

Jeann César Rodrigues de Araújo

**Estudo da evolução microestrutural de sistemas
nanoestruturados em função da metodologia de
preparo**

Uberlândia - MG

2023

Jeann César Rodrigues de Araújo

**Estudo da evolução microestrutural de sistemas
nanoestruturados em função da metodologia de preparo**

Tese apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Uberlândia como
parte necessária para obtenção do título de
Doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria
Condensada.

Universidade Federal de Uberlândia - UFU
Instituto de Física
Programa de Pós-graduação em Física
Grupo de Propriedades Magnéticas e Estruturais dos Sólidos - GPMES

Orientador: Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano
Coorientador: Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto

Uberlândia - MG
2023

Ficha Catalográfica Online do Sistema de Bibliotecas da UFU
com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

A663
2023

Araújo, Jeann César Rodrigues de, 1994-
Estudo da evolução microestrutural de sistemas
nanoestruturados em função da metodologia de preparo
[recurso eletrônico] / Jeann César Rodrigues de Araújo.
- 2023.

Orientador: Raimundo Lora Serrano.

Coorientador: Wellington Akira Iwamoto.

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Pós-graduação em Física.

Modo de acesso: Internet.

Disponível em: <http://doi.org/10.14393/ufu.te.2023.226>

Inclui bibliografia.

Inclui ilustrações.

1. Física. I. Serrano, Raimundo Lora, 1972-, (Orient.).
II. Iwamoto, Wellington Akira, 1979-, (Coorient.). III.
Universidade Federal de Uberlândia. Pós-graduação em
Física. IV. Título.

CDU: 53

Bibliotecários responsáveis pela estrutura de acordo com o AACR2:
Gizele Cristine Nunes do Couto - CRB6/2091
Nelson Marcos Ferreira - CRB6/3074



ATA DE DEFESA - PÓS-GRADUAÇÃO

Programa de Pós-Graduação em:	Física				
Defesa de:	Defesa de Tese de Doutorado				
Data:	Cinco de abril de 2023	Hora de início:	09:00	Hora de encerramento:	14:45
Matrícula do Discente:	11913FIS001				
Nome do Discente:	Jeann César Rodrigues de Araújo				
Título do Trabalho:	<i>Estudo da evolução microestrutural de sistemas nanoestruturados em função da metodologia de preparo</i>				
Área de concentração:	Física				
Linha de pesquisa:	Sistemas Nanoestruturados				
Projeto de Pesquisa de vinculação:	Caracterização estrutural, magnética e eletrônica de sistemas de elétrons fortemente correlacionados em diferentes escalas - FAPEMIG)				

Reuniu-se por meio de videoconferência, a Banca Examinadora, designada pelo Colegiado do Programa de Pós-graduação em Física, assim composta: Professores Doutores: Djalmir Nestor Messias - INFIS/UFU, Acácio Aparecido de Castro Andrade - INFIS/UFU, Eduardo Matzenbacher Bittar - CBPF, João Batista Souza Junior - CNPM e Raimundo Lora Serrano - INFIS/UFU, orientador do discente.

Iniciando os trabalhos o presidente da mesa, Dr. Raimundo Lora Serrano, apresentou a Comissão Examinadora e o candidato, agradeceu a presença do público, e concedeu ao discente a palavra para a exposição do seu trabalho. A duração da apresentação do discente e o tempo de arguição e resposta foram conforme as normas do Programa.

A seguir o senhor(a) presidente concedeu a palavra, pela ordem sucessivamente, aos(às) examinadores(as), que passaram a arguir o(a) candidato(a). Ultimada a arguição, que se desenvolveu dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu o resultado final, considerando o(a) candidato(a):

Aprovado.

Esta defesa faz parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor.

O competente diploma será expedido após cumprimento dos demais requisitos, conforme as normas do Programa, a legislação pertinente e a regulamentação interna da UFU.

Nada mais havendo a tratar foram encerrados os trabalhos. Foi lavrada a presente ata que após lida e achada conforme foi assinada pela Banca Examinadora.



Documento assinado eletronicamente por **Acacio Aparecido de Castro Andrade, Professor(a) do Magistério Superior**, em 06/04/2023, às 18:35, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Eduardo Matzenbacher Bittar, Usuário Externo**, em 08/04/2023, às 21:20, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Raimundo Lora Serrano, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/04/2023, às 07:47, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **Djalmir Nestor Messias, Professor(a) do Magistério Superior**, em 10/04/2023, às 09:52, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



Documento assinado eletronicamente por **João Batista Souza Junior, Usuário Externo**, em 13/04/2023, às 11:15, conforme horário oficial de Brasília, com fundamento no art. 6º, § 1º, do [Decreto nº 8.539, de 8 de outubro de 2015](#).



A autenticidade deste documento pode ser conferida no site https://www.sei.ufu.br/sei/controlador_externo.php?acao=documento_conferir&id_orgao_acesso_externo=0, informando o código verificador **4399826** e o código CRC **C4244A18**.

*Aos meus pais,
Paulo César e Sônia.*

Agradecimentos

Agradeço primeiramente a Deus por esta oportunidade e pelas conquistas na minha vida.

Agradeço aos meus pais: Paulo César e Sônia, pelo amor incondicional, apoio, carinho e incentivo a continuar estudando. Se eu cheguei até aqui foi porque estiveram comigo.

Aos meus irmãos: Julio e Juliane, por todo apoio e incentivo desde pequeno. Aos meus sobrinhos: Ana Julia e Pedro Rafael. À minha família, especialmente tia Zélia, tia Áurea, Carolina e Lucas, obrigado por sempre me apoiarem.

Ao Eduardo, por sempre estar comigo e me apoiar durante todos esses anos. À Beatriz, pelo carinho e apoio em todos os momentos. Obrigado por estarem comigo e por se tornarem minha família em Uberlândia. Aos meus amigos, Rogério e Dalila, obrigado pelo apoio, paciência e pelos momentos de descontração durante esses anos.

Quero agradecer ao meu orientador Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano e ao meu coorientador Prof. Dr. Wellington Akira Iwamoto, pela orientação e acompanhamento desde o período da minha graduação. Obrigado pelas conversas, ensinamentos e amizade.

Agradeço aos professores, técnicos e funcionários do Programa de Pós-Graduação em Física e do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, que me auxiliaram no desenvolvimento deste estudo: Prof. Dr. Mauricio Foschini, pelo auxílio nas medidas de fotoluminescência; ao técnico Guilherme de Lima Fernandes, pelas medidas no microscópio Raman confocal. Estendo meus agradecimentos ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), no Rio de Janeiro, ao Prof. Dr. Eduardo Matzenbacher Bittar e ao Dr. Henrique Fabrelli Ferreira pelas medidas de magnetização; ao Prof. Dr. Leandro Felix de Sousa Bufaiçal, da Universidade Federal de Goiás (UFG), pelo auxílio nas discussões das propriedades magnéticas dos materiais estudados. Aos meus amigos do GPMES: Robert, João Victor, Othon, Melissa e Ananery, pelas conversas e auxílio na discussão de vários resultados ao longo desses anos.

Agradeço à CAPES, FAPEMIG e CNPq pelo apoio financeiro aos projetos envolvidos no desenvolvimento desta tese de doutorado.

