. A temperatura e a atmosfera desse tratamento serão fatores decisivos para determinar a fase cristalina em que o óxido irá cristalizar e também em qual tamanho a partícula cresce.

No próximo capítulo será abordada a técnica principal que para o estudo dos defeitos. No capítulo 4 serão apresentados os resultados experimentais sobre os defeitos existentes nos monocristais a fim de compreender os mesmos nas estruturas produzidas via sol-gel, as quais são abordadas no capítulo 5.

Capítulo 3 - O experimento de Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

3.1 Introdução

Geralmente, as propriedades ópticas, mecânicas e elétricas dos sólidos são determinadas pelos defeitos intrínsecos e/ou extrínsecos no material, mesmo a baixas concentrações. Um exemplo clássico é o caso dos defeitos doadores e aceitadores em semicondutores, tal como, silício dopado com fósforo e boro, os quais determinam as características elétricas do material. Desta forma, a determinação da estrutura dos defeitos e a correlação dos mesmos com as propriedades do sólido são de grande interesse do ponto de vista tecnológico.

Existem muitos métodos para a caracterização dos defeitos no material, mas a Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE) é uma das técnicas mais poderosas para a determinação da estrutura dos mesmos, sendo capaz de identificar baixíssimas concentrações da ordem de 10^{13} a 10^{15} cm^{-3}. Uma restrição para a técnica é que os defeitos devem ser paramagnéticos, o que é freqüentemente o caso. Por defeito paramagnético entende-se um defeito que possui momento magnético angular resultante, tanto momento orbital quanto de *spin,* não nulo sob aplicação de um campo magnético externo.

Por exemplo, os defeitos criados por radiação e os íons de metais de transição e terras raras são em geral paramagnéticos. Além disso, estes defeitos quando introduzem níveis de energia no *gap* podem determinar a posição do nível de *Fermi* no material. Este nível pode ser alterado por uma co-dopagem ou pela aplicação de radiação ionizante a fim de alterar os estados de carga dos defeitos tornando-os paramagnéticos. Outra restrição à técnica é que o campo magnético estático e a microonda, ou rádio-freqüência, devem penetrar o material de forma a provocar transições entre os níveis eletrônicos dos defeitos. Portanto, a técnica se aplica a materiais não-metálicos, sendo necessária baixas temperaturas para o estudo de materiais muito condutivos, como por exemplo, semicondutores com doadores ou aceitadores rasos.

Dadas estas restrições, a utilização da técnica de RPE permite a análise de defeitos extrínsecos e intrínsecos quanto sua natureza química, estados de valência, localização na rede, simetria local e níveis de energia. Em suma, toda a informação sobre o *Hamiltoniano* do defeito está contida nos espectros de RPE. Os defeitos tratados em RPE são basicamente defeitos pontuais, isto é, defeitos de dimensão zero (figura 3.1).

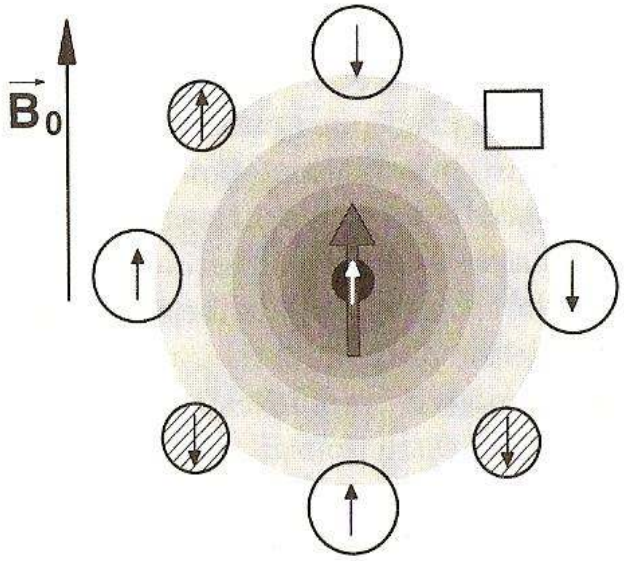


Figura 3.1: *Esquema de um defeito pontual paramagnético [44]. No centro é representado um defeito e a distribuição de sua nuvem eletrônica. As setas representam os momentos angulares de spin e orbital. Os círculos ao redor do defeito representam a rede cristalina formada por dois átomos diferentes. O quadrado representa uma vacância próxima.*

Os primeiros experimentos de RPE foram realizados por *Zavoisky* em sulfato de cobre pentahidratado, $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ [43]. Em seguida vários cientistas contribuíram para o aprimoramento da técnica e na interpretação dos dados de RPE. Estes estudos foram motivados pelo grande desenvolvimento das técnicas radar e de produção de microondas durante a II Guerra Mundial. Em seguida, apresentamos a teoria da ressonância paramagnética eletrônica aplicada aos nossos estudos baseados em vários livros textos [44-50] e descrevemos o espectrômetro utilizado no Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Física da UFMG.

3.2 Momentos de dipolo magnético, momentos angulares e Ressonância paramagnética eletrônica

Em um sistema que contém defeitos paramagnéticos existe momento angular, o qual tem contribuições do momento angular orbital e de *spin*. Na ausência do campo magnético externo, **H**, o momento angular dos defeitos no material está distribuído aleatoriamente, de forma que o momento angular resultante é nulo. Pela aplicação do campo os dipolos magnéticos se acoplam a **H** produzindo uma magnetização resultante não nula. A interação do campo magnético com o momento de dipolo magnético, $\boldsymbol{\mu}$, é dada pelo *Hamiltoniano*:

$$H = -\boldsymbol{\mu} \cdot \mathbf{H} \qquad \text{(Eq. 3.1)}$$

A contribuição do momento angular orbital, **L**, criado pelo movimento dos elétrons ao redor do núcleo, é associado ao momento de dipolo magnético, $\boldsymbol{\mu}_L$, e dado, em unidades de (h\2π), por:

$$\boldsymbol{\mu}_L = -\mu_B \mathbf{L} \qquad \text{(Eq. 3.2)}$$

onde μ_B é o magnéton de Bohr, dado por $\mu_B = eh/4\pi m_e c = 9{,}274015 \times 10^{-24}$ Am^2 e *e* é a carga do elétron, h é a constante de Planck, m_e a massa do elétron e c a velocidade da luz.

As contribuições dos momentos angulares de *spin* eletrônico, **S**, e nuclear, **I**, são associadas aos momentos de dipolo magnético permanente $\boldsymbol{\mu}_S$ e $\boldsymbol{\mu}_N$, respectivamente. A relação entre o momento angular de *spin* e o respectivo momento de dipolo é dada, em unidades de (h\2π), por:

$$\boldsymbol{\mu}_S = -\, g_e \mu_B \mathbf{S} \qquad \text{(Eq. 3.3)}$$

$$\boldsymbol{\mu}_N = g_N \mu_{BN} \mathbf{I} \qquad \text{(Eq. 3.4)}$$

onde g_e é o fator g do elétron livre e g_N é o fator g do próton, com valores de 2,002322 e 5,585486, respectivamente. μ_{BN} é o magnéton de Bohr do próton, onde foi substituída a massa do elétron pela massa do próton. Como a massa do próton é 1840 vezes maior que a massa do elétron, $\boldsymbol{\mu}_N$ é, aproximadamente, três ordens de grandeza

menor que $\boldsymbol{\mu}_S$. Assim, o momento de dipolo magnético resultante, $\boldsymbol{\mu}_T$, referente ao momento angular resultante, **J** + **I**, onde **J** é a soma de **L** e **S**, é a soma dos momentos de dipolo $\boldsymbol{\mu}_S$, $\boldsymbol{\mu}_L$ e $\boldsymbol{\mu}_N$.

Utilizando o formalismo da Mecânica Quântica, os entes **L**, **S**, **I**, **J** e *H* nas equações 3.1 a 3.4 são operadores que representam os observáveis do sistema, i.e, energia e momento angular. Os operadores atuam sobre a função de onda, $|\psi\rangle$, a qual descreve os estados quânticos do sistema caracterizados pelos números quânticos principal n, e orbitais j e m_j. Os operadores quânticos e a função de onda estão relacionados através de equações de auto-vetor e auto-valor da seguinte forma:

$$H\,|\psi\rangle = E\,|\psi\rangle \qquad \text{(Eq. 3.5)}$$

$$J^2\,|\psi\rangle = (h/2\pi)^2\, j(j+1)\,|\psi\rangle \qquad \text{(Eq. 3.6)}$$

$$J_z\,|\psi\rangle = (h/2\pi)\, m_j\,|\psi\rangle \qquad \text{(Eq. 3.7)}$$

onde z é uma direção de quantização arbitrária, E é a energia do estado correspondente, j assume valores positivos múltiplos de ½ e m_j pode assumir valores de -j, -j+1, ..., j-1, j. Os operadores L^2, L_z, S^2, S_z, I^2 e I_z se relacionam com $|\psi\rangle$ através de equações análogas às equações 3.6 e 3.7, com os auto-valores dados em termos dos respectivos números quânticos. Se o estado $|\psi\rangle$ estiver escrito na base dos auto-estados de um dado operador, os auto-valores serão os valores esperados desse observável.

Assim, se $|\psi\rangle$ estiver escrita na base dos auto-estados de **J**, o valor do observável momento angular é dado pelas equações 3.6 e 3.7 e, pelo princípio da incerteza, as componentes J_x e J_y não são definidas. Na realidade, estas componentes possuem um valor médio que oscila em torno de zero. Desta forma, a orientação do vetor momento angular, sendo ele **L**, **S**, **I** ou **J**, pode ser imaginado como um vetor de módulo dado pelo auto-valor da equação 3.6 e projeção em z dada pelo auto-valor da equação 3.7. Temos também que o número quântico orbital, por exemplo, m_j, pode assumir valores de -j, -j+1, ..., j-1, j. Desta forma, para um caso com J = 2 temos cinco estados possíveis, onde seus vetores momento angular podem ser representados como na figura 3.2.

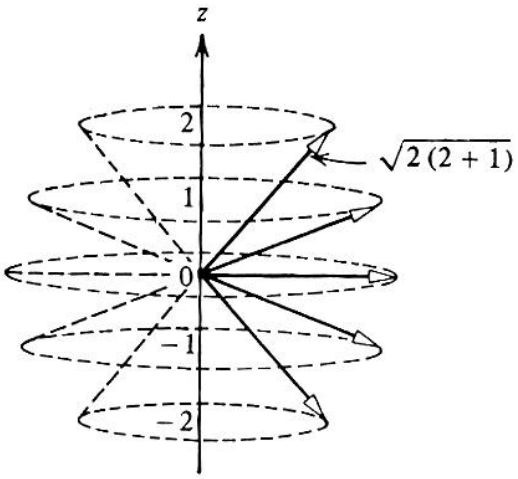


Figura 3.2: *Representação dos vetores momento angular (em unidades de h/2π) para o caso de J =2.*

Quando um momento de dipolo magnético está sujeito a um campo magnético a interação com o campo é dada pela equação 3.1, mas o momento angular é quantizado, como foi dito anteriormente, e o momento de dipolo associado não poderá se orientar na direção do campo. Em vez disso, o momento de dipolo irá executar um movimento de precessão em torno de **H** mantendo o ângulo entre esses dois vetores, bem como seus módulos, constante (figura 3.3).

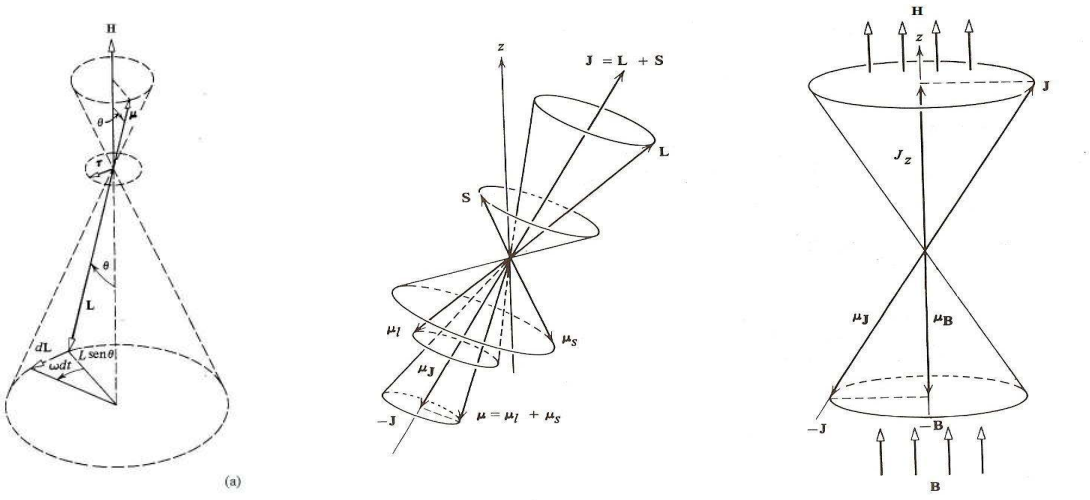


Figura 3.3: *Da esquerda para a direita: representação da precessão de Larmor , do vetor momento magnético **J** e precessão de **J** sob ação de um campo magnético.*

O movimento de precessão é uma conseqüência do fato de que o torque que age sobre o dipolo é sempre perpendicular a seu momento angular. Sabendo que o torque que age no dipolo é dado por $\boldsymbol{\tau} = \boldsymbol{\mu} \times \mathbf{H}$, temos que, no caso do momento de dipolo orbital, a freqüência angular de $\boldsymbol{\mu}_L$ em torno do campo é dada, em unidades de $h/2\pi$, por:

$$\boldsymbol{\omega} = \mu_B \mathbf{H} \qquad \text{(Eq. 3.8)}$$

Este fenômeno é conhecido como precessão de *Larmor* e $\boldsymbol{\omega}$ é a freqüência de *Larmor*.

Os momentos de dipolo $\boldsymbol{\mu}_S$ e $\boldsymbol{\mu}_N$, e, conseqüentemente, $\boldsymbol{\mu}_J$ se acoplam da mesma forma que o momento de dipolo magnético orbital $\boldsymbol{\mu}_L$. Assim, **S**, **I** e **J** também executam o movimento de precessão sob aplicação de um campo magnético (figura 3.3). A freqüência de oscilação de **J** é dada pela soma da freqüência de *Larmor* com o valor da freqüência de oscilação para o spin eletrônico, que é obtida multiplicando a equação 3.8 pelo fator g eletrônico.

Como foi dito, o momento de dipolo magnético eletrônico é dado pela equação 3.3. Assim, juntamente com a equação 3.1, temos que o *Hamiltoniano* de interação do campo magnético externo com o dipolo magnético eletrônico é dado por:

$$H = g_e \mu_B \mathbf{S} \cdot \mathbf{H} \qquad \text{(Eq. 3.9)}.$$

Esta interação é chamada interação *Zeeman eletrônica*. Aplicando as equações 3.5 e 3.7 ao *Hamiltoniano Zeeman* para um estado $|\psi\rangle$ caracterizado pelos números quânticos n, s e m_s, e para uma orientação arbitrária do campo magnético, obtemos (2s + 1) níveis com energias dadas por:

$$E = g_e \mu_B H_z m_S \qquad \text{(Eq. 3.10)},$$

que no caso do elétron livre resulta nos valores $\pm \frac{1}{2} g_e \mu_B H_z$.

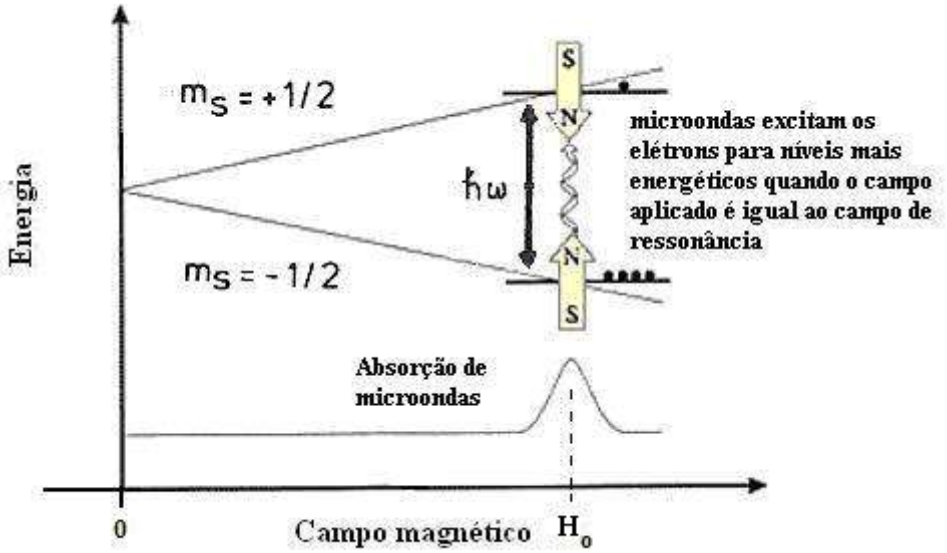


Figura 3.4: *Efeito Zeeman eletrônico e transição eletrônica.*

Pela aplicação de um campo magnético externo os níveis de energia do *spin* eletrônico têm sua degenerescência quebrada e pela absorção de energia de ondas eletromagnéticas pelos elétrons podem ocorrer transições entre os níveis do dipolo magnético (figura 3.4). As transições de RPE irão ocorrer entre estes níveis de energia devido a absorção de energia da onda eletromagnética para um valor específico do campo magnético, H_0. Utilizando a *Regra de Ouro de Fermi* temos que a regra de seleção para as transições de RPE é $\Delta m_S = \pm 1$ e $\Delta m_I = 0$. Desta forma, do ponto de vista quântico temos que a energia envolvida nas transições de RPE é dada pela absorção de fótons e pode ser escrita como:

$$h\nu = g_e \mu_B H_0 \qquad \text{(Eq. 3.11)}$$

Do ponto de vista clássico, temos que o fenômeno da ressonância paramagnética eletrônica ocorre quando o campo externo provoca um torque de modo que a freqüência de oscilação do momento de dipolo eletrônico, dada pela freqüência angular de *Larmor* para o elétron, seja igual à freqüência de oscilação do campo magnético oscilante. Deste ponto de vista, obtemos a correlação com o caso quântico sabendo que $\omega = 2\pi\nu$.

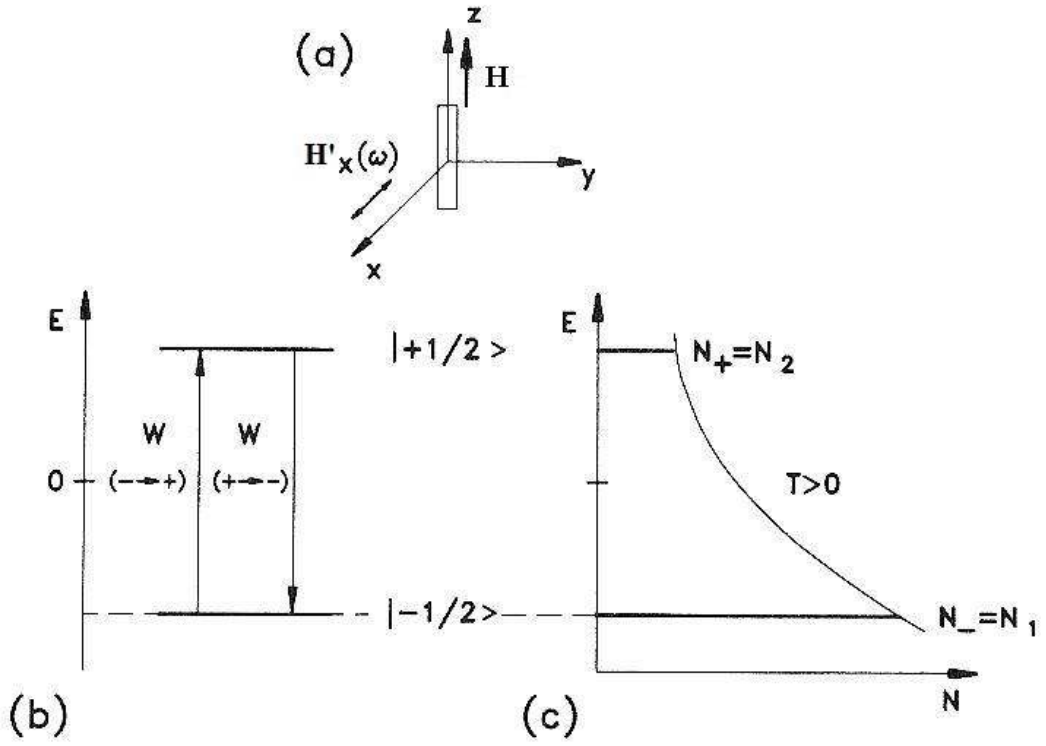


Figura 3.5: *(a) Amostra, campo magnético estático e campo oscilante; (b) transições entre os níveis eletrônicos Zeeman para S = ½ e (c) ocupação dos níveis Zeeman no equilíbrio térmico dada pela distribuição de Boltzmann* $\Delta N \approx e^{-\Delta E/2kT}$ *[44].*

Em um experimento básico de RPE são induzidas transições entre os níveis de energia dos *spins* eletrônicos em um campo magnético estático, **H**, através da aplicação de um campo magnético oscilante, **H'**, com uma freqüência fixa. No caso de RPE são utilizadas microondas. Variando o módulo do campo magnético estático é possível provocar a absorção de microondas e, conseqüentemente, a transição de elétrons entre diferentes níveis de energia. Assim, em geral podemos identificar o valor do *spin* do defeito paramagnético a partir do número de transições de RPE. Este campo magnético oscilante é perpendicular ao campo estático, como mostra a figura 3.5 (a).

Assim, o campo magnético total aplicado na amostra tem componentes nas direções x e z e o *Hamiltoniano* é dado por:

$$H(t) = g\mu_B[\, S_z H_z + H' S_x \cos(\omega t)\,] \qquad \text{(Eq. 3.12)},$$

onde g pode desviar do fator g eletrônico, quando existe anisotropia local. Analisando as probabilidades de transições eletrônicas para o caso do elétron livre obtemos que a

configuração com o campo oscilante perpendicular ao campo estático maximiza a probabilidade de transição e que a probabilidade de transição do estado $|m_s\rangle$ para o estado $|m_{s+1}\rangle$, W(- $\Rightarrow$ +), é igual a transição no sentido oposto, W(+ $\Rightarrow$ -) (Figura 3.5 b). Além disso, se o campo for aplicado na direção x ou y o resultado é idêntico. Assim, o experimento de RPE é invariante mediante rotações de 180°.

Porém, para que possa ocorrer transferência de energia para o sistema mediante absorção de microondas é necessário que haja uma diferença na ocupação dos níveis. Assumindo uma ocupação dos níveis dada pela distribuição de *Boltzmann* (Figura 3.5 c) observaremos a absorção de microondas e transições entre os níveis quando a condição da equação 3.12 for atingida. Pelo aumento na população no estado excitado devido à absorção de microondas, as transições entre os níveis cessarão quando é atingida a condição em que os níveis são igualmente ocupados, esta condição é chamada de saturação.

A condição de saturação depende da temperatura do sistema, devido à distribuição de Boltzmann, da potência da microonda, pois as probabilidades de transição são proporcionais à amplitude da onda eletromagnética, e da interação spin-rede, devido aos mecanismos de dissipação de energia do momento de dipolo para a matriz na qual o defeito se encontra.

3.3 *Hamiltoniano de spin* e *spin* efetivo

O operador *Hamiltoniano* descreve quanticamente, isto é, em termos de auto-estados e níveis de energia, o sistema. Em um sistema composto de elétrons e prótons este operador possui termos devido à interação coulombiana entre as partículas do sistema, além de termos relacionados à energia cinética das partículas. Dado este *Hamiltoniano*, a solução da equação de *Schrödinger* de um defeito paramagnético na matriz cristalina é muito complicada, considerando todas as interações entre o defeito e a rede e interações internas ao defeito. Desta forma, simplificações são feitas utilizando-se os conceitos de *spin efetivo* e *Hamiltoniano de spin*.

Considerando que as energias envolvidas nas interações de dipolos magnéticos são da ordem de meV e que a diferença energética entre o estado fundamental do defeito e seus estados excitados são da ordem de eV, que também é maior que a energia térmica (~ kT), podemos dizer que utilizando a técnica convencional de RPE

lidamos apenas com o estado fundamental dos defeitos (Figura 3.6), pois a energia de excitação utilizada é da ordem de 100 μeV.

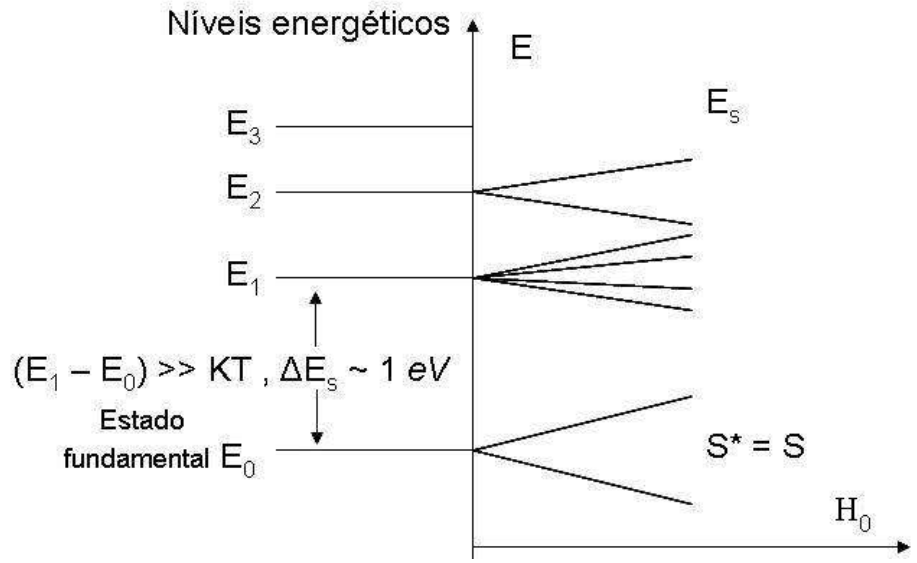


Figura 3.6: *Esquema dos níveis de energia de um defeito paramagnético em um campo magnético [44].*

Assim, o conceito de *spin* pode ser simplificado considerando que o grau de liberdade associado é referente apenas ao grau de liberdade do estado fundamental. Isto é, quando um defeito paramagnético tem seus níveis degenerados levantados pela interação com o campo magnético dizemos que o *spin efetivo*, S*, está relacionado ao grau de liberdade, d, do estado fundamental através de: d = 2S* + 1. A descrição quântica de S* é idêntica à do *spin* real, usando os mesmos operadores. Em alguns casos o *spin efetivo* pode ser identificado como o *spin* real, em outros, ele pode ser bastante diferente. Isto ocorre, principalmente, em casos onde a interação do *spin* com o momento angular orbital é significativa.

O *Hamiltoniano* relativo ao *spin efetivo* é chamado de *Hamiltoniano de spin*. Este *Hamiltoniano* deve conter operadores relativos aos momentos angulares **L**, **S** e **I** do defeito e as interações entre estes momentos e campos externos. Além disso, como o defeito está incorporado em uma matriz cristalina, o *Hamiltoniano de spin* e, conseqüentemente, os níveis de energia e os níveis eletrônicos do estado fundamental, poderão apresentar dependência angular devido à diferença angular entre os eixos do sistema de coordenadas que descreve o defeito paramagnético e os eixos do sistema de coordenadas que descreve o campo magnético. Porém, se tratando de defeitos

pontuais, os termos do *Hamiltoniano de spin* devem ser invariantes mediante operações de simetria de ponto do defeito paramagnético.

Podemos escrever o *Hamiltoniano de spin* como:

$$H = H_o + H_{LS} + H_{ZE} + H_{SF} + H_{HF} + H_{SHF} + H_{ZN} + H_Q \qquad \text{(Eq. 3.13)}$$

onde H_o é o termo que descreve a estrutura eletrônica do defeito considerando apenas interações coulombianas; H_{LS} é o termo de interação *spin-órbita* que descreve a interação do *spin* eletrônico com seu momento angular orbital; H_{ZE} e H_{ZN} são os termos *Zeeman* eletrônico e nuclear, respectivamente, que descrevem a interação de **L**, **S** e **I** com o campo magnético externo; H_{SF} é o termo de estrutura fina (somente para casos em que S > ½), referente à interação dos *spins* eletrônicos do defeito entre si; H_{HF} é o termo de estrutura hiperfina que descreve o acoplamento de **L** e **S** com **I** do defeito paramagnético; H_{SHF} é o termo de estrutura super-hiperfina e é análogo à H_{HF}, porém, é referente a interação de **L** e **S** do defeito com os *spins* nucleares dos átomos da vizinhança; finalmente, H_Q é o termo quadrupolar que descreve a interação entre os *spins* nucleares do próprio defeito (somente para I > ½).

A interação de maior energia no *Hamiltoniano de spin* é H_o com energia em torno de 1 *eV*, as demais interações possuem energias muito menores, variando de 0,1 *eV* a 0,1 μeV. A menor delas é referente ao termo *Zeeman* nuclear com energia em torno de 0,1 μeV e a maior, 0,1 *eV*, referente ao termo *Zeeman* eletrônico. Como a energia de interação *Zeeman* eletrônica é da mesma ordem de grandeza da energia da microonda, o termo H_{ZE} é em geral o dominante e H_{ZN} é desprezível. O termo H_o pode ser considerado como um termo de energia de fundo (*background*), por ser muito mais energético que a microonda.

Portanto, podemos calcular as energias dos níveis eletrônicos do defeito utilizando teoria perturbativa, sendo H_{ZE} o *Hamiltoniano* não perturbado e as demais interações sendo perturbações deste *Hamiltoniano*. Escrevendo a perturbação em primeira ordem como $H' = H - (H_o + H_{ZE})$ obtemos as funções de onda e energias como:

$$\psi_n = \varphi_n - \Sigma\, \varphi_m \langle \varphi_m \,|\, H' \,|\, \varphi_n \rangle (\varepsilon_m - \varepsilon_n)^{-1} \qquad \text{(Eq. 3.14)}$$

$$E_n = \varepsilon_n + \langle \varphi_n \,|\, H' \,|\, \varphi_n \rangle - \Sigma \langle \varphi_m \,|\, H' \,|\, \varphi_n \rangle \langle \varphi_m \,|\, H' \,|\, \varphi_n \rangle (\varepsilon_m - \varepsilon_n)^{-1} \qquad \text{(Eq.3.15)}$$

onde ψ_n e E_n são, respectivamente, as funções de onda e energias do *Hamiltoniano de spin*, *H*, escritas como uma combinação linear das auto-funções de H_{ZE}, φ_n, com os valores ε_n das energias de H_{ZE}.

Nas próximas seções serão aprofundadas as interações mais relevantes para o estudo dos defeitos analisados neste trabalho.

3.4 Efeito Zeeman, fator g e anisotropia

Em um caso geral, a interação *Zeeman eletrônica* para um defeito paramagnético em uma matriz é mais complicada do que no caso do elétron livre. Neste as contribuições devido à interação *spin-órbita* e devido ao campo cristalino devem ser levadas em conta como uma correção no *Hamiltoniano Zeeman*. Essas interações modificam o momento angular total do defeito, sendo que a primeira contribui para o momento angular e a segunda interage de forma a anular o mesmo. Devido a essas interações H_{ZE} passa a ser dado por:

$$H_{ZE} = \mu_B \mathbf{J} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \mathbf{H} \qquad \text{(Eq. 3.16)},$$

onde $\boldsymbol{g}$ é um tensor dado por uma matriz 3x3 simétrica, chamado de tensor g.

Quando a influência do campo cristalino é pequena, em relação à influência da interação *spin-órbita,* podemos desprezá-lo e apenas o acoplamento do *spin* eletrônico com o momento orbital angular deve ser levado em conta. Esta interação terá efeito sobre o fator g e nesta condição ele é dado pelo fator g de Landé, g_L, dado por:

$$g_L = 1 + [\, J(J+1) + S(S+1) - L(L+1) \,] / 2J(J+1) \qquad \text{(Eq. 3.17)}$$

Quando a interação do defeito com o campo cristalino não pode ser desprezada, a correção é feita aplicando-se o *Hamiltoniano* devido ao campo cristalino e o *Hamiltoniano* devido à interação *spin-orbita*, que é dado por:

$$H_{LS} = \lambda \mathbf{L} \cdot \mathbf{S} \qquad \text{(Eq. 3.18)},$$

onde λ é a constante de acoplamento *spin-órbita*, aos auto-estados do defeito.

Considerando a interação *spin-órbita* como uma perturbação e aplicando as equações 3.14 e 3.15 temos que os elementos do tensor g são dados por:

$$g_{ij} = g_e - \lambda\Sigma[< 0, m_s \mid \mathbf{L_i} \mid n, m_s >< n, m_s \mid \mathbf{L_j} \mid 0, m_s > + \text{compl. conj.}](\varepsilon_n - \varepsilon_0)^{-1}$$

(Eq.3.19),

onde $\mid 0, m_s>$ e $\mid n, m_s>$ denotam o estado fundamental e os excitados, respectivamente.

Por exemplo, para um defeito paramagnético com um elétron desemparelhado no orbital *p* e em uma simetria ortorrômbica o tensor g tem seus elementos, na base dos eixos principais do sistema, dados por:

$$g_{zz} = g_e - 2\lambda/\Delta$$
$$g_{yy} = g_e - \lambda/\Delta \qquad \text{(Eqs. 3.20)},$$
$$g_{xx} = g_e$$

onde Δ é o fator do campo cristalino. A partir das equações 3.19 e 3.20 é possível observar que para centros com elétrons, onde $\lambda > 0$, o desvio de g_e será negativo e para centros com buracos, onde $\lambda < 0$, o desvio será positivo.

Uma observação importante é o fato do tensor g refletir a simetria local. Sendo que os eixos principais do sistema podem ser, ou não, os eixos cristalográficos da matriz. Para uma simetria local cúbica o tensor g será isotrópico, para uma simetria local axial o tensor g terá duas componentes, uma paralela e outra perpendicular, $g_{xx} = g_{yy} = g_{\parallel}$ e $g_{zz} = g_{\perp}$, respectivamente. Assim, o *Hamiltoniano* pode ser escrito no sistema de coordenadas dos eixos principais como:

$$H_{ZE} = \mu_B (g_{xx}S_xH_x + g_{yy}S_yH_y + g_{zz}S_zH_z) \qquad \text{(Eq. 3.21)}.$$

As energias *Zeeman* são dadas pela equação 3.10 com o fator g modificado, dado por:

$$g = \sqrt{ (g^2_{xx}l^2 + g^2_{yy}m^2 + g^2_{zz}n^2)} \qquad \text{(Eq. 3.22)},$$

onde l, m e n são os cossenos diretores do campo magnético do sistema dos eixos principais. No caso específico da simetria axial temos:

$$g = \sqrt{ (g^2_{\parallel}\cos^2\theta + g^2_{\perp}\cos^2\theta)} \qquad \text{(Eq. 3.23)},$$

onde θ é o ângulo entre os eixos principais do sistema e os eixos do sistema de coordenadas do laboratório.

Desta forma, o espectro de RPE formado pelos sinais de absorção correspondentes às transições dadas pela equação 3.11 pode possuir uma dependência angular. Isto se reflete no espectro de RPE como uma mudança no valor do campo magnético no qual a ressonância ocorre (figura 3.7 a, b e c), devido à diferença de orientação entre o sistema de coordenadas que descreve o campo externo e a orientação do sistema de coordenadas dos eixos principais do *Hamiltoniano* (Figura 3.7 c e e).

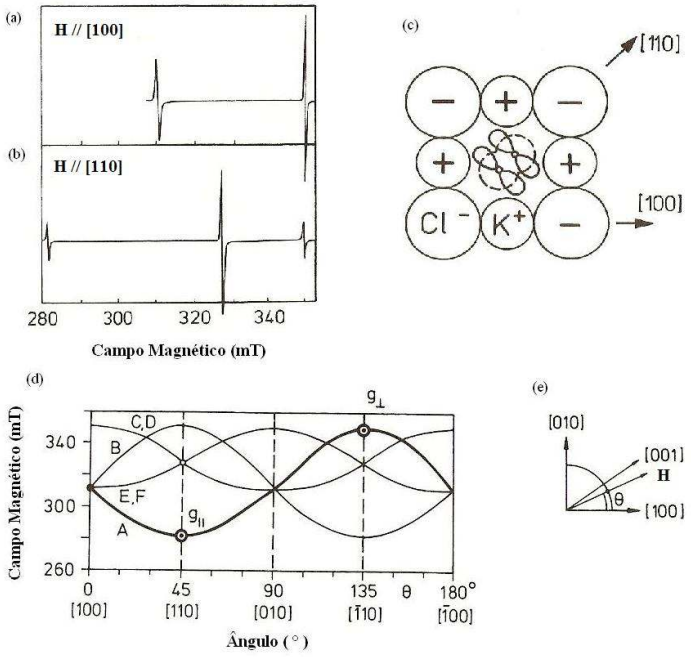


Figura 3.7: *(a) e (b) espectros de RPE do centro O_2^- em KCl para diferentes orientações do campo externo* ***H*** *em relação aos eixos cristalográficos; (c) modelo do centro O_2^- em KCl; (d) dependência angular das transições de RPE do centro O_2^- em KCl para rotações no plano ab, onde as curvas indexadas como A, B, C, D, E e F correspondem às várias orientações do defeito no cristal; e (e) geometria utilizada na dependência angular[44].*

3.5 Termo de estrutura fina

Nos casos onde o *spin efetivo* é maior que ½ temos um termo adicional no *Hamiltoniano de spin* devido à interação entre os dipolos magnéticos dos elétrons desemparelhados. Este termo é chamado interação de estrutura fina e a energia envolvida nesta interação pode ser da ordem de grandeza da interação *Zeeman* eletrônica. Sua influência no espectro de RPE pode ser bastante complicada,

dependendo da simetria local do defeito, do spin efetivo e da relação em escala de energia desta interação com o termo *Zeeman* (figura 3.8).

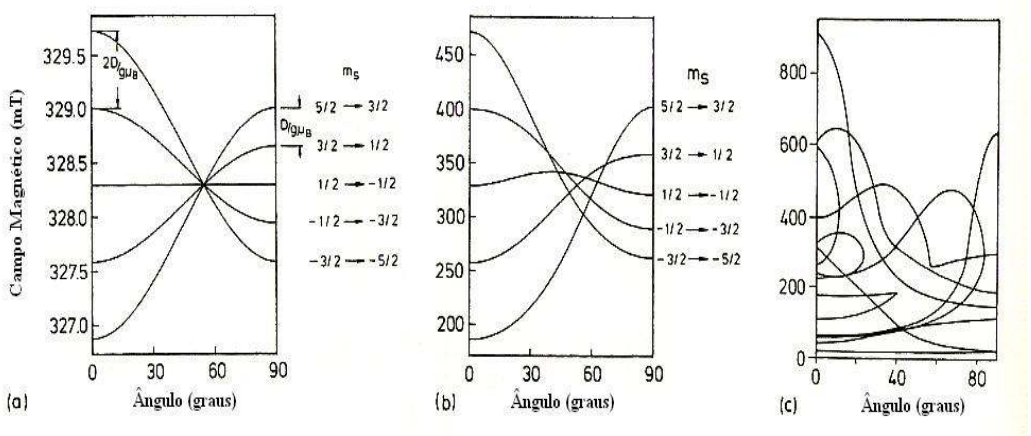


Figura 3.8: *Dependência angular de um espectro de RPE para um centro paramagnético com S = 5/2 (Fe^{3+}) em uma simetria tetraédrica. O ângulo θ é o ângulo entre o campo magnético* ***H*** *e os eixos do sistema tetraédrico. Nas dependências (a) - (c) a razão entre a energia Zeeman e a energia devido ao termo de estrutura fina diminui chegando a um caso extremo, (c) onde as energias são comparáveis [44].*

Além disso, sem aplicação de campo magnético externo, o termo de estrutura fina causa a quebra de degenerescência dos níveis eletrônicos. Esta quebra inicial é conhecida como desdobramento em campo zero "*zero-field splitting*". O *Hamiltoniano* referente a este termo, H_{SF}, é dado por:

$$H_{SF} = \mathbf{S}\cdot\boldsymbol{D}\cdot\mathbf{S} \qquad \text{(Eq. 3.24)},$$

onde ***D*** é o tensor de estrutura fina. ***D*** também é uma matriz 3x3 com traço nulo, pois este termo desloca a energia dos níveis fundamentais como um todo (figura 3.9). O sistema de eixos principais do tensor ***D*** não é, necessariamente, o mesmo sistema de eixos que diagonaliza o tensor g, podendo ocorrer casos extremos, principalmente, para defeitos que estão inseridos em uma matriz cristalina de baixa simetria.

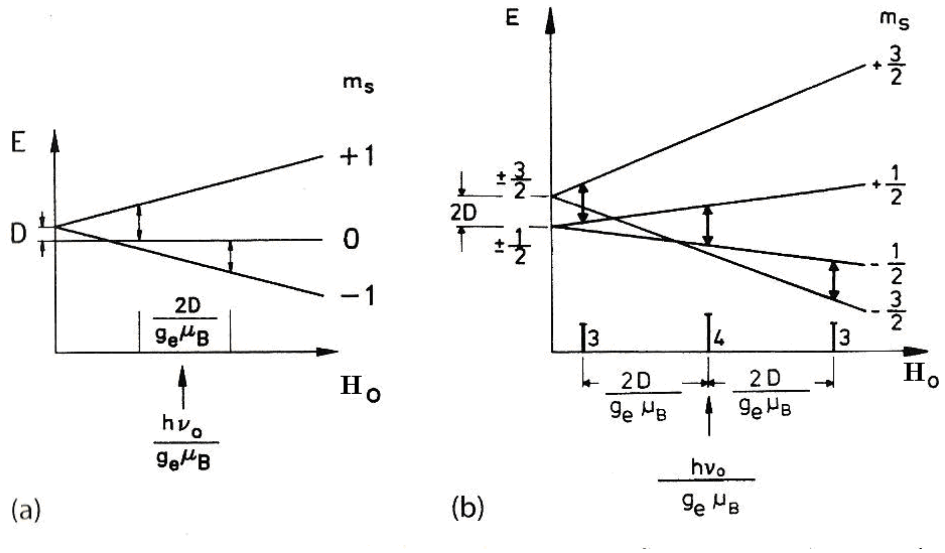


Figura 3.9: *Dependência dos níveis de energia para um centro com (a) S = 1, e (b) S= 3/2, com o campo magnético considerando o desdobramento inicial devido a estrutura fina [44].*

No sistema dos eixos principais do tensor de estrutura fina podemos escrever H_{SF} como:

$$H_{SF} = D_{xx}S^2_x + D_{yy}S^2_y + D_{zz}S^2_z \qquad \text{(Eq. 3.25)},$$

onde D_{xx} , D_{yy} e D_{zz} são as componentes da diagonal principal do tensor. Como no caso do tensor g, ***D*** também reflete a simetria local do defeito. Desta forma podemos escrever ***D*** como:

$$H_{SF} = D\,[\,S^2_z - 1/3\,S\,(S+1)\,] + E\,[\,S^2_x - S^2_y\,] \qquad \text{(Eq. 3.26)},$$

onde D é o termo da parte com simetria axial e E é o termo assimétrico. As equações 3.24 a 3.26 são, na realidade, termos devido às contribuições de mais baixa ordem em **S** resultante da interação de estrutura fina.

Se incorporarmos termos de mais alta ordem devido a estrutura fina é conveniente agrupar os termos da série em potências dos operadores de momento angular **S** e escrevê-los como uma combinação de operadores equivalentes à uma combinação de harmônicos esféricos. Isto porque, dependendo da simetria local do defeito e do valor de **S** é necessário incluir apenas alguns termos da expansão em harmônicos [45,50]. Assim, o termo de estrutura fina pode ser escrito como:

$$H_{SF} = \Sigma\, B^q_k O^q_k \qquad \text{(Eq. 3.27)},$$

onde O^q_k são os operadores de Stevens, que são escritos como uma combinação linear de harmônicos esféricos, e B^q_k são os coeficientes da expansão do termo de estrutura fina.

3.6 RPE de metais de transição

Neste trabalho os defeitos analisados são, basicamente, defeitos relacionados à defeitos intrínsecos e metais de transição, mais especificamente os dos elementos da família do Ferro (Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni). Desta forma, nesta seção será abordada a teoria da estrutura eletrônica dos metais de transição que é relacionada aos experimentos de RPE.

Primeiramente, os metais de transição da família do ferro têm configuração eletrônica do tipo $4s^m\ 3d^n$, onde m é o número de elétrons nos orbitais s, podendo assumir os valores 1 e 2 e n é o número de elétrons nos orbitais d, que no caso são os elétrons de valência e pode assumir os valores de 1 a 10. Assim, os metais de transição, M, são freqüentemente encontrados nos estados de valência M^{++} e M^{+++}, o que torna os orbitais d mais estáveis. A configuração eletrônica dos íons dos metais de metais de transição é mostrada na tabela 3.1 abaixo.

Tabela 3.1: *Íons livres de metais de transição [50].*

Nº de elétrons d	Íons	Constante de acoplamento spin-órbita λ (cm^{-1})	Distribuição dos elétrons nos orbitais (spin alto)	Spin total S
$3d^1$	Ti +++	154	↑ - - - -	½
$3d^2$	V +++	209	↑ ↑ - - -	1
$3d^3$	V ++, Cr +++	167, 273	↑ ↑ ↑ - -	3/2
$3d^4$	Mg +++, Cr ++	230, 352	↑ ↑ ↑ ↑ -	2
$3d^5$	Mg ++, Fe +++	347, -	↑ ↑ ↑ ↑ ↑	5/2

$3d^6$	Fe ++, Co +++	410, -	↑↑↑↑0	2
$3d^7$	Co ++	533	↑↑↑00	3/2
$3d^8$	Ni ++	649	↑↑000	1
$3d^9$	Cu ++	829	↑0000	½

Os orbitais d do íon livre possuem as mesmas energias e são classificados em termos dos números quânticos relativos à seus momentos angulares. Neste caso L = 2, então o número quântico m_L pode assumir os valores 2, 1, 0, -1 e -2. Os orbitais são preenchidos de acordo com o princípio de exclusão de Pauli e sua parte real pode ser ilustrada como na figura 3.10 abaixo.

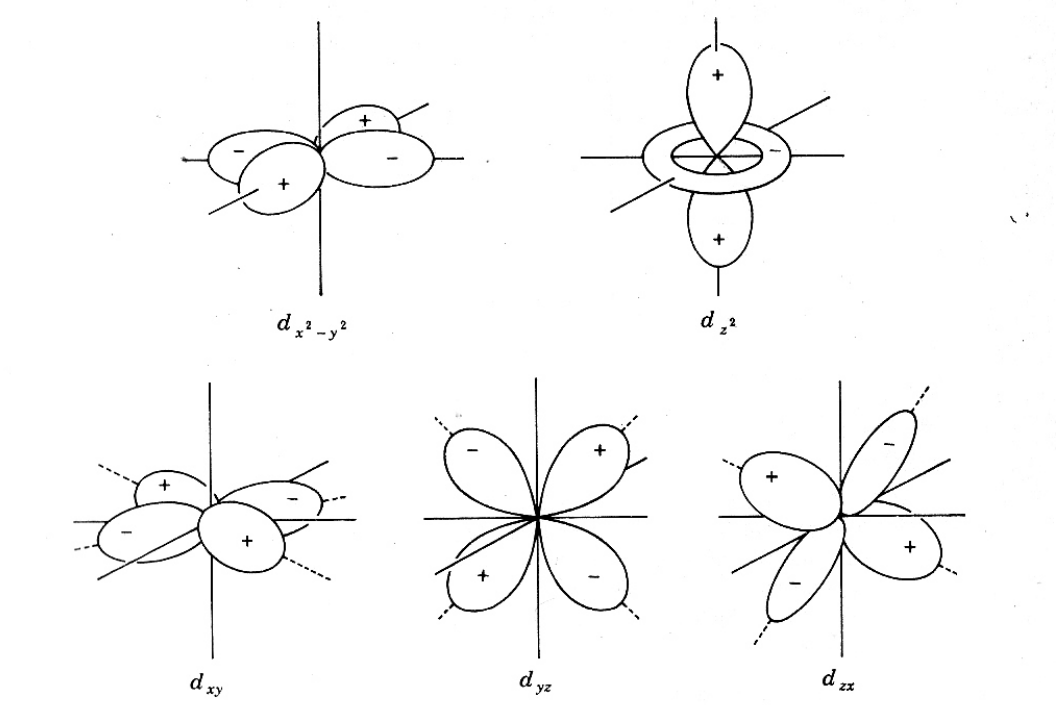


Figura 3.10: *Ilustração da parte real dos orbitais d [50].*

Quando estes íons são incorporados a uma rede cristalina, a interação com o campo cristalino ou a ligação covalente que o íon promove faz com que a degenerescência dos orbitais d seja quebrada. Dependendo da simetria na qual o íon se encontra os níveis de energia são alterados em relação aos níveis para o íon livre. Da mesma forma, os níveis de energia são afetados por distorções da simetria local, este efeito é conhecido como "*ligand-field splitting*". Neste trabalho a matriz cristalina

tem coordenação octaédrica, na figura 3.11 abaixo podemos observar como os orbitais d se comportam nesta e em outras coordenações.

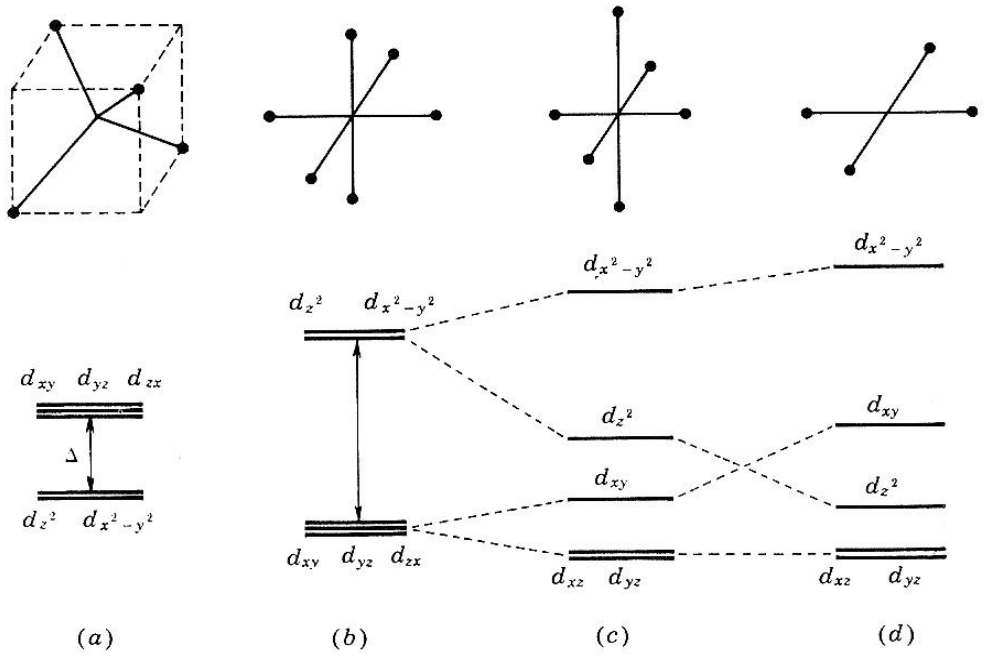


Figura 3.11: *Desdobramento dos níveis de energia devido a interação com o campo cristalino em coordenação (a) tetraédrica, (b) octaédrica, (c) octaédrica com distorção tetragonal e (d) quadrada planar [50].*

Portanto, nos íons de metais de transição a interação com o campo cristalino, o efeito da interação *spin-órbita* e a interação de estrutura fina devem ser consideradas para se interpretar os dados de RPE. Estas interações são chamadas de interações iniciais, e estão presentes mesmo antes da aplicação do campo magnético.

As simulações presentes neste trabalho foram realizadas utilizando o programa EPR-NMR produzido pelo grupo de ressonância do Prof. John A. Weil da University of Saskatchewan, Canadá. Este programa é capaz de calcular os níveis de energia dos defeitos, dependências angulares das linhas de RPE, espectros de RPE em amostras monocristalinas e policristalinas. Os cálculos são realizados através da diagonalização exata do *Hamiltoniano de spin*. O Hamiltoniano é introduzido no programa na forma de matrizes relativas a cada tipo de interação pertinente a uma situação em questão.

3.7 - Experimento e espectrômetro de EPR

As medidas de RPE são realizadas variando-se o campo magnético estático e

mantendo a freqüência de microonda fixa. A microonda incide na amostra de forma que o campo magnético da onda eletromagnética seja perpendicular ao campo estático, esta configuração maximiza a probabilidade de transições eletrônicas dada pela Regra de Ouro de Fermi (veja figura 3.5a).

No espectrômetro, uma fonte *Klystron* (VARIAN) com potência de 500 mW é responsável pela geração de microondas na faixa de 9,4 GHz (banda X). Esse sinal é levado até a cavidade ressonante, que contém a amostra, através de guias de onda. A cavidade ressonante é uma peça metálica oca, com formato cilíndrico ou retangular, e de dimensões comparáveis ao comprimento da microonda. Ela é construída de forma que tenhamos uma onda estacionária em seu interior com uma freqüência específica e com o máximo do campo magnético da microonda exatamente no ponto onde é colocada a amostra, geralmente no centro da cavidade (figura 3.12). O campo magnético na cavidade é perpendicular ao campo magnético estático gerado pelo eletroímã, que é alimentado por uma fonte de corrente (HEINZINGER), produzindo um campo de 0 a 800 mT. A cavidade ressonante é montada sobre um criostato de fluxo (OXFORD) de forma que a temperatura no local da amostra pode ser controlada via um controlador de temperatura utilizando Hélio líquido para resfriar a amostra. A temperatura na amostra pode ser variada de 4 K a 300 K.

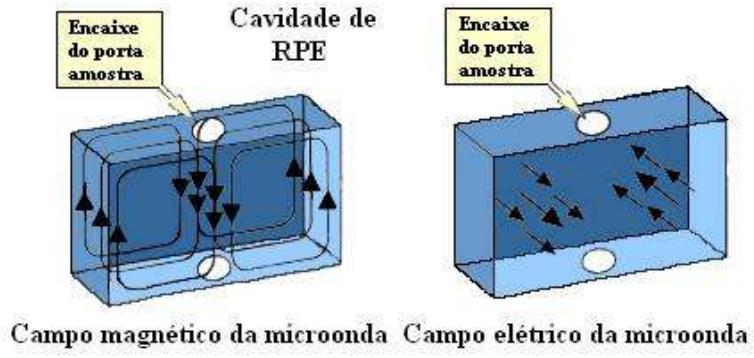


Figura 3.12: *Esquema da cavidade ressonante retangular e da onda estacionária.*

Para a realização das medidas de RPE utilizamos o espectrômetro do Laboratório de Ressonância Magnética do Departamento de Física da UFMG. Um esquema do espectrômetro pode ser visto na figura 3.13 a seguir.

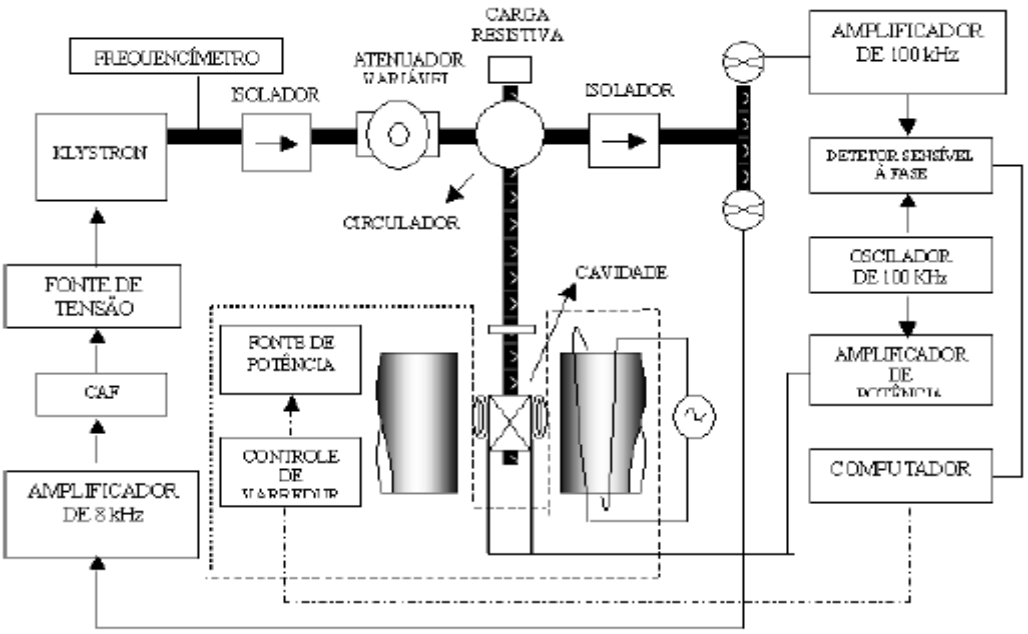


Figura 3.13: *Esquema da montagem do espectrômetro de RPE.*

Um dos elementos principais do circuito é o circulador. Este elemento permite que o fluxo de potência circule em dois sentidos. A microonda incidente na cavidade é refletida e retorna pelo mesmo guia de onda até o circulador. Neste ponto, a onda refletida segue por um caminho diferente no criculador até o diodo detector.

Para se obter uma melhor precisão na medida do sinal, a microonda produzida pelo *Klystron* é modulada com uma freqüência de 100 kHz e esse sinal é utilizado como referência. O sinal detectado é enviado para um amplificador *lock-in*. Esse elemento permite que o sinal da onda refletida seja comparado em fase com o sinal de referência, amplificado e demodulado. Devido à absorção de microondas pela amostra em condição de ressonância, ocorre uma mudança no acoplamento da cavidade, que se reflete na mudança do sinal da onda refletida. Essa variação é detectada pelo *lock-in* que o compara ao sinal de referência da modulação de 100 kHz. Assim, o *lock-in* gera uma tensão proporcional à essa variação e enviando-a ao computador onde é visualizada a medida. O sinal de absorção pode ser expresso como uma *gaussiana* ou *lorenztiana* e a modulação faz com que o sinal de absorção seja fornecido como sua derivada primeira (figura 3.14).

Figura 3.14: *Esboço de um sinal de EPR e sua derivada primeira.*

Para que possamos ter um bom controle da freqüência de microonda é utilizado um controlador automático de freqüência (CAF). O CAF mantém a freqüência da microonda gerada pelo *Klystron* igual à freqüência de ressonância da cavidade. Para isto modula-se a microonda com um sinal de 8 kHz, cuja fase será comparada em outro amplificador *lock-in* com a fase do sinal refletido detectado por um segundo diodo detector. Quando os sinais estão fora de fase, o sistema gera uma tensão erro proporcional à diferença de fase corrigindo a freqüência da microonda produzida no *Klystron*. Esse controlador deve ser ajustado a cada medida realizada, pois a introdução de diferentes amostras na cavidade resulta em diferentes fases da onda refletida. Vale lembrar aqui que uma amostra condutora, ou mesmo um solvente polar, pode destruir o acoplamento da cavidade, sendo impossível estabelecer uma onda estacionária na cavidade inviabilizando a medida.

Como o sinal de RPE é proporcional a diferença de população entre os níveis de spins do estado fundamental de um defeito, um dos meios utilizados para alterar a população dos níveis é controlar a potência da microonda que incide na amostra. Para tal é utilizado um atenuador que pode ser ajustado de forma que seja possível aplicar microondas com uma determinada potência garantindo condições de medida fora da saturação. Outro método para alterar a população dos níveis é alterando a temperatura do sistema.

Além disso, o sinal de RPE é proporcional à concentração de defeitos paramagnéticos na amostra. Desta forma, é possível estimar a quantidade de centros paramagnéticos na amostra calibrando a área da integral do sinal de RPE para uma amostra conhecida. Nesse trabalho, o material utilizado para a calibração da concentração é o $CuSO_4 \cdot 5H_2O$, o qual possui um elétron desemparelhado relativo ao átomo de cobre (Cu^{2+}) por molécula. Assim, dadas as mesmas condições de medida fora da saturação, fazendo a comparação da área sob a curva de absorção de uma

amostra desconhecida com a área do padrão, a qual corresponde a uma determinada quantidade de centros, determinamos a quantidade de defeitos na amostra em questão. Para a determinação do fator g com precisão, foram feitas medidas de RPE com uma amostra padrão, o DPPH (*1,1-diphenyl-2-picylhydrazyl*) que tem fator g bem definido (g = 2,0037). Junto com um freqüencímetro (PTS) de alta resolução o fator g de amostras desconhecidas pode ser determinado.

Capítulo 4 – Resultados experimentais dos monocristais de TiO_2

4. 1 - Monocristais sintéticos de TiO_2 – Rutilo (Defeitos intrínsecos)

Um monocristal sintético de transparente rutilo foi submetido a um tratamento redutor a 950°C em atmosfera de argônio e hidrogênio. Esta amostra foi preparada nos Laboratórios da Hewlett-Packard (HP) nos Estados Unidos. Após o tratamento, a amostra ficou completamente negra e com baixa resistividade. Tratamentos oxidantes posteriores em atmosfera ambiente foram realizados no Laboratório de Nanomateriais do Departamento de Física da UFMG utilizando um forno tubular em temperaturas de 400, 500, 600, 700 e 800°C por uma hora. Na amostra oxidada foi observado a mudança gradativa de cor do material. Primeiramente, a amostra adquiriu uma cor azul escuro que foi diminuindo em intensidade até que no tratamento em 800°C a amostra ficou incolor. A mudança de cor também foi acompanhada por um aumento da resistividade do material.

A amostra transparente completamente oxidada foi retratada em um forno tubular sob fluxo de argônio a 950°C por uma hora. Observamos que a amostra readquiriu a coloração azul após este tratamento. Um segundo tratamento, também em 950°C por uma hora, porém sob fluxo de argônio e hidrogênio foi realizado em seguida. Neste tratamento a amostra retomou a coloração escura. Após estes tratamentos redutores a amostra também voltou a possuir baixa resistividade, indicando a reversibilidade do processo.

Medidas de absorção ótica e de ressonância paramagnética eletrônica (RPE) foram realizadas em cada etapa do processo de oxidação e redução. Além disso, medidas elétricas foram realizadas na amostra original produzida na HP. Os resultados dessas medidas serão apresentados nas próximas seções.

4.2 Caracterização da amostra sintética de rutilo

4.2.1 - Absorção Ótica

Espectros de absorção ótica de luz na região de 400 nm a 900 nm foram medidos na amostra produzida na HP submetida aos tratamentos de oxidação e redução utilizando um espectrômetro JENWAY (modelo 6400). As medidas foram realizadas a temperatura ambiente e de forma que a direção de propagação do feixe de luz fosse paralela ao eixo cristalino **c**. Como referência também foi medida uma amostra do substrato utilizado pelo grupo da HP antes do tratamento redutor. A figura 4.1 abaixo mostra a mudança no espectro de absorção com os tratamentos. As setas indicam a mudança dos espectros em cada etapa do tratamento.

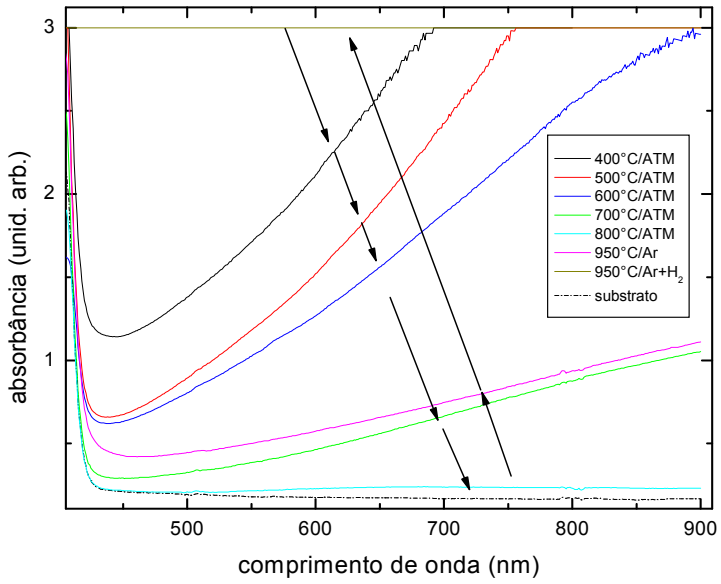


Figura 4.1: *Espectros de absorção da amostra de rutilo sintético medidos a 300 K em diferentes estágios do processo de oxidação e redução.*

Como é possível notar na figura 4.1, observamos que a amostra inicial era completamente negra, absorvendo toda a luz incidente. Com os tratamentos de 400°C a 800°C a mostra foi perdendo sua coloração, o que pode ser interpretado como uma diminuição na banda de absorção larga criada por elétrons livres na região do infravermelho próximo [26], a qual não foi possível ser medida com o aparelho

utilizado. Com a diminuição desta banda de absorção, o ramo que penetra a região do visível diminui por causa do tratamento oxidante que elimina elétrons livres da amostra. Assim, a mostra absorve cada vez menos na faixa correspondente ao azul (455 nm) a cada etapa do tratamento, chegando a um estágio no tratamento em 800°C onde a banda de absorção referente aos elétrons desaparece e a amostra volta a ser completamente transparente.

Nos tratamentos redutores é possível observar que a amostra retoma sua coloração azul no primeiro tratamento e no segundo ela retorna à sua cor negra original.

4.2.2 - Medidas elétricas

A amostra original da HP foi submetida a medidas elétricas no Laboratório de Transporte Elétrico do Departamento de Física da UFMG. Quatro contatos na amostra foram feitos sobre o plano *ab* da amostra através da deposição de uma camada de 5 nm de Ti via *sputtering* e 100 nm de Au via evaporação. Antes de iniciar as medidas propriamente ditas foi confirmado que o contato era ôhmico.

Para as medidas de resistividade e efeito Hall foi usado o método de *van der Pauw* [51] e os instrumentos utilizados foram: um multímetro digital da *KEITHLEY* 196, um picoamperímetro digital da *KEITHLEY* 485, uma fonte de tensão da *KEITHLEY* 220, uma placa de efeito Hall da *KEITHLEY* 7065 e um eletroímã da *VARIAN*. As medidas foram realizadas em função da temperatura de 10 K a 300 K utilizando um criostato e um controlador de temperatura da *OXFORD*. Na faixa de temperatura em que a resistividade ultrapassou 10^2 Ω.cm, o multímetro digital foi substituído por um eletrômetro.

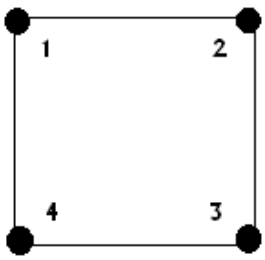


Figura 4.2: *Esquema dos contatos na amostra de rutilo.*

No método de *van der Pauw* aplicamos corrente entre dois dos quatro contatos da amostra (figura 4.2), digamos 1-2, e, em seguida, obtemos o valor da tensão entre os contatos restantes, 3-4, a cada valor de temperatura. Alterando os pontos de aplicação de corrente e leitura de tensão, são obtidas oito tensões necessárias para o cálculo da resistividade. Em posse destes valores de voltagem calculamos os valores Q_A e Q_B, dados por:

$$Q_A = (V_{2134} - V_{1234}) / (V_{3241} - V_{2341})$$

$$Q_B = (V_{4312} - V_{3412}) / (V_{1423} - V_{4123})$$

(Eq. 4.1),

onde os dois primeiros índices representam por quais contatos flui a corrente e os últimos em quais é lida a tensão.

Utilizando os valores de Q_A e Q_B obtemos os fatores de correção f_A e f_B através da equação transcendental:

$$(Q - 1) / (Q + 1) = f \operatorname{arccosh} [(0{,}5e^{\ln 2/f})] / \ln 2 \qquad \text{(Eq. 4.2)},$$

com os valores de f_A e f_B calcula-se P_A e P_B, dados por:

$$P_A = (\pi/4\ln 2)(f_A t_s/I)(V_{2134} + V_{3241} - V_{1234} - V_{2341})$$

$$P_B = (\pi/4\ln 2)(f_B t_s/I)(V_{4312} + V_{1423} - V_{3412} - V_{4123})$$

(Eq. 4.3),

onde t_s é a espessura da amostra, que no caso é de (0,60 ± 0,05) μm, e I é o valor da corrente média lida na amostra.

Finalmente, podemos calcular a resistividade através de:

$$\rho = (P_A + P_B)/2$$

Aplicando-se um campo magnético externo (0.5 T) paralelamente ao eixo **c** é possível calcular o coeficiente Hall, R_H. A medida da tensão Hall é realizada de maneira semelhante que na medida de resistividade. Primeiramente, é aplicada corrente em dois contatos (figura 4.2), 1-3, e, em seguida, a tensão nos demais contatos, 2-4, e a corrente no contato 1-2 é medida sob aplicação do campo magnético, H. Alterando os pontos de aplicação de corrente e leitura de tensão são obtidos oito valores para a tensão Hall em cada temperatura, quatro para H no sentido de **c** (+) e quatro no sentido oposto a **c** (-). Obtidas as tensões corretamente são feitos

os seguintes cálculos:

$$R_{HC} = 2{,}5x10^7 \, (t_s/H\ I) \, (V_{3142+} - V_{1342+} + V_{1342-} - V_{3142-})$$

$$R_{HD} = 2{,}5x10^7 \, (t_s/H\ I) \, (V_{4213+} - V_{2413+} + V_{2413-} - V_{4213-}) \qquad \text{(Eq. 4.4)},$$

os índices + e - na tensão representam o sentido do campo em que foi feita a medida. Os valores de R_{HC} e R_{HD} são utilizados para o cálculo do coeficiente Hall utilizando a seguinte equação:

$$R_H = (R_{HC} + R_{HD})/2 \qquad \text{(Eq. 4.5)},$$

Na figura 4.3 é apresentado o gráfico da resistividade e do coeficiente Hall em função da temperatura recíproca, obtido após o tratamento dos dados através das equações acima.

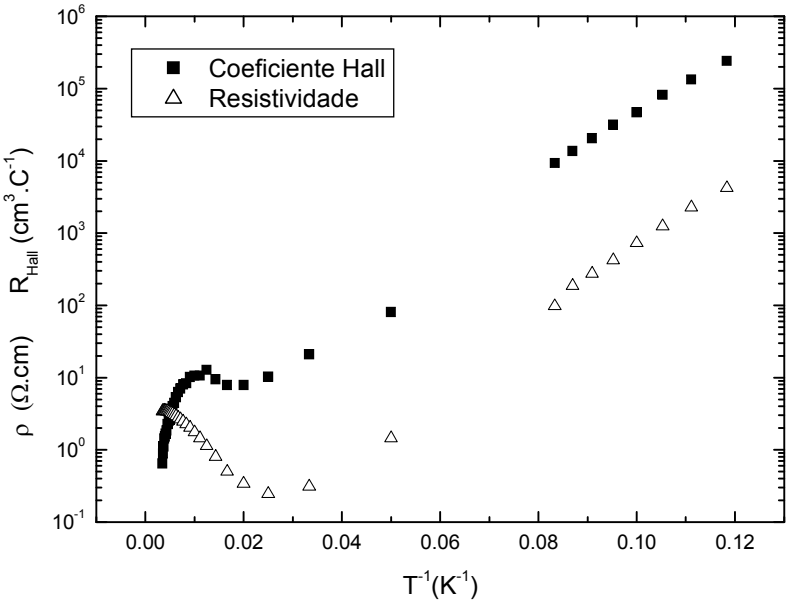


Figura 4.3: *Medidas elétricas da resistividade e do coeficiente Hall da amostra HP reduzida em função da temperatura recíproca (10 K < T < 300 K).*

Na figura 4.3 observamos um mínimo da resistividade em torno de 40 K e no gráfico para o R_H são observados dois regimes, um regime entre 8 K a 20 K e outro entre 110 K e 300 K. De acordo com Yagi e colaboradores [20] estes dois regimes determinam duas energias de ativação ε_2 e ε_3, respectivamente. Estas energias são

obtidas realizando uma regressão linear nestas faixas de temperatura considerando que no primeiro regime a energia ε_2 é obtida através da inclinação do gráfico de $\log_{10}$ ($R_H T^{3/2}$) versus 1/T (Figura 4.4 a) e ε_3 através da inclinação de $\log_{10}$ (R_H) versus 1/T (Figura 4.4 b). Os valores destas energias são: ε_2 = 6,7 meV e ε_3 = 0,075 eV e estão de acordo com os valores obtidos no trabalho de Yagi e colaboradores [20].

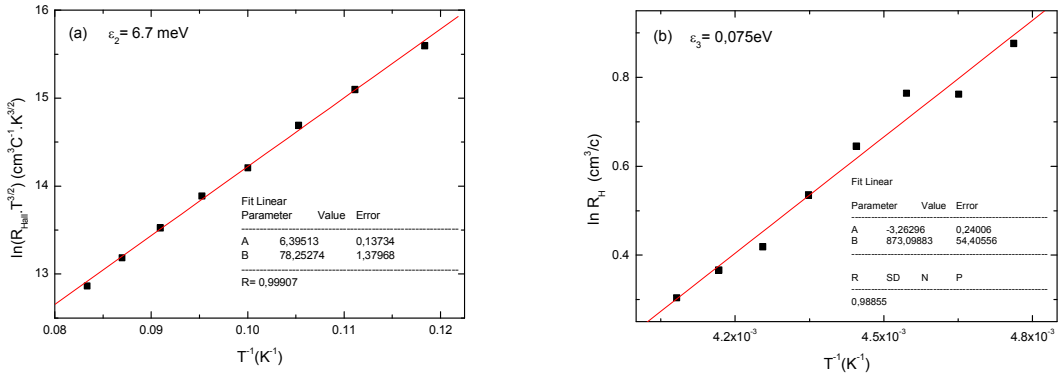


Figura 4.4: *Energias de ativação para os dois regimes de temperaturas (a) entre 8 e 20 K e (b) entre 110 e 300 K.*

O coeficiente Hall também pode ser escrito como:

$$R_H = -1 / (n_{Hall}\, e) \qquad \text{(Eq. 4.6)},$$

onde *e* é a carga elementar do elétron e *n* é a concentração de portadores. Desta forma, podemos descobrir a concentração de portadores na amostra em função da temperatura utilizando esta equação e os dados para o coeficiente Hall. Estes dados de concentração estão apresentados na figura 4.5 abaixo.