Resumo

ARAÚJO, Jeann César Rodrigues de. **Estudo da evolução microestrutural de sistemas nanoestruturados em função da metodologia de preparo**. 2023. 171 f. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2023

Os materiais nanoestruturados recebem grande atenção por apresentarem propriedades físicas diferentes das observadas quando analisados em configuração volumétrica (*bulk*). A busca por sistemas com dimensionalidade reduzida e propriedades físicas bem definidas, que possam ser controláveis, destaca-se como uma área de grande interesse, promovendo a pesquisa de novos materiais bidimensionais e a redução de sistemas volumétricos já conhecidos para a escala micro ou nanométrica. Nesse cenário, a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas de síntese, com foco no controle morfológico e nanoestrutural apresenta grande crescimento, impulsionando o aprimoramento de técnicas de caracterização, modelos físicos, matemáticos e computacionais capazes de descrever de forma robusta a evolução das propriedades de interesse. Esta tese está centrada na aplicação de uma metodologia de caracterização de sistemas nanoestruturados, visando o estudo dos efeitos do tamanho das partículas, morfologia e defeitos cristalinos nas propriedades físicas de interesse. Foram estudados os sistemas de nanopartículas metálicas de ouro (Au), nanopartículas magnéticas de óxido de níquel (NiO), sistemas dopados de terras raras ($\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$) e óxidos metálicos $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0;0,5$), escolhidos por suas potenciais aplicações tecnológicas, como nanodispositivos magnéticos, optoeletrônicos e marcadores biológicos. As amostras foram caracterizadas aplicando um conjunto de procedimentos, que vão desde o controle dos parâmetros de síntese até a implementação de uma rotina de análise microestrutural, através da utilização de técnicas de caracterização direta (Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET), técnicas indiretas de difração de Raio-X (DRX), espectroscopia de fotoluminescência, espalhamento Raman e medidas de magnetização, em conjunto a ferramentas computacionais baseadas na técnica de *X-Ray Profile Analysis* (XPA). Foram obtidas nanopartículas de ouro com tamanhos variando entre ~ 16 nm a ~ 72 nm, cuja análise por DRX e MET demonstrou aumento da densidade de *twinning* com a redução do tamanho das partículas. Para as amostras de NiO foram obtidas nanopartículas com tamanhos variando entre $\sim 5,6$ nm a $\sim 57,7$

nm, com aumento da densidade de *stacking faults* para menores partículas e aumento da característica ferromagnética, diferente do comportamento antiferromagnético apresentado pelo sistema em sua forma volumétrica. No caso do sistema $\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$, foram obtidas amostras com tamanhos aproximados de 140 nm, apresentando variações nos espectros de fotoluminescência em função das diferentes co-dopagens com íons Er^{+3} e Yb^{+3} na substituição dos íons La^{+3} na rede cristalina. A evolução dos dados de fotoluminescência sugere o aumento dos processos de migração de energia de excitação na rede cristalina, promovido pelo aumento da concentração de Er e potencializado pela redução do volume da célula unitária, permitindo que processos de transferência ressonante de energia por relaxamento cruzado entre íons Er^{+3} ocorram com mais facilidade. Por fim, foram apresentadas as análises qualitativas para os sistemas de óxidos metálicos $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0;0,5$).

Palavras-chave: nanopartículas, caracterização microestrutural, análise de perfis de difração de raios-X, método CMWP, fotoluminescência.

Abstract

ARAÚJO, Jeann César Rodrigues de. **Study of the microstructural evolution of nanostructured systems according to the preparation methodology**. 2023. 171 f. Dissertation (PhD in physics) – Institute of Physics, Federal University of Uberlândia, Uberlândia, 2023

Nanostructured materials receive great attention because they often have physical properties different from those observed when analyzed in a bulk configuration. The search for systems with reduced dimensionality and well-defined physical properties, which can be controlled, stands out as an area of great interest, promoting the research of new two-dimensional materials and the reduction of already known bulk systems to the micro or nanometric scale. In this scenario, the need to develop new synthesis techniques, with a focus on morphological and nanostructural control is growing, driving the improvement of characterization techniques, physical, mathematical and computational models capable of robustly describing the evolution of the properties of interest. This dissertation is centered on the application of a methodology for the characterization of nanostructured systems, aiming to study the effects of particle size, morphology and crystalline defects on the physical properties of interest. The systems of metallic gold nanoparticles (Au), magnetic nanoparticles of nickel oxide (NiO), rare-earth doped systems ($\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$) and metal oxides $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0;0.5$), were chosen for the study due to their potential technological applications as magnetic nanodevices, optoelectronics and biological markers. The samples were characterized by applying a set of procedures ranging from the control of the synthesis parameters to the implementation of a microstructural analysis routine, through the use of direct characterization techniques (Transmission Electron Microscopy - TEM), indirect techniques of X-ray diffraction (XRD), photoluminescence spectroscopy, Raman scattering and magnetization measurements, together with computational tools based on the *X-Ray Profile Analysis* (XPA) technique. Gold nanoparticles with sizes ranging from ~ 16 nm to ~ 72 nm were obtained, whose analysis by XRD and TEM showed an increase in *twinning* density with the reduction in particle size. For the NiO samples, nanoparticles with sizes ranging from ~ 5.6 nm to ~ 57.7 nm were obtained, with an increase in *stacking faults* density for smaller particles and an increase in the ferromagnetic characteristic, different from the antiferromagnetic behavior

presented by the system in its bulk configuration. In the $\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$ case system, samples with approximate sizes of 140 nm were obtained, showing variations in the photoluminescence spectra as a function of the different co-doping with Er^{+3} and Yb^{+3} ions in the replacement of La^{+3} ions in the crystal lattice. The evolution of the photoluminescence data suggests an increase in the excitation energy migration processes in the crystalline lattice, promoted by the increase in concentration of Er and reinforced by the reduction in the unit cell volume, allowing resonant energy transfer processes by cross relaxation between Er^{+3} ions. Finally, qualitative analyzes were presented for the metal oxide systems $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ ($x = 0;0.5$).

Keywords: nanoparticles, microstructural characterization, X-Ray Profile Analysis, CMWP method, photoluminescence.

Sumário

1	INTRODUÇÃO GERAL	24
1.1	Nanopartículas de NiO e Au	25
1.2	A série $BaLa_{2-x_1-x_2}Er_{x_1}Yb_{x_2}ZnO_5$	27
1.3	A série de compostos de óxidos metálicos $Ba_{1-x}La_xTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ($x = 0; 0,5$)	29
1.4	Objetivos	31
1.4.1	Objetivos específicos	31
2	FUNDAMENTOS TEÓRICOS	32
2.1	Análise de perfis de difração de raios-X	32
2.1.1	Contribuição instrumental	34
2.1.2	Método gráfico de Williamson-Hall	36
2.1.3	Método de Warren-Averbach	38
2.1.3.1	Contribuição de tamanhos cristalinos	38
2.1.3.2	Contribuição das distorções na rede (microdeformações)	41
2.1.3.3	Incorporação dos defeitos planares	43
2.1.4	Fundamentos do CMWP	47
2.1.5	Refinamento Rietveld	48
2.1.5.1	Ajuste dos picos de difração	49
2.1.5.2	Qualidade do ajuste	51
3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	52
3.1	Síntese das amostras	52
3.1.1	Nanopartículas de Au	52
3.1.2	Nanopartículas de NiO	53
3.1.3	Sistema $BaLa_{2-x_1-x_2}Er_{x_1}Yb_{x_2}ZnO_5$	54
3.1.4	Sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ($x = 0; 0,5$)	56
3.2	Caracterização estrutural	58
3.3	Determinação da distribuição de tamanhos	59
3.4	Simulações dos perfis de difração	60
3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET	61
3.6	Medidas magnéticas	62
3.7	Espectroscopia de espalhamento Raman	63
3.8	Espectroscopia de fotoluminescência	64
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO	66

4.1	Nanopartículas de Au	66
4.1.1	Análise microestrutural	66
4.1.2	Conclusões	74
4.2	Nanopartículas de NiO	76
4.2.1	Análise microestrutural	76
4.2.2	Espalhamento Raman	93
4.2.3	Comportamento magnético	95
4.2.4	Conclusões	101
4.3	Sistema BaLa_{2-x₁-x₂}Er_{x₁}Yb_{x₂}ZnO₅	102
4.3.1	Análise microestrutural	102
4.3.2	Espectros de Fotoluminescência	109
4.3.3	Conclusões	117
4.4	Sistema Ba_{1-x}La_xTi_{0,5}Mn_{0,5}O₃ (x = 0; 0,5)	118
5	CONCLUSÕES GERAIS	126
6	PERSPECTIVAS FUTURAS	129