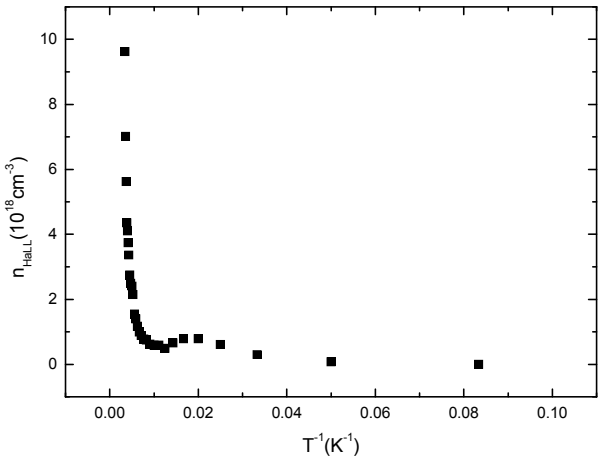


Figura 4.5: *Concentração dos portadores livres em função da temperatura recíproca.*

O gráfico da figura 4.5 mostra que a concentração de portadores é da ordem de 10^{19} cm^{-3} na amostra da HP negra. A partir dos dados de resistividade e concentração de portadores de carga é possível calcular a mobilidade dos portadores, μ, através da relação:

$$\mu = 1 / (\rho \, n_{Hall} \, e) \qquad \text{(Eq. 4.7)}.$$

Os dados da mobilidade são apresentados na figura 4.6 abaixo, onde podemos ver que o máximo da mobilidade se dá em 30 K.

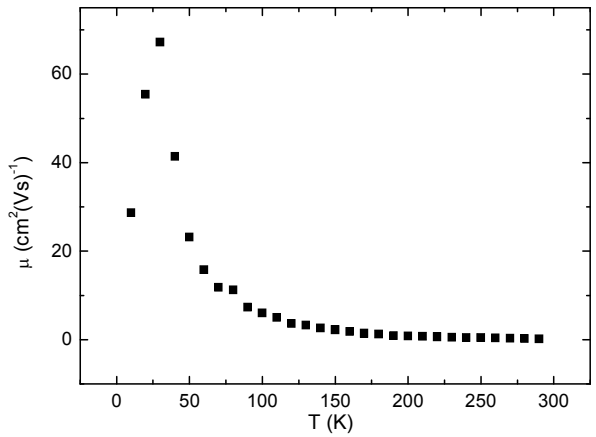


Figura 4.6: *Mobilidade Hall em função da temperatura (10 K < T < 300 K).*

4.2.3 - Ressonância Paramagnética eletrônica (RPE)

A mesma amostra de rutilo submetida às medidas de absorção ótica e medidas elétricas foi medida por RPE no Laboratório de Ressonância Paramagnética Eletrônica do Departamento de Física da UFMG. As medidas foram realizadas na amostra negra original e nas amostras oxidadas. Em geral, as medidas foram realizadas a baixas temperaturas (6 – 20 K), pois as amostras eram altamente condutoras.

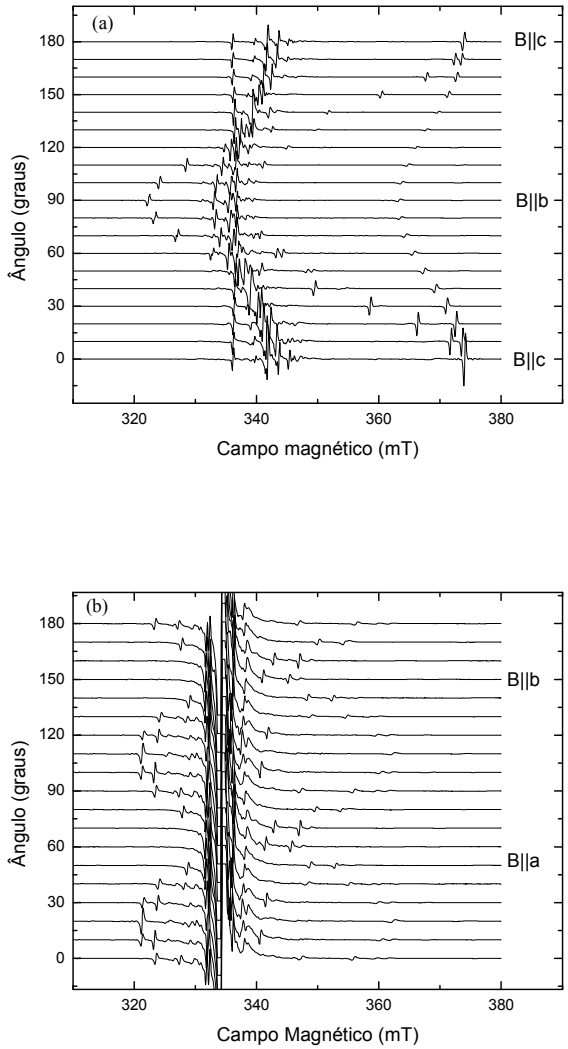


Figura 4.7: *Dependências angulares de espectros de RPE da amostra HP oxidada a 500°C medidas a 6 K com atenuação de microonda de 10 dB e freqüência de 9.39 GHz nos planos (a) cb e (b) ab.*

A figura 4.7 mostra duas dependências angulares representativas de espectros de RPE nos planos *cb* e *ab*. A seguir serão apresentados espectros medidos em cada etapa consecutiva do tratamento térmico. Também serão apresentadas simulações dos defeitos existentes na amostra calculadas utilizando o programa EPR-NMR. Porém, a interpretação de cada defeito será abordada no final desta seção onde analisaremos as dependências angulares e discutiremos os defeitos paramagnéticos observados em função dos tratamentos térmicos feitos sob atmosferas controladas e determinaremos as concentrações dos defeitos paramagnéticos dominantes. Vale lembrar que o substrato original utilizado pela HP sem tratamento em atmosfera redutora não apresentou nenhum sinal de RPE.

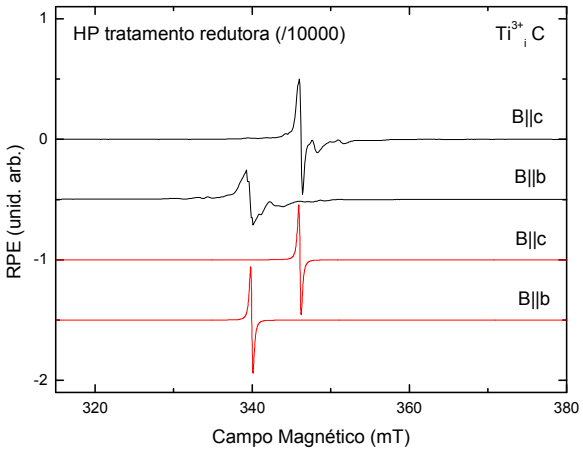


Figura 4.8: *Espectros de RPE da amostra rutilo sintético reduzida da HP medido a 6 K com atenuação de 2 dB para B paralelo ao eixo c e paralelo ao eixo b juntamente com um cálculo de espectro do defeito C.*

Após o tratamento redutor a 950°C em atmosfera de argônio e hidrogênio a amostra apresenta uma linha extremamente intensa com algumas linhas satélites menores (figura 4.8). A linha forte é interpretada como um titânio intersticial, Ti_i^{3+}, chamado defeito C, observado experimentalmente pela primeira vez por Chester e colaboradores [52]. Este é o defeito dominante na amostra negra e o espectro de RPE do defeito C é *motionally narrowed*, devido às altas concentrações de $Ti^{3+}{}_i$ e relacionado ao mecanismo de *hopping* [53,54]. Para baixas concentrações de $Ti^{3+}{}_i$ o espectro consiste de quatro linhas, correspondentes aos quatros sítios intersticiais quimicamente equivalentes na estrutura do rutilo [31,55], dando origem ao espectro A

que será apresentado mais adiante. Os espectros de RPE do defeito C para duas orientações são apresentados na figura 4.8. Estes espectros puderam ser medidos somente abaixo de 12 K, pois a amostra era altamente condutora.

Ainda na figura 4.8 onde é apresentado o espectro da amostra reduzida da HP, são observadas linhas de menor intensidade ao redor da linha principal relativa ao defeito C. Sem entrar em detalhes, as linhas ao redor da linha principal podem ser interpretadas como uma interação hiperfina ou superhiperfina do titânio. Existem dois isótopos de titânio com spin nuclear diferente de zero: ^{47}Ti e ^{49}Ti com spin nuclear **I** de 5/2 e 7/2 e abundâncias naturais de 7,4 e 5,4 %, respectivamente. O fator *g* nuclear de ambos os isótopos é, aproximadamente, igual -0,3154.

Na figura 4.9 abaixo é apresentado um espectro de RPE calculado levando em consideração a estrutura hiperfina desses isótopos com constante de acoplamento hiperfino de a = 68 MHz e largura de linha de 0,3 mT. O espectro medido ainda não é bem descrito por esta interação e temos de concluir que existem outros defeitos paramagnéticos contribuindo para esse espectro.

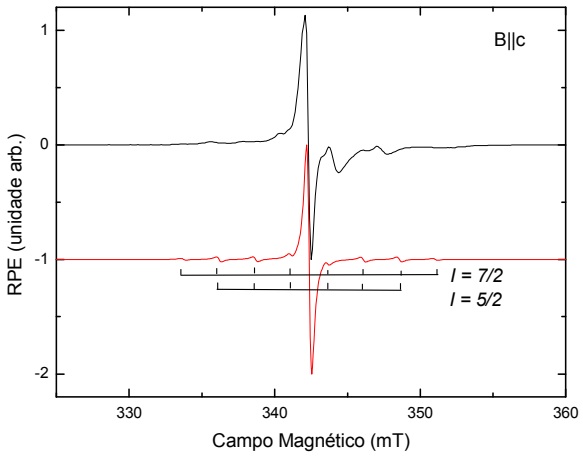


Figura 4.9: *Espectros de RPE da amostra rutilo sintético reduzida da HP medido a 6 K com atenuação de 15 dB para B paralelo ao eixo c juntamente com uma simulação do espectro do defeito C considerando interação hiperfina.*

Em seguida, foi realizado um tratamento em atmosfera oxidante a 400°C. Após este tratamento a amostra foi medida por RPE. O sinal desta amostra ainda consistia da linha de RPE referente ao defeito C e das linhas satélites. Porém, a intensidade do defeito C diminuiu cerca de uma ordem de grandeza e não foram

observados novos defeitos paramagnéticos. Já no tratamento oxidante posterior a 500°C o espectro foi alterado consideravelmente, como é possível observar na figura 4.10 em uma medida de RPE realizada a 6 K.

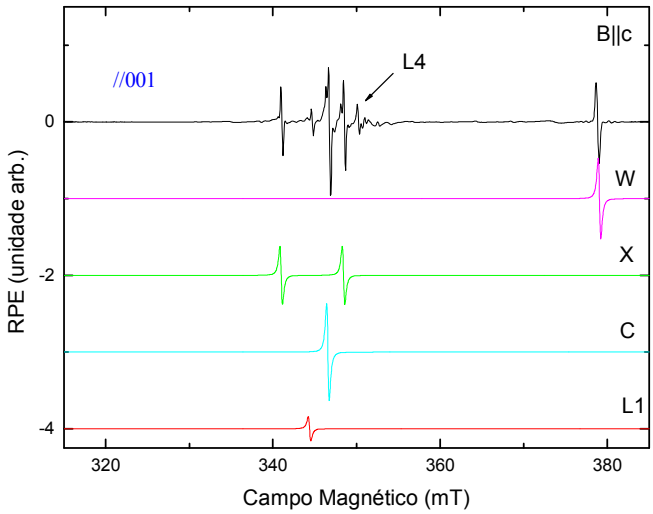


Figura 4.10: *Espectro de RPE para amostra de rutilo sintético oxidado a 500°C por 1 hora, medido a 6 K, atenuação 50 dB para B || c junto com espectros calculados para os defeitos C, X, W e L1.*

Neste espectro da amostra tratada a 500°C é possível observar o surgimento de novos defeitos paramagnéticos além do defeito C. Estes defeitos foram observados por Aono et. al [31] e identificados como pares de Ti^{3+}_{i}, chamado defeito X, e defeitos complexos, também envolvendo pares de Ti^{3+}_{i}, defeito W. Além disso, foi observado o surgimento de duas linhas extras, ainda não reportadas na literatura. As condições de medida nesta amostra, i.e., potência de microondas e temperatura, eram críticas e para que fosse possível obter uma medida satisfatória foi necessário reduzir a potência de microondas. Nesta medida foi utilizada atenuação de 50 dB. Este efeito ocorreu porque existiam vários defeitos em grande concentração e que possuíam tempos de relaxação diferentes e muito sensíveis à pequenas variações da temperatura. Além disso, a amostra era pouco resistiva dificultando o acoplamento da cavidade de microondas.

Os defeitos X, W, L1 e L4 presentes na amostra oxidada a 500°C também estavam presentes nas amostras oxidadas a 600 e 700°C. Nos espectros destas

amostras oxidadas o espectro referente ao defeito C foi resolvido, dando lugar ao espectro do defeito A. O espectro medido na amostra tratada a temperatura de 700°C, é apresentado na figura 4.11. As concentrações de defeitos nestas amostras são agora bem menores. Desta forma, foi possível medir com atenuação de 15 dB.

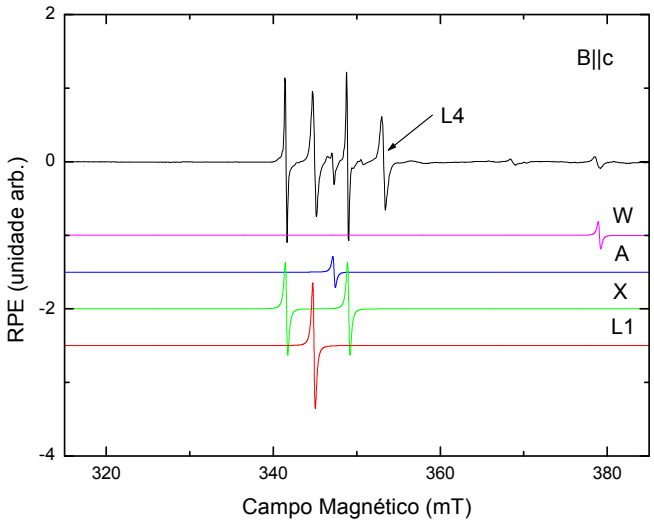


Figura 4.11: *Espectro de RPE para amostra de rutilo sintético oxidado a 700°C por 1 hora, medido a 6 K, atenuação 15 dB para B || c junto com espectros calculados para os defeitos A, X, W e L1.*

Na amostra tratada em 800°C o defeito W desapareceu e foram observados apenas os defeitos A, X e uma linha adicional. Os sinais são bem fracos, indicando que a estequiometria do material se encontra próxima da estequiometria ideal de 1:2 de átomos de titânio para átomos de oxigênio. Abaixo na figura 4.12 é apresentada uma medida de RPE a 20 K e 15 dB da amostra tratada a 800°C para a orientação de campo magnético paralelo a **c**.

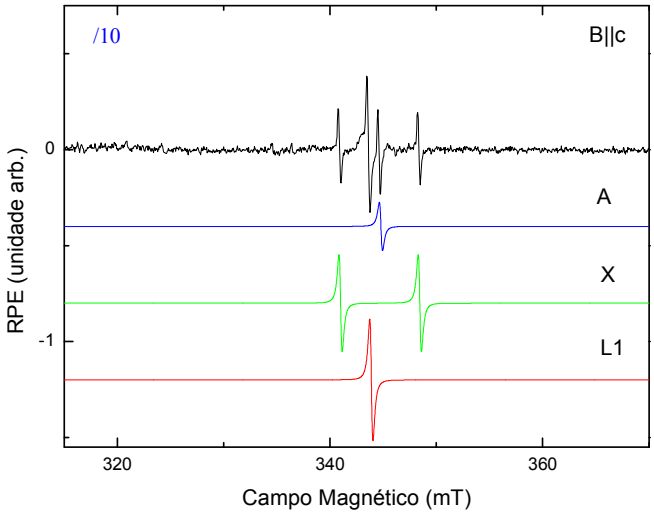


Figura 4.12: *Espectros de RPE para amostra de rutilo sintético oxidado a 800°C por 1 hora, medidos a 20K, 15 dB para B || c junto com espectros calculados para os defeitos A, X e L1.*

Apresentada a seqüência cronológica em que os defeitos foram observados em função dos tratamentos de oxidação iniciamos a interpretação dos defeitos isoladamente.

Na figura 4.13 são apresentadas as dependências angulares do defeito C nos planos *cb* (figura 4.13 a) e *bc* (figura 4.13 b), de onde foram retirados os parâmetros utilizados nas simulações presentes nas figuras 4.8 e 4.9 referentes a este defeito. Estas medidas foram realizadas na amostra original da HP. Cada ponto na figura corresponde a uma posição da linha de RPE e a linha sólida a um ajuste com os paramétros do tensor *g* apresentados acima. A linha sólida corresponde ao marcador DPPH (veja capítulo 3).

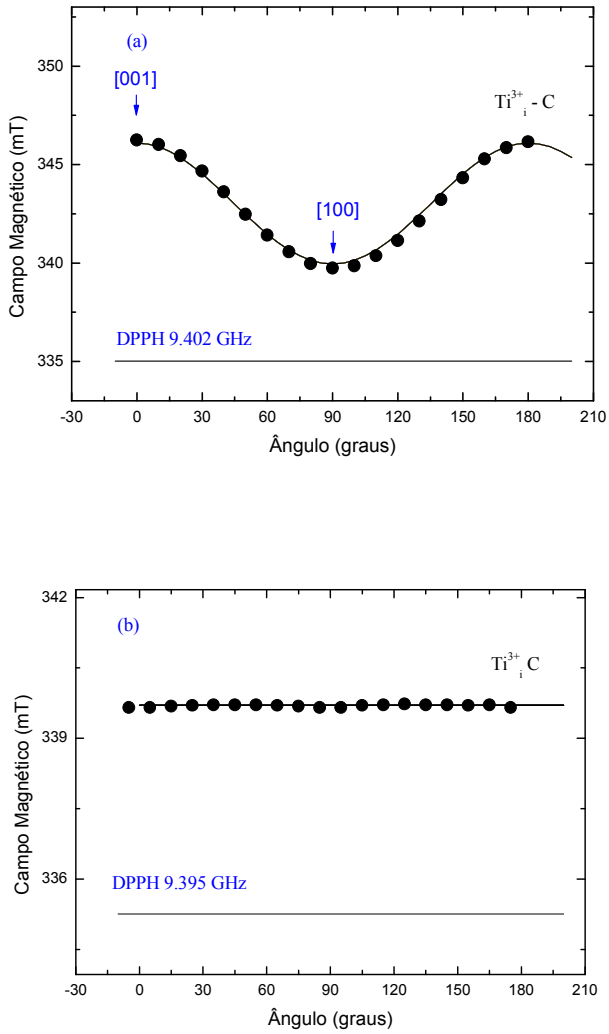


Figura 4.13: *Dependências angulares de RPE nos planos (a) cb e (b) ab de rutilo sintético após tratamento em atmosfera redutora. Cada ponto corresponde a uma posição de linha de RPE e as linhas sólidas a um ajuste para o defeito C.*

O defeito C, atribuído ao Ti^{3+}_{i} com configuração eletrônica $3d^1$, é um centro com spin eletrônico S = 1/2 e simetria axial. O Hamiltoniano que descreve o defeito é dado por:

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \mathbf{H} \qquad \text{(Eq.4.8).}$$

Os parâmetros do Hamiltoniano deste defeito são apresentados na tabela 4.1. Os detalhes referentes a este defeito serão apresentados mais adiante quando será

tratado o defeito A. Isto porque a origem destes defeitos é a mesma, mas os espectros do defeito A contêm muito mais informação sobre o defeito.

Tabela 4.1: *Parâmetros do tensor g do defeito C(S = 1/2)*

tensor *g*	
$g_{\|\|}$	1,941(1)
$g_{\perp}$	1,976(1)

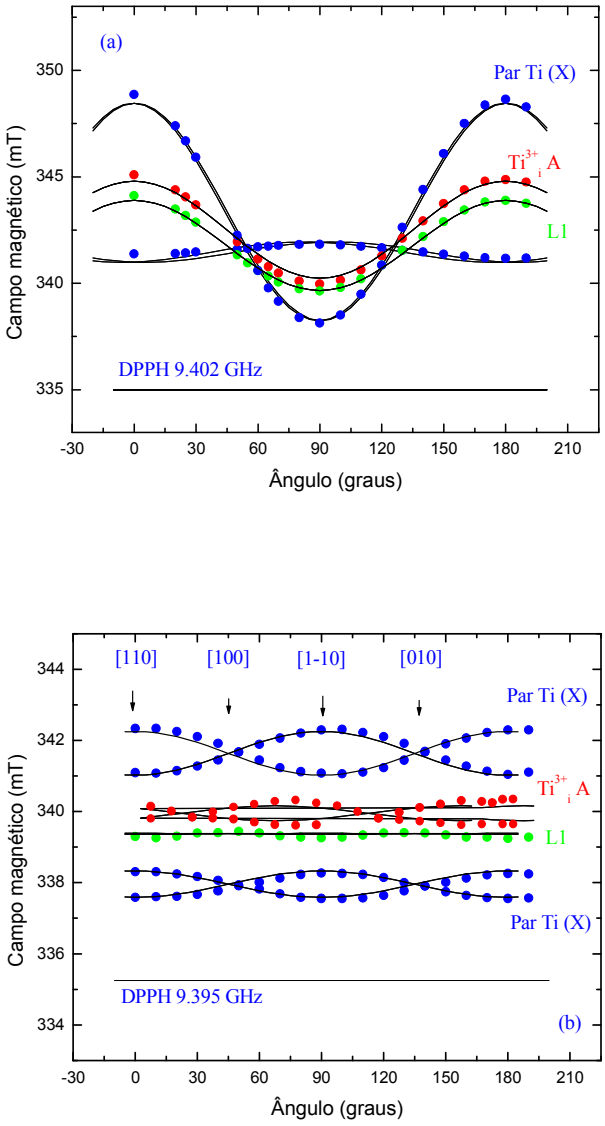


Figura 4.14: *Dependências angulares de RPE nos planos (a) cb e (b) ab de rutilo sintético oxidado a 800°C por 1 hora. Cada ponto corresponde a uma posição de linha de RPE e as linhas sólidas a um ajuste para os defeitos A, X e L1.*

O espectro do defeito A contém muito mais informações sobre o Ti^{3+}_{i} que o espectro do defeito C. A dependência angular das linhas do defeito A são apresentradas a na figura 4.14 para a amostra oxidada a 800°C.

Os eixos principais ξ, η e ζ do tensor *g* do defeito A e, conseqüentemente, do defeito C são dados por [100] +26°, [010] +26° e [001], respectivamente. A posição e os eixos magnéticos do Ti^{3+}_{i} são ilustrados na figura 4.15 abaixo. Este defeito possuí multiplicidade quatro, assim, o Ti^{3+}_{i} ocupa um sítio na posição (1/2, 0, 1/2). Esta multiplicidade é explicada pela multiplicidade de sítios intersticiais quimicamente equivalentes na estrutura do rutilo [31, 55]. A multiplicidade de sítios se reflete na multiplicidade de linhas de RPE, mas a resolução das medidas na dependência da figura 4.14 não permite que sejam observados todos os sítios.

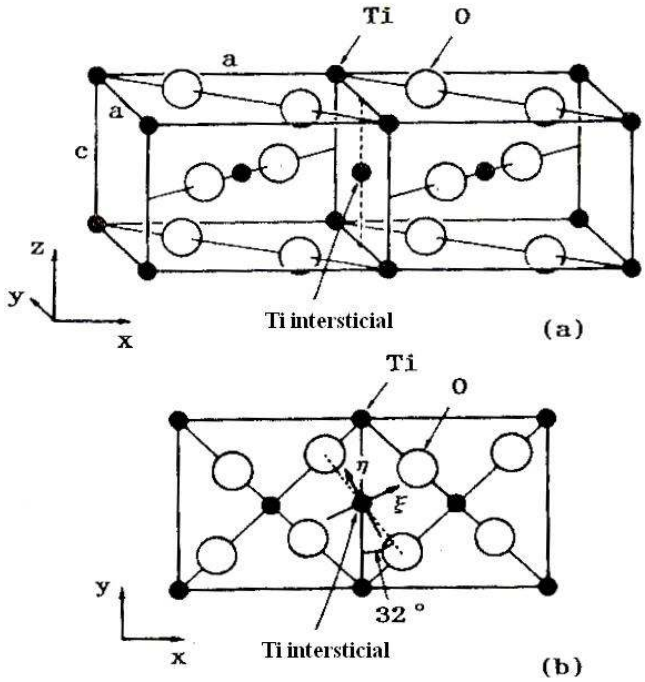


Figura 4.15: *(a) Vista tri-dimensional e (b) projeção bi-dimensional do Ti^{3+} na posição intersticial e seus eixos principais [31]. Por conveniência o terceiro eixo principal não está representado na figura, mas ele é perpendicular aos demais.*

O Hamiltoniano que descreve o defeito A também é dado pela equação (4.8), mas os valores principais do tensor *g* são levemente modificados em relação ao tensor *g* do defeito C. Os parâmetros deste defeito são apresentados na tabela 4.2.

Tabela 4.2: *Parâmetros do Hamiltoniano do defeito A (S =1/2).*

Valores principais	Eixos principais
$g_x = 1{,}974$	[100] +26°
$g_y = 1{,}977$	[010] +26
$g_z = 1{,}941$	[001]

Na dependência da amostra tratada em 800°C também são observadas as linhas de RPE referentes ao defeito X. O espectro do defeito X é interpretado como um par de Ti^{3+}_i que interagem de forma a provocar a formação de um centro com spin efetivo $S = 1$, pois mesmo para a orientação de B paralelo a **c** as quatro linhas estão desdobradas em conjuntos de dois como é apresentado nas dependências na figura 4.16 abaixo. No plano *ab* é evidente que esta configuração com quatro linhas de RPE.

Como o spin do defeito X é maior que 1/2 haverá interação de estrutura fina, resultando no desdobramento dos níveis de energia e, conseqüentemente, no desdobramento das linhas de RPE. Desta forma o Hamiltoniano deste centro é dado por:

$$H = \mu_B \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{g} \cdot \mathbf{H} + \mathbf{S} \cdot \boldsymbol{D} \cdot \mathbf{S} \qquad \text{(Eq. 4.9)}$$

Os elementos do tensor *g* e da matriz de estrutura fina são dados na tabela 4.3 em termos dos eixos principais dados pelas direções cristalográficas [001], [110] e [1-10]. Com os valores da tabela 4.3 foram simuladas as dependências para o centro X na figura 4.14.

Tabela 4.3: *Parâmetros do Hamiltoniano de spin do defeito X (S=1).*

Tensor *g*	Tensor *D*	Eixos principais
1,9509	56,9 MHz	(z) [001]
1,9802	26,9 MHz	(y) [110]
1,9846	29,9 MHz	(x) [1-10]

O modelo de pares de titânio é consistente com os parâmetros do Hamiltoniano e com o arranjo deste centro mostrado na figura 4.16 abaixo. O par de

titânios Ti(1)-Ti(2) tem uma distância de 3,25 Å e está orientado na direção [110].

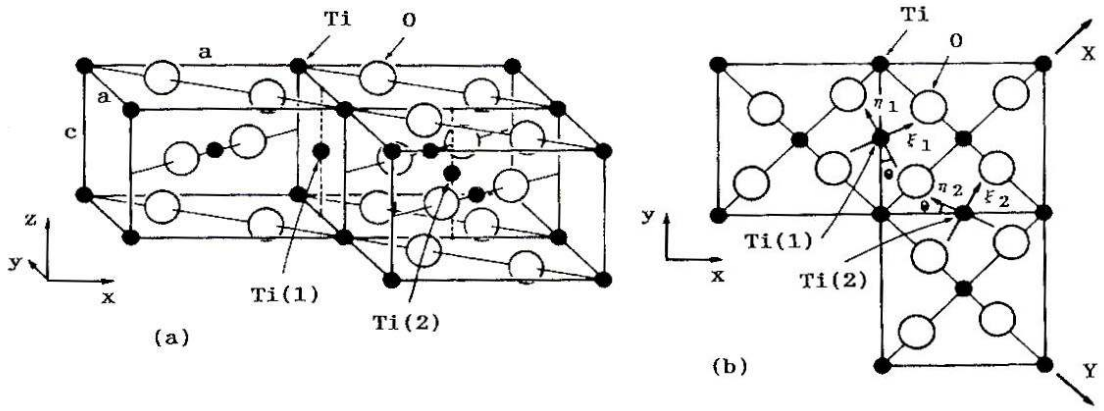


Figura 4.16: *Ilustração (a) tri-dimensional e (b) projeção bi-dimensional do par de* Ti^{3+} *intersticiais do defeito X [31].*

Na amostra tratada em 700°C a dependência angular do defeito W é bem evidente. O espectro deste defeito também consiste de quatro linhas de ressonância, sendo que para a orientação [001] é observada apenas uma linha única, indicando que este espectro é devido a um centro de S = 1/2. A dependência angular das linhas de RPE do centro W é apresentada na figura 4.17.

No trabalho de Aono e colaboradores [31] é dito que o defeito W não pode ser explicado por um defeito pontual ou defeitos complexados e a única alternativa seria interpretar W como um defeito planar. Isto se deve ao fato de que os valores do tensor *g* e seus eixos principais, determinados das dependências angulares acima e dados na tabela abaixo, são incompatíveis com as simetrias permitidas por defeitos mais simples incorporados na estrutura em posições intersticiais ou substitucionais.

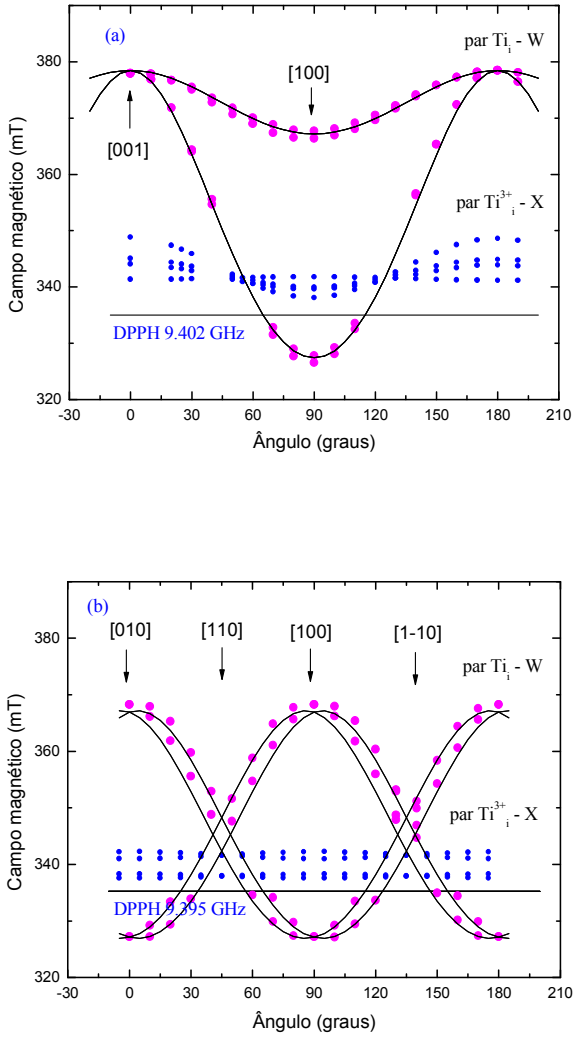


Figura 4.17: *Dependências angulares de RPE nos planos (a) cb e (b) ab de rutilo sintético oxidado a 700°C por 1 hora. Cada ponto corresponde a uma posição de linha de RPE (W magenta e X azul), e as linhas sólidas a um ajuste para o defeito W.*

Tabela 4.4: *Eixos principais e valores principais do tensor g do defeito W (S = 1/2).*

Valores principais	Eixos principais
1,791	[001]
2,053	[100] ± 4,5°
1,835	[010] ± 4,5°

Também foi observado em amostras com a mesma concentração de defeitos

submetidas a tratamentos semelhantes aos deste trabalho, que imagens de microscopia eletrônica exibiam a formação de padrões desordenados na superfície devido à interface entre domínios com orientações diferentes [30], tais como os defeitos planares {275} e {132} como ilustrado na figura 4.18 abaixo.

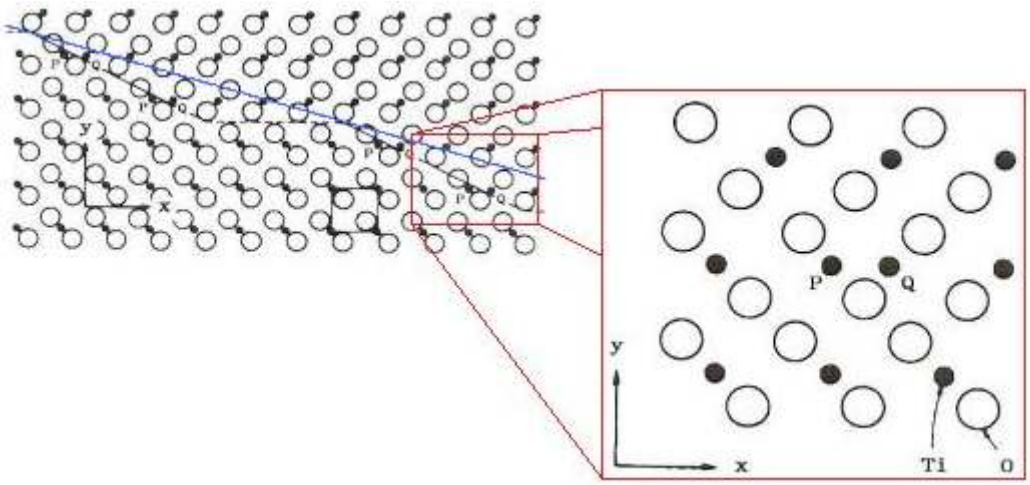


Figura 4.18: *Ilustração idealizada de um defeito planar {275} em TiO_2, representado pela linha azul, formado pela interface de dois domínios com orientação (121) e (011). Na imagem ampliada são mostrados os pares de titânio, P-Q, criados na fronteira dos domínios [31].*

A origem do espectro W é atribuída à formação de pares de íons de titânio formados na fronteira do defeito planar. Na ampliação da figura 4.18 observa-se que o par de titânios, P-Q, está arranjado de forma que seu eixo é paralelo à direção [100] e perpendicular à direção [001] do cristal de TiO_2. Desta forma, os eixos principais deste defeito são aproximadamente os eixos cristalinos com uma pequena distorção no plano *ab*, determinada pelo arranjo dos átomos de oxigênio da vizinhança neste plano. Este desvio é observado na dependência angular no plano *ab* da figura 4.13, onde foram utilizados os dados da tabela 4.4 e o Hamiltoniano Zeeman eletrônico, equação 4.8, para a simulação da dependência.

Assim, identificados todos os defeitos conhecidos em cada etapa do tratamento de oxidação. As linhas extras não foram exploradas neste trabalho, pois não são relativas a defeitos dominantes na amostra. Estas linhas possuiam uma forte dependência com a temperatura e potência.

A partir das medidas de RPE foi feita uma análise de concentrações dos

defeitos observados. As medidas foram ajustadas utilizando os Hamiltonianos descritos aqui e as linhas de RPE foram duplamente integradas para determinar as áreas, respeitando a multiplicidade de linhas de cada defeito. Na tabela 4.5 abaixo são apresentados os resultados dos cálculos de concentrações em função do tratamento de oxidação, os quais foram calibrados utilizando um monocristal de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ com massa conhecida. A massa da amostra de rutilo é de 26,6 mg.

Tabela 4.5: *Dados de concentração de defeitos em função do tratamento de oxidação*

Tratamento	[C], [A]	[W]	[X]	[LE1]	[LE4]
950°C Ar+H2	$1,5x10^{19}$	$1,8x10^{17}$	$1,6x10^{17}$	n.a.	n.a.
300°C ambiente	$1,1x10^{19}$	$3,9x10^{16}$	n.a.	n.a.	n.a.
400°C ambiente	$8,0x10^{17}$	n.a.	$6,8x10^{15}$	n.a.	n.a.
500°C ambiente	$2,8x10^{17}$	$4,1x10^{17}$	$1,7x10^{17}$	$4,2x10^{17}$	$2,7x10^{18}$
600°C ambiente	$5,3x10^{17}$	$3,7x10^{17}$	$3,7x10^{17}$	$1,0x10^{18}$	$2,6x10^{18}$
700°C ambiente	$4,8x10^{16}$	$1,1x10^{17}$	$4,9x10^{16}$	$2,8x10^{17}$	$2,6x10^{17}$
800°C ambiente	$3,5x10^{15}$	0	$1,4x10^{16}$	$3,8x10^{16}$	0

Observa-se que a amostra negra inicial possuía uma enorme quantidade de defeitos, da ordem de 10^{19} cm^{-3} de Ti^{3+}_i, referente ao defeito C. Com os tratamentos posteriores a concentração do defeito C diminui e é observada a formação dos defeitos W e X com concentração considerável, da ordem de 10^{17} cm^{-3}. Também são observados novos defeitos, relacionados às linhas extras (L1 e L4, além de outras de menor intensidade) que ainda não foram documentadas na literatura e foram consideradas como centros com S = 1/2. Aqui não queremos sugerir modelos

microscópicos para estes defeitos, pois os espectros não contêm informação suficiente para este fim. Após o tratamento a 800°C a concentração cai drasticamente, chegando ao limite de sensibilidade do espectrômetro, com concentrações de 10^{15} cm^{-3}. O comportamento da concentração de defeitos é apresentado na figura 4.19 abaixo.

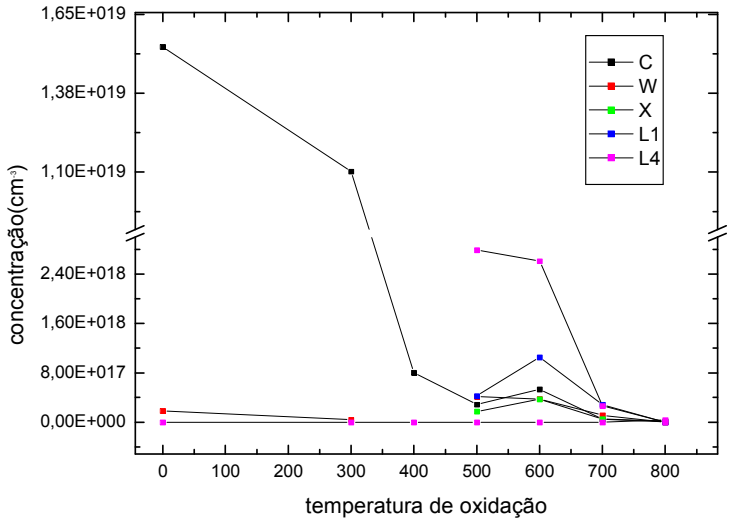


Figura 4.19: *Concentrações dos defeitos paramagnéticos em função da temperatura de oxidação após calibração com amostra de* $CuSO_4\ 5H_2O$.

4.3 Monocristais naturais de TiO_2 – Anatase e Rutilo (Defeitos extrínsecos)

Cristais naturais de anatase e rutilo, ambos de coloração avermelhada, foram medidos por RPE a temperatura ambiente. Os cristais foram cortados em amostras de dimensões de 3x2x2 mm de modo que a maior superfície das amostras estava orientada ao longo do eixo **c**. Abaixo são apresentados espectros de anatase e rutilo para algumas orientações entre o eixo **c** dos cristais e o campo magnético estático externo.

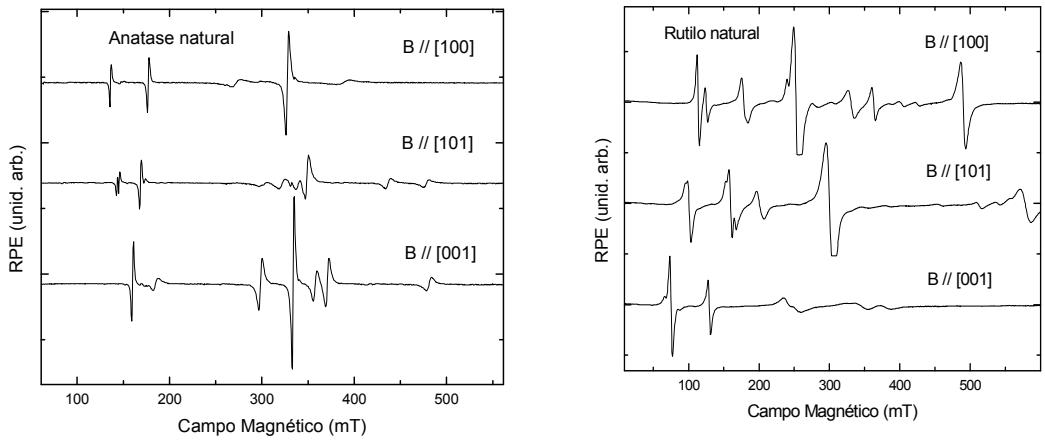


Figura 4.20: *Espectros de RPE para amostras naturais de anatase e rutilo medidas a temperatura ambiente para três diferentes orientações do cristal.*

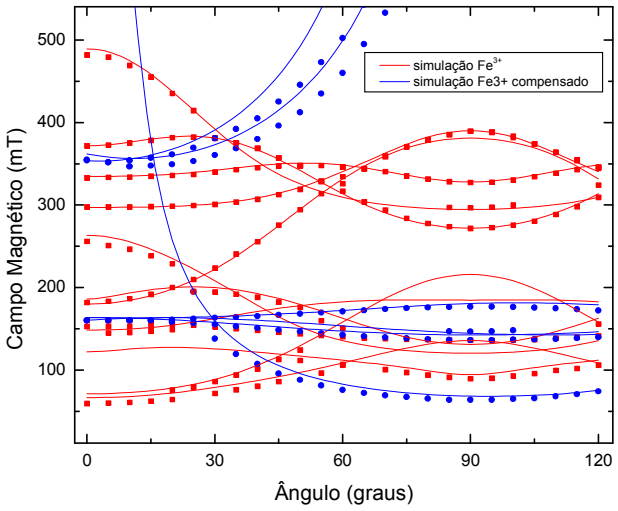


Figura 4.21: *Dependência angular das linhas de RPE na amostra de anatase no plano bc. Os pontos em vermelho representam posições de linhas de RPE correspondentes ao Fe^{3+} substitucional e os pontos em azul ao Fe^{3+} substitucional compensado (veja o texto).*

A dependência angular completa para ambas as amostras foi feita em temperatura ambiente com passo de 5°. Na figura 4.21 é apresentada a dependência angular para amostra de anatase no plano *bc*.

A dependência angular da anatase natural pode ser descrita em termos de dois

tipos de defeitos: Fe^{3+} em uma posição substitucional e Fe^{3+} substitucional com uma compensação de carga com uma vacância de oxigênio, $V_{Ö,}$ como primeiro vizinho [55]. O Hamiltoniano destes centros pode ser escrito como:

$$H = ß\,\mathbf{H} \cdot \mathbf{g} \cdot \mathbf{S} + \Sigma\, B_2^m\, O_2^m + \Sigma\, B_4^m\, O_4^m \qquad \text{(Eq. 4.10)}$$

Estes defeitos são incorporados na posição do Ti^{4+}, pois a incorporação em posições intersticiais iria acarretar em um grande desequilíbrio de cargas. Além disso, no rutilo são observados defeitos paramagnéticos intersticiais apenas se o raio iônico do defeito for muito maior que o raio iônico do Ti^{4+}, contudo os íons de Fe^{3+} são menores que os íons Ti^{4+}, reforçando o modelo substitucional. Assim, ambos os defeitos apresentam simetria local D_{2d} dos sítios de Ti^{4+}. A simetria destes centros paramagnéticos permite excluir do Hamiltoniano os operadores de Stevens, O_n^m, com índice m ímpar [50] e o Hamiltoniano pode ser simplificado aplicando as seguintes relações:

$$B_2^0 = D_{zz} / 2, \quad B_2^2 = (D_{xx} - D_{yy}) / 2$$

$$B_2^0 = D / 3, \quad B_2^2 = E, \quad B_4^0 = (a / 120) + (F/180), \quad B_4^4 = a / 24 \quad \text{(Eq. 4.11)}$$

As linhas de RPE relativas ao Fe^{3+} substitucional e Fe^{3+} substitucional compensado podem ser caracterizadas por um spin efetivo de 5/2. O primeiro possui estrutura fina pequena e isotrópica, já para o segundo a estrutura fina é muito grande e com grande anisotropia, em uma proporção de D/E = 1/3, o que causa uma grande variação nas posições das linhas de RPE. Os eixos cristalográficos são os eixos principais para o primeiro centro, para o segundo os eixos principais são obtidos através de uma rotação do sistema de coordenadas dos eixos cristalográficos em torno de **b** de um ângulo de 96°. Além disso, o Fe^{3+} substitucional compensado possuí quatro sítios equivalentes, obtidos pela rotação de 90° em relação ao eixo **c**. Utilizando estes eixos, os parâmetros do Hamiltoniano dos centros são dados apresentados na tabela 4.6 abaixo.

Tabela 4.6: *Parâmetros do Hamiltoniano de spin para Fe^{3+} substitucional compensado e não compensado em anatase*

	Fe^{3+}_{S}	Fe^{3+}_{SC}
g	2.005	2.002
D	925.4 MHz	-14.9 GHz
E	-	-3.7 GHz
a	308.2 MHz	83.9 MHz
F	18.9 MHz	-503.2 MHz

Utilizando os parâmetros do Hamiltoniano de spin dos defeitos encontrados nas dependências angulares foram simulados espectros (figura 4.22) para a orientação do campo magnético paralelo a direção [100] e a dependência angular completa no plano *bc* da figura 4.21. Nas simulações foram incluídas transições permitidas e, para o defeito compensado, também as proibidas com $\Delta m_s = \pm 1$ e $\Delta m_I = \pm 1$.

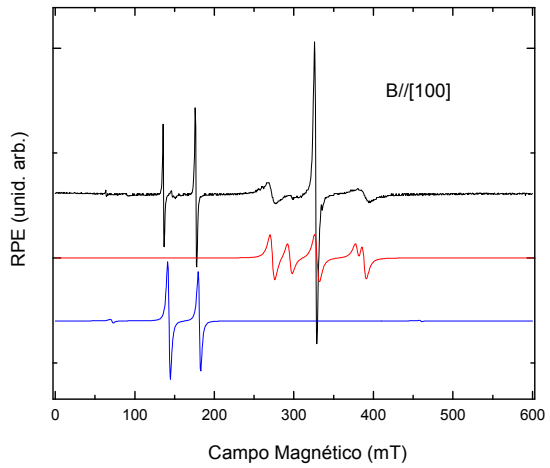


Figura 4.22: *Espectros de RPE e simulação dos defeitos relacionados com o Fe^{3+} substitucional (vermelho) e o Fe^{3+} substitucional compensado (azul) para o campo magnético paralelo a direção [100].*

A dependência angular das linhas de RPE nas amostras de rutilo medida em temperatura ambiente com passo de 10° é apresentada na figura 4.23 abaixo. A dependência angular na amostra de rutilo pode ser interpretada em termos de três

defeitos: Fe^{3+} [56, 58] e Cr^{3+} [57, 58] substitucionais em sítios de Ti^{4+} e um íon Fe^{3+} compensado por uma vacância de oxigênio, $V_{Ö,}$ como primeiro vizinho [56].

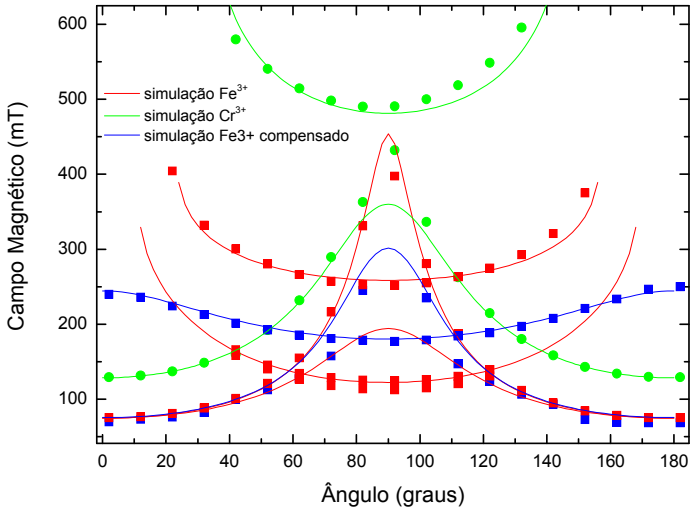


Figura 4.23: *Dependência angular em amostra natural de rutilo no plano cb. As linhas em vermelho correspondem ao Fe^{3+} substitucional, as linhas azuis ao Fe^{3+} compensado e as linhas verde ao Cr^{3+} substitucional.*

Na estrutura cristalina do rutilo existem dois sítios equivalentes onde estão localizados íons Ti^{4+}, estes sítios são idênticos exceto por uma rotação de 90° em torno do eixo **c**. A simetria desses sítios é D_{2h} com uma pequena distorção ortorrômbica. Os íons de Fe^{3+} têm configuração eletrônica $3d^5$ conferindo um spin S = 5/2 ao defeito, o Hamiltoniano para estes defeitos são dados pela equação (4.10). Os eixos principais x_I, y_I e z_I do íon de Fe^{3+} são dados pelas direções [-110], [001] e [110], respectivamente. Os eixos do íon de Fe^{3+} compensado são obtidos a partir da rotação de 90° em torno de y_I e de 40° em torno de z_I. Os eixos dos segundos sítios inequivalentes desses defeitos são obtidos pela rotação de 90° em torno de **c**. Da mesma forma como o centro de ferro compensado na anatase, o Fe^{3+} substitucional no rutilo, compensado ou não, possui estrutura fina grande (veja tabela 4.6).

O íon substitucional de Cr^{3+} possui configuração $3d^3$ e, portanto, spin S = 3/2. O Hamiltoniano que descreve o comportamento dos espectros de RPE também é dado pela equação (4.10), porém apenas os termos de primeira ordem da estrutura fina precisam ser considerados. Os eixos principais do Hamiltoniano são obtidos pela rotação dos eixos cristalinos em torno de **c** de um ângulo de 45°. Como o íon é

incorporado em uma posição substitucional, haverá um segundo sítio equivalente com os eixos principais rodados, em relação ao outro sítio, de 90°. Também no caso do cromo existe uma grande estrutura fina (tabela 4.7).

Tabela 4.7: *Parâmetros do Hamiltoniano spin para o Fe^{3+} substitucional, compensado e não compensado e para o Cr^{3+} substitucional em rutilo.*

	Fe^{3+} substitucional	Fe^{3+} compensado	Cr^{3+} substitucional
g	2.005	$g_x = g_z = 2{,}001$ $g_y = 1{,}993$	1,97
D	20,3 GHz	22,9 GHz	16,5 GHz
E	2,2 GHz	2,7 GHz	8 GHz
A	1,1 GHz	- 0,1 GHz	-
F	- 0,5 GHz	- 6,3 GHz	-

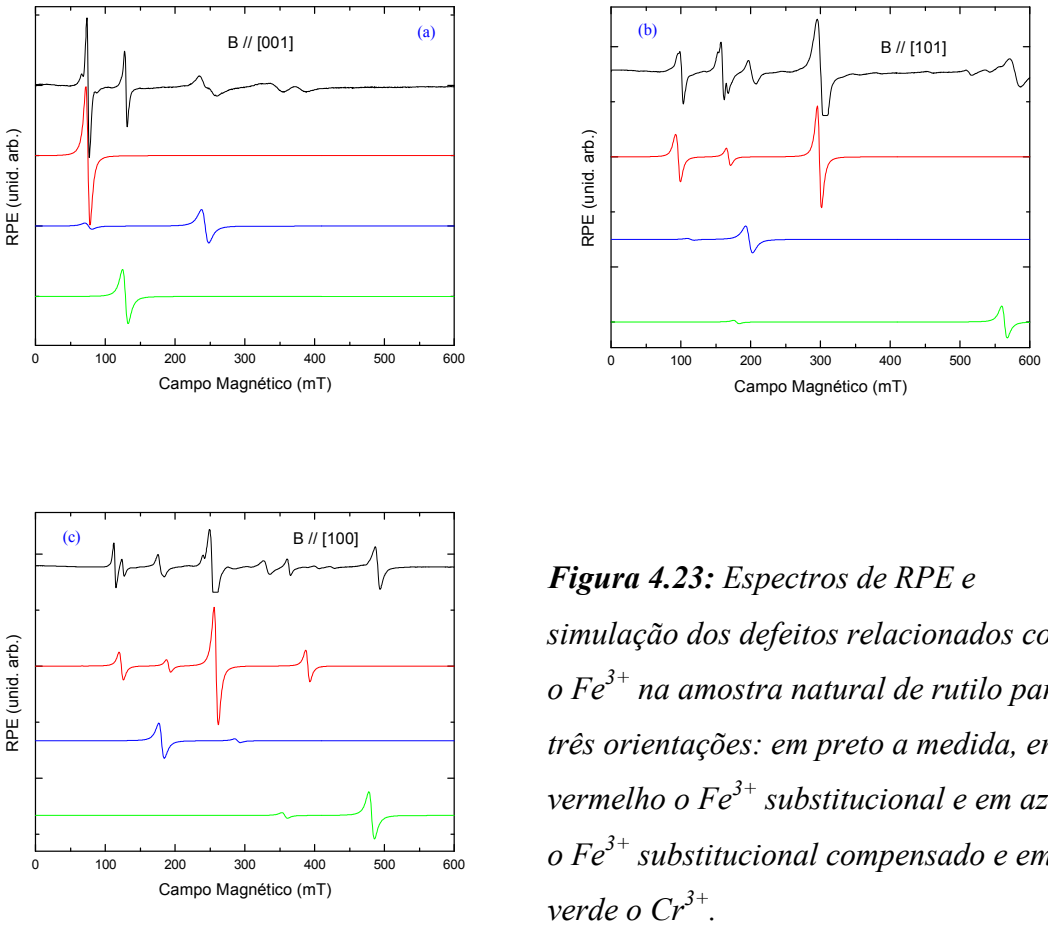


Figura 4.23: *Espectros de RPE e simulação dos defeitos relacionados com o Fe^{3+} na amostra natural de rutilo para três orientações: em preto a medida, em vermelho o Fe^{3+} substitucional e em azul o Fe^{3+} substitucional compensado e em verde o Cr^{3+}.*

Os parâmetros utilizados no ajuste da dependência angular para ambos os defeitos são apresentados na tabela 4.7. Na figura 4.23 também são apresentados espectros medidos em três orientações com as simulações das linhas relativas a cada defeito.

As análises apresentadas sobre os íons de Fe e Cr em monocristais de anatase e rutilo natural ajudarão na interpretação dos espectros de RPE nas nanopartículas de TiO_2 que serão apresentados no próximo capítulo 5.

Capítulo 5 - Resultados experimentais dos pós nanoestruturados de TiO_2

5.1 - Preparação de amostras

As amostras analisadas neste trabalho foram sintetizadas via método sol-gel. Foram preparadas amostras puras e dopadas, o precursor utilizado foi o isopropóxido de titânio 97% da Sigma-Aldrich e como solvente foi usado álcool isopropílico P.A. da Synth. Para controle do pH foi utilizado ácido clorídrico P.A. da VETEC. Primeiramente, adiciona-se 5 ml de isopropoxido de titânio a 50 ml de álcool sob agitação em um becker. Em seguida, é adicionado 2 ml de HCl à solução e o becker é tampado, a solução é mantida em agitação por duas horas. Passada duas horas, a solução é colocada em placas de Petri que são inseridas na estufa a 80°C por mais duas horas até que a solução seque.

No caso de amostras dopadas foram utilizados $TiCl_3$ 99%, $NbCl_5$ 99% da Aldrich, acetilacetonato de ferro (III) 99% e acetilacetonato de cromo (III) 99%, ambos da ABCR GmbH & Co, para a dopagem com Ti^{3+}, Nb^{5+}, Fe^{3+} e Cr^{3+}, respectivamente. O dopante é dissolvido na solução, antes que seja adicionado o ispropóxido, na proporção de 1% molar de íon dopante por mol de TiO_2. Para a dopagem com Ti^{3+} foram feitas duas amostras com concentrações de 1% e 5%. Nas amostras co-dopadas os dopantes foram adicionados simultaneamente à solução, foram feitas amostras co-dopadas de 1% Nb^{5+}/ 1% Fe^{3+} e 1% Nb^{5+}/ 1% Cr^{3+}.

As amostras secas foram submetidas separadamente a tratamentos térmicos em 500°C e 950°C em atmosfera ambiente ou sob fluxo de argônio de 600 cm^3/min em um forno tubular. No tratamento a 500°C o forno foi programado para que atingisse esta temperatura em 20 minutos e ficasse nela durante 2 horas, após isto o forno era resfriado à temperatura ambiente em aproximadamente três horas. No tratamento a 950°C o forno foi programado para uma rampa de 30 minutos até a temperatura final, nesta temperatura as amostras permaneciam por 2 horas e o forno era resfriado à temperatura ambiente em 4 horas. No caso do tratamento em atmosfera de argônio, o fluxo era estabelecido assim que o tratamento foi iniciado e só era cortado quando a temperatura do forno era menor que 150°C. No tratamento em atmosfera ambiente as

extremidades do tubo de quartzo eram mantidas abertas.

5.2 - Caracterização das amostras policristalinas

As amostras puras e dopadas tratadas nas diferentes atmosferas e temperaturas apresentaram cores diferentes, algumas apresentando um caráter metálico. Nos tratamentos em atmosfera com caráter redutor (argônio) as amostras ficaram escuras e no tratamento em atmosfera ambiente as amostras apresentaram a cor branca característica e tons de vermelho e amarelo, como pode ser observado na figura abaixo.

	puro		*Ti 1%*		*Ti 5%*		*Fe 1%*		*Cr 1%*		*Nb 1%*		*Nb,Fe 1%*		*Nb,Cr 1%*	
ATM	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*
Ar	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*	*500*	*950*

Figura 5.1: *Foto das amostras policristalinas de TiO_2.*

Na figura 5.1 as amostras estão dispostas de modo que as amostras submetidas aos tratamentos em Ar (argônio) estão na fileira de baixo e as submetidas aos tratamentos em atmosfera ambiente na fileira de cima. A cada duas colunas de amostras corresponde a uma série de amostras. São oito séries, sendo que a primeira coluna corresponde às amostras tratadas a 500°C e a segunda às amostras tratadas a 950°C. As séries estão dispostas na seguinte ordem: TiO_2, TiO_2:Ti 1%, TiO_2:Ti 1%, TiO_2:Fe 1%, TiO_2:Cr 1%, TiO_2: Nb 1%, TiO_2: Nb/Fe 1% e TiO_2: Nb/Cr 1%.

As amostras policristalinas foram analisadas via difração de raios X (DRX) e ressonância paramagnética eletrônica (RPE). A análise dos difratogramas de raios X segue abaixo.

5.2.1 – Difração de Raios X (DRX)

As medidas de DRX foram feitas no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física da UFMG. As medidas foram realizadas na faixa de 20° a

50°, em 2θ, passo de 0,1° e utilizando como anodo um alvo de cobre. A corrente no filamento era de 30 mA e a tensão de aceleração utilizada foi de 40 kV. O feixe de radiação foi filtrado utilizando-se um cristal de grafite, resultando em um feixe com duas componentes, $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$, com comprimentos de onda 1,5405 Å e 1,5443 Å, respectivamente.

Todas as amostras tratadas a 500°C e 950°C (difratogramas no Apêndice A), com apenas uma exceção, apresentaram a formação de TiO_2 na fase anatase e rutilo, respectivamente. As amostras produzidas através do processo sol-gel foram comparadas com cristais naturais de anatase e rutilo que foram moídos e submetidos às mesmas condições de medidas. Os difratogramas das amostras de TiO_2 sintéticas puras tratadas em 500°C e 950°C apresentam os mesmos picos de difração que as amostras naturais de anatase e rutilo (figura 5.2). Na figura 5.2 também são mostrados os planos de difração [59, 60, 61].

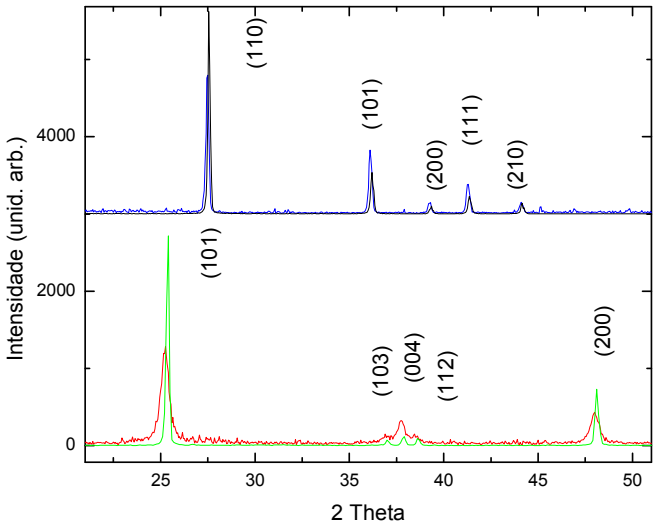


Figura 5.2: *Difratograma de raios X em amostras policristalinas sintéticas de TiO_2 tratadas em 500°C (--) e 950°C (--) em atmosfera ambiente e amostras moídas de cristais naturais de anatase (--) e rutilo (--).*

A única exceção a essa regra foi a amostra dopada com 1% de nióbio tratada a 500°C em atmosfera de argônio. É possível observar do difratograma abaixo (figura 5.3) que esta amostra exibe picos de difração referente às duas fases de TiO_2.

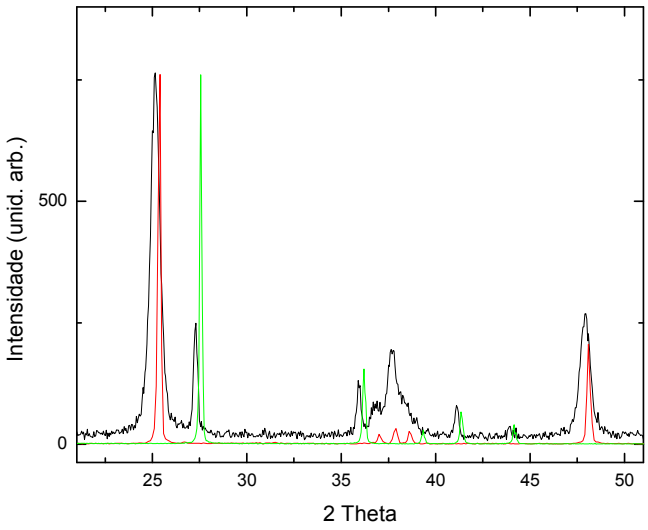


Figura 5.3: *Difratograma de raios X da amostra de TiO_2 dopada com 1% de nióbio tratada em 500°C sob fluxo de argônio (--) comparada às amostras naturais de anatase (--) e rutilo (--).*

As amostras preparadas através do processo sol-gel apresentam picos de difração alargados e deslocados em relação às amostras naturais. Desta forma, os picos de difração foram ajustados utilizando-se duas funções pseudo-voigt relativas às reflexões das componentes $K_{\alpha 1}$ e $K_{\alpha 2}$ pelos planos cristalinos. A função pseudo-voigt é composta pela soma de uma função *lorentziana* e uma função *gaussiana*, a primeira é associada ao alargamento dos picos de difração devido ao tamanho de grão e a segunda é associada ao alargamento devido ao instrumento de medida.

A fim de calcular a contribuição do instrumento para o alargamento dos picos de difração, uma amostra padrão de silício (*NIST standard*) com tamanho de grão de 1,4 μm foi medida sob as mesmas condições. Com o ajuste da amostra padrão obtemos a largura devido à gaussiana e este valor é utilizado no ajuste das medidas nas amostras sintéticas. Desta forma, através do ajuste obtemos a largura da lorentziana, w_L, e a posição dos picos de difração, θ, referente a reflexão da componente $K_{\alpha 1}$ pelos planos cristalinos. Com posse desses valores para os picos referentes aos planos (101) e (110) na anatase e rutilo, respectivamente, e utilizando a equação de Debye-Scherrer [62], dada por:

$$d = 0{,}94\ \lambda_{K\alpha 1} / w_L \cos(\theta) \qquad \text{(Eq. 5.1)}$$

podemos calcular o tamanho de partícula. Abaixo na figura 5.4 são apresentados os dados de tamanho de partícula obtidos utilizando as equações acima para as amostras puras e dopadas de rutilo tratadas em atmosfera ambiente e sob fluxo de argônio. As barras de erro indicam uma incerteza no tamanho de partícula de 10%.

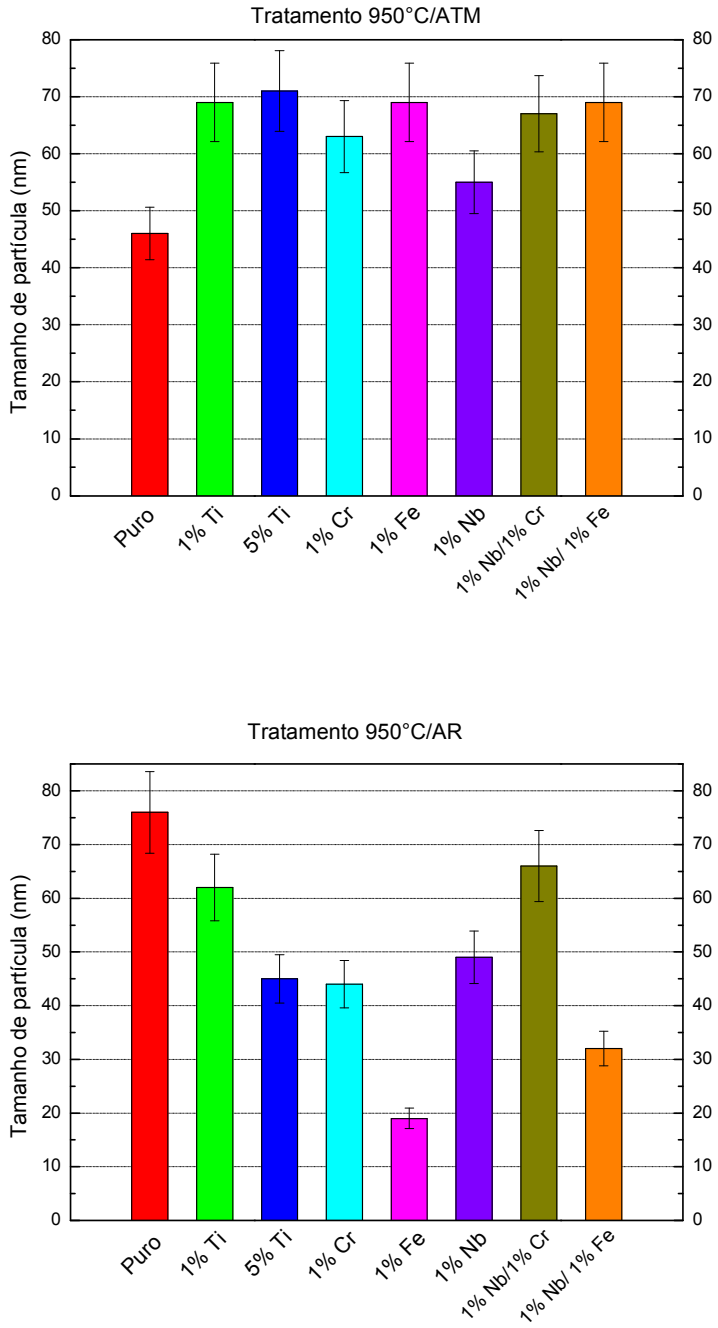


Figura 5.4: *Tamanho de partícula das amostras de rutilo tratadas em atmosfera ambiente e sob fluxo de argônio.*

Para as amostras tratadas em 500°C nas diferentes atmosferas os tamanhos de partícula são apresentados na figura 5.5.

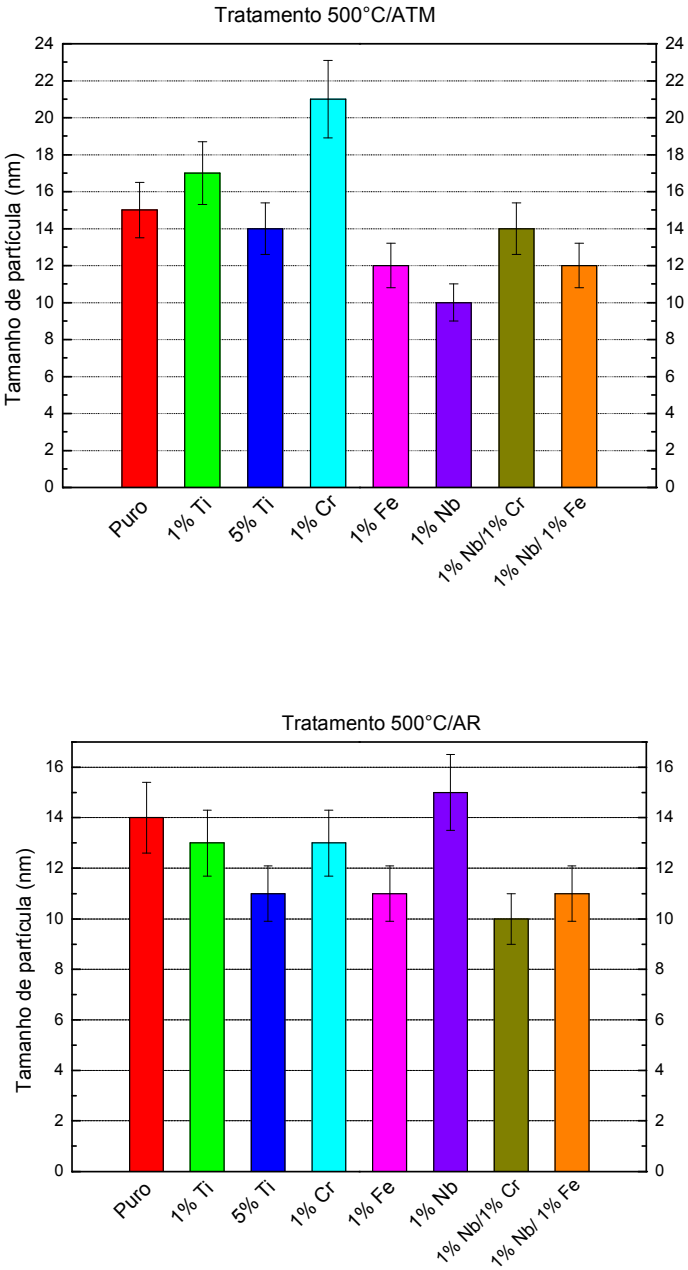


Figura 5.5: *Tamanho das partículas para as amostras de anatase puras e dopadas tratadas em atmosfera ambiente e sob fluxo de argônio.*

Na figura 5.4 observamos que o tamanho médio das partículas é de ~ 62 nm e ~ 50 nm quando tratadas em atmosfera ambiente e sob fluxo de argônio, respectivamente. Outra observação é que o tratamento a 950°C em argônio resulta na diminuição do tamanho das partículas dopadas, enquanto na amostra pura o

tratamento induz o efeito oposto. Sendo que as amostras dopadas são maiores que a amostra pura no tratamento em atmosfera ambiente e menores que a mesma no tratamento em argônio. Também notamos que nas amostras dopadas com Fe e Fe/Nb sob fluxo de argônio o tamanho é reudzido drasticamente em relação da média para ~ 19 nm e ~ 32 nm, respectivamente.

Na figura 5.5 observamos que o tamanho das partículas das amostras tratadas em 500°C (fase anatase) em ambas as atmosferas é bastante reduzido comparado com as amostras tratadas a 950°C (fase rutilo) e com pouca variação considerando os vários dopantes. O tamanho médio das partículas nas amostras tratadas a 500°C em atmosfera ambiente é de ~ 14 nm e nas amostras tratadas sob fluxo de argônio de ~ 12 nm. Como na fase de rutilo notamos que para as amostras na fase de anatase o tamanho médio das partículas é cerca de 10 % menor quando tratado sob fluxo de argônio comparado com o tratamento em atmosfera ambiente.

Retomando a amostra dopada com nióbio tratada a 500°C sob fluxo de argônio, foram feitos cálculos a fim de determinar a quantidade de anatase e rutilo presente na amostra. Esse cálculo foi feito sabendo que os picos (101) e (110), na anatase e no rutilo, respectivamente, têm 100% de intensidade (figura 5.6). Assim calculando a área sobre cada pico e dividindo-as é possível calcular a concentração relativa de anatase e rutilo. O resultado do cálculo é que nessa amostra tratada em 500°C temos cerca de 10% de rutilo, um resultado interessante sabendo que a transição de fase para o rutilo é em torno de 800°C.

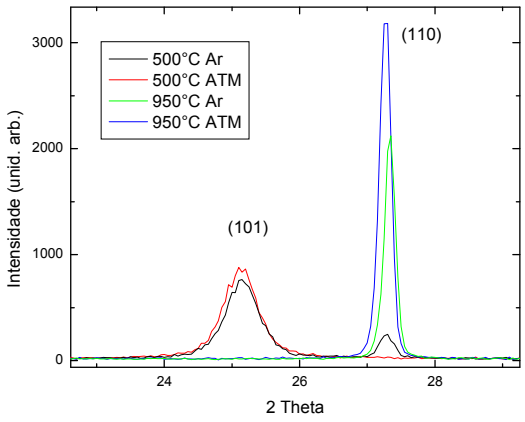


Figura 5.6: *DRX em amostras dopadas com 1% de Nb^{5+} tratadas termicamente a 500°C e 950°, para os planos (101) e (110) na anatase e rutilo, respectivamente, em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.*

5.2.2 - Ressonância paramagnética eletrônica (RPE)

Medidas de RPE foram realizadas nas amostras policristalinas produzidas via método sol-gel em baixas temperaturas. Para tal, 50 mg de amostra foram colocados em tubos de vidro de borosilicato. Para efeito de calibração foram utilizadas amostras policristalinas de DPPH (calibração: fator *g*) e $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ (calibração: concentração) com massa conhecida e medidas sob as mesmas condições de temperatura e potência de microondas.

Abaixo na figura 5.7 são apresentadas as medidas nas amostras puras e dopadas com 1% e 5% de Ti^{3+} tratadas em atmosfera ambiente e sob fluxo de argônio em 500°C e 950°C. As medidas foram feitas a 6 K e com 2 dB de atenuação de microondas (potência máxima ~100mW).