APÊNDICES **130**

	APÊNDICE A – PROBABILIDADE DE EMPILHAMENTOS ENTRE CAMADAS - SISTEMAS CFC	131
	APÊNDICE B – O MAGNETISMO NA MATÉRIA	137
B.1	Diamagnetismo	138
B.2	Paramagnetismo	138
B.3	Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo	139
	APÊNDICE C – FOTOLUMINESCÊNCIA EM SISTEMAS DOPADOS COM O ÍON ER⁺³ E YB⁺³	142
C.1	Transferência ressonante de energia	142
C.2	Os íon Er ⁺³ e Yb ⁺³	145
	APÊNDICE D – ESPECTROSCOPIA RAMAN	148
	APÊNDICE E – MATRIZ DOS COEFICIENTES DE <i>TWINNING</i> NA AMOSTRA DE AU	151
	APÊNDICE F – PUBLICAÇÕES RELACIONADAS AO PLANO DE TRABALHO	156

REFERÊNCIAS	160
------------------------------	------------

Lista de ilustrações

- Figura 1.1 – Estrutura cristalina do composto $BaLa_2ZnO_5$ e coordenação dos poliedros dos diferentes cátions. ICSD-172768 (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2006). 28
- Figura 1.2 – (a) Modelo estrutural da perovskita dupla desordenada $AB'_{0,5}B''_{0,5}O_3$ tipo 12R $BaTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$; sítios de Bário (Ba(1) e Ba(2)), Oxigênio (O(1) e O(2)) e metais de transição (M(1), M(2) e M(3)) são destacados na figura. (b) Detalhes do dímeros estruturais indicando as constantes de troca J_1 e J_2 . (c) Dados de difração de nêutrons em função de T: não se observa ordem magnética até 3.6 K (intervalo equivalente em Q é 0.35 \AA^{-1} até 3.27 \AA^{-1}). Figuras: a,b retiradas de (CANTARINO et al., 2019); c (GARCIA et al., 2015). 29
- Figura 1.3 – Modelo de rede magnética emergente proposto para o sistema $BaTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ em baixas temperaturas. Figura retirada de (CANTARINO et al., 2019) 30
- Figura 2.1 – Perfil da função $sen^2(Nx)/sen^2(x)$ para os valores de $N=5, 7$ e 10 33
- Figura 2.2 – Valores de FWHM dos picos de difração para as reflexões hkl em função do módulo do vetor de difração g_{hkl} para nanopartículas esféricas de Cu a) com diâmetro igual a 166 nm sem distorções e b) com uma densidade de deslocamentos $\rho = 17 \times 10^{14} m^{-2}$. As linhas pontilhadas representam um guia para a observação do comportamento das reflexões harmônicas 111-222 e 200-400 em sistemas sem a presença de defeitos e em sistemas com uma densidade de defeitos não nula. Figura adaptada de (GUBICZA, 2014). 37
- Figura 2.3 – Representação das colunas cristalinas perpendiculares aos planos de difração (hkl) para um cristalito de volume V . \vec{g}_{hkl} é o vetor de difração. Figura adaptada de (GUINIER, 1994). 39
- Figura 2.4 – Representação da sequência de defeitos de empilhamento para os planos (111) (denotados como A, B e C deslocados pelo vetor $\frac{1}{6}[112]$) para a estrutura tipo CFC: a) ordenamento periódico, b) *Stacking Fault* intrínseco, c) *Stacking Fault* Extrínseco e d) *twinning*. As linhas pontilhadas indicam a região de deslocamento dos planos na formação das falhas. Figura adaptada de (GUBICZA, 2014). 44
- Figura 2.5 – a) Representação dos perfis de difração calculados através do programa DIFFRaX para as reflexões $\{111\}$ para uma amostra de cobre (simetria cúbica CFC) com presença de 3% *stacking faults* Intrínseco, *stacking faults* Extrínseco e *twinning*; b) Composição do perfil de reflexões $\{311\}$ para o sistema de Cobre calculado através do programa DIFFRaX considerando *stacking faults* Intrínseco. Figuras adaptadas de (BALOGH; RIBÁRIK; UNGÁR, 2006). 45
- Figura 2.6 – Ilustração das funções de pico com a correspondente FWHM representadas como as setas horizontais. Figura de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009). 49

Figura 3.1 – Soluções coloidais de nanopartículas de Au preparadas para cada volume da solução redutora de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	53
Figura 3.2 – a) $\text{Ni}(\text{OH})_2$ produzido; b) rampa de tratamento térmico para as diferentes temperaturas (T) de decomposição do $\text{Ni}(\text{OH})_2$; c) Amostras de NiO produzidas através da decomposição térmica do $\text{Ni}(\text{OH})_2$ em diferentes temperaturas por um período de 3 horas.	54
Figura 3.3 – a) Rampa de tratamento térmico para calcinação; b) Rampa de tratamento térmico para sinterização; Amostras preparadas do sistema $\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$ para c) $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$; d) dopagens para a concentração fixa de $\text{Er} = 0,10$ e variando a quantidade de $\text{Yb} = x_2$; e) dopagens para a concentração fixa de $\text{Yb} = 0,10$ e variando a quantidade de $\text{Er} = x_1$	56
Figura 3.4 – a) Rampa de tratamento térmico para calcinação; b) Rampa de tratamento térmico para sinterização em função da concentração de La; c) Amostras preparadas do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ para $x = 0,0$ e $x = 0,5$	57
Figura 3.5 – Filtros de celulose contendo as nanopartículas de ouro para cada amostra. Os filtros estão identificados através do volume da solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizada para a síntese das nanopartículas.	58
Figura 3.6 – Empilhamento periódico das camadas cristalinas do NiO na direção de crescimento [111]. A, B e C representam as camadas compostas por um plano de átomos de Ni e outro de O.	60
Figura 3.7 – Simulação de uma partícula esférica com $\langle x \rangle_{vol} = 5\text{nm}$ afetada por uma densidade de <i>stacking faults</i> igual a a) $\alpha = 0,00$ e b) $\alpha = 0,30$	61
Figura 3.8 – Fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão HITACHI HT7700. Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM).	61
Figura 3.9 – Representação dos dados obtidos para a análise magnética	63
Figura 3.10 – Fotografia do equipamento LabRAM HR Evolution, da Horiba. (Fonte: Reprodução/MultiINFIS).	64
Figura 3.11 – Esquema da montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com Er e Yb.	64
Figura 4.1 – Evolução dos padrões de difração de raio-X em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado no processo de síntese. O perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura da referência ICSD-44362 (COUDERC et al., 1959).	66
Figura 4.2 – Representação do método gráfico de Williamson-Hall para os valores de ΔK_{FWHM} em função de k das reflexões hkl (representadas pelos índices nos painéis superiores) para as amostras obtidas através da variação do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado na síntese coloidal, 0,21 ml; 0,30 ml; 0,50 ml; 0,75 ml; 1,00 ml; 1,75 ml. As linhas pontilhadas servem como um guia para a observação das reflexões harmônicas 111 e 222.	67

- Figura 4.3 – Imagens de MET mostrando a distribuição morfológica das partículas em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado na síntese coloidal, 0,21 ml; 0,30 ml; 0,50 ml; 0,75 ml; 1,00 ml; 1,75 ml. As setas indicam as regiões de possível crescimento de defeitos e fusão entre partículas menores. Os desenhos inferiores mostram os modelos esquemáticos das morfologias 3D observadas: D = Decaedro, O = Octaedro, PH = Placa hexagonal, PT = Placa triangular e JT = Junção de tetraedros. 69
- Figura 4.4 – Ajuste dos perfis de difração das nanopartículas de Au através do método CMWP para as amostras obtidas em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado na síntese coloidal, 0,21 ml; 0,30 ml; 0,50 ml; 0,75 ml; 1,00 ml; 1,75 ml. Os perfis em verde representam os dados experimentais, os perfis em vermelho representam o padrão de difração calculado através do ajuste do modelo físico teórico adotado e os perfis em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados. 71
- Figura 4.5 – Comparação entre os histogramas obtidos através das medidas de MET (diagrama de barras) para as nanopartículas de Au e a função de distribuição log-normal $f(x)$ (linha contínua) obtida através dos dados do ajuste dos perfis de DRX. As setas verticais indicam os valores para os tamanhos médios obtidos através das equações 3.3 - 3.5. $\bullet = \langle x \rangle_{area}$, $\blacksquare = \langle x \rangle_{vol}$ e $\times = \langle x \rangle_{arit}$ 72
- Figura 4.6 – a) Representação das densidades de *twinning* e de deslocamentos (β_t e ρ , respectivamente para as escalas na esquerda e direita) como função do valor médio $\langle x \rangle_{area}$, o espaçamento médio entre regiões afetadas por *twinning* (EMT) na família de planos $\{111\}$ é representado pelo gráfico incorporado na parte superior em função de $\langle x \rangle_{area}$; b) evolução dos tamanhos médios $\langle x \rangle_{vol}$ e $\langle x \rangle_{MET}$ (escala na esquerda) e ρ (escala da direita) em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado no processo de síntese; c) raio efetivo entre deslocamentos R_e (escala da esquerda), densidade de defeitos ρ (escala da direita) e o tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}$ (gráfico incorporado na parte superior) em função do valor médio do quadrado da distorção na rede $\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ 73
- Figura 4.7 – Evolução dos padrões de difração em função da temperatura de síntese. O perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura da referência ICSD-9866 (SASAKI; FUJINO; TAKÉUCHI, 1979). 76
- Figura 4.8 – Evolução do deslocamento das posições dos picos de difração para as reflexões $\{200\}$ em função da temperatura de síntese. O perfil pontilhado em vermelho representa a posição angular ideal do pico 200 na base ICDS-9866. 77

Figura 4.9 – Evolução dos valores calculados para os parâmetros da rede cristalina através do refinamento Rietveld (o perfil pontilhado em preto representa um guia para a visualização da evolução dos parâmetros da rede em função da temperatura). O perfil pontilhado em vermelho representa o parâmetro de rede teórico ICDS-9866. O perfil pontilhado em azul representa a média do parâmetro de rede para partículas obtidas em temperaturas maiores que 400°C.	78
Figura 4.10–Evolução do tamanho estimado $\langle x \rangle_{Rietveld}$ e distância de correlação $Ni^{+2}-O^{-2}$ obtidos por refinamento Rietveld em função da temperatura de síntese.	80
Figura 4.11–Imagens de MET demonstrando a distribuição morfológica das partículas de NiO para cada amostra.	82
Figura 4.12–a) - j) Representação do método gráfico de Williamson-Hall para os valores de ΔK_{FWHM} em função de k das reflexões hkl para as amostras obtidas através da variação da temperatura de decomposição do Ni(OH) ₂ . As linhas pontilhadas servem como um guia para a observação do comportamento do ΔK_{FWHM} das reflexões harmônicas 111 e 222 (laranja) e 200 e 400 (azul). l) Evolução dos valores de $\Delta K_{FWHM} \times k$ para todas as temperaturas. m) - o) Evolução dos ajustes Rietveld para o pico de reflexão 220 para as temperaturas de síntese selecionadas.	83
Figura 4.13–Ajuste dos perfis de difração das nanopartículas de NiO através do método CMWP utilizando o modelo 3. Os perfis em verde representam os dados experimentais, os perfis em vermelho representam o padrão de difração calculado através do ajuste do modelo teórico adotado e os perfis em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados.	87
Figura 4.14–Evolução das médias de tamanho obtidos por MET $\langle x \rangle_{MET}$ e modelos de ajuste contendo apenas deslocamentos $\langle x \rangle_{vol}^{M_1}$, Deslocamentos + <i>stacking faults</i> - $\langle x \rangle_{vol}^{M_2}$ e Deslocamentos + <i>stacking faults</i> + $a = 0.4176\text{nm}$ - $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$, em função da temperatura de síntese.	88
Figura 4.15–Comparação entre os histogramas obtidos através das medidas de MET (diagrama de barras) para as nanopartículas de NiO e a função de distribuição log-normal $f(x)$ (linha contínua) obtida através dos dados do ajuste dos perfis de DRX. As setas verticais indicam os valores para os tamanhos médios obtidos através das equações 3.3 - 3.5. $\bullet = \langle x \rangle_{area}$, $\blacksquare = \langle x \rangle_{vol}$ e $\times = \langle x \rangle_{arit}$	89

Figura 4.16–a) Evolução dos tamanhos médios $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$ e L_0 (escala na esquerda) em comparação à densidade de deslocamentos ρ (escala da direita) em função da temperatura de decomposição do Ni(OH) ₂ ; b) representação da densidade de deslocamentos ρ (escala da direita) e parâmetro de arranjo dos deslocamentos M (escala da esquerda) como função do valor médio do quadrado da distorção na rede $\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$; Parâmetro da rede cristalina a em função de $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$, comparado com c) a densidade de <i>stacking faults</i> α e d) raio efetivo entre duas regiões afetadas por deslocamentos R_e . Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.	90
Figura 4.17–Simulações dos perfis de difração para as reflexões {200} nas amostras T250, T300, T350, T400 e T450. a) Efeito de tamanho das partículas para $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 5,6$ nm, $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 6,6$ nm, $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 11,8$ nm, $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 22,4$ nm e $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 30,1$ nm; b) Efeito da inserção de <i>stacking faults</i> para cada tamanho de partícula analisado; c) Comparação entre perfis dos dados experimentais das amostras T250, T300, T350, T400 e T450 e as respectivas simulações S250, S300, S350, S400 e S450 obtidas através do modelo considerando efeitos de <i>stacking faults</i> e distribuição de tamanhos tipo log-normal para cada amostra.	92
Figura 4.18–a) Espectro Raman referente a amostra de 57,7 nm contendo as posições dos principais modos de vibração para a linha de excitação de 532 nm Dietz, Parisot e Meixner (1971), Mironova-Ulmane et al. (2007), Bala et al. (2020); b) e c) Ajustes dos perfis experimentais por lorentzianas; d) Evolução dos espectros em função do tamanho médio das partículas.	94
Figura 4.19–a) Evolução do deslocamento Raman para o modo 2M em função do tamanho das partículas e b) deconvolução dos modos 2LO e 2M para partículas maiores que 43 nm. Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.	95
Figura 4.20–Curvas de magnetização em função da temperatura para medidas em ZFC e FCW para as amostras a) T250, b) T300, c) T350, d) T500 e) T600 e f) T700.	96
Figura 4.21–Medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em diferentes temperaturas para as amostras a) T250, b) T300, c) T350, d) T500 e) T600 e f) T700.	98
Figura 4.22–Evolução da a) magnetização a 70kOe (Ms) , b) magnetização remanescente (Mr) e c) o campo de <i>exchange bias</i> (H_{eb}) em função da temperatura para as amostras T250, T300, T350, T500, T600 e T700. Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.	100
Figura 4.23–Evolução dos padrões de difração em função da dopagem $x_1 = 0,10$ e $x_2 = 0$ a 0,25. (*) Fase secundária de Yb ₂ O ₃ . O perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura da referência ICSD-172768 (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2006).	102

Figura 4.24–Evolução dos padrões de difração em função da dopagem $x_2 = 0,10$ e $x_1 = 0$ a $0,25$. (*) Fase secundária de Yb_2O_3 . O perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura da referência ICSD-172768 (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2006).	103
Figura 4.25–Refinamento Rietveld das amostras sintetizadas de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ em função das dopagens com Er e Yb. As regiões com contribuições da fase de Yb_2O_3 foram removidas no cálculo do refinamento.	104
Figura 4.26–Refinamento Rietveld das amostras sintetizadas de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ em função das dopagens com Er e Yb. As regiões com contribuições da fase de Yb_2O_3 foram removidas no cálculo do refinamento.	105
Figura 4.27–Representação do método gráfico de Williamson-Hall para os valores de ΔK_{FWHM} em função de k e ajustes lineares utilizados na determinação do tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}^{WH}$ e microtensões ϵ em função das dopagens com Er e Yb.	106
Figura 4.28–Evolução dos parâmetros da rede cristalina a) a, b) c e b) volume da célula unitária; tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}^{WH}$ d) e microtensões ϵ e) em função da dopagem com Er e Yb. As barras de erro não são visíveis na escala adotada e os perfis pontilhados representam um guia do comportamento dos dados. Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.	108
Figura 4.29–Imagem de MET para a amostra não dopada de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$	109
Figura 4.30–Espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopada com $0,10$ de Er^{+3} , sob excitação de um laser de comprimento de onda igual a 980 nm e potência ajustável de 10 a 120 mW. A inserção na figura representa uma possível distribuição da substituição dos íons La^{+3} (pontos em azul) por íons de Er^{+3} (pontos em verde) no plano ab da rede cristalina de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, com $\text{Er} = 0,10$. Os pontos vermelhos representam átomos de oxigênio.	110
Figura 4.31–Estimativa do número de fótons para o processo de <i>up-conversion</i> envolvido nas transições observadas em 533 nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 553 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 671 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).	110
Figura 4.32–Diagrama dos níveis energéticos e processos de emissão para os íons de Er^{+3} e Yb^{+3} inseridos na matriz de $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ (NIU; ZHU, 2019). A - Absorção; Ae - Absorção de estado excitado; RET - Transferência de ressoante de energia; RC - Relaxamento cruzado; Re - Retorno de energia. Figura adaptada de (TIANMIN et al., 2015).	111