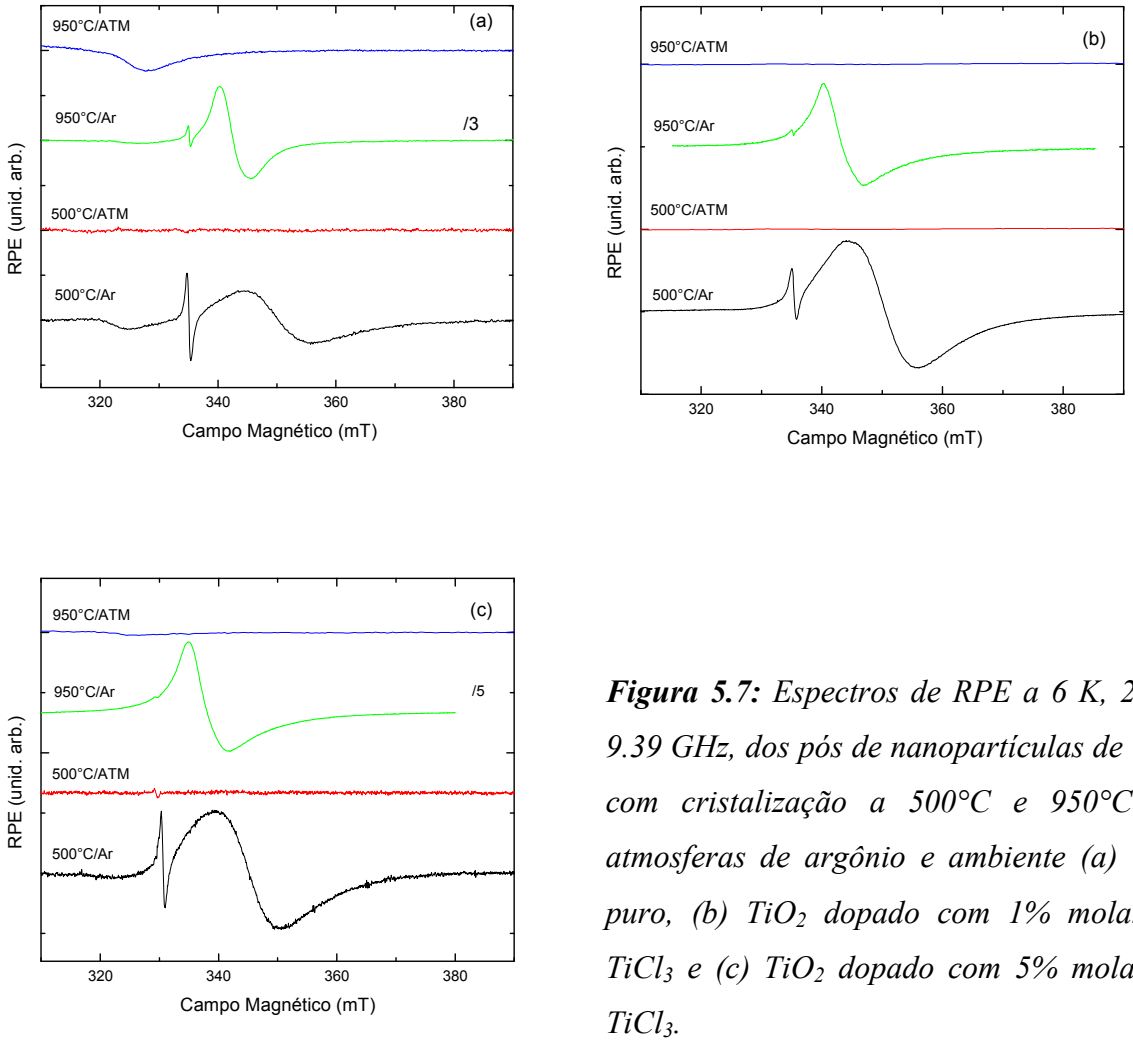


Figura 5.7: *Espectros de RPE a 6 K, 2 dB, 9.39 GHz, dos pós de nanopartículas de TiO_2 com cristalização a 500°C e 950°C em atmosferas de argônio e ambiente (a) TiO_2 puro, (b) TiO_2 dopado com 1% molar de $TiCl_3$ e (c) TiO_2 dopado com 5% molar de $TiCl_3$.*

Basicamente, os espectros de RPE destas amostras apresentam sinais apenas nas amostras tratadas sob fluxo de Ar. Nas amostras de anatase são observados dois sinais: um sinal de uma linha de RPE fina com largura pico-pico de 0,75(1) mT e fator g = 2,001(1) e um segundo sinal de linha de RPE larga simétrica com largura pico-pico de 11,05(1) mT e fator g = 1,917(1). O sinal de linha fina pode ser observado mesmo a 300 K e o sinal de linha larga somente para temperaturas abaixo de 120 K. Sob as condições de medida a 6 K os sinais ainda não são saturados. Nas amostras de rutilo são observadas a mesma linha fina em g = 2,001(1), porém com menor intensidade, e um outro sinal assimétrico com fator em torno de g = 1,956(1).

Nas análises dos monocristais no capítulo anterior foi possível identificar que os defeitos criados em tratamentos de caráter redutor (Ar, H_2) são, basicamente, centros relacionados ao titânio intersticial, o qual pode ser incorporado à rede isoladamente, defeito C, ou em complexos, defeitos X e W. Desta maneira, esses defeitos, bem provavelmente, estão presentes nas amostras nanoestruturadas e podem estar relacionados aos sinais largos observados nas amostras puras e dopadas com Ti^{3+}. Os sinais finos que ocorrem na posição de g ~ 2 são geralmente atribuídos a radicais adsorvidos na superfície [63, 64], pois tais defeitos interagem fracamente com a rede, resultando em um fator g muito próximo do fator g do elétron livre e largura de linha fina independente da temperatura de medida.

A partir da calibração com $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ é possível determinar a concentração total de defeitos nas nanopartículas. A priori, os sinais de RPE nas nanopartículas de anatase e rutilo foram integrados sem a preocupação de definir a contribuição dos defeitos presentes nas amostras separadamente. Também foi confirmado que o espectro de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ não mostrou efeitos de saturação. A tabela 5.1 apresentada os valores obtidos para as concentrações totais de defeitos nas amostras.

Observamos que tanto para amostras tratadas a 500°C quanto a 950°C a maior concentração de Ti^{3+} e/ou complexos deste defeito se encontra nas amostras com 1% de dopagem de Ti^{3+} com valor de ~ 3(1) x 10^{19} cm^{-3}. Para dopagens maiores de 5% de Ti^{3+} a concentração é a mesma no caso de rutilo ou até meia ordem de grandeza menor no case de anatase. Para as amostras não dopadas com titânio observamos uma ordem de grandeza a menos de defeitos relacionadosados ao Ti^{3+}. Os defeitos associados a superfície têm maior concentração (cerca de uma ordem de grandeza) em

amostras tratadas a 500°C comparado com amostras tratadas a 950°C. A maior concentração determina é de ~ 10^{17} cm^{-3} na amostra com 1% de dopagem de Ti^{3+}. Essa concentração tem de ser considerada bastante alta, pois esses defeitos são ligados a superficie da nanopartícula. Mais adiante calcularemos a concentração por área superficial.

Tabela 5.1: *Concentração de defeitos nos pós nanoestruturados de TiO_2 tratadas sob fluxo de argônio.*

Amostra	500°C/Ar		950°C/Ar	
	Linha fina (radicais)	Linha larga (Ti^{3+} ou complexos)	Linha fina (radicais)	Linha larga (Ti^{3+} ou complexos)
TiO_2	$3.7x10^{16}$ cm^{-3}	$3.9x10^{18}$ cm^{-3}	$1.0x10^{16}$ cm^{-3}	$3.9x10^{18}$ cm^{-3}
TiO_2: Ti 1%	$1.7x10^{17}$ cm^{-3}	$4.3x10^{19}$ cm^{-3}	$1.0x10^{16}$ cm^{-3}	$1.7x10^{19}$ cm^{-3}
TiO_2:Ti 5%	$4.8x10^{16}$ cm^{-3}	$6.1x10^{18}$ cm^{-3}	$2.9x10^{15}$ cm^{-3}	$2.1x10^{19}$ cm^{-3}
TiO_2:Nb 1%	$2.1x10^{15}$ cm^{-3}	$5.9x10^{17}$ cm^{-3}	-	$2.4x10^{20}$ cm^{-3}

Obs: As concentrações marcadas em vermelho não devem ser comparadas às demais no tratamento em 500°C. A razão disto será discutida mais adiante.

A partir dos parâmetros conhecidos dos defeitos intrínsecos em monocristais de rutilo, utilizados no capítulo anterior, foram gerados espectros em pós para análise dos espectros das linhas largas. Não são bem conhecidos a existênica e os parâmetros dos mesmos em amostras de anatase. Existe um trabalho de Sekyia e colaboradores [25] no qual amostras azuis de anatase apresentaram sinais semelhantes aos apresentados neste trabalho. Esses autores identificaram um centro de $S = 1/2$ com simetria tetragonal e tensor g axial dado pelos valores: $g_{//} = 1{,}963$ e $g_{\perp} = 1{,}992$. Tal centro foi interpretado como um Ti^{3+} substitucional produzindo um nível doador raso. A Figura 5.8 mostra os espectros dos defeitos Ti intersticial, do par de Ti intersticial (X) e do par de Ti intersticial (W) no monocristal de rutilo para 3 orientações em comparação do espectro calculado para os pós de nanopartículas. Para o cáluclo uma largura de linha de 1.3 G foi usada. Os espectros foram calculados somando os espectros gerados sobre uma esfera com passo de 1°.

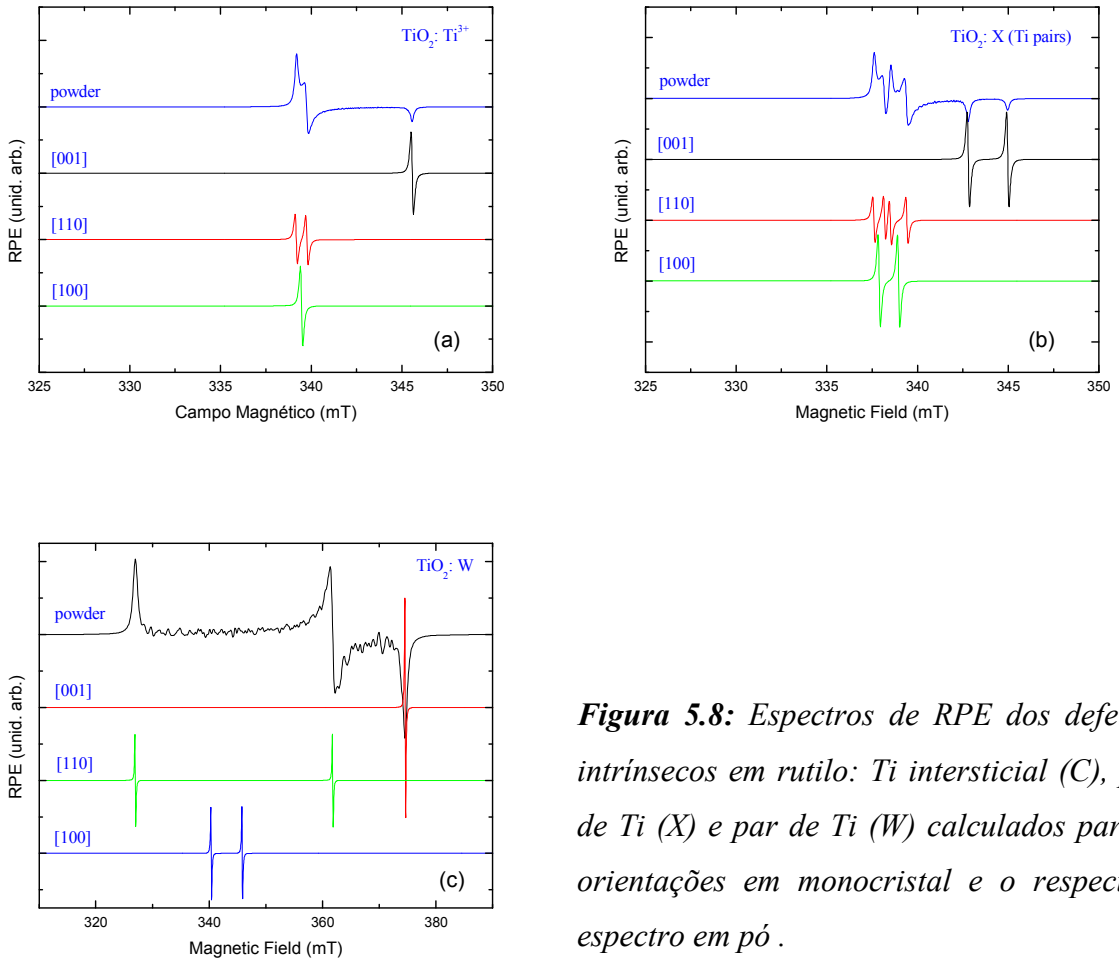


Figura 5.8: *Espectros de RPE dos defeitos intrínsecos em rutilo: Ti intersticial (C), par de Ti (X) e par de Ti (W) calculados para 3 orientações em monocristal e o respectivo espectro em pó .*

Como podemos notar nos espectros calculados as larguras de linha dos espectros de pós a partir dos parâmetros em monocristais são bem mais finas e resolvidas comparadas com espectros medidos. Com a idéia de que nas nanopartículas poderia existir certa desordem começamos então alargar os espectros nos cálculos com larguras de 5, 10 e 20 G. Estes espectros calculados são mostrados na figura 5.9 abaixo.

Mesmo com o alargamento das linhas os espectros calculados ainda não representam bem os espectros experimentais, mesmo que o fator *g* ou, em outras palavras, a posição da linha de RPE, seja próxima da linha observada a forma da linha não é bem reproduzida. Para descrever bem os espectros experimentais temos que introduzir outros fatores como, por exemplo, uma redução na simetria dos defeitos intrínsecos.

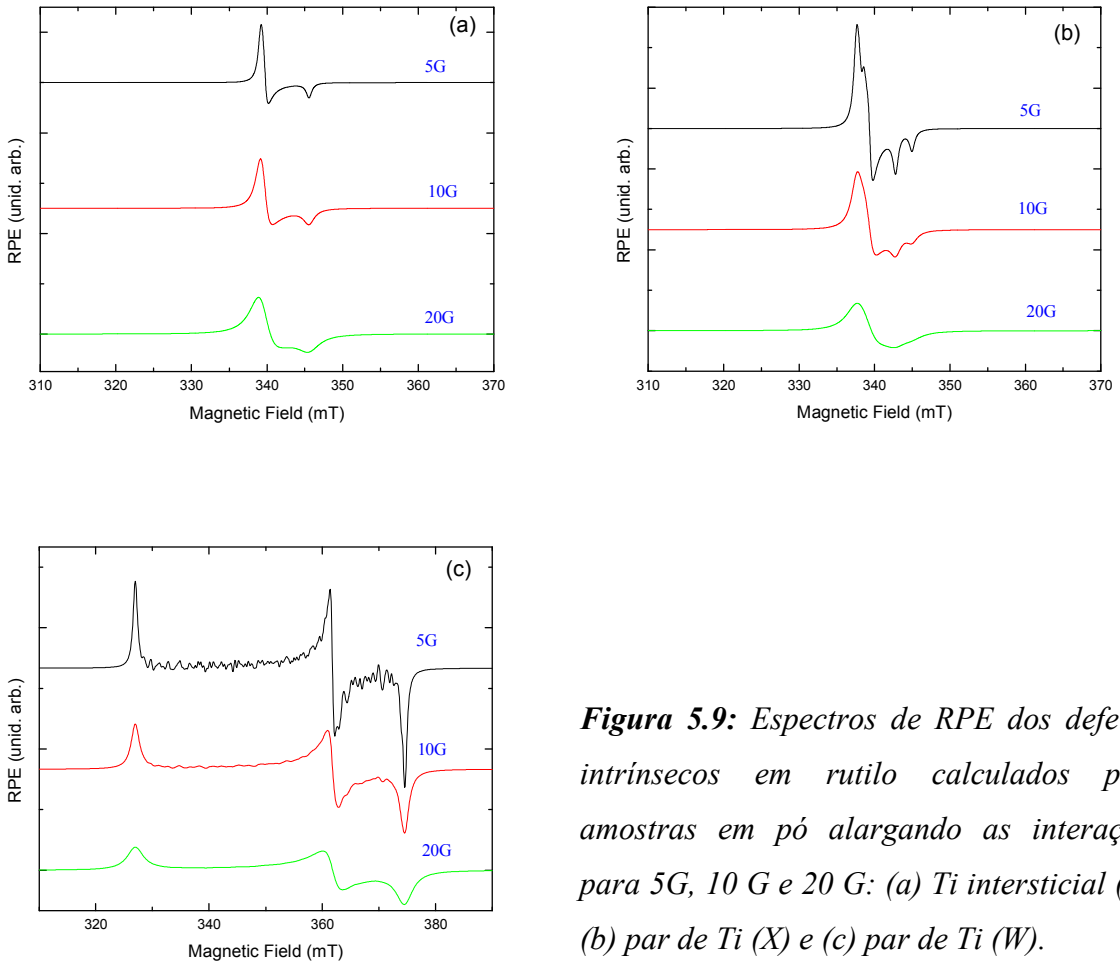


Figura 5.9: *Espectros de RPE dos defeitos intrínsecos em rutilo calculados para amostras em pó alargando as interações para 5G, 10 G e 20 G: (a) Ti intersticial (C), (b) par de Ti (X) e (c) par de Ti (W).*

Os pós nanoestruturados com dopagem extrínseca também foram medidos via RPE a temperatura ambiente e baixas temperaturas. Foi utilizada a mesma massa de material policristalino de 50 mg. Abaixo na figura 5.10 são apresentados os espectros medidos na amostra dopada com 1% de Nb a 6 K e 300 K, respectivamente.

Nos espectros da figura 5.10 observamos que a amostra dopada com nióbio tratada em argônio exibe sinais fortes característicos de defeitos axiais com $g_{//}$ = 1,973(1) e $g_{\perp}$ = 1,944(1) típicos de Ti^{3+} intersticial em rutilo e similar dos espectros obtidos por Aono e colaboradores [31], exceto a amostra tratada em 950°C que exibe um sinal fraco e largo em g > 2. Em temperatura ambiente foram observados sinais significativos apenas nas amostras tratadas em 500°C. Na amostra tratada a 500°C em argônio observamos um sinal em g = 2,001(1) relacionados com radicais ligadas na superficie.

Monocristais de rutilo dopados com Nb foram medidos por Chester e

colaboradores [52]. Nesse trabalho foi observado linhas de RPE referentes ao Nb^{4+}. O nióbio é um elemento multivalente, sendo Nb^{5+} e Nb^{3+} os estados mais estáveis. O Nb^{4+}, que é o estado paramagnético, possui spin eletrônico $S = 1/2$ e spin nuclear $I = 9/2$. Pelo que se sabe da literatura este defeito deve introduzir um nível de um doador raso com valor para o g em torno de 1,973 quando incorporado substitucionalmente em sítios de Ti^{4+}, como no caso do Ti^{3+} em sítios intersticiais do rutilo. No trabalho de Chester e colaboradores foi observada estrutura hiperfina característica deste íon com 10 linhas hiperfinas e fator de estrutura hiperfina anisotrópica com valores de $A_x = 6,3$ MHz, $A_y = 5,1$ MHz e $A_z = 23,9$ MHz.

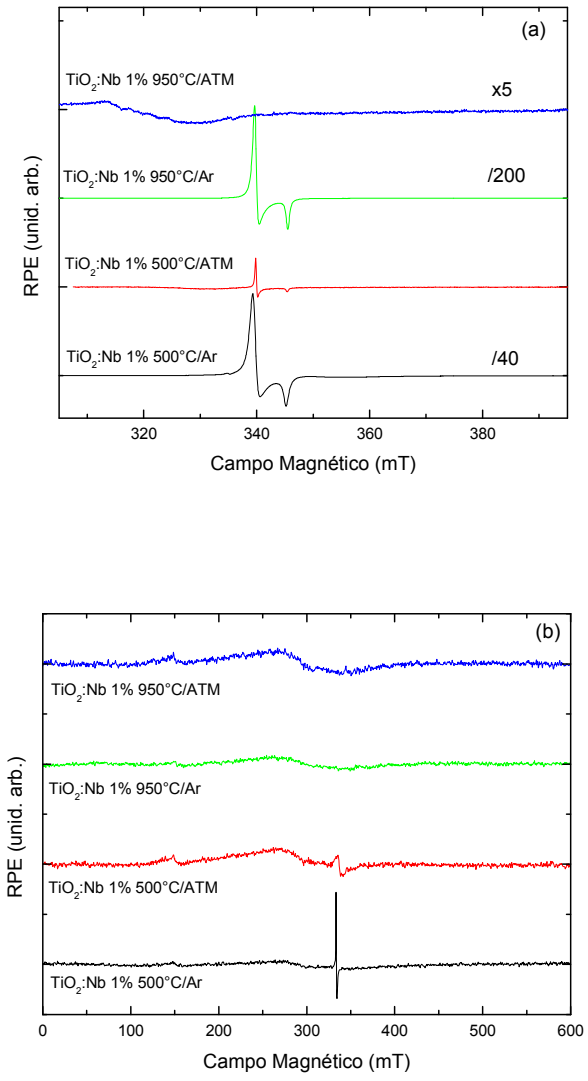


Figura 5.10: *Espectros de RPE a (a) 6 K e (b) 300 K medidos com 2 dB e 9.39 GHz das amostras nanocristalinas de TiO_2:Nb 1% tratadas a 500°C e 950°C em atmosferas de argônio e ambiente .*

Na Figura 5.11 são apresentados os espectros para algumas orientações e espectros de pó de rutilo dopado com Nb^{4+} calculado a partir dos parâmetros dos monocristais. Além disso, foram feitos cálculos com larguras de linha variadas. Na comparação com a figura 5.10 observamos que os espectros experimentais não são bem descritos com os parâmetros do Nb^{4+}.

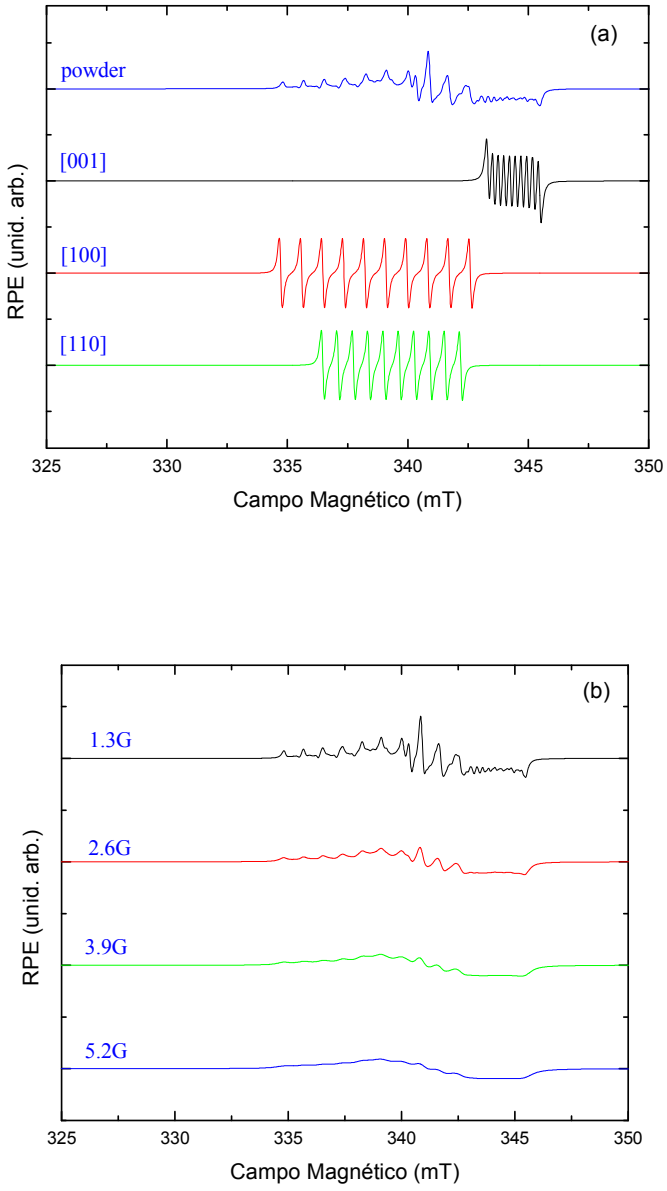


Figura 5.11: *(a) Espectros de RPE de TiO_2: Nb^{4+} em rutilo calculado a partir dos parâmetros da referência [52] para 3 orientações do monocristal e para o pó. (b) Espectros de nióbio em rutilo em forma de pó com larguras de linhas alargadas.*

Comparando a figura 5.10(a) com a figura 5.9(a), podemos notar que há uma semelhança bem melhor dos espectros simulados para o Ti^{3+} intersticial no rutilo com as medidas na amostra TiO_2:Nb 1% do que com as simulações de Nb^{4+} (figura 5.11). Assim, concluímos que os espectros observados nas amostras dopados com Nb são, na verdade, espectros de Ti^{3+} intersticial no rutilo.

A explicação que apresentamos é que o Nb quando substitui o Ti^{4+} da rede de rutilo o elemento tende a ser incorporado no estado Nb^{5+} e, assim, compensando os íons Ti^{3+} intersticiais. Desta maneira haveria um aumento na concentração de Ti^{3+} facilitado pela compensação de cargas, como na equação:

$$Nb^{5+}{}_s + Ti^{3+}{}_i \Leftrightarrow Ti^{4+}{}_s + Ti^{4+}{}_i \qquad \text{(Eq. 5.2).}$$

Esta compensação de cargas leva em conta que a formação defeitos em sítios intersticiais necessita de compensadores. Na amostra pura esta compensação é feita, provavelmente, por vacâncias de oxigênio.

A equação (5.2) é interpretada da seguinte maneira pensando nos átomos com a configuração elementar. No lado esquerdo está representado um átomo de Nb na posição substitucional que contribui com cinco elétrons, sendo quatro nas ligações com os oxigênios e um quinto elétron extra para a rede. O átomo de Ti intersticial contribui com três elétrons para a rede e o quarto localizado próximo ao núcleo na posição intersticial. No lado direito está representado um átomo de Ti substitucional que contribuí com quatro elétrons para as ligações e um Ti intersticial que contribui com quatro elétrons para a rede. Desta maneira, o balanço de cargas é estabelecido com quatro elétrons sendo doados à rede em ambos os lados da equação. Além disso, o $Ti^{3+}{}_i$ se mantém em equilíbrio com íons $Ti^{4+}{}_i$ pela captura de elétrons.

Como podemos ver na tabela 5.1, as concentrações de Ti^{3+} na amostra dopada com nióbio é uma das mais altas no rutilo. Os dados marcados em vermelho na tabela são relacionados con íons $Ti^{3+}{}_i$ no rutilo e não na anatase com era de se esperar. Nas amostras tratadas em atmosfera redutora observamos de novo a linha fina que foi atribuida a radicais adsorvidas na superfície.

Os espectros de RPE observados nas amostras de TiO_2 dopados com 1% de Cr^{3+} são apresentados na figura 5.12 para amostras de rutilo e anatase tratadas nas duas atmosferas medidas em 6 K e 300 K. Nesta figura observamos que nas amostras TiO_2:Cr 1% na forma anatase, amostras tratadas em 500°C exibem um sinal intenso em g ~ 2. Na literatura amostras de TiO_2: Cr 1% tratadas em atmosfera ambiente

mostram sinal em g ~ 2 associado ao cromo substitucional [65, 66], o mesmo centro presente no monocristal natural de anatase. Como as medidas na figura 5.12(a) foram obtidas a baixa temperatura, é possível que o sinal em g ~ 2 das amostras tratadas em argônio tenha contribuição dos defeitos relacionados ao titânio intersticial, distorcendo a forma característica dada pelo espectro em vermelho na figura 5.12(b).

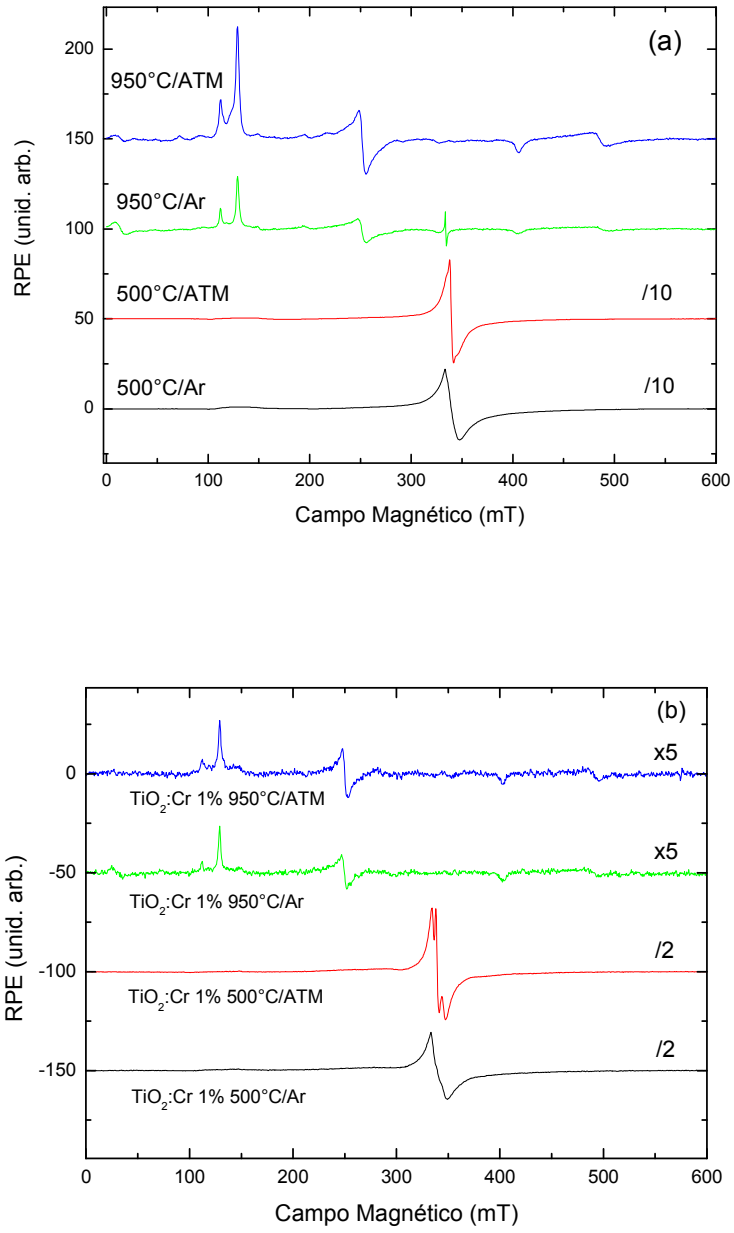


Figura 5.12: *Espectros de RPE a (a) 6 K e (b) 300 K medidos com 2 dB e 9.39 GHz das amostras nanocristalinas de TiO_2:Cr 1% tratadas a 500°C e 950°C em atmosferas de argônio e ambiente .*

Nas amostras de TiO_2:Cr 1% tratadas em 950°C nas diferentes atmosferas os sinais observados são, basicamente, referentes ao Cr^{3+} substitucional na estrutura do rutilo, também apresentados nos monocristais naturais de rutilo. Nos espectros da figura 5.12(a) também podemos observar uma linha de RPE adicional na amostra de TiO_2:Cr 1% tratada sob fluxo de argônio. A linha adicional é, provavelmente, a linha fina em g = 2,001 presente nas amostras nanocristalinas puras e dopadas com titânio, referente à radicais adsorvidos na superfície da nanopartícula.

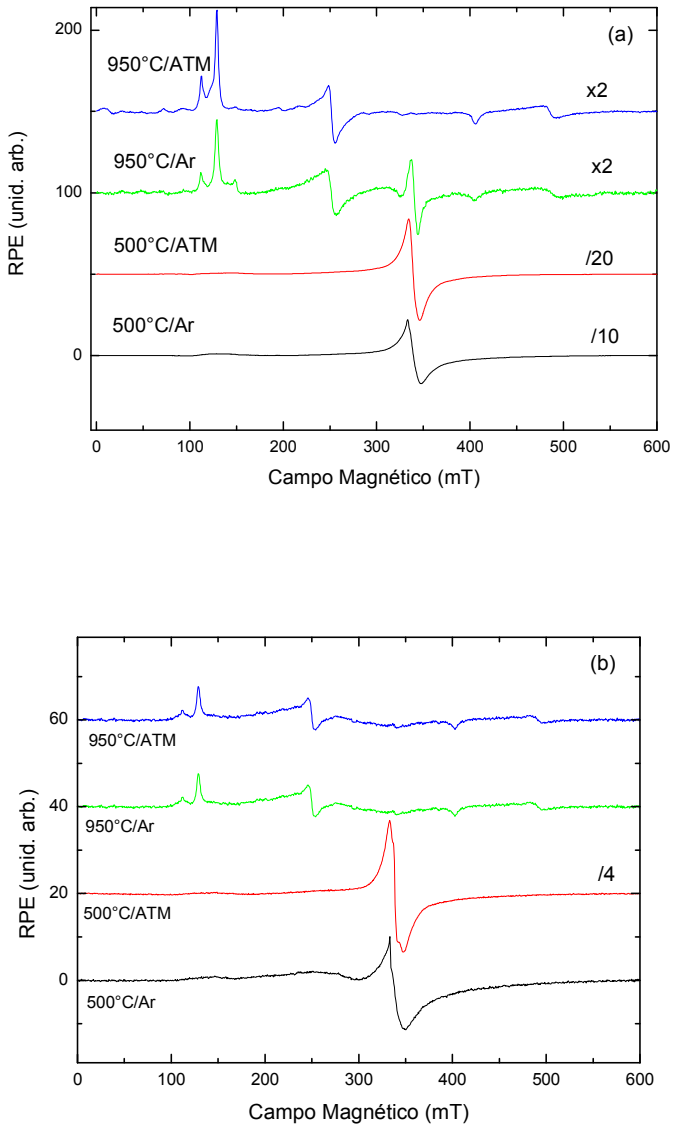


Figura 5.13: *Espectros de RPE a (a) 6 K (a) e (b) 300K medidos com 2dB e 9.39 GHz das amostras nanocristalinas de TiO_2: Nb,Cr 1% tratadas a 500°C e 950°C em atmosferas de argônio e ambiente .*

Os espectros da amostra co-dopada com 1% de Nb e 1% de Cr são apresentados na figura 5.13. Os espectros nesta amostra são muito semelhantes aos espectros da figura 5.12, apresentando o sinal em g ~ 2 na amostra de anatase e os sinais distorcidos do Cr^{3+} no rutilo. O sinal em g ~ 2 pode estar distorcido, em relação ao espectro do Cr^{3+} na figura 5.12 da amostra tratada em ambiente, pois vimos que na dopagem com nióbio existe a formação de titânio intersticial mesmo em temperatura ambiente. Comparando os espectros de baixa temperatura entre as amostras TiO_2:Cr 1% e TiO_2: Nb,Cr 1% observamos que os sinais nesta última amostra são bem mais intensos, indicando maior concentração dos defeitos. Outro fato muito importante é que a amostra TiO_2:Nb,Cr 1% tratada em 500°C não apresentou nenhum sinal quando medida a 300 K enquanto a amostra TiO_2:Cr 1% tratada sob mesmas condições mostra o sinal do Cr^{3+}. Isto é, não existe Cr^{3+} na amostra co-dopada ou é uma questão de nível de Fermi.

Utilizando os parâmetros do Cr^{3+} substitucional nos monocristais de anatase e rutilo apresentados no capítulo anterior, foram realizados cálculos dos espectros de pó para este defeito nas duas estruturas. Na figura 5.14 são apresentados os espectros calculados para algumas larguras de linha.

Como podemos observar os espectros calculados para o Cr^{3+} no rutilo descrevem bem os espectros das amostras tratadas em 950°C nas figuras 5.12 e 5.13, fora a linha fina em torno de g = 2, pertencente a um segundo defeito. No caso das simulações do Cr^{3+} na anatase, percebemos que as medidas das amostras tratadas em 500°C (figura 5.12 e 5.13) não são compatíveis com as simulações. Comportamento semelhante foi observado nas simulações dos defeitos intrínsecos.

Os espectros de RPE das amostras dopadas com ferro medidos a 6 K e 300 K são apresentados na figura 5.15. Os espectros de anatase constituem de duas linhas, uma em g ~ 2,0 e outra em g ~ 4,2. A linha larga em g ~ 2,0 tem sido atribuída ao centro Fe^{3+} substitucional [66, 67], enquanto a linha em baixo campo magnético está associada ao Fe^{3+} compensado [67]. Ambos os defeitos foram observados nos monocristais naturais no capítulo anterior.

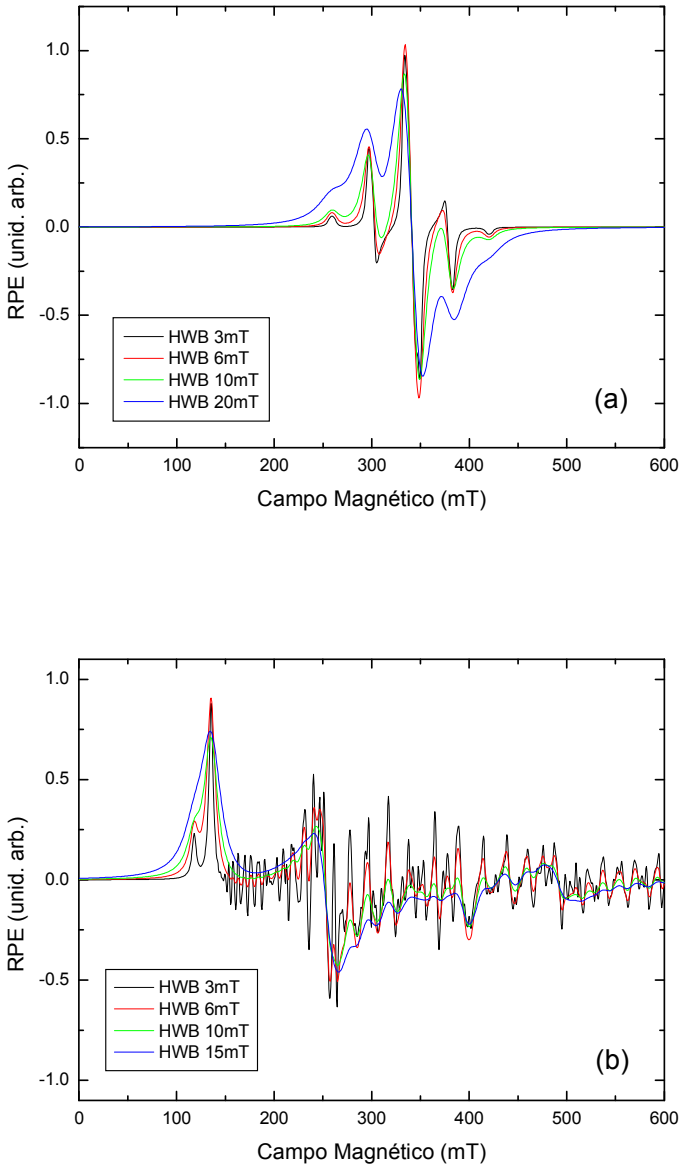


Figura 5.14: *Espectros de RPE calculados com os parâmetros do Cr^{3+} na (a) anatase e (b) no rutilo utilizados parâmetros dos monocristais (capítulo 4) para diferentes larguras de linha.*

Nas amostras de rutilo observamos uma mudança drástica com relação aos espectros das amostras tratadas em atmosfera ambiente e sob fluxo de argônio. Nas amostras tratadas em atmosfera ambiente os sinais são referentes ao Fe^{3+} na estrutura do rutilo. Nas amostras tratadas em argônio a medida em 300 K apresenta uma linha extremamente larga tipica de sinais de RPE de amostras magnéticas. Na medida a 6 K

a amostra apresenta uma linha assimétrica extremamente bastante intensa em g = 1,965(1). Este sinal, como no caso da amostra TiO_2:Nb,Cr 1% não corresponde ao Fe^{3+}, sendo provavelmente relativa a defeitos intrínsecos (Ti^{3+}).