Figura 4.33–Espectros de fotoluminescência da amostra não dopada de BaLa ₂ ZnO ₅ , sob excitação de um laser de comprimento de onda igual a 980 nm e potência de 120 mW. A inserção na figura representa uma possível distribuição da substituição dos íons La ⁺³ (pontos em azul) por íons de Er ⁺³ (pontos em verde) no plano <i>ab</i> da rede cristalina de BaLa ₂ ZnO ₅ , considerando traços de Er. Os pontos em vermelho representam átomos de oxigênio	112
Figura 4.34–Espectros de fotoluminescência da amostra de BaLa ₂ ZnO ₅ dopada com 0.10 de Yb ⁺³ , sob excitação de um laser de comprimento de onda igual a 980 nm e potência de 120 mW. A inserção na figura representa uma possível distribuição da substituição dos íons La ⁺³ (pontos em azul) por íons Er ⁺³ (pontos em verde) e Yb ⁺³ (pontos em laranja) no plano <i>ab</i> da rede cristalina de BaLa ₂ ZnO ₅ , considerando a dopagem com Yb = 0,10 e traços de Er. Os pontos em vermelho representam átomos de oxigênio.	113
Figura 4.35–Evolução dos espectros de fotoluminescência nas amostras com diferentes dopagens de Er e Yb, sob excitação em 980 nm e potência de 120 mW. a)Er = 0,10 e Yb = 0,00 - 0,25; b)Yb = 0,10 e Er = 0,00 - 0,25.	115
Figura 4.36–Evolução das intensidades de fotoluminescência em função das concentrações de Er e Yb para as transições a)533 nm ² H _{11/2} → ⁴ I _{15/2} , b)553 nm ⁴ S _{3/2} → ⁴ I _{15/2} e c)671 nm ⁴ F _{9/2} → ⁴ I _{15/2} , e razão entre as transições d)I(553nm)/I(533nm), e)I(671nm)/I(533nm) e f)I(671nm)/I(553nm). As barras de erro não são visíveis na escala adotada e os perfis pontilhados representam um guia do comportamento dos dados. Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.	116
Figura 4.37–Evolução dos padrões de difração do sistema Ba _{1-x} La _x Ti _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ para os valores de a) x = 0; b) x = 0,5. Os perfis inferiores representam os padrões calculados para as estruturas das referências a) ICSD-257412 (GARCIA et al., 2015) e b) ICSD-189040 (ZALITA; HALIM, 2012).	119
Figura 4.38–Refinamentos do sistema Ba _{1-x} La _x Ti _{0,5} Mn _{0,5} O ₃ para os valores de a) x = 0; b) x = 0,5 através do programa GSAS.	120
Figura 4.39–Comparação do perfil de difração de raios-X da amostra obtida por reação em hidróxidos com os perfis teóricos das fases formadas de BaTiO ₃ , BaMnO ₃ , BaMn ₂ O ₈ e o padrão teórico desejado ICSD-257412 (GARCIA et al., 2015).	122
Figura 4.40–(a) Medidas de difração de raios x com fótons de energia <i>E</i> = 8 keV dos filmes crescidos com distância alvo/substrato <i>d</i> = 47 mm (embaixo) e <i>d</i> = 50 mm (em cima). Figura de (AMARAL et al., 2021).	123
Figura 4.41–Imagens HAADF-STEM da interface STO/BTMO dos filmes (a) D47 e (b) D50. Figura de (AMARAL et al., 2021).	124

Figura 4.42–Medidas de magnetização em função do campo magnético, $M(H)$, nos filmes (a) D47 e (b) D50. As inserções mostram $M(H)$ próxima á origem. A contribuição diamagnética do substrato foi subtraída dos dados apresentados. Figura de (AMARAL et al., 2021).	125
Figura A.1–Representação da sequência de empilhamento para os planos $\{111\}$ (denotados como A , B e C deslocados pelo vetor $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$) para a estrutura tipo CFC: a) ordenamento periódico, b) <i>Stacking Fault</i> e c) <i>twinning</i> . As linhas pontilhadas indicam a região de deslocamento dos planos na formação das falhas. Figura adaptada de (WARREN, 1990b).	131
Figura A.2–Representação das possíveis sequências de empilhamento nas camadas $m - 2$, $m - 1$ e m para a estrutura cristalina tipo CFC. O crescimento dos defeitos de empilhamento é demonstrados em função das probabilidades de a) <i>Stacking Fault</i> com probabilidade α e b) <i>twinning</i> com probabilidade β_t . Figura adaptada de (WARREN, 1990b).	132
Figura B.1–Comportamento da magnetização M em função do campo externo aplicado H para um material diamagnético. Figura adaptada de (KRISHNAN, 2016).	138
Figura B.2–Comportamento da magnetização M em função do campo externo aplicado H (a) e a dependência da susceptibilidade χ_M com a variação da temperatura (b) para um material paramagnético. Figura adaptada de (KRISHNAN, 2016).	139
Figura B.3–Comportamento da magnetização M em função do campo externo aplicado H (a) e a dependência da susceptibilidade χ_M (perfil azul) e o inverso da susceptibilidade χ_M^{-1} (perfil vermelho) com a variação da temperatura (b) para um material ferromagnético. Figura adaptada de (KRISHNAN, 2016).	140
Figura B.4–Comportamento do inverso da susceptibilidade χ_M^{-1} para o campo externo aplicado de forma paralela H_{\parallel} e perpendicular H_{\perp} à rede de <i>spins</i> em função da variação da temperatura para um material antiferromagnético. Figura adaptada de (KRISHNAN, 2016).	141
Figura C.1–Diagrama de Jablonski para os principais processos de fluorescência e Transferência Ressonante de Energia. Figura adaptada de (HOCHREITER; GARCIA; SCHMID, 2015).	144
Figura C.2–Diagrama esquemático a) dos níveis energéticos dos estados $^{2S+1}L_J$ para o íon Er^{+3} livre e inserido na matriz de LaCl_3 , mostrando o pequeno desdobramento devido ao efeito Stark, e b) o esquema da estrutura eletrônica dos íons terra-rara. Figuras adaptadas de (DALDOSSO; PAVESI, 2008) e (WALSH, 2006).	145
Figura C.3–Diagrama dos níveis energéticos e processos de emissão para os íons de Er^{+3} e Yb^{+3} inseridos na matriz de $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ e tempo de vida (τ) dos níveis excitados (NIU; ZHU, 2019). A - Absorção; Ae - Absorção de estado excitado; RET - Transferência de ressoante de energia; RC - Relaxamento cruzado; Re - Retorno de energia. Figura adaptada de (TIANMIN et al., 2015).	146

Figura D.1 – a) Principais mecanismos de espalhamento e b) espectro Raman contendo as posições simétricas dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes em relação à linha central de espalhamento Rayleigh. 149

Lista de tabelas

Tabela 3.1 – Quantidades utilizadas para cada amostra preparada. Foi utilizada uma balança digital modelo Shimadzu-AY220 com precisão de 0,0001 g.	55
Tabela 3.2 – Quantidades utilizadas para cada amostra preparada. Foi utilizada uma balança digital modelo Shimadzu-AY220 com precisão de 0,0001 g.	56
Tabela 4.1 – Parâmetros microestruturais obtidos para o sistema Au através do CMWP junto do parâmetro de qualidade do ajuste R_{wp} . A média dos tamanhos obtidos por MET também são descritos para comparação.	70
Tabela 4.2 – Parâmetros estruturais obtidos para o sistema NiO através do refinamento Rietveld para cada temperatura de síntese.	79
Tabela 4.3 – Parâmetros microestruturais obtidos para o sistema NiO através do CMWP junto do parâmetro de qualidade do ajuste R_{wp} . A média dos tamanhos obtidos por MET também são descritos para comparação.	86
Tabela 4.4 – Frequências de espalhamento de fônons para o sistema NiO em cm^{-1}	93
Tabela 4.5 – Parâmetros da rede cristalina, volume da célula unitária, tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}^{WH}$, parâmetros de microtensões ϵ e fatores de qualidade dos refinamentos R_{wp} obtidos para o sistema $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ em função da dopagem com Er e Yb.	107
Tabela 4.6 – Parâmetros estruturais obtidos para o sistema $\text{BaTi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ através do refinamento Rietveld.	120
Tabela 4.7 – Parâmetros estruturais obtidos para o sistema $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ através do refinamento Rietveld.	121
Tabela E.1 – Parâmetros calculados para os efeitos de <i>twinning</i> na amostra de Au. Colunas 1 a 5 (valores de hkl e multiplicidade para as diferentes sub-reflexões w). . .	152
Tabela E.2 – Parâmetros calculados para os efeitos de <i>twinning</i> na amostra de Au. Colunas 6 a 15.	153
Tabela E.3 – Parâmetros calculados para os efeitos de <i>twinning</i> na amostra de Au. Colunas 16 a 25.	154
Tabela E.4 – Parâmetros calculados para os efeitos de <i>twinning</i> na amostra de Au. Colunas 26 a 35.	155

1 Introdução Geral

Com o crescimento do setor tecnológico e a busca por sistemas mais eficientes, o desenvolvimento de novos materiais se tornou uma grande necessidade atual, impulsionando a síntese, caracterização e simulação computacional de novos materiais. Nesse cenário, a busca por sistemas com dimensionalidade reduzida e propriedades físicas bem definidas, que possam ser controláveis, destaca-se como uma área de grande interesse, promovendo a pesquisa de novos materiais bidimensionais e a redução de sistemas volumétricos já conhecidos para a escala micro ou nanométrica. Nesses últimos, a compreensão e sistematização da evolução das propriedades físicas, em função do tamanho e morfologia, é um dos principais pontos de estudo.

De maneira geral, os materiais nanoestruturados recebem uma grande atenção devido o surgimento de novas propriedades físicas, diferentes das observadas nos mesmos materiais em configuração volumétrica (*bulk*), que têm sua base nos efeitos de tamanho finito e do aumento da razão superfície/volume. Essa alteração de dimensão na correlação atômica é de grande interesse em sistemas onde as propriedades físicas, químicas e mecânicas estão ligadas diretamente aos átomos que os constituem e, em particular, às configurações eletrônicas e a dimensionalidade de suas interações.

Do ponto de vista tecnológico, os sistemas metálicos e magnéticos vêm apresentando grande destaque na área da nanotecnologia com o desenvolvimento de sistemas ópticos ajustáveis para aplicação em biomedicina e marcação celular (JAIN et al., 2007; BULAVINETS; YAREMCHUK; BOBITSKI, 2016), sensores optoeletrônicos (SIO et al., 2015) e catalizadores (AN; SOMORJAI, 2012).

Nesse contexto, o desafio em torno da nanotecnologia não traz consigo apenas a necessidade do desenvolvimento de novas técnicas de síntese, com foco no controle morfológico e nanoestrutural, mas também o aprimoramento de técnicas de caracterização e modelos físicos, matemáticos e computacionais capazes de descrever de forma robusta a evolução das propriedades de interesse. Segundo Billinge e Kanatzidis (2004), Billinge e Levin (2007), apesar de existirem técnicas amplamente aplicadas e de fácil acesso como

a Difração de Raios-X (DRX) e a Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), seus resultados isolados não são suficientes para resolver por completo a análise cristalográfica de materiais nanoestruturados. As limitações advêm das informações extraídas de cada técnica (resolução e estatística das medidas), de modo que para se atingir uma caracterização precisa é necessária a aplicação de diferentes teorias e métodos experimentais, procedimento conhecido como 'modelagem complexa'.

Este trabalho está centrado no estudo dos efeitos da microestrutura (tamanho das partículas, morfologia e defeitos cristalinos) nas propriedades físicas de sistemas em diferentes escalas de correlação atômica (*bulk* e nanoestruturas). Serão investigados os sistemas de nanopartículas metálicas de ouro (Au), nanopartículas magnéticas de óxido de níquel (NiO), sistemas dopados de terras-raras ($\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$) e óxidos metálicos $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0;0,5$), escolhidos devido às suas potenciais aplicações tecnológicas como nanodispositivos magnéticos, optoeletrônicos e marcadores biológicos. Para isso, será aplicado um conjunto de procedimentos que vão desde o controle dos parâmetros de síntese até a implementação de uma rotina de análise microestrutural, através da utilização de técnicas de caracterização direta (Microscopia Eletrônica de Transmissão – MET) e técnicas indiretas de difração de Raio-X e espectroscopia óptica, em conjunto a ferramentas computacionais baseadas na técnica de *X-Ray Profile Analysis* (XPA).

1.1 Nanopartículas de NiO e Au

Do ponto de vista dos sistemas óxido de níquel II (NiO) e ouro (Au), a análise proposta neste trabalho prevê o estudo da evolução das características microestruturais do sistema em função dos parâmetros de síntese, e comparação com as propriedades físicas, quando disponíveis.

O NiO em amostras *bulk* apresenta simetria cúbica com ordenamento antiferromagnético (AFM) abaixo de 523K, mas o ordenamento ferromagnético pode ser induzido através de mecanismos de redução de tamanho das partículas (TIWARI; RAJEEV, 2006;

RAVIKUMAR; KISAN; PERUMAL, 2015; YI et al., 2007; MAKHLOUF et al., 1997). Este comportamento, previsto por Néel (NÉEL, 1949), está relacionado à desordem estrutural, distribuição de tamanhos e randomização das orientações dos momentos magnéticos, assim como com efeitos de tamanho finito e de superfície nas partículas (RAVIKUMAR; KISAN; PERUMAL, 2015). Em suma, esses efeitos possibilitam o surgimento de uma rede magnética com magnetização não nula através dos *spins* desordenados na superfície da partícula. Esse desordenamento é proveniente da quebra das ligações iônicas $\text{Ni}^{+2}\text{-O}^{-2}$ na superfície e de detalhes estruturais na interface superfície/núcleo, o que dá lugar a uma magnetização não uniforme na partícula (KRISHNAN, 2016). Em óxidos metálicos com ligações iônicas, a natureza antiferromagnética está ligada às interações lineares de super troca (*superexchange*), caracterizada como uma interação indireta entre os momentos magnéticos dos íons metálicos adjacentes (com orbitais $3d$) mediados pelos orbitais $2p$ dos oxigênios. Neste contexto, sintetizamos nanopartículas de NiO com o objetivo de avaliar a evolução da microestrutura, as propriedades ópticas e magnéticas.

No que diz respeito ao sistema de nanopartículas de Au, seu interesse está centrado no caráter metálico. A dimensionalidade das interações atômicas e a morfologia das partículas causam grandes variações em suas propriedades elétricas e ópticas. Essa variação está ligada aos mecanismos de ressonância plasmônica de superfície ¹, relacionada aos efeitos de excitação coletiva dos elétrons de condução através da presença de um campo eletromagnético externo. As propriedades físicas, aliado à biocompatibilidade do sistema e sensibilidade à mudança de meio onde estiverem inseridas, conferem às nanopartículas de ouro grande interesse na produção de marcadores biológicos ou em sistemas de distribuição de medicamentos (KIMLING et al., 2006; JOH et al., 2013; CHENG et al., 2008; SONG et al., 2013).

Neste trabalho, focaremos na evolução das características microestruturais nessas amostras em função dos parâmetros de preparo utilizados na metodologia de síntese.