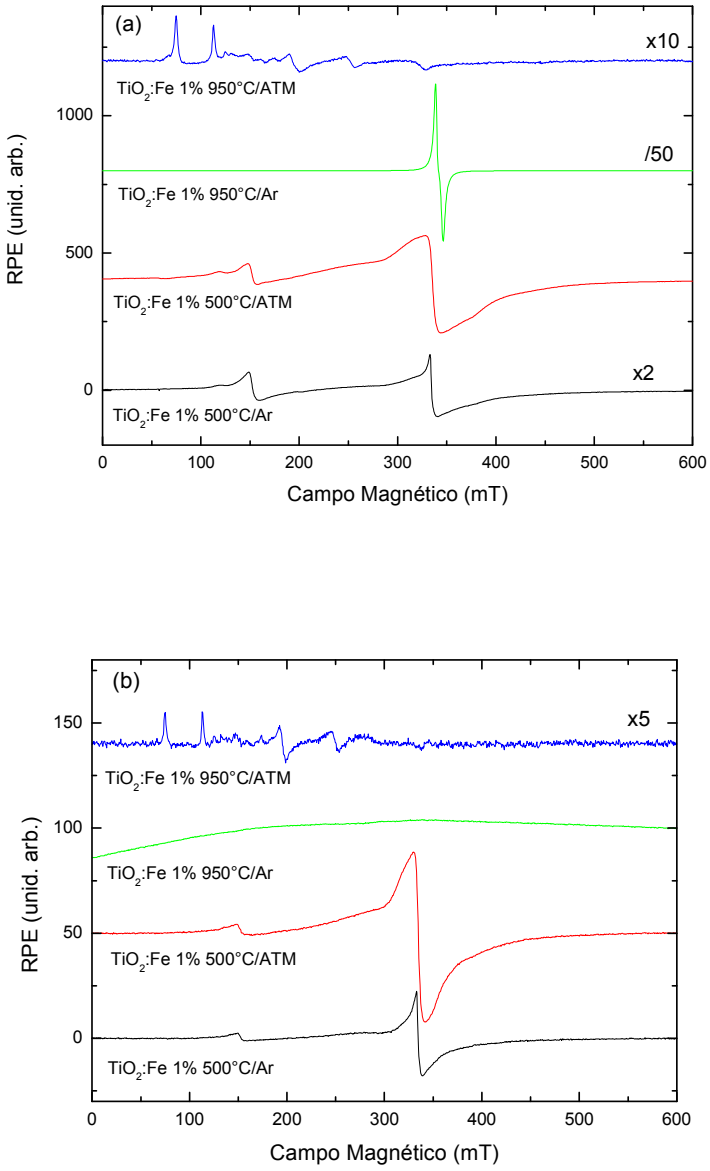


Figura 5.15: *Espectros de RPE a (a) 6 K e (b) e 300 K medidos com 2 dB e 9.39 GHz das amostras nanocristalinas de TiO_2:Fe 1% tratadas a 500°C e 950°C em atmosferas de argônio e ambiente .*

As amostras co-dopadas com nióbio e ferro (figura 5.16) apresentam comportamento análogo às amostras TiO_2: Fe 1% mostrando sinais relativos ao Fe^{3+}

na estrutura do rutilo, para as amostras tratadas em atmosfera ambiente, e o sinal assimétrico em g = 1,973(1) no rutilo tratado em argônio. Novamente, como no caso do Cr^{3+}, o sinal em g ~ 2 pode estar distorcido, em relação ao espectro do Fe^{3+} na figura 5.15 da amostra tratada em ambiente, pois vimos que na dopagem com nióbio existe a formação de titânio intersticial mesmo em temperatura ambiente.

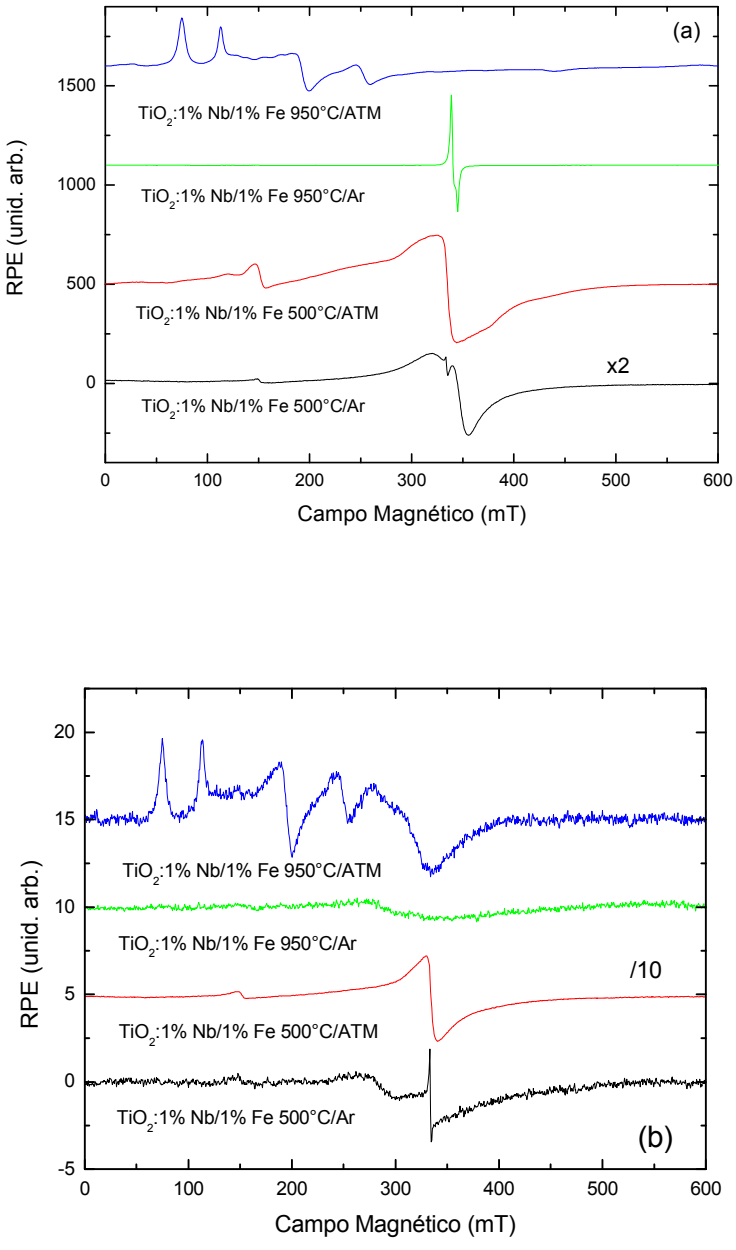


Figura 5.16: *Espectros de RPE a (a) 6 K e (b) 300 K medidos com 2 dB e 9.39 GHz das amostras nanocristalinas de TiO_2: Nb,Fe 1% e tratadas a 500°C e 950°C em atmosferas de argônio e ambiente.*

A amostra tratada a 500°C em atmosfera ambiente não apresenta sinal quando medida a 300 K. O sinal de RPE na amostra de anatase tratada sob fluxo de argônio apresenta forma diferente do sinal na amostra TiO_2:Fe 1% tratada sob mesmas condições. Na medida a 300 K apresenta um sinal fino em g = 2,001(1) típico de radicais adsorvidos na superfície que persiste na medida em baixa temperatura, sendo sobreposto a outro sinal largo assimétrico.

Para efeito de comparação foram feitas cálculos dos espectros de pó utilizando os parâmetros do Fe^{3+} substitucional e Fe^{3+} substitucional compensado na anatase e para o mesmo íon na estrutura do rutilo tratdos no capítulo anterior (figura 5.17).

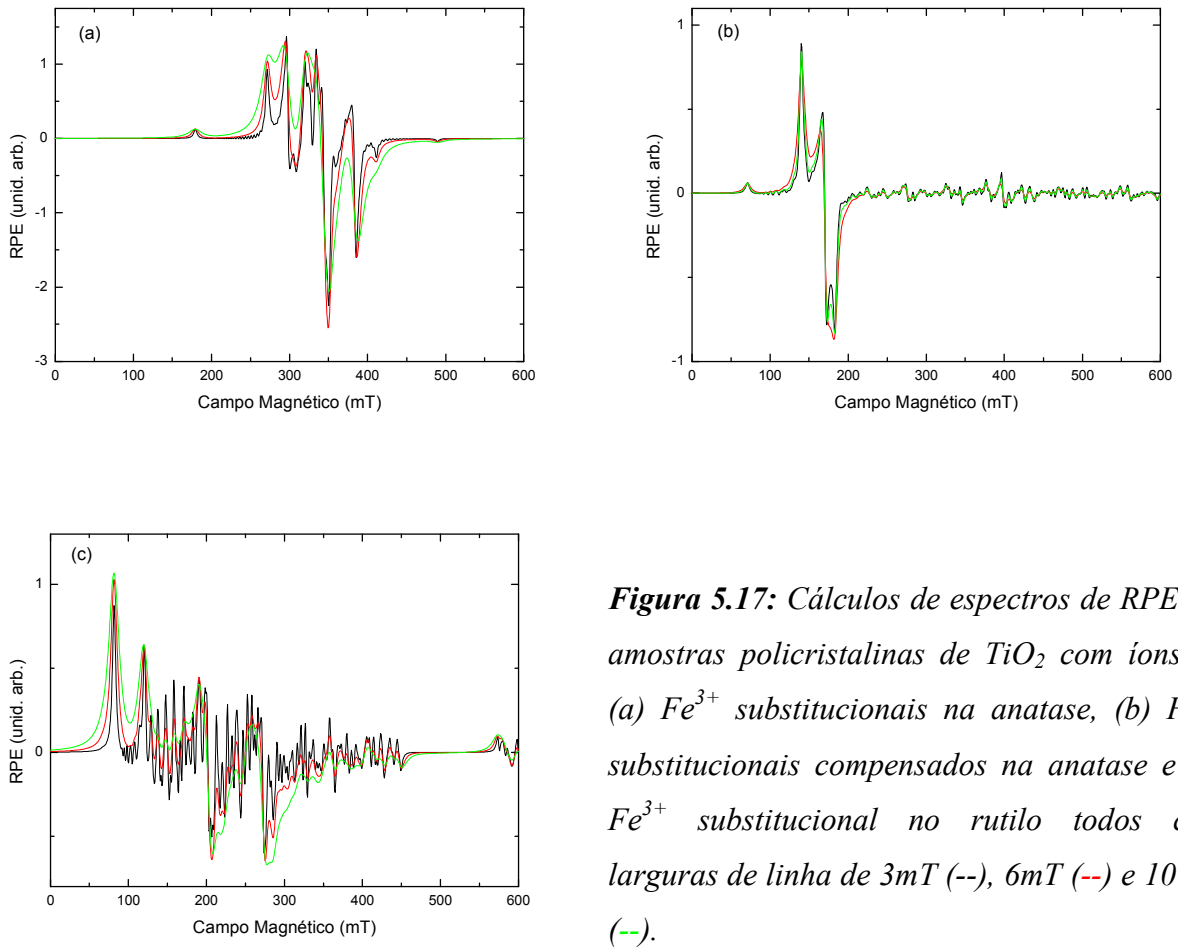


Figura 5.17: *Cálculos de espectros de RPE em amostras policristalinas de TiO_2 com íons de (a) Fe^{3+} substitucionais na anatase, (b) Fe^{3+} substitucionais compensados na anatase e (c) Fe^{3+} substitucional no rutilo todos com larguras de linha de 3mT (--), 6mT (--) e 10 mT (--).*

As simulações dos espectros de RPE no rutilo representam muito bem os espectros medidos, porém na anatase esse não é o caso. Na anatase a posição das linhas simuladas é próxima às das linhas de RPE medidas, mas as formas de linha não são equivalentes às formas de linha medidas na anatase.

No próximo capítulo 6 discutiremos os resultados obtidos tanto em monocristais quanto em nanopartículas de TiO_2 em relação de dados de literatura. Apresentaremos modelos para explicar as várias observações feitas.

Capítulo 6 - Discussão

6.1 - Defeitos intrínsecos em anatase e rutilo

Vimos nos capítulos anteriores que o TiO_2, tanto na estrutura da anatase quanto na de rutilo, é um material não estequiométrico e que em geral o déficit em oxigênio confere ao material propriedade semicondutora tipo n. Os defeitos intrínsecos esperados são: a vacância de oxigênio, $V_{Ö}$, e o titânio intersticial, Ti_i. Ambos são considerados doadores, o primeiro um doador duplo e o segundo um doador quádruplo. Cálculos teóricos em anatase mostram que a formação de Ti_i é extremamente favorável em relação da $V_{Ö}$ [34]. Além disso, a formação desta última é mais favorável que a formação da vacância de titânio, V_{Ti}, já que o ambiente é rico em titânio.

Rutilo e anatase são cristais com simetria tetragonal e o tensor *g* de defeitos nestas estruturas possuí basicamente simetria axial. A relação entre os valores das componentes deste tensor axial, $g_{\|}$ e $g_{\perp}$, está fundamentalmente relacionada à orientação e distorções dos octaedros formados pelos oxigênios que cercam o Ti em posições substitucionais ou intersticiais em cada estrutura.

No rutilo existem dois sítios substitucionais, quimicamente equivalentes. Estes sítios são idênticos a menos de uma rotação de 90° em torno do eixo tetragonal. As ligações com os vizinhos de oxigênio determinam os eixos magnéticos do tensor *g*, as quais são as direções [1-10], [110] e [001]. A outra posição onde os íons de Ti^{4+} podem ser localizados são os sítios intersticiais. Existem quatro posições na célula unitária, as quais podem ser obtidas pela rotação de 12.5° e 90° ± 12.5° em torno do eixo **c**.

Para o sítio substitucional no rutilo temos quatro íons de oxigênio a uma distância de 1.94 Å e outros dois a 1.99 Å, formando um octaedro alongado. No sítio intersticial temos quatro oxigênios a uma distância de 2.23 Å e outros dois a 1.67 Å, logo, formando um octaedro comprimido [58]. Em um octaedro comprimido, os dois íons de oxigênio na direção do eixo principal são mais próximos do Ti que os quatro outros oxigênios do plano. Para este octaedro é esperado um $g_{\|} < g_{\perp}$. Este resultado é consistente com nossas medidas em monocristais de rutilo reduzido e com resultados da literatura [31, 68], indicando que o Ti realmente ocupa uma posição intersticial.

No caso da anatase, o sítio substitucional é cercado por seis oxigênios que formam um octaedro alongado, sendo quatro deles a uma distância de 1.934 Å e os outros dois a uma distância de 1.980 Å [59]. Para o sítio intersticial essas distâncias são de 1.937 Å e 2.804 Å, respectivamente, e também formam um octaedro extremamente alongado [68]. Nos dois casos se espera observar nos espectros de RPE, tanto para o Ti^{3+} substitucional quanto intersticial, um $g_{\parallel} > g_{\perp}$.

Esta relação entre os valores *g* na anatase não é observada na literatura, o que se encontra são os valores $g_{\parallel} = 1.959$ e $g_{\perp} = 1.990$ [25, 69]. Nos trabalhos citados os autores atribuem os espectros a um Ti substitucional. Por outro lado, também existem trabalhos [67, 68, 70] que interpretaram os espectros de RPE como um Ti intersticial, o qual também é o nosso modelo. Esta interpretação tem como princípio o fato de que amostras reduzidas de anatase têm coloração azul, mostram alta condutividade e exibem o espectro de RPE relativo a um Ti^{3+} [25]. Em amostras de rutilo com as mesmas características, essas propriedades estão associadas a um Ti na posição intersticial. Logo, é de se esperar que na anatase este íon também ocupe a mesma posição. Também, não é intuitivo que seja possível que um Ti substitucional seja estável na valência (3+), já que a configuração correta é (4+). Mais ainda, não é compreensível que um titânio substitucional gere um doador raso capaz de atribuir essas propriedades ao material.

Toda esta discussão acerca do Ti^{3+} não teria sentido sem a existência de um compensador de carga. O modelo da $V_{Ö}$ como de compensador é o mais aceito na literatura [33]. Porém, pouco se sabe sobre este defeito. Provavelmente $V_{Ö}$ não se encontra em um estado paramagnético, já que não são observados sinais de RPE. A menos dos sinais relacionados com radicais de superfície, onde a vacância de oxigênio não é observada diretamente, e sim, através da interação com moléculas do meio na superfície. As vacâncias de oxigênio também são propostas em casos onde a simetria dos dados de RPE do defeito não pode ser simplesmente explicada pela incorporação em sítios regulares da rede com simetria bem definida. Com a evolução das técnicas de microscopia eletrônica de alta resolução, muita informação foi obtida nos últimos anos. Através de microscopia de varredura por tunelamento (STM) alguns trabalhos [33] propõem que as vacâncias de oxigênio são, predominantemente, defeitos de superfície.

Na amostra de rutilo reduzida, produzida pela Hewlett Packard (HP), foram

observados uma série de defeitos intrínsecos. Estes defeitos estão relacionados ao titânio, os quais foram incorporados em posições intersticiais na estrutura do rutilo. O defeito principal em amostras altamente reduzidas é o do Ti^{3+} intersticial. Os parâmetros do tensor *g* para o Ti^{3+} intersticial (defeito C) são $g_{\|} = 1.941$ e $g_{\perp} = 1.976$. Como não foi possível obter uma boa amostra monocristalina de anatase para o estudo dos defeitos intrínsecos, foram usados os valores da literatura e a partir dos valores do tensor *g* do íon Ti^{3+} nas duas estruturas foram simulados os espectros de pó (figura 6.1). A única diferença entre os dois espectros nas duas estruturas é um pequeno deslocamento nas posições das linhas de RPE.

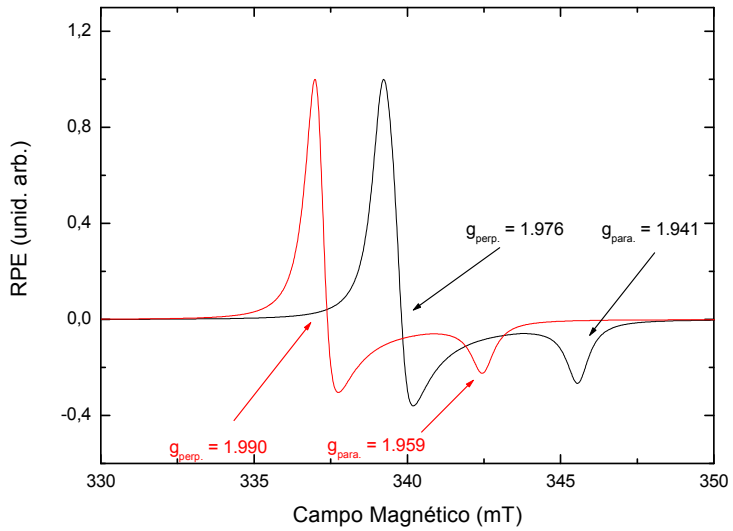


Figura 6.1: *Cálculos dos espectros de RPE (largura de linha 5G) de Ti^{3+} intersticial na estrutura do rutilo (--) e da anatase (--).*

Observamos através das medidas de absorção ótica (figura 4.1) que o processo de criação e destruição dos defeitos está relacionado com a redução e oxidação da amostra e, principalmente, que este processo é reversível. Além disso, observamos que o processo de oxidação é mais fácil que o processo de redução. Sendo que a oxidação ocorre em baixas temperaturas da ordem de 300°C e na redução são necessárias altas temperaturas, da ordem de 800°C, e atmosferas altamente redutoras (H_2).

Também foram medidos espectros de absorção de duas amostras monocristalinas com orientações diferentes. Na primeira amostra com a face (001)

exposta e outra com a face (110) exposta. Submetendo as duas amostras ao mesmo tratamento a 900°C sob fluxo de argônio observamos que a face (110) tem maior predisposição para a redução, pois foram criados mais elétrons nesta amostra o que resultou em uma maior absorção no infravermelho próximo (figura 6.2). A importância deste resultado se deve ao fato de que os elétrons produzidos pela redução da superfície (110) no rutilo estão associados a estados criados na interface de sistemas metalóxidos / água por "wet-electrons", os quais representam o caminho de menor energia para a transferência de elétrons [71]. Desta forma, esta superfície poderia possuir maior potencial fotocatalítico que já é comprovado na literatura [17].

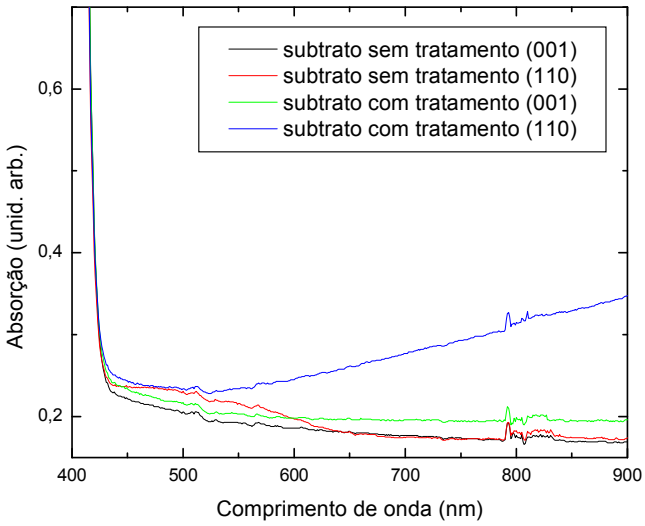


Figura 6.2: *Medidas de absorção ótica em amostras de rutilo sintético com orientações (001) e (110).*

A partir da comparação dos dados de concentração de defeitos obtidos através de RPE na amostra da HP com os dados de concentração de portadores livres das medidas elétricas também foi possível observar a similaridade dos valores obtidos, da ordem de 10^{19} cm^{-3} e consistente com valores da literatura [20]. As medidas elétricas na amostra oxidada estão em andamento, mas medidas preliminares utilizando um multímetro portátil em ambas as amostras mostram que na amostra original reduzida o valor da resistência é da ordem de poucos Ω, já na amostra completamente oxidada não foi possível medir a resistência com o aparelho utilizado. Durante as medidas de RPE também foi possível observar a mudança na condutividade da amostra. A amostra durante os primeiros tratamentos era muito condutiva e isto dificultava o

acoplamento da cavidade de RPE, as medidas só foram possíveis a baixas temperaturas e por que a amostra era fina.

Nas amostras produzidas via processo sol-gel, nas puras e dopadas com $TiCl_3$, também foram observados a formação de defeitos intrínsecos. Como a escala de tamanho envolvida nestas amostras é completamente diferente da escala dos monocristais anteriormente discutidos, é necessário primeiro observar alguns aspectos referentes à dimensão destas estruturas, para daí obter informações de como esta mudança de escala influência a incorporação dos defeitos e, conseqüente, alteração das propriedades do TiO_2.

A partir dos dados de difração de raios X apresentados no capítulo anterior foi possível calcular os tamanhos das partículas nas amostras policristalinas. Ao utilizar o termo "partícula" estamos nos referindo ao cristalito formado pelo empilhamento de células unitárias. Assumimos que as amostras nanoestruturadas de TiO_2 sintetizadas através do processo sol-gel possuem formato esférico. Desta forma, o tamanho de cristalito é referente ao diâmetro desta esfera. O diâmetro dos cristalitos das amostras de dióxido de titânio produzidas neste trabalho via método sol-gel, calculado através da fórmula de Debye-Scherrer, está na escala nanométrica. A imprecisão nos valores obtidos é de 10%.

Observamos nas figuras 5.4 e 5.5, a variação do tamanho de partícula em função dos tratamentos térmicos e dopagens. Comparando os valores obtidos para cada amostra dentro de certo tratamento, é possível, levando em consideração a barra de erro, encontrar um valor médio em cada tratamento. Os valores médios são apresentados na tabela 6.1. Com estes valores é possível dizer que o tratamento em argônio reduz o tamanho da partícula algo em torno de 10% tanto no tratamento em 500°C quanto em 950°C.

Tabela 6.1: *Tamanho de partícula médio de TiO_2 nos tratamentos térmicos.*

Tratamento	Tamanho de partícula médio	Redução relativa
950°C ambiente	(55±5) nm	
950°C argônio	(49±5) nm	11%
500°C ambiente	(14±1) nm	
500°C argônio	(12±1) nm	14%

No caso das amostras puras e dopadas com 1% e 5% de titânio nota-se que as amostras tratadas a 500°C apresentam o mesmo tamanho de partícula dentro do mesmo tratamento e da barra de erro (figuras 5.4 e 5.5). Desta forma, o tamanho das partículas na anatase não está relacionado a defeitos e é, provavelmente, controlado por outros fatores, provavelmente fatores do processo sol-gel.

Já as mesmas amostras tratadas em 950°C apresentam uma dependência com a concentração de Ti. Nestas amostras o aumento na concentração do dopante, no caso Ti, induz um aumento no tamanho de partícula, enquanto no tratamento em atmosfera ambiente o aumento da dopagem induz o efeito oposto. Esta relação entre o tamanho de partícula e concentração de titânio para os tratamentos térmicos nas duas atmosferas é ilustrada na figura 6.3.

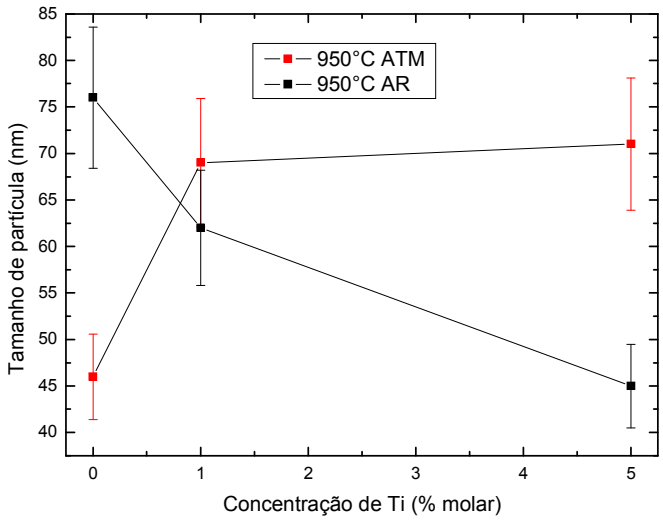


Figura 6.3: *Relação entre o tamanho de partícula e concentração de dopante nas amostras TiO_2 puro, TiO_2:Ti 1% e TiO_2:Ti 5%.*

Na figura 6.3 pode ser observado que o tamanho de partícula das amostras tratadas em atmosfera ambiente atinge um platô após a dopagem com 1% de titânio. O aumento do tamanho de partícula nestas amostras tratadas em ambiente está relacionado com a incorporação do dopante na estrutura com a formação de TiO_2. Como o tratamento é realizado em atmosfera ambiente, existe oxigênio disponível para reagir com os íons Ti^{3+}, presente no material amorfo após a secagem na estufa. Os íons de titânio são incorporados respeitando o sentido inverso da relação 6.1:

$$2O_o + Ti_{Ti} \Leftrightarrow Ti_i^{3+} + 3e^- + O_2 \qquad \text{(Eq. 6.1)}$$

Os dados de RPE apresentados corroboram com este modelo, pois não foram observados defeitos paramagnéticos nas amostras puras e dopadas com Ti tratadas em atmosfera ambiente a 950°C (figura 5.7). Isto indica que os íons dopantes Ti^{3+} são incorporados na matriz cristalina com a formação de TiO_2 estequiométrico.

Nas medidas de RPE nas amostras TiO_2 pura, TiO_2:Ti 1% e TiO_2:Ti 5% tratadas a 950°C sob fluxo de argônio são observados sinais paramagnéticos relacionados com titânio intersticial e radicais de superfície. Anteriormente foi dito que o titânio é incorporado à rede na posição intersticial, utilizando os parâmetros da amostra *bulk*. Porém, as simulações deste defeito não representam bem as formas de linhas alargadas encontradas nos espectros de RPE destas amostras. O alargamento de linhas de RPE pode ser explicado pelo acoplamento entre os defeitos paramagnéticos, desordem estrutural devido a um material altamente defeituosa ou pela mudança dos parâmetros do Hamiltoniano de spin devido a distorções na simetria do defeito.

Um trabalho recente da *Science* mostra que os Ti^{3+} intersticiais se encontram distribuídos nas três primeiras monocamadas da superfície. Estes titânios criam um nível aceitador mais profundo que o Ti^{3+} convencional do *bulk* localizado a 0,8 eV abaixo da banda de condução [32]. Este estado foi freqüentemente atribuído a estados da vacância de oxigênio na superfície [17, 72]. A distribuição de Ti^{3+} próxima à superfície pode gerar uma distribuição de valores *g* em torno dos valores *g* para o mesmo defeito no *bulk*, o qual possui simetria bem definida. Assim, a mudança de simetria dos sítios de titânio intersticiais distribuídos perto da superfície pode alargar os espectros das amostras nanocristalinas, as quais possuem maior influência da superfície.

A fim de calcular densidades superficiais de defeitos, σ, utilizamos os valores para o diâmetro das partículas das amostras TiO_2 pura, TiO_2: Ti 1% e TiO_2: Ti 5% tratadas em argônio e os valores da tabela 5.1 do capítulo 5, onde são apresentadas as concentrações respectivas às linhas de RPE do radical e do Ti_i^{3+}. Naquela tabela os valores foram calculados considerando uma massa de 50 mg de amostra e as concentrações são dadas em relação a este volume de amostra. Primeiramente, foram calculados o volume e a área superficial de uma partícula. Em seguida, foi calculada a quantidade de defeitos existentes em um mesmo volume correspondente ao volume da partícula. Considerando que os defeitos paramagnéticos estão na superfície ou próximo a ela, como já foi discutido anteriormente, dividimos o número de defeitos

encontrado pela área superficial de uma nanopartícula. Observamos que σ nestas amostras aumenta com o grau de dopagem de Ti, como mostra a figura 6.4 abaixo.

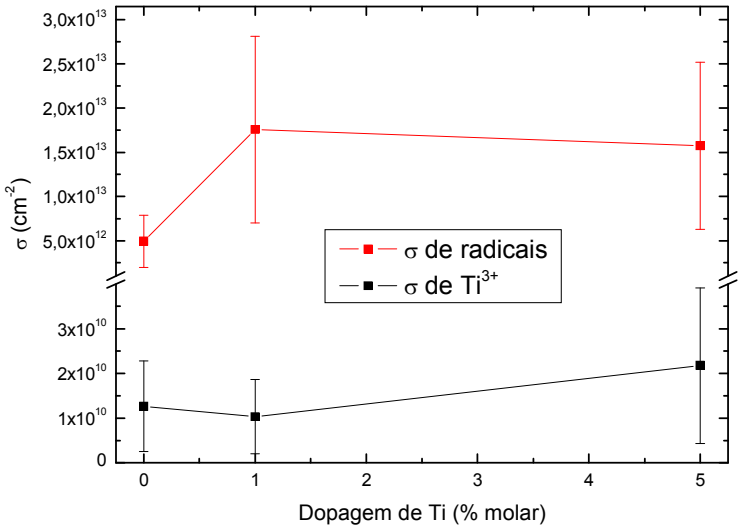


Figura 6.4: *Densidade superficial de defeitos paramagnéticos em TiO_2 em função da concentração de dopante (Ti) das amostras tratadas em argônio a 950°C.*

A figura 6.4 indica que, para um mesmo volume de amostra, existe maior área superficial e maior número de defeitos superficiais, corroborando com os dados do artigo da *Science* de que os estados de Ti^{3+} estão na superfície [32]. Explicando também a mudança dos parâmetros do Ti_i^{3+}, em relação ao *bulk*, devido às distorções causadas pela interação do defeito com a superfície da nanopartícula.

Além disso, através das figuras 6.3 e 6.4 é possível dizer que o aumento no número de defeitos superficiais devido à dopagem e ao tratamento em argônio induz a diminuição do tamanho de partícula. Os defeitos na superfície geram um campo eletrostático ao redor da partícula, o qual inibe a formação de partículas maiores pela junção entre partículas menores. Podemos chamar este processo de uma "surfactação eletrostática".

É interessante notar que a amostra pura de TiO_2 tem um comportamento oposto ao que foi observado nas demais amostras referente à diminuição de partícula no tratamento em argônio (ver figura 5.4). Inesperadamente, a amostra pura tratada a 950°C em atmosfera é menor que a amostra pura tratada na mesma temperatura sob fluxo de argônio. Este comportamento indica que possivelmente o Ti^{3+} é incorporado,

em um primeiro estágio, em camadas pouco mais profundas, mas ainda próximas à superfície. Isto pode ser observado através da diferença na forma de linha de RPE entre as amostras puras e dopadas com Ti tratadas sob fluxo de argônio (figura 6.5).

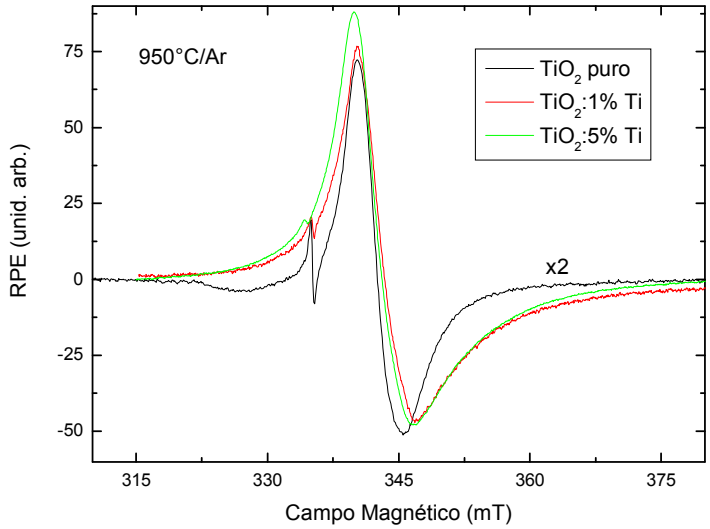


Figura 6.5: *Comparação dos espectros de RPE entre as amostras TiO_2, TiO_2:Ti 1% e TiO_2:Ti 5% tratadas a 950°C sob fluxo de argônio.*

Assim, para concentrações menores que 1% de Ti^{3+}, a incorporação de Ti^{3+} em posições intersticiais acarretaria na expansão das primeiras camadas da superfície. O acréscimo de Ti^{3+} seria incorporado mais próximo à superfície e o efeito da repulsão eletrostática teria inicio.

6.2 - Defeitos extrínsecos em amostras de anatase e rutilo

Também, foram estudados vários defeitos extrínsecos nas amostras naturais monocristalinas de anatase e rutilo. Os defeitos relacionados ao cromo e ferro já foram analisados nas estruturas de anatase e rutilo monocristalino [55-58, 73]. Os parâmetros são bem estabelecidos e foram reproduzidos neste trabalho. A maior motivação para este trabalho de caracterização destes defeitos nos monocristais era a confirmação dos parâmetros do Hamiltoniano de spin e a partir destes obter a base ao estudo com as nanopartículas dopadas.

Como comparação para as medidas das amostras nanoestruturadas, as

amostras monocristalinas naturais de anatase foram moídas e medidas através de RPE. Abaixo na figura 6.6 são apresentadas as medidas da amostra de anatase moída e das simulações do Fe^{3+} substitucional e Fe^{3+} compensado substitucional utilizando os parâmetros obtidos das dependências angulares (veja capítulo 4). Alguns efeitos de alargamento foram relevados devido à inhomogeneidade na distribuição dos tamanhos de grão, que no caso devem estar em torno de micrometros. Porém, observamos que a forma básica do espectro gerado representa bem a medida de RPE.