¹ Rápidas oscilações da densidade de elétrons da superfície de um metal, induzida pela interação com o campo eletromagnético da luz incidente (KIMLING et al., 2006; FERREIRA et al., 2016; LINK; EL-SAYED, 1999)

1.2 A série $\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$

A procura por materiais com propriedades luminescentes tem se tornado uma grande motivação na área tecnológica devido a crescente busca por novas aplicações e melhoria de eficiência de sistemas já criados. Dentre as propriedades de maior interesse na área de desenvolvimento de materiais estão os sistemas com propriedades ópticas controláveis, como é o caso dos sistemas com conversão ascendente de fótons (*photon up-conversion*), se destacando pela pluralidade de aplicações, que inclui a construção de lasers, telas, dispositivos optoeletrônicos, comunicação óptica, sistemas de detecção, aumento da eficiência de células solares, e aplicações biomédicas como a criação de biomarcadores para imagens médicas, desinfecção por radiação ultravioleta (UV), ativadores fotoquímicos, etc (XIE et al., 2015a; SINGH et al., 2019; NIU; ZHU, 2019; DAHIYA et al., 2018; CHANG, 2011; LIU et al., 2013; GAO et al., 2013; PHILIPPS et al., 2001).

O princípio da propriedade de up-conversion se baseia nos mecanismos de absorção sequencial e combinação de dois ou mais fótons de menor energia (maior comprimento de onda) para posterior emissão de um único fóton de maior energia (menor comprimento de onda) (SUN et al., 2017). Esse processo está diretamente ligado às transições radiativas do centro de emissão (íon dopante) e a sua correlação com a matriz onde está inserido (rede cristalina), sendo a eficiência de determinada emissão dependente do tipo de radiação incidente utilizada, tipo e concentração dos dopantes e/ou codopantes e a estrutura cristalina, morfologia e tamanho cristalino do material hospedeiro.

Nesse contexto, os óxidos ternários da família AB_2CO_3 ($A = \text{Ca}, \text{Ba}$; $B =$ terras raras; $C = \text{Cu}, \text{Zn}$) se caracterizam como grandes candidatos para matrizes hospedeiras, podendo se destacar o material $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, um tipo de matriz com grande estabilidade cristalina, química e térmica, além de suas vantagens ambientais quando comparadas com fluoretos, sulfetos e materiais baseados em boro (ETCHART et al., 2010; SINGH et al., 2019).

Cristalograficamente, o composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ cristaliza em uma estrutura tetragonal com grupo espacial $I4/mcm$, representada na Figura 1.1 ². A célula unitária é formada

² Figura gerada pelo programa VESTA (MOMMA; IZUMI, 2008)

por oito tetraedros de ZnO_4 , 10 poliedros de BaO_{10} com simetria C_{2v} e poliedros octa-coordenados de LaO_8 possuindo simetria D_4 . Sua estrutura básica pode então ser descrita como camadas alternadas de Zn-Ba-O e La-O que se estendem infinitamente no plano ab e perpendicular ao eixo c (DAHIYA et al., 2018; CHANG, 2011).

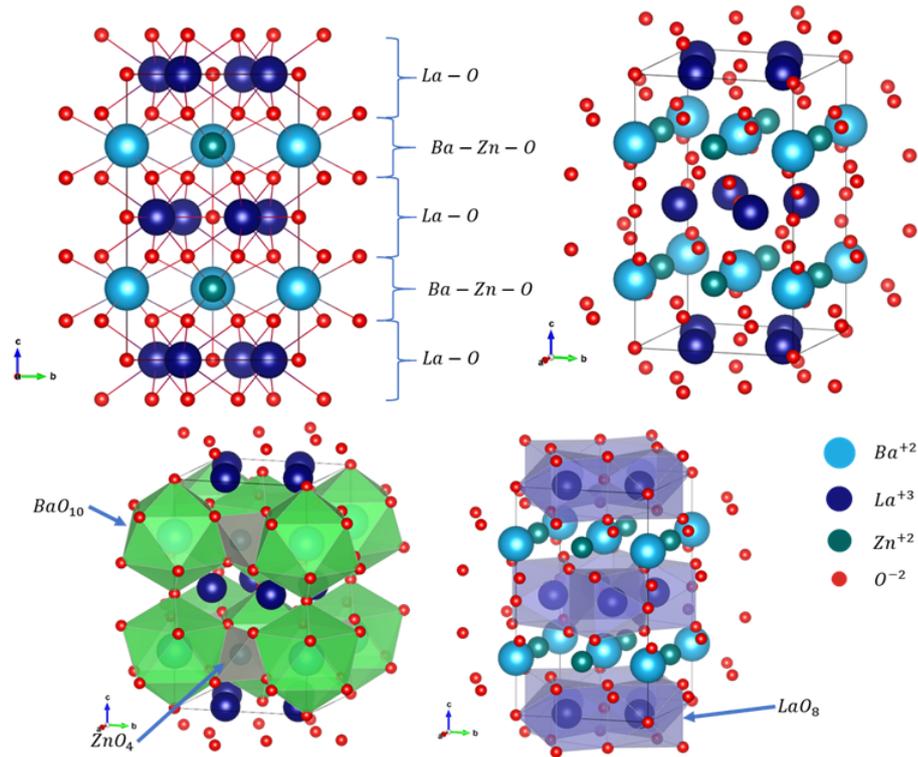


Figura 1.1 – Estrutura cristalina do composto $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ e coordenação dos poliedros dos diferentes cátions. ICSD-172768 (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2006).

Íons de terra-rara como o Er^{+3} , Ho^{+3} e Tm^{+3} são geralmente utilizados como centros de absorção e emissão (XIE et al., 2015a), ocupando o sítio do íon La^{+3} no $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$. A escolha do tipo de dopante depende do tipo de radiação incidente e emissão pretendida. Quando se trata de radiações incidentes com comprimento de onda em 980 nm o íon trivalente de érbio (Er^{+3}) se torna o dopante mais empregado para a obtenção de emissões na região do visível, no verde (520-570 nm) e vermelho (640-690 nm), sendo o Yb^{+3} geralmente empregado como codopante, pois exerce papel de sensibilizador nos processos de transferência de energia para os íons de Er^{+3} , potencializando os processos de *up-conversion*.

1.3 A série de compostos de óxidos metálicos $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0;0,5$)

A família $\text{BaTi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ (BTMO) é obtida através da introdução de íons magnéticos no composto BaTiO_3 , através da substituição de 50% dos íons de Ti por íons de Mn, formando uma estrutura tipo perovskita dupla desordenada $AB'_{0,5}B''_{0,5}\text{O}_3$, onde $A = \text{Ba}$, B' e $B'' = \text{Ti, Mn}$, representada nas Figura 1.2.a e 1.2.b. Estudos iniciais do BTMO, em amostras policristalinas em pó, mostraram que o material apresenta estrutura hexagonal 12R, com propriedades dielétricas à temperatura ambiente e alta permissividade $\epsilon_r \sim 45$ (em frequências de rádio e microondas), não revelando comportamento magnético até 3,6 K em medidas de difração de nêutrons (Figura 1.2.c), devido à competição das interações de troca J_1 e J_2 (Figura 1.2.b) responsável pela frustração magnética até baixas temperaturas (KEITH et al., 2004; GARCIA et al., 2015).