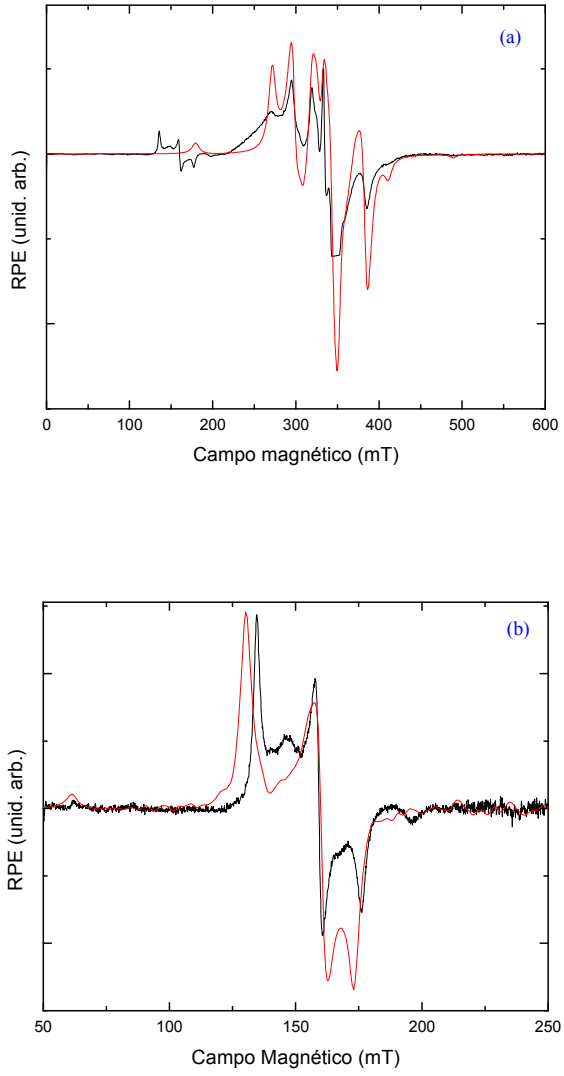


Figura 6.6: *Medidas de RPE (--) da amostra natural de anatase moída com simulações (--) dos defeitos (a) Fe^{3+} e (b) Fe^{3+} compensado.*

A motivação da dopagem com Nb em TiO_2 vem do fato, que o Nb^{5+} pode estabilizar íons cromóforos de valência (3+) como o Cr^{3+}e Fe^{3+} que estendem a

absorção do TiO_2 para a região do visível, importante para a fotocatalise usando luz solar [38, 39]. Na série de amostras TiO_2:Nb 1% não foi observado em medidas de RPE o Nb^{4+} que tem spin S = ½ em nenhuma das amostras produzidas via processo sol-gel. Porém, a dopagem com nióbio inesperadamente induziu a formação de defeitos intrínsecos e induziu a formação de rutilo no tratamento a 500°C. A amostra dopada com nióbio tratada a 950°C em atmosfera ambiente mostra um sinal largo de RPE em $g > 2$ com estrutura pouco resolvida. Nesse caso não observamos um sinal relacionado com Nb^{4+} ou de Ti^{3+}. Sugerimos que nesta amostra temos uma auto-compensação do próprio Nb da forma Nb^{5+}/Nb^{3+} e o sinal de RPE poderia ser atribuída ao Nb^{3+} (estado aceitador do Nb) com spin S = 1 que não é conhecido.

A amostra dopada com Nb tratada a 950°C em argônio tem características muito interessantes no que diz respeito às medidas de RPE. Esta amostra apresenta sinal característico do Ti_i^{3+} com os mesmos parâmetros deste defeito no *bulk* do rutilo, diferentemente das amostras puras e dopadas com titânio. Com relação ao tamanho de partícula, esta amostra não difere muito da média calculada neste tratamento. Então, porque esta amostra exibe o sinal do Ti^{3+} do *bulk*?

Como vimos nas partículas puras e dopadas com titânio, o defeito Ti^{3+} está localizado próximo à superfície, o que distorce os parâmetros do Hamiltoniano de spin do defeito. No caso da amostra TiO_2:Nb 1% tratada a 950°C em argônio, o Ti^{3+} possuí os parâmetros do *bulk* porque o defeito está na posição correta, incorporado mais profundamente na partícula devido à compensação de carga do Nb (Eq. 5.2). O Nb está incorporado à rede como Nb^{5+}, pois, além de ser diamagnético, este íon tem raio iônico de 0,70 Å, muito semelhante ao valor do raio iônico do Ti^{4+} de 0,68 Å. Além disso, se verificarmos o diagrama de fase do sistema TiO_2/Nb_2O_5 observamos que o Nb possui uma grande região de miscibilidade total no rutilo para as concentrações e temperaturas dos tratamentos aqui utilizados [74].

Este fato também pode estar relacionado à falta do sinal do radical de superfície nas medidas de RPE destas amostras. A linha fina de RPE observada (g = 2.001) é freqüentemente atribuída a radicais presos na superfície da nanopartícula na forma anatase, como por exemplo, o radical superóxido O_2^- [63]. Além disso, tratamentos em mais altas temperaturas (950°C) ou tratamentos em atmosferas oxidantes reduzem bastante este sinal. A formação dos radicais está relacionada com a formação de vacâncias de oxigênio, $V_{Ö}$, criadas durante o processo de redução como compensadores de carga de íons Ti^{3+}. As vacâncias de oxigênio formam estados que

interagem com moléculas do ambiente, transferindo cargas para estas e, conseqüentemente, formando radicais adsorvidos na superfície.

Como foi visto no capítulo 5, as amostras TiO_2:Nb 1% tratadas a 500°C, tanto na atmosfera ambiente quanto sob fluxo de argônio, apresentaram sinais de Ti_i^{3+} no rutilo. Na amostra tratada em argônio a razão rutilo/anatase foi de 10%, razão suficientemente alta para ser detectada por difração de raios X (figura 5.2). Na amostra tratada em atmosfera ambiente esta razão é mais baixa, mas a amostra exibe sinal de um Ti^{3+} no *bulk* do rutilo capaz de ser detectada através de RPE (figura 5.9). A amostra TiO_2:Nb 1% tratada a 500°C sob fluxo de argônio também apresenta o mesmo sinal, mas com maior intensidade, já que a concentração de rutilo é maior nesta amostra.

Estes fatos indicam que, pela introdução de Nb^{5+} na rede da anatase, há uma segregação de Nb para a superfície. O Nb na superfície age como um centro de nucleação para o crescimento de rutilo [75]. Desta forma, é possível a formação de rutilo a baixas temperaturas deixando um núcleo de anatase pura. No trabalho anteriormente citado os autores chegam a uma conclusão oposta ao modelo aqui proposto sobre a antecipação da transição de fase decorrente da dopagem com nióbio. Porém, o método utilizado na produção das amostras no trabalho de Arbiol e colaboradores é muito diferente do método utilizado no presente trabalho. Outro caso onde também se observa a diminuição da temperatura de transição de fase através de sítios de íons extrínsecos na superfície da anatase é o caso de amostras de TiO_2 dopadas com manganês [76].

Um ponto que deve ser notado é a formação de Ti^{3+} em atmosfera ambiente. Isto indica que a compensação de carga pelo Nb é um processo tão favorável que é capaz de estabilizar cátions da própria rede em posições intersticiais.

A inexistência de radicais e, conseqüentemente, de $V_{Ö}$ nestas amostras reflete o fato de que o Nb faz o papel do compensador de carga, antes feito pela vacância. Como a vacância é mais estável na superfície [33], o Ti^{3+} é forçado a estar próximo a ela na superfície. Com a existência do Nb sendo capaz de compensar a carga do Ti^{3+} no *bulk*, perde a necessidade de serem criadas vacâncias de oxigênio, $V_{Ö}$.

A partir da identificação e caracterização dos defeitos intrínsecos gerados no TiO_2 através do tratamento nas diferentes atmosferas e pela dopagem com titânio e nióbio, examinamos a influência da incorporação de cromo e ferro na estrutura mediante os mesmos tratamentos. Antes é necessário discutir a incorporação destes

íons isoladamente na estrutura do dióxido de titânio. Abaixo segue a discussão das dopagens com cromo e co-dopagens com cromo e nióbio. O ferro será abordado mais adiante.

Nos espectros de RPE da amostra TiO_2:Cr 1% tratada a 500°C e 950°C em atmosfera ambiente da figura 5.12 observamos espectros referentes ao Cr^{3+} substitucional nas estruturas da anatase e rutilo, respectivamente. Comparando as simulações dos espectros do Cr^{3+} na anatase e rutilo com as medidas de RPE das nanopartículas, observamos no capítulo 5 que as simulações na anatase não representam bem os espectros medidos. Com base nas discussões acerca das amostras puras e dopadas com titânio, propomos que o Cr^{3+} também está incorporado mais próximo à superfície nas partículas de anatase. No caso do rutilo as partículas são maiores e a influência da superfície é menor. De forma que no rutilo os parâmetros do Cr^{3+} do monocristal de rutilo são os parâmetros do mesmo íon na nanopartícula.

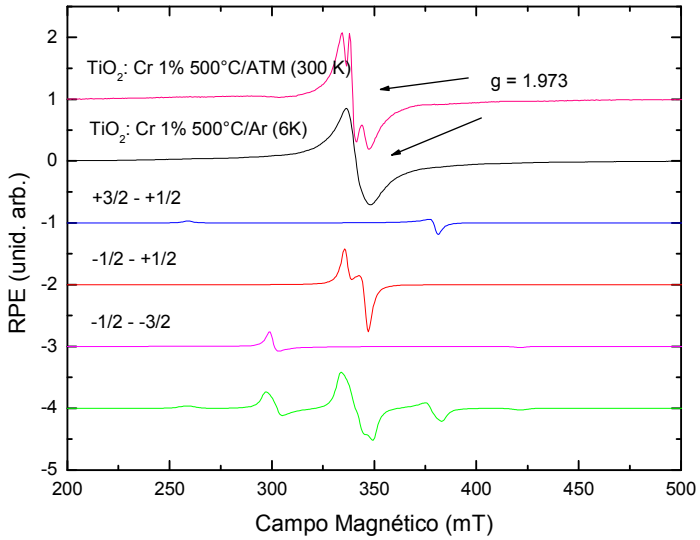


Figura 6.7: *Comparação entre as medidas de RPE das amostras TiO_2:Cr 1% tratadas a 500°C em atmosfera ambiente e 950°C sob fluxo de argônio, respectivamente, com as simulações dos espectros em anatase policristalina com defeitos Cr^{3+} considerando todas as transições magéticas isoladamente .*

A fim de aprofundar esta questão, foram simulados espectros de pó para o Cr^{3+} com os mesmos parâmetros do monocristal para todas as transições isoladamente (figura 6.7). Observa-se que a transição dominante no espectro é referente à transição

entre os níveis $m_s = +1/2 \rightarrow m_s = -1/2$. Esta transição gera uma linha isotrópica em g ~ 2 (figura 4.20). Se aumentarmos a largura de linha na simulação o espectro gerado representa muito bem o espectro medido. As linhas satélites são geradas pelas transições $m_s = +3/2 \rightarrow m_s = +1/2$ e $m_s = -1/2 \rightarrow m_s = -3/2$. Estas transições sentem fortemente a simetria local do defeito e possuem grande anisotropia (figura 4.20). Isto provoca um alargamento mais pronunciado nestas transições do que na transição $m_s = +1/2 \rightarrow m_s = -1/2$ nos espectros de pó. Assim, como a simetria na superfície é bem diferente, a transição central será a dominante e as demais geram os alargamentos laterais do sinal medido, corroborando com o modelo do Cr^{3+} também ser incorporado na anatase mais próximo à superfície, como no caso do Ti_i^{3+}.

Tendo em vista que o Cr^{3+} é bem descrito por este modelo, comparamos os espectros das amostras TiO_2:Cr 1% e TiO_2:Nb,Cr 1% tratadas a 500°C e 950°C em atmosfera ambiente. Podemos notar a grande similaridade entre os espectros destas amostras na figura 6.8 medidos em 6 K.

Dois fatos devem ser notados nestes gráficos. Primeiro, os espectros das amostras co-dopadas e tratadas em atmosfera ambiente são mais intensos que as amostras apenas dopadas com cromo. Isto indica maior concentração de Cr^{3+} incorporado à matriz cristalina. Este comportamento já foi discutido anteriormente, como resultado da compensação de carga devido aos íons de Nb^{5+}. Segundo, nas amostras co-dopadas em ambas as temperaturas podemos observar uma linha extra em g = 1,97. Esta linha é claramente observada no espectro da amostra tratada a 950°C, enquanto na amostra tratada a 500°C ela está superposta ao sinal do Cr^{3+}.

Como foi observado nas amostras dopadas apenas com nióbio, foram produzidos íons Ti^{3+} mesmo em tratamentos em atmosfera ambiente. Assim, no caso da amostra tratada a 500°C, o sinal do Cr^{3+} está distorcido pela presença do Ti_i^{3+}, pois temos que notar que os fatores g's de Ti^{3+} isolado (defeito C) e Cr^{3+} são em torno de *g* = 1,97 (parâmetros do capítulo 4). No caso da amostra co-dopada tratada a 950°C, o sinal adicional em *g* = 1,975(1) será discutido mais adiante.

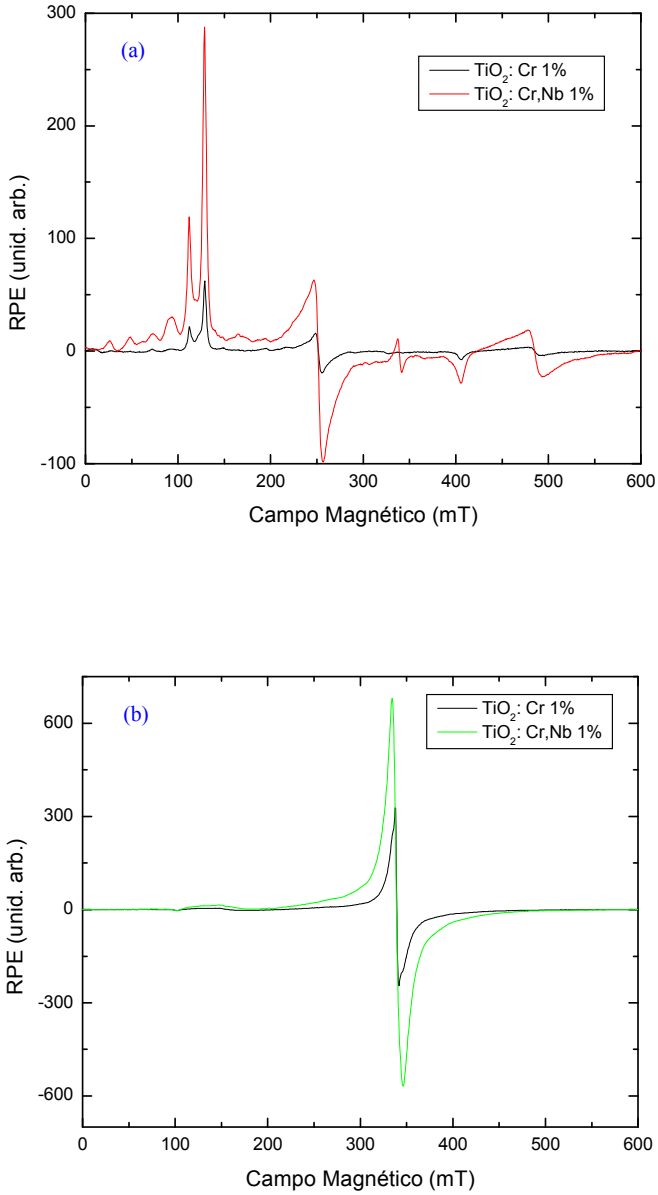


Figura 6.8: *Comparação entre as medidas de RPE das amostras TiO_2:Cr 1% e TiO_2:Nb,Cr 1% tratadas em (a) 950°C e (b) 500°C em atmosfera ambiente.*

Nas amostras dopadas com cromo e co-dopadas com cromo e nióbio e tratadas em argônio acontece uma inversão do que foi observado nas amostras tratadas em atmosfera ambiente (figura 6.9). O sinal nas amostras co-dopadas é menor que nas amostras dopadas apenas com cromo e, conseqüentemente, a concentração de Cr^{3+} é menor. Este fato indica que há uma competição entre a incorporação de Cr^{3+} e Ti^{3+}. Ou seja, com o aumento na concentração de Ti^{3+}, produzido tanto na dopagem com nióbio quanto no tratamento em argônio, há uma diminuição na concentração de Cr^{3+}.

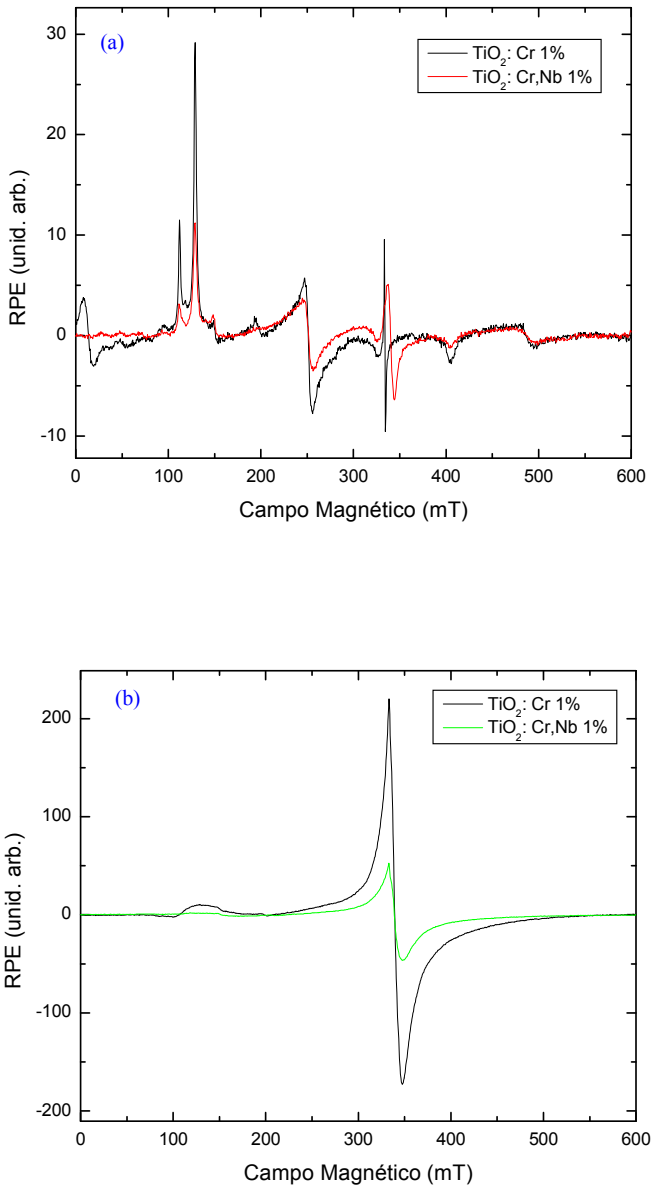


Figura 6.9: *Comparação entre as medidas de RPE das amostras TiO_2:Cr 1% e TiO_2:Nb,Cr 1% tratadas em (a) 950°C e (b) 500°C sob fluxo de argônio.*

Porém, há um ponto em comum entre as amostras tratadas nas diferentes atmosferas, a presença do sinal em g = 1,97. Atribuímos este sinal ao Ti_i^{3+}. A fim de demonstrar que os sinais nas amostras tratadas em 500°C estão deformados pela superposição deste sinal com o sinal do dopante extrínseco, no caso o Cr^{3+}, comparamos o sinal de RPE da amostra TiO_2:Nb,Cr 1% tratada a 500°C em atmosfera ambiente e da amostra TiO_2:Cr 1% tratada a 500°C sob fluxo de argônio. Como já foi mostrado anteriormente, o tratamento sob fluxo de argônio e a dopagem com Nb

induz a formação de titânio intersticial, então nas duas amostras temos Cr^{3+} e Ti^{3+}. Na figura 6.10 observamos que os sinais do Cr^{3+} estão alargados igualmente em ambas as amostras. Portanto, não há sinal relativo ao Nb e os sinais são relativos aos íons Ti^{3+} e Cr^{3+} na superfície da nanopartícula.

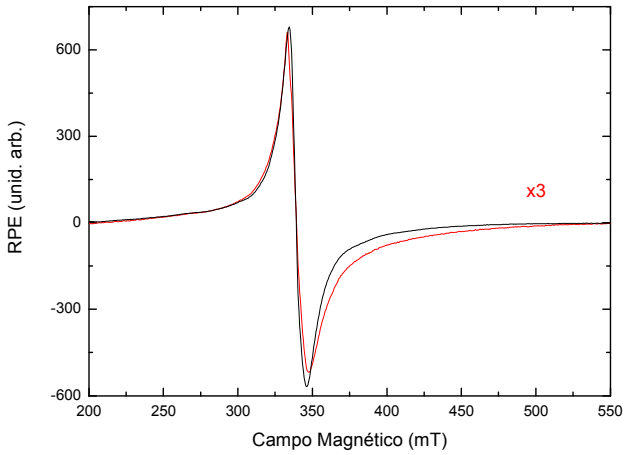


Figura 6.10: *Comparação entre as medidas de RPE das amostras TiO_2:Cr 1% tratada a 500°C sob fluxo de argônio (--) e TiO_2:Nb,Cr 1% tratada a 500°C em atmosfera ambiente (--).*

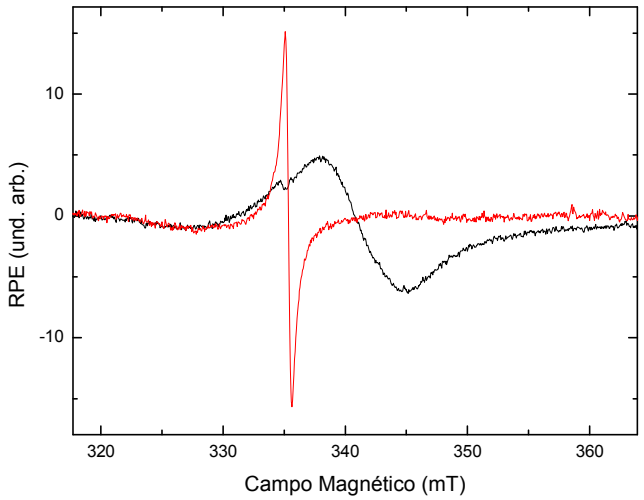


Figura 6.11: *Comparação entre as medidas de RPE das amostras TiO_2:Cr 1% (--) e TiO_2:Nb,Cr 1% (--) tratadas a 950°C sob fluxo de argônio.*

Nas amostras TiO_2:Cr 1% e TiO_2:Nb,Cr 1% tratadas a 950°C sob fluxo de argônio, bem como na amostra TiO_2:Nb,Cr 1% tratada a 950°C em atmosfera ambiente observamos a presença da linha em g = 1,97 (figuras 6.8 e 6.9, respectivamente). Os sinais apresentados pelas amostras tratadas em argônio são apresentados na figura 6.11.

Observa-se na realidade que a amostra TiO_2:Nb,Cr 1% tratada em argônio exibe dois sinais, sendo um deles o mesmo sinal da amostra TiO_2:Cr 1% tratada em argônio, porém com menor intensidade. Durante todo o trabalho estamos atribuindo ao sinal fino um radical de superfície e ao sinal largo (g ~ 1.97) o Ti^{3+} de superfície, mas parece que aqui não é o caso. O sinal em g = 1,97 da amostra TiO_2:Nb,Cr 1% tratada em 950°C em argônio foi medido isoladamente em diferentes condições de potência de microondas, temperatura e sob iluminação, como mostra a figura 6.12.

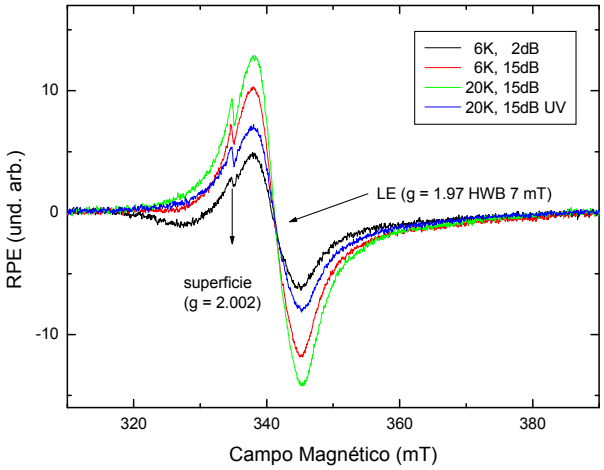


Figura 6.12: *Comparação entre as medidas de RPE da amostra TiO_2:Nb,Cr 1% tratada a 950°C sob fluxo de argônio em diferentes condições de medida.*

O sinal de RPE medido a 6 K com 2 dB e 15 dB está saturado e esta condição só é desfeita quando a amostra é medida a 20 K e 15 dB, por isto o sinal cresce. Iluminando a amostra observamos uma diminuição de aproximadamente 50% no sinal. Com os dados obtidos neste trabalho não podemos dizer a qual defeito este sinal largo está atribuído. Porém, sabemos que este sinal não é referente ao Ti^{3+}. O motivo de dizermos isto se baseia no fato de que o Ti^{3+} introduz um nível de doador raso no *gap* e através da iluminação com UV não seria esperado que este sinal diminuísse. Pois excitando elétrons da banda de valência esperaríamos o aumento na população

do nível localizado induzido pelo Ti^{3+} e, conseqüentemente, o aumento do sinal de RPE deste defeito. Mesma argumentação vale para o estado de Nb^{4+}. Também não podemos atribuir este sinal ao Cr^{3+}, pois este defeito introduz um nível de aceitador e se fosses excitados elétrons deste nível para a banda de condução o defeito assumiria a valência (4+). O íon Cr^{4+} possui spin $S = 1$ e não é conhecido na literatura de tal defeito em TiO_2. Até o momento não sabemos a origem desta linha de RPE. Desta maneira, neste caso outras técnicas de análise serão necessárias.

Com relação ao tamanho de partícula, observa-se das figuras 5.4 e 5.5 que as amostras TiO_2:Cr 1% e TiO_2:Nb,Cr 1% possuem uma relação entre si que depende apenas da temperatura. Isto é, nos tratamentos a 500°C o diâmetro da partícula da amostra TiO_2:Nb,Cr 1% é menor que o da amostra TiO_2:Cr 1%, independente da atmosfera de tratamento. Nos tratamentos a 950°C esta situação se inverte. Ainda sim observamos que as amostras tratadas em argônio são menores que as tratadas em atmosfera ambiente, o que corrobora com o modelo proposto de "surfactação eletrostática". Ao comportamento específico presente nos dados de DRX da série de amostras dopadas com Cr e co-dopadas com Cr e Nb podemos apenas relacionar à presença da linha fina de RPE de radicais de superfície na amostra TiO_2:Cr 1% tratada a 950°C sob fluxo de argônio. O sinal de radical na superfície nesta amostra é o mais intenso dentre as amostras que apresentaram este sinal, pois esta amostra é a que possuí maior área superficial.

Ainda sobre os dados de difração de raios X, devemos dirigir a atenção às amostras dopadas com ferro e co-dopadas com ferro e nióbio. Nesta série de amostras encontramos as partículas que sofreram a maior influência do tratamento em argônio. As amostras TiO_2:Nb,Fe 1% e TiO_2:Fe 1% possuem as menores partículas dentre as amostras que foram tratadas a 950°C, sendo esta última a menor partícula de rutilo das amostras utilizadas no presente estudo com o valor de (20 ± 2) nm. As demais amostras dessa série possuem tamanho de partícula médio da tabela 6.1.

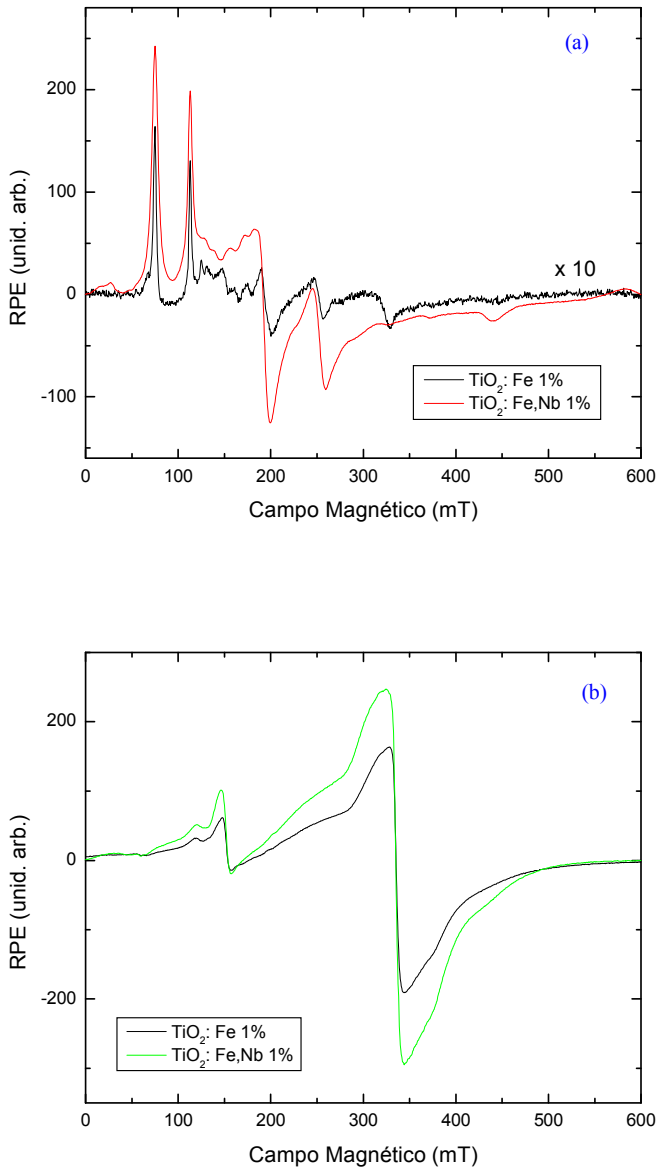


Figura 6.13: *Comparação entre as medidas de RPE das amostras TiO_2:Fe 1% e TiO_2:Nb,Fé 1% tratadas em (a) 950°C e (b) 500°C em atmosfera ambiente.*

Com relação aos defeitos nesta série de amostras, o Nb não é observado nos espectros de RPE e se encontra na valência (5+), como em todas as outras amostras em que foi acrescido $NbCl_5$. Os espectros de RPE das amostras TiO_2:Fe 1% e TiO_2:Nb,Fe 1% tratadas em atmosfera ambiente (figura 6.13) é observado o mesmo comportamento das amostras dopadas Cr e co-dopadas com Cr e Nb tratadas sob as mesmas condições (figura 6.8). Nas amostras co-dopadas o sinal do Fe^{3+} é mais intenso que nas amostras tratadas em 500°C e 950°C apenas dopadas com ferro,

devido ao mesmo motivo da compensação do Nb. Este efeito é bem mais acentuado no rutilo que na anatase.

Novamente observamos nas amostras TiO_2:Fe 1% e TiO_2:Nb,Fe 1% tratadas a 500°C o alargamento das linhas de RPE devido a interação do Fe^{3+} com a superfície. Como no caso do Cr^{3+} este efeito é decorrente do alargamento das linhas de RPE relativas às transições entre os níveis eletrônicos mais externos (+5/2→+3/2, +3/2→+1/2, -1/2→-3/2 e -3/2→-5/2). Estas transições são mais sensíveis à simetria local do defeito por possuírem dependência angular mais acentuada que a transição central entre os níveis $m_s = +1/2 \rightarrow m_s = -1/2$ (figura 4.20).

Nas amostras TiO_2:Fe 1% e TiO_2:Nb,Fe 1% tratadas em argônio observamos mudanças significativas em relação às amostras tratadas em atmosfera (figura 6.14). Primeiramente, as amostras TiO_2:Fe 1% e TiO_2:Nb,Fe 1% tratadas em 950°C não exibem sinais compatíveis com o Fe^{3+} das amostras tratadas em atmosfera ambiente. Neste caso as medida apresentam sinais do Ti^{3+} intersticiais presentes no *bulk* do rutilo (figura 5.8). Porém, o sinal extremamente intenso do Ti^{3+} na amostra TiO_2:Fe 1% tratada a 950°C sob fluxo de argônio mostra certa mudança em relação ao sinal simulado do defeito C no monocristal da HP. Na realidade, o tensor *g* do Ti^{3+} nesta amostra necessita de três valores principais, g_x, g_y e g_z, com valores próximos aos valores do defeito C para descrevê-lo. Desta forma, ocorreu uma redução na simetria do defeito, passando de uma simetria axial para uma simetria ortorrômbica ou mais baixa.

Isto pode ser explicado observando-se dois fatos. Primeiro, o espectro de RPE na medida a 300 K desta amostra exibe um sinal largo (figura 5.14) indica algum tipo de ferromagnetismo ou anti-ferromagnetismo, provavelmente advindo da formação de óxidos de ferro. A formação de óxidos de ferro (FeO, Fe_2O_3) acarretaria em um déficit de oxigênio na rede do rutilo e, conseqüentemente, na formação de Ti^{3+} na estrutura, explicando a alta concentração deste defeito. Lembramos ainda que a amostra foi tratada em argônio, reforçando a produção de Ti^{3+}. Provavelmente a formação do óxido se dá na superfície da nanopartícula de rutilo, já que não foi observado sinal de radicais na superfície do TiO_2.

Segundo, como foi dito, as partículas desta amostra possuí o menor diâmetro. Assim, seria plausível que mudanças na simetria do rutilo devido à dimensão da estrutura influenciassem a simetria local do Ti^{3+}, explicando a mudança dos

parâmetros do defeito.

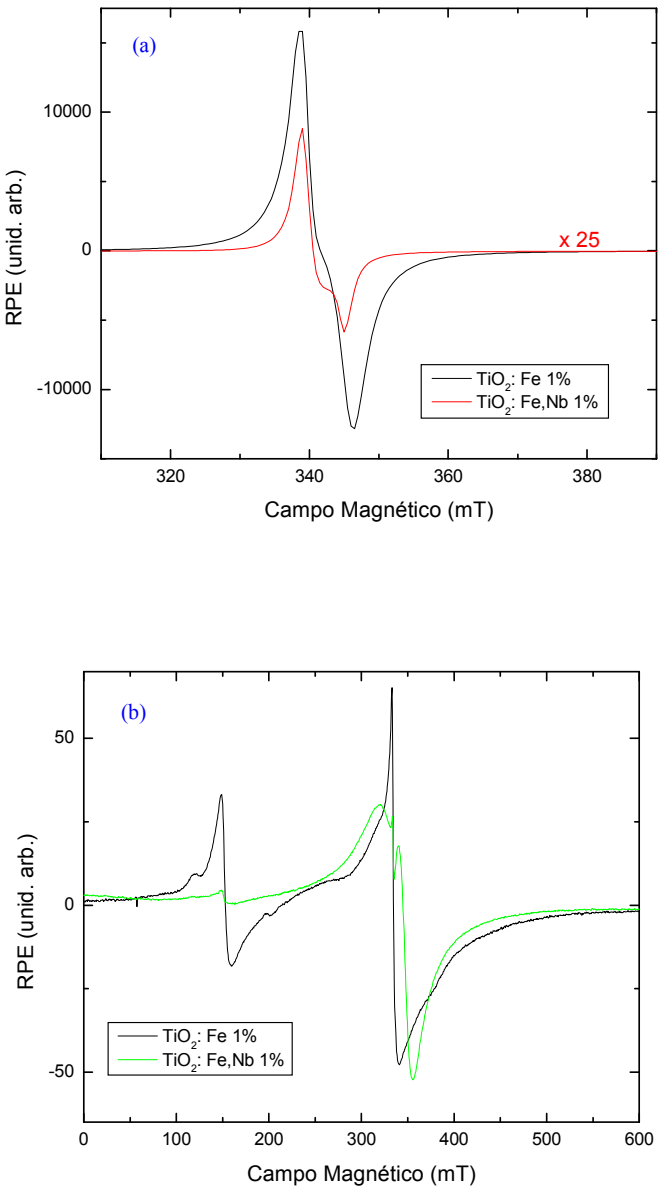


Figura 6.14: *Comparação entre as medidas de RPE das amostras TiO_2:Fe 1% e TiO_2:Nb,Fe 1% tratadas em (a) 950°C e (b) 950°C sob fluxo de argônio.*

Na amostra co-dopada tratada a 950°C em argônio é o sinal da medida em baixa temperatura é do Ti^{3+} do *bulk* como no caso do Ti^{3+} das amostras dopadas com nióbio, reforçando a compensação do nióbio. Outra característica dessa amostra pode ser obtida na medida em temperatura ambiente, onde não foi observado nenhum sinal de RPE. Também interpretamos este fato pela formação de óxido de ferro na superfície da amostra, pois não foi observado sinal de Fe^{3+} e nem de radicais de

superfície. O óxido de ferro formado no caso das amostras de rutilo TiO_2:Fe 1% e TiO_2:Nb,Fe 1% tratadas em argônio é diferente. Na amostra TiO_2:Fe 1% o óxido é ferro ou anti-ferromagnético. Na amostra TiO_2:Nb,Fe 1% o óxido é diamagnético.

Nas medidas das amostras TiO_2:Fe 1% e TiO_2:Nb,Fe 1% tratadas a 500°C em argônio observamos os dois tipos de Fe^{3+} apresentados no capítulo 4 e 5. Os sinais são largos pelo mesmo motivo apresentado anteriormente, o Fe^{3+} está próximo a superfície. Estas amostras também indicam a compensação de carga do nióbio. Observamos que o sinal do Fe^{3+} compensado por uma $V_{Ö}$ (sinal de baixo campo) na amostra TiO_2:Fe 1% é bem mais intenso que na amostra co-dopada, pois no caso desta última amostra a compensação de carga é feita pelo nióbio. Corroborando com o trabalho de Horn e colaboradores [55] que atribuem sinais extras na dependência angular de amostras monocristalinas de anatase a íons de ferro substitucionais compensado por vacâncias de oxigênio próximas. Além disso, na figura 6.14 o sinal do radical de superfície nas amostras tratadas a 500°C é bem menos intenso na amostra co-dopada que na amostra TiO_2:Fe 1%.

Vimos nesse trabalho que os defeitos intrínsecos e extrínsecos nos monocristais e nas nanopartículas de TiO_2 são fortemente influenciados pelo tratamento térmico em atmosferas redutoras e oxidantes. Em geral, nas nanopartículas de anatase observamos que os defeitos são incorporados próximos da superfície, enquanto no rutilo difundem mais para o *bulk*. Isso depende do compensador de cargas associado, i.e., da vacância de oxigênio como compensador intrínseco ou de nióbio compensador extrínseco. Também concluímos que os defeitos sendo intrínsecos e extrínsecos têm um papel importante no tamanho das nanopartículas.

Conclusões

Neste trabalho investigamos defeitos intrínsecos e extrínsecos (Nb, Cr, Fe) em monocristais e nanopartículas de TiO_2, tanto na fase de anatase quanto na de rutilo. Estes defeitos têm um papel importante nas propriedades elétricas e óticas para aplicações em dispositivos eletrônicos, sensores e fotocatalise. Os defeitos são fortemente influenciados pelo tratamento térmico em atmosferas redutoras e oxidantes.

Mostramos em concordância com a literatura que o defeito principal em TiO_2 (fase rutilo) deficiente em oxigênio, TiO_{2-x}, é o Ti^{3+} intersticial, que é um doador raso e é responsável pelas propriedades semicondutoras de tipo n. A amostra de rutilo altamente reduzida tem portadores livres da ordem de 10^{19} cm^{-3} em acordo com as concentrações do Ti^{3+} determinadas através das medidas de RPE. Este defeito se complexa sob tratamentos em atmosferas oxidantes, formando pares de titânio (defeito X e W), na faixa de temperaturas entre 400°C a 800°C. Com este mesmo tratamento a cor do rutilo inicialmente negra, passa por um azul forte, azul fraca até a amostra ficar incolor. Com tratamentos térmicos em altas temperaturas (900°C) e em atmosfera redutora (Ar/H_2) a amostra volta a seu estado inicial, i.e., fica negra e mostra alta condutividade e de novo altas concentrações de Ti^{3+}. Este estudo mostra que o processo é reversível, fato importante para diversas aplicações. Nossos estudos revelam que a oxidação é energeticamente favorável em relação à redução. Além disso, mostramos que a redução de rutilo é mais eficiente na face (110) do que na face (001), sendo a primeira conhecidamente ser mais eficiente para o efeito fotocatalítico do TiO_2.

Produzimos nanopartículas de TiO_2 através do processo sol-gel em ambas as fases, anatase e rutilo, sob os mesmos tratamentos térmicos em atmosferas controladas usados para os monocristais. Os resultados de RPE nas amostras nanoestruturadas reduzidas mostram que o principal defeito é o Ti^{3+} intersticial e que este íon é incorporado próximo da superfície. As nanopartículas produzidas em atmosferas redutoras apresentam uma redução no tamanho de partícula, algo em torno de 10% quando comparado às amostras tratadas em atmosferas oxidantes. Esse fato é explicado com a criação de altas concentrações de defeitos próximos à superfície criando um campo eletrostático que inibe a aglomeração e sinterização. Denominamos

este processo de “surfactação eletrostática”.

As vacâncias de oxigênio frequentemente propostas e observadas na superfície do TiO_2 através de técnicas de microscopia de alta resolução aparentemente não têm estados paramagnéticos e existem predominantemente na superfície do material ou como compensador de carga dentro do *bulk*. Nossos estudos de RPE nas nanopartículas associam radicais adsorvidos na superfície as vacâncias de oxigênio. Em amostras reduzidas a baixas temperaturas a área superficial é maior e, consequentemente, a quantidade de radicais adsorvidos é bem maior.

Nas nanopartículas de TiO_2 com dopagem extrínseca descobrimos também efeitos bastante interessantes. Por exemplo, a dopagem com Nb auxilia na formação de Ti^{3+} intersticiais, explicada pela compensação de carga Nb^{5+}/Ti^{3+}, fazendo um papel semelhante das vacâncias de oxigênio. A única amostra tratada em atmosfera oxidante que apresentou o Ti^{3+} intersticial foi a com dopagem de Nb. Em todas as amostras de rutilo com dopagem de Nb, os Ti^{3+} intersticiais se estabilizam mais no *bulk* ao contrário que foi observado quando as nanopartículas foram dopadas com titânio. Isto está relacionado com a redução da temperatura de transição de fase anatase $\rightarrow$ rutilo, neste caso observada em 500°C.

Em nanopartículas dopadas com Fe tratadas em atmosferas redutoras vimos que este íon é expulso da nanopartícula na fase de rutilo e, assim, levando à redução da nanopartícula para um tamanho de 20 nm, que pode ser considerado bastante pequeno para esta fase. Além disso, foi observada alta concentração de Ti^{3+} decorrente da formação de óxidos na superfície. Na fase anatase dopada com Fe foi detectado alta concentração de Fe^{3+} compensado por vacâncias de oxigênio. Observamos que, em geral, os defeitos sendo intrínsecos ou extrínsecos são incorporados próximos da superfície nas nanopartículas de anatase, resultando no alargamento das linhas de RPE. Isto é esperado, pois o tamanho das partículas de anatase é na média bem menor (13 nm) que as partículas de rutilo (52 nm).

A compensação de íons trivalentes por Nb^{5+} também foi observado para amostras co-dopadas com Cr ou Fe quando as nanopartículas foram tratadas em atmosferas oxidantes aumentando a incorporação destes íons na valência (3+). Esses dois elementos são considerados cromóforos no estado (3+) e são candidatos para conseguir estender a fotocatalise na região da luz visível.

As nanopartículas de TiO_2 dopadas com Cr e Cr/Nb tratadas em atmosfera

ambiente mostram que além da incorporação do Cr^{3+} próximo da superfície da nanopartícula há a criação do Ti^{3+} intersticial. Como se esperava a concentração do Cr^{3+} é maior na amostra co-dopada com Nb. Interessante também é a observação dos resultados das nanopartículas de TiO_2 dopadas com Cr tratadas em atmosfera redutora a 950°C. Esta amostra mostrou a maior quantidade de radicais adsorvidos entre todas as amostras estudas e consequentemente deve ser uma amostra interessante de estudar o efeito fotocatalítico.

Referências

[1] A. Fujishima, K. Honda, Nature **238** (1972) 37.

[2] C. N. Kuo, H. F. Chen, J. N. Lin, B. Z. Wan, Catalyis Today **122** (2007) 270.

[3] B. O'Regan, M. Grätzel, Nature **353** (1991) 135.

[4] C. C. Oey, A. B. Djuristic, H. Wang, K. K. Y. Man, W. K. Chan, M. H. Xie, Y. H. Leung, A. Pandey, J. M. Nunzi, P. C. Chui, Nanotechnology **17** (2006) 706.

[5] A. Mills, G. Hill, S. Bhopal, I. P. Parkin, S. A. O'neil, J. Photochem. and Photobio. A **160** (2003) 185.

[6] P.-C. Maness, S. Smolinski, W. A. Jacoby, Appl. Environ. Sci. Microbiol. **65** (1999) 4094.

[7] H. Sakai, R. Baba, K. Hashimoto, Y. Kubota, A. Fujishima, Chem. Lett. **24** (1995) 185.

[8] P. Filip, J. Lausmaa, J. Musialek, K. Mazanec, Biomaterials **22** (2001) 2138.

[9] M. B. Frost, G. Dijksterhuis, M. Martens, Food Quality and Preference **12** (2001) 327.

[10] A. Salvador, M. C. Pascual-Marti, J. R. Adell, A. Requeni, J. G. March, J. Pharm. and Biomed. Analysis **22** (2000) 301.

[11] K. D. Schierbaum, U. K. Kirner, J. F. Geiger, W. Göpel, Sensors and Actuators B **4** (1991) 87.

[12] M. Langlet, M. Burgos, C. Coutier, C. Jimenez, C. Morant, M. Manso, J. Sol-Gel Sci. Technol. **22** (2001) 139.

[13] Y. Matsumoto, T. Shono, T. Hasegawa, T. Fukumura, M. Kawasaki, P. Ahmet, T. Chikyow, S. Koshihara, H. Koinuma, Science **291** (2001) 854.

[14] Z. J. Wang, W. D. Wang, J. K. Tang, L. D. Tung, W. L. Zhou, Appl. Phys. Lett. **83** (2003) 518.

[15] D.B. Strukov, G.S. Snider, D.R. Stewart, R.S. Williams, Nature **453** (2008) 80.

[16] X. Chen, S. S. Mao, Chem. Rev. **107** (2007) 2891.

[17] U. Diebold, Surf. Sci. Rep. **48** (2003) 53

[18] T. Bak, J. Nowotny, M. Rekas, C.C. Sorrell, J. Phys. Chem. Solids **64** (2003) 1069.

[19] A. Weibel, R. Bouchet, P. Knauth, Sol. State Ionics **177** (2006) 229.

[20] E. Yagi, R.R. Hasiguti, M. Aono, Phys. Rev. B, **54** (1996) 7945.

[21] L. Kavan, M. Grätzel, S.E. Gilbert, C. Klemenz, H.J. Scheel, J. Am. Chem. Soc. **118** (1996) 6716.

[22] D.C. Cronemeyer, Phys. Rev. **87** (1952) 876.

[23] V.M. Khomenko, K. Langer, H. Rager, A. Fett, Phys. Chem. Min. **25** (1998) 338.

[24] F. A. Grant, Rev. Mod. Phys. **31** (1959) 646.

[25] T. Sekiya, T. Yagisawa, N. Kamiya, D. Das Mulmi, S. Kurita, Y. Murakami, T. Kodaira, J. Phys Soc. Jpn. **73** (2004) 703.

[26] D.C. Cronemeyer, Phys. Rev. **113** (1959) 1222.

[27] J. Szczyrbowski, Surf. Coat. Tech. **112** (1999) 261.

[28] S. Baba, I. Moro, T. Nakano, Vacuum **59** (2000) 531.

[29] M. Es-Souni, I. Oja, M. Krunks, J. Mat. Science: Mat. in Elec., **15** (2004) 341.

[30] D. M. Smyth, *The defect Chemistry of metal oxides*, Oxford University Press (2000)

[31] M. Aono, R.R. Hasiguti, Phys. Rev. B **48** (1993) 12406.

[32] S. Wendt, P.T. Sprunger, E. Lira, G.K.H. Madson, Z. Li, J.O. Hansen, J. Matthiesen, A. Blekinge-Rasmussen, E. Laegsgaard, B. Hammer, F. Besenbacher, Science **320** (2008) 1755.

[33] O. Dulub, M. Batzilln, S. Solovev, E. Loginova, A. Alchagirov, T. E. Madey, U. Diebold, Science **317** (2007)1052.

[34] S. Na-Phattalung, M.F. Smith, K. Kim, M.-H. Du, S.-H. Wei, S.B. Zhang, S. Limpijumnong, Phys. Rev. B, **73** (2006) 125205.

[35] M. K. Nowotny, L. R. Sheppard, T. Bak, J. Nowotny, J. Phys. Chem. C, **112** (2008) 5275.

[36]O. Carp, C.L. Huisman, A. Reller, Prog. Sol. State Chem., **32** (2004) 177.

[37] M. Casarin, C. Maccato, A. Vittadini, Phys. Chem. Chem. Phys. **1** (1999) 3793.

[38] T. Ikeda, T. Nomoto, K. Eda, Y. Mizutani, H. Kato, A. Kudo, H. Onishi, J. Phys. Chem. C **112** (2008) 1167.

[39] H. Kato, A. Kudo, J. Phys. Chem. B **106** (2002) 5029.

[40] A.L. Linsebigler, G. Lu, J.T. Yates, Chem. Rev., **95** (1995) 735.

[41] K.M. Reddy, S.V. Manorama, A.R. Reddy, Mater. Chem. Phys. **78** (2003) 239.

[42] J.C. Brinker, G.W. Scherer, *Sol-Gel Science: The Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing*, Academic Press (1990).

[43] E.J. Zavoisky, J. Phys. USSR, **9** (1945) 211.

[44] J.-M. Spaeth, H. Overhof, em *Point Defects in Semiconductors and Insulators*, Springer, (2003).

[45] A. Abragam, B. Bleaney, em *Electron Paramgnetic Resonance of Transition Ions*, Oxford, (1970).

[46] A. Carrington, A. McLachlan, em *Introduction to Magnetic Resonance*, Harper & Row, (1969).

[47] G. Pake, W. A. Benjamin, em *Paramegnetic Resonance*, Benjamin, New York, (1962).

[48] D. Griffiths, em *Introduction to Quantum Mechanics*, Prentice Hall, (1995).

[49] R. Eisberg, R. Resnick, em *Física Quântica*, , Editora Campus, (1979).

[50] D.G. McGavin em *Symmetry constrains on EPR spin-Hamiltonian parameters*. J Magn. Reson. **74**,19 (1987).

[51] D. C. Look, "Electrical Characterization of GaAs Materials and Devices", John Wiley & Sons, (1989).

[52] P. F. Chester, J. Appl. Phys., **32** (1961) 2233.
[53] R. R. Hasiguti, Ann. Rev. Mater. Sci **2** (1972) 69.
[54] N. Tsuda, K. Nasu, A. Fujimori, K. Siratori, *Electronic conduction in oxides*, Springer Series in Solid State Science (2000).
[55] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, J. Phys. Chem. Solids, **32** (1971) 2529.
[56] Per-Olof Anderson, E. L. Kollberg, Phys. Rev. B **8** (1973) 4956.
[57] M. Ikebe, Y. Miyako, M. Date, J. Phys. Soc. Jpn. **26** (1969) 43.
[58] H. J. Gerritsen, *Proceedings of The First International Conference on Paramagnetic Resonance (Jerusalém)*, Academic Press INC, London (1962), pg. 3.
[59] M. Horn, C. F. Schwerdtfeger, E. P. Meagher, Z. f. Kristallographie **136** (1972) 273.
[60] R. J. Swope, J. R. Smyth, A. C. Larson, Am. Min. **80** (1995) 448.
[61] R. Jenkins, R. L. Snyder, *Introduction to X Ray powder diffractometry*, Wiley, New York (1996).
[62] D. J. Kim, S. H. Hahn, S.H. Oh, E. J. Kim, Mater. Lett. **57** (2002) 355.
[63] R. F. Howe, M. Graetzel J. Phys. Chem. **91** (1987) 3906.
[64] Y. Nakaoka, Y. Nosaka, J. Photochem. Photobio. A **110** (1997) 299.
[65] D. Dvoranová, V. Brezová, M. Mazúr, M. A. Malati, Appl Catal. B: Environ. **37** (2002) 91.
[66] A. Amoreli, J. C. Evans, C. C. Rowlands, T. A. Egerton, J. Chem Soc., Faraday Trans. 1, **83** (1987) 3541.
[67] R. F. Howe, M. Graetzel J. Phys. Chem. **94** (1990) 2566.
[68] R. Gallay, J. J. van der Klink, J. Moser, Phys. Rev. B, **34** (1986) 3060.
[69] P. Meriaudeau, M. Che,C. K. Jorgensen, Chem. Phys. Lett., **5** (1970) 131.
[70] R. F. Howe, M. Graetzel J. Phys. Chem. **89** (1985) 4495.
[71] K. Onda, B. Li, J. Zhao, K. D. Jordan, J. Yang, H. Petek , Science, **308** (2005) 1154.
[72] T. L. Thompson, J. T. Gates, Chem. Rev. **106** (2006) 4428.
[73] T. I. Barry, Sol. State Com., **4** (1966) 123.
[74] E.M. Levin, *Phase Diagrams for Ceramisists*, The American Ceramic Society, INC (1964).
[75] J. Arbiol, J. Cerdà, G. Dezanneau, A. Cirera, F. Peiró, A. Cornet, J. R. Morante, J. of Appl. Phys. **92** (2002) 853.
[76] R. Arroyo, G. Córdoba, J. Padilla, V.H. Lara, Mate. Lett. **54** (2002) 397.

Apêndice - Difratogramas em nano-TiO_2

Segue abaixo os difratogramas das amostras policristalinas estudadas.

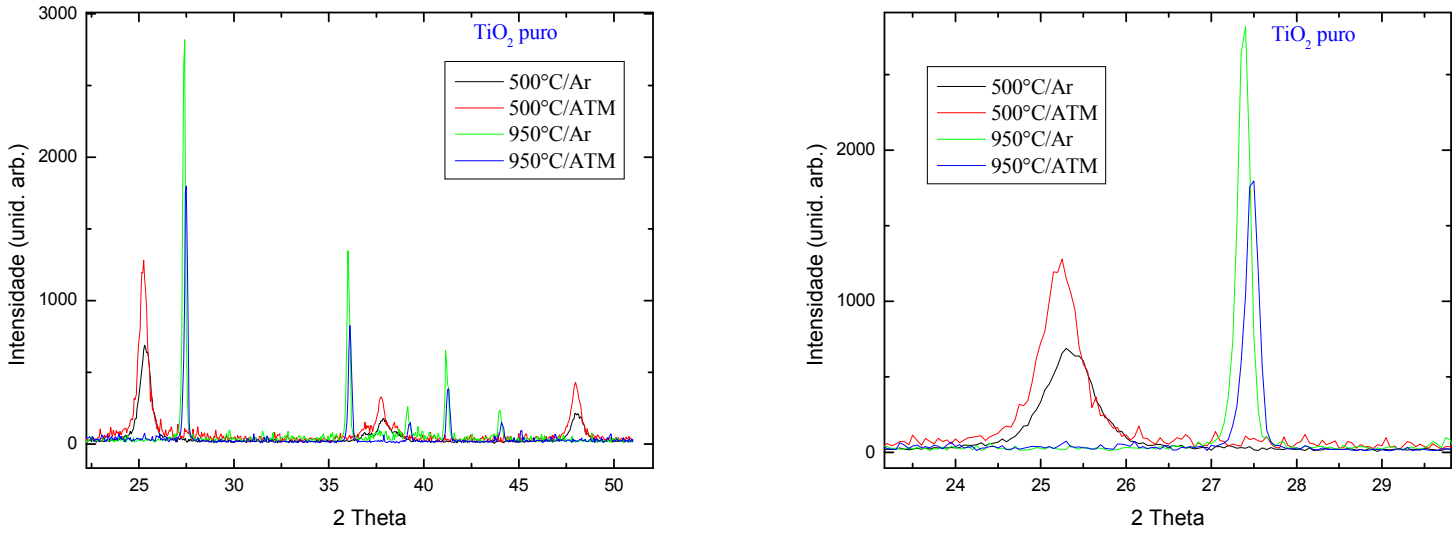


Figura A.1: *Difratogramas de raios X completos (esquerda) e detalhe para as difrações referentes aos planos (101) e (110) nas fases anatase e rutilo (direita), respectivamente, em amostras de TiO_2 puras tratadas termicamente a 500°C e 950° em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.*

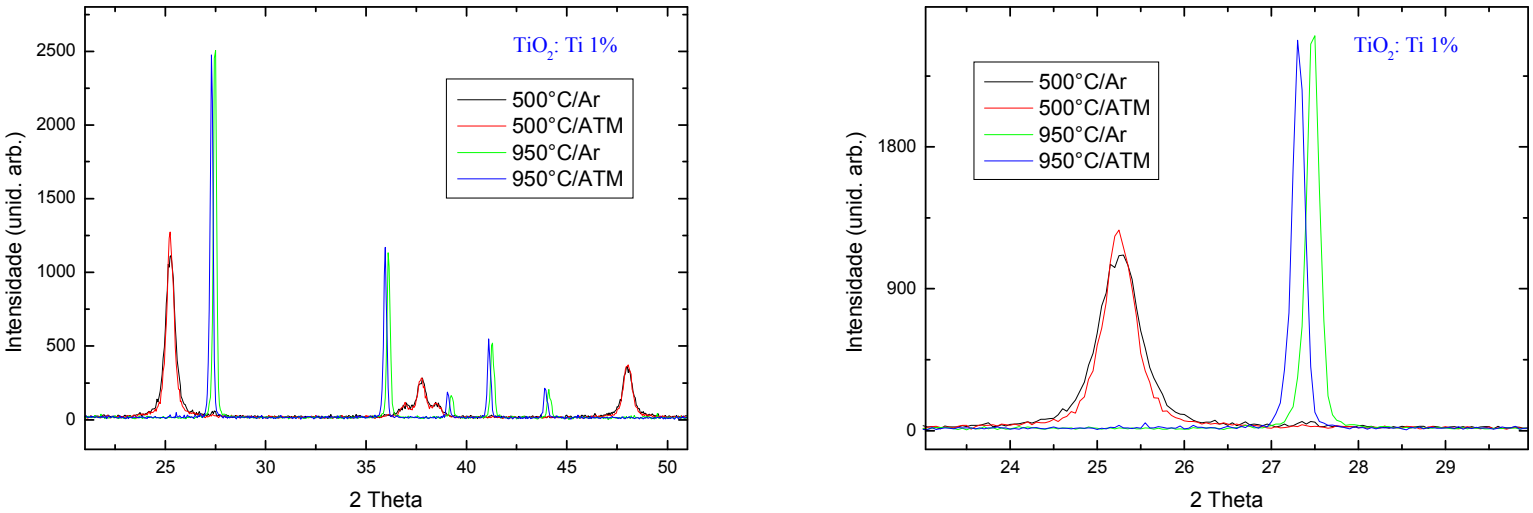


Figura A.2: *Difratogramas de raios X completos (esquerda) e detalhe para as difrações referentes aos planos (101) e (110) nas fases anatase e rutilo (direita), respectivamente, em amostras de TiO_2 :Ti 1% tratadas termicamente a 500°C e 950°*

em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.

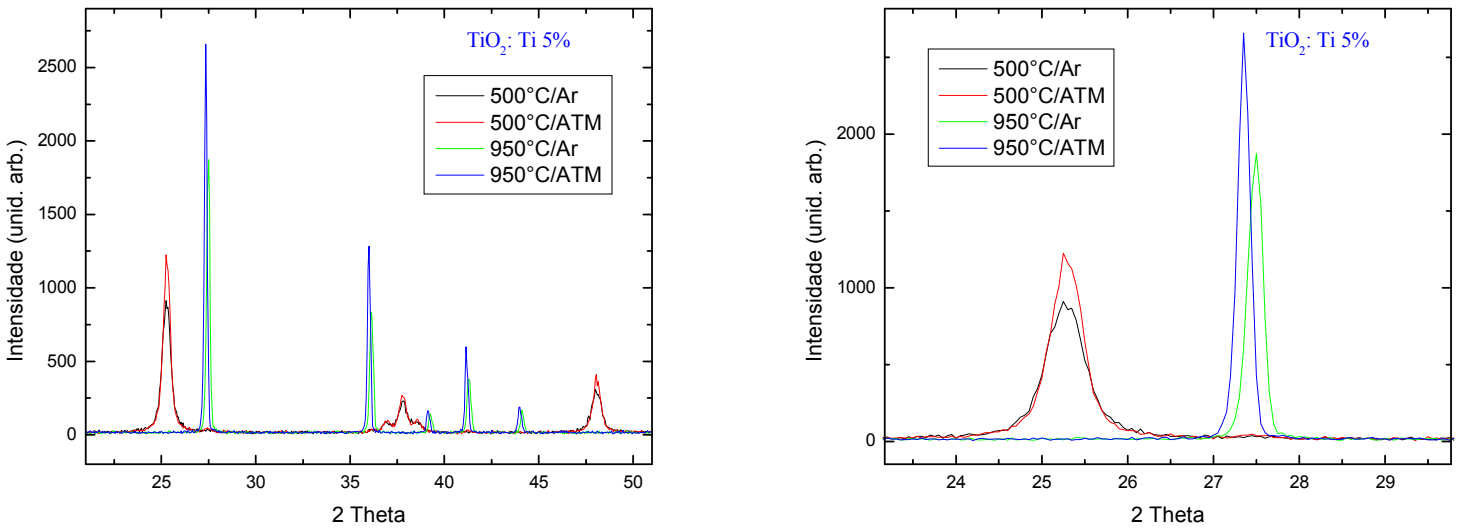


Figura A.3: *Difratogramas de raios X completos (esquerda) e detalhe para as difrações referentes aos planos (101) e (110) nas fases anatase e rutilo (direita), respectivamente, em amostras de TiO_2:Ti 5% tratadas termicamente a 500°C e 950° em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.*

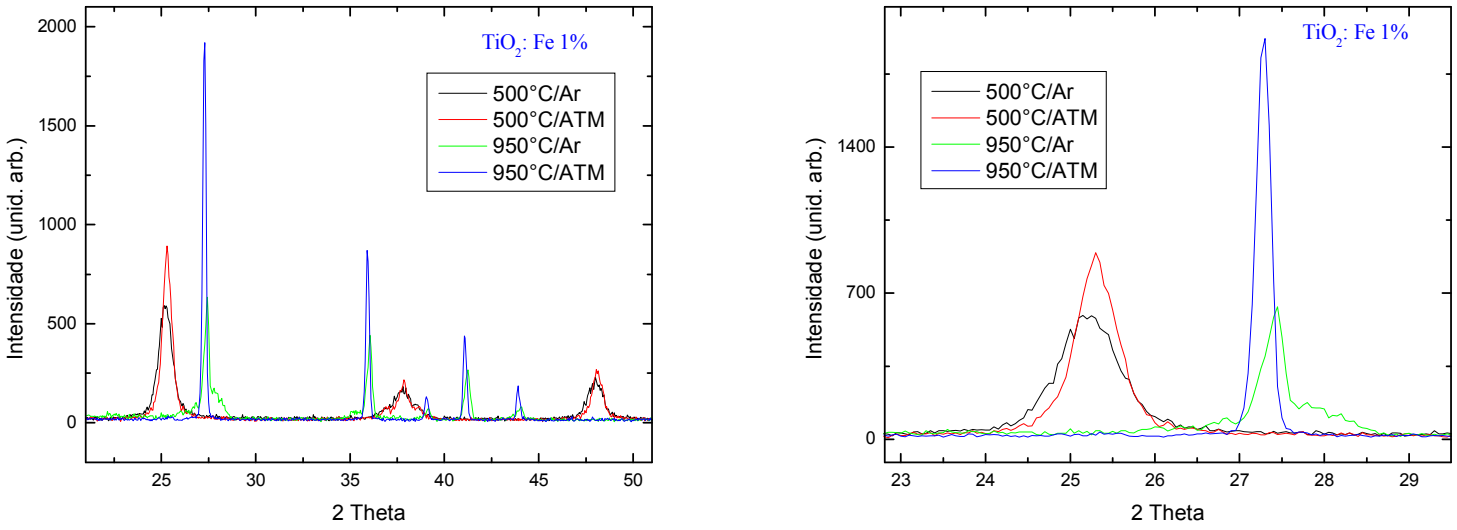


Figura A.4: *Difratogramas de raios X completos (esquerda) e detalhe para as difrações referentes aos planos (101) e (110) nas fases anatase e rutilo (direita), respectivamente, em amostras de TiO_2:Fe 1% tratadas termicamente a 500°C e 950° em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.*

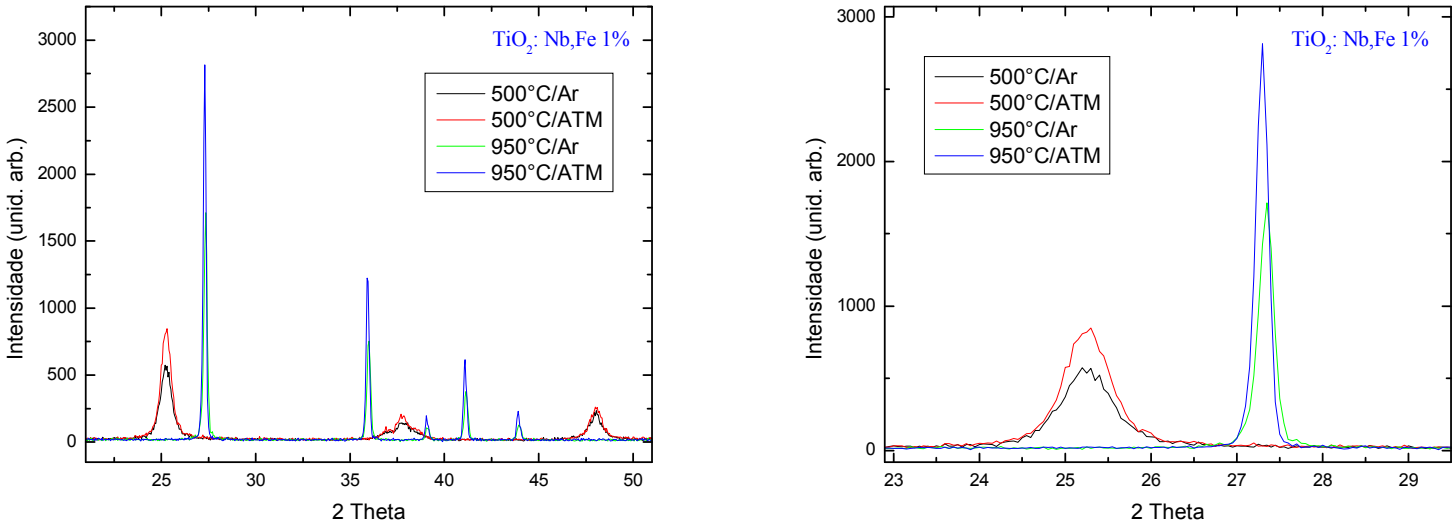


Figura A.5: *Difratogramas de raios X completos (esquerda) e detalhe para as difrações referentes aos planos (101) e (110) nas fases anatase e rutilo (direita), respectivamente, em amostras de TiO_2:Nb, Fe 1% tratadas termicamente a 500°C e 950° em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.*

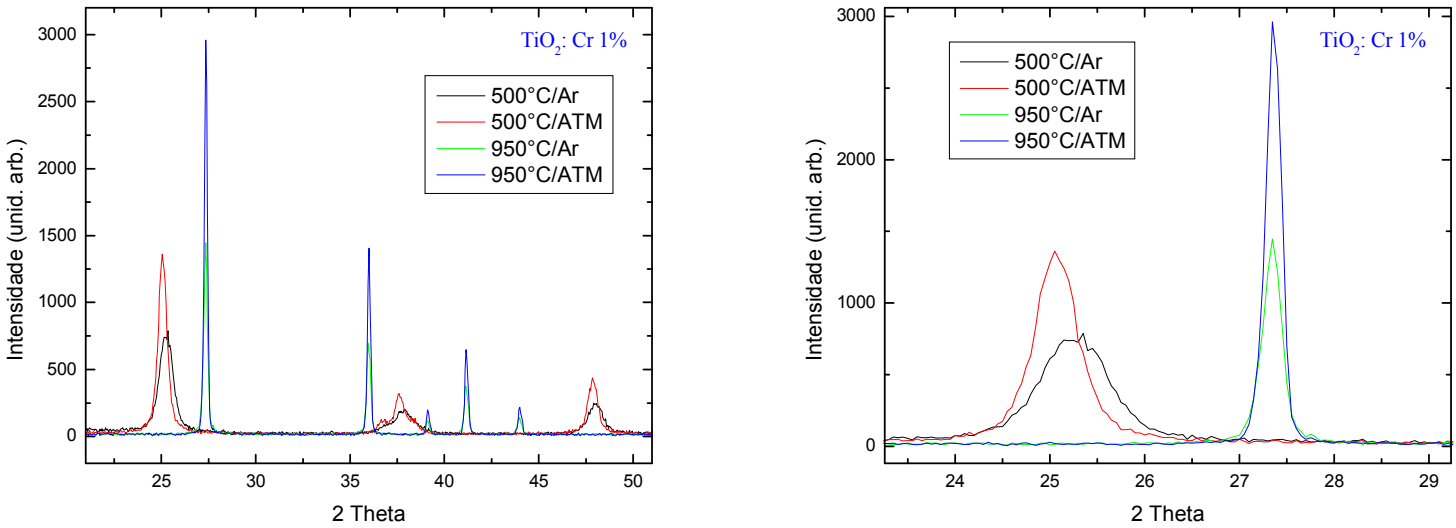


Figura A.6: *Difratogramas de raios X completos (esquerda) e detalhe para as difrações referentes aos planos (101) e (110) nas fases anatase e rutilo (direita), respectivamente, em amostras de TiO_2:Cr 1% tratadas termicamente a 500°C e 950° em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.*

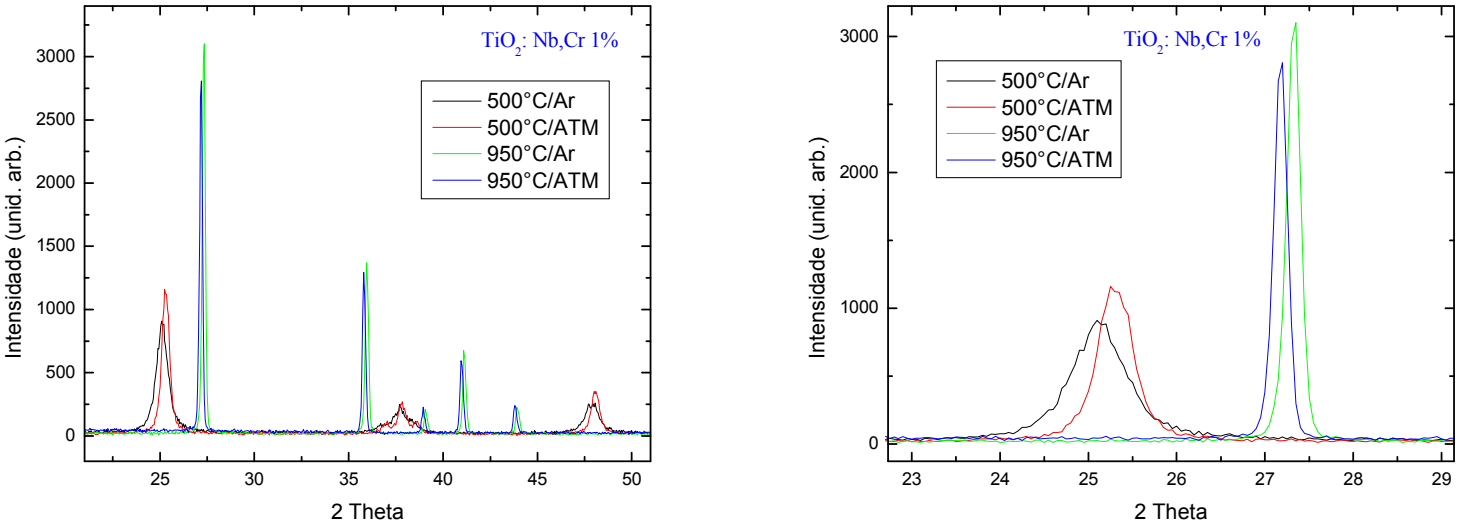


Figura A.7: *Difratogramas de raios X completos (esquerda) e detalhe para as difrações referentes aos planos (101) e (110) nas fases anatase e rutilo (direita), respectivamente, em amostras de TiO_2:Nb, Cr 1% tratadas termicamente a 500°C e 950° em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.*

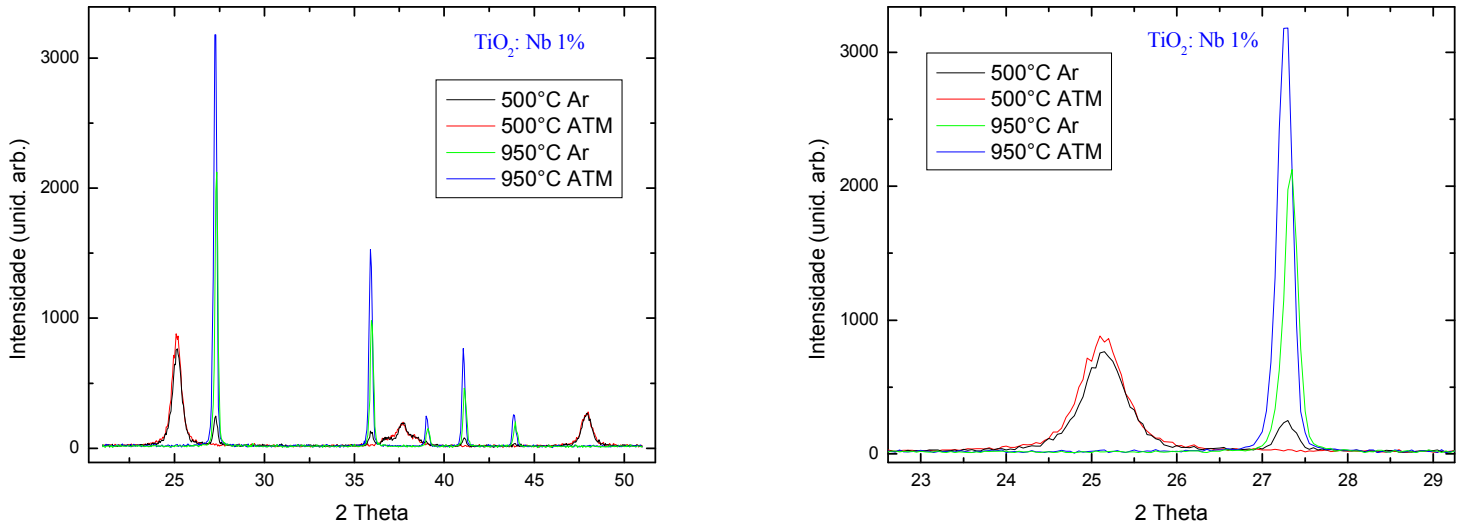


Figura A.8: *Difratogramas de raios X completos (esquerda) e detalhe para as difrações referentes aos planos (101) e (110) nas fases anatase e rutilo (direita), respectivamente, em amostras de TiO_2:Nb 1% tratadas termicamente a 500°C e 950° em atmosfera ambiente e fluxo de argônio.*