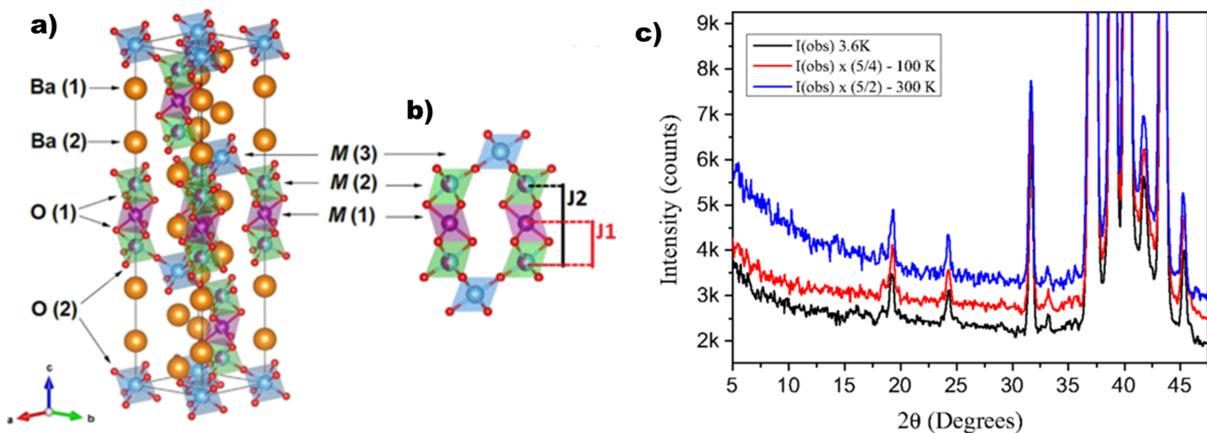


Figura 1.2 – (a) Modelo estrutural da perovskita dupla desordenada $AB'_{0,5}B''_{0,5}\text{O}_3$ tipo 12R $\text{BaTi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$; sítios de Bário (Ba(1) e Ba(2)), Oxigênio (O(1) e O(2)) e metais de transição (M(1), M(2) e M(3)) são destacados na figura. (b) Detalhes do dímeros estruturais indicando as constantes de troca J_1 e J_2 . (c) Dados de difração de nêutrons em função de T: não se observa ordem magnética até 3.6 K (intervalo equivalente em Q é 0.35 \AA^{-1} até 3.27 \AA^{-1}). Figuras: a,b retiradas de (CANTARINO et al., 2019); c (GARCIA et al., 2015).

Novos estudos provaram a não existência de ordens magnéticas de longo alcance até 20mK (CANTARINO et al., 2019), propondo a formação de uma rede magnética triangular (Figura 1.3) como sendo a potencial causa de estados fundamentais de orientações

randômicas de *spins* locais (*spin glass*), ou por estados de líquido de *spin* quântico devido a trimeros efetivos ($S=1/2$) e *spins* órfãos ($S=3/2$). Esses resultados foram obtidos considerando a estrutura determinada em amostras volumétricas (*bulk*), abrindo espaço para uma investigação mais aprofundada sobre a microestrutura em sistemas com dimensão nanocristalina.

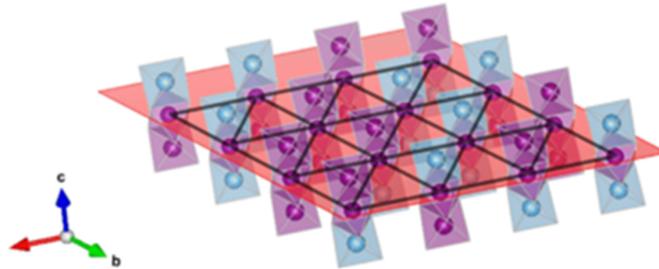


Figura 1.3 – Modelo de rede magnética emergente proposto para o sistema $\text{BaTi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ em baixas temperaturas. Figura retirada de (CANTARINO et al., 2019)

Por outro lado, é conhecido que a propriedade de manganitas (B' ou $B'' = \text{Mn}$) dependem da dimensionalidade do material e das contribuições dos efeitos de superfície (SUN et al., 1999; HU et al., 2006). Nesse contexto, este projeto de pesquisa propõe a complementação dos estudos no sistema BTMO através da evolução das propriedades físicas em função da análise microestrutural de amostras em escala nanométrica, obtidas através da metodologia aplicada por Hu et al. (2006).

Paralelamente, foi realizado o estudo do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0,5$), previamente obtido em escala *bulk* através do método de reação em estado sólido. A escolha desse sistema é fundamentada na substituição dos íons de Ba^{2+} por La^{3+} , onde é esperada uma alteração no balanço de cargas dos íons magnéticos de Mn, possibilitando estados de oxidação 3+. A variação dos estados de oxidação permite a obtenção de uma composição de cargas onde a razão $\frac{\text{La}^{3+}}{\text{Ba}^{2+}}$ seja igual a de $\frac{\text{Mn}^{3+}}{\text{Mn}^{4+}}$ ou $\frac{\text{Mn}^{2+}}{\text{Mn}^{3+}}$ (COEY; VIRET; MOLNÁR, 1999), além da alteração da simetria cristalográfica para cúbica ($Pm\bar{3}m$) (KAMEGASHIRA; NAKAJIMA; KOBAYASHI, 1998).

1.4 Objetivos

Esta Tese é baseada no desenvolvimento de uma sistemática de abordagem experimental de caracterização microestrutural de amostras cristalinas *bulk* e nanoestruturadas. Em particular, foi avaliado o impacto da variação dos parâmetros de síntese na micro ou nanoestrutura e, por sua vez, nas propriedades físicas.

Foram aplicadas ferramentas computacionais de análise dos perfis de difração em pó (que incluem FullProf, GSAS e CMWP) e ferramentas de análise direta como MET. As análises supracitadas foram correlacionadas (quando disponíveis) com dados de propriedades ópticas e magnéticas.

1.4.1 Objetivos específicos

- Obtenção de amostras nanoestruturadas.
- Estudo das características microestruturais dos sistemas com diferentes escalas de correlação atômica em função da rota de síntese.
- Usar medidas diretas (MET) e indiretas (DRX) para obter informação sobre a morfologia e distribuição de tamanhos de partículas.
- Criação de modelos microestruturais para comparação com dados de difração de raios-X em pó.
- Coleta de medidas de caracterização magnética.
- Coleta de medidas de caracterização óptica.

A Tese está dividida em 5 capítulos. Após este capítulo introdutório, no Capítulo 2 serão abordados os conceitos básicos e modelos necessários para se entender a metodologia aplicada neste trabalho. No Capítulo 3 serão descritos os principais procedimentos utilizados para a síntese das amostras e a obtenção dos dados experimentais. No Capítulo 4 serão apresentados os resultados, discussões e conclusões para cada sistema.

2 Fundamentos Teóricos

Neste capítulo serão discutidos os conceitos essenciais e os modelos teóricos utilizados como base na metodologia de caracterização microestrutural aplicada neste estudo. Como principal ferramenta será aplicada a técnica de análise de perfis de difração de raios-X (*X-ray Profile Analysis - XPA*), explorando modelos clássicos e suas variações no processo de amplificação das informações físicas extraídas dos padrões de difração.

2.1 Análise de perfis de difração de raios-X

A aplicação da técnica de obtenção dos parâmetros microestruturas através da análise dos perfis de difração de raios-X (*XPA*)¹ teve sua popularização com os trabalhos de Scherrer (1912) ao desenvolver uma metodologia que permitisse determinar o valor da média volumétrica dos domínios de espalhamento coerente $\langle x \rangle_{vol}$ ² em amostras cristalinas através do alargamento dos perfis de difração $I(2\theta)$.

Esse procedimento se baseia na teoria cinemática do processo de espalhamento elástico em amostras policristalinas, onde o perfil de intensidade espalhada é proveniente de um cristal formado por N planos cristalinos perpendiculares ao vetor de difração \vec{k} no espaço recíproco (GUINIER, 1994) com módulo $k = \frac{2\text{sen}\theta}{\lambda}$. O perfil de intensidades resultantes pode ser descrito pela função

$$I(\vec{k}) = I_o |F(\vec{k})|^2 \prod_{j=1}^3 \frac{\text{sen}^2(\pi \vec{k} \cdot N_j \vec{a}_j)}{\text{sen}^2(\pi \vec{k} \cdot \vec{a}_j)}. \quad (2.1)$$

onde I_o é a intensidade do feixe incidente, $F(\vec{k})$ é o fator de estrutura que carrega toda a informação das posições atômicas na estrutura cristalina e $[\text{sen}^2(\pi \vec{k} \cdot N_j \vec{a}_j)]/[\text{sen}^2(\pi \vec{k} \cdot \vec{a}_j)]$ é a função de interferência que dá forma ao máximo de intensidade, sendo N_j e \vec{a}_j o número de planos e o valor do vetor da rede cristalina para $j \rightarrow 1 = \hat{x}, 2 = \hat{y}, 3 = \hat{z}$.

¹ *XPA - X-ray Profile Analysis*

² Regiões com ordenamento periódico dos planos cristalinos.

A forma do perfil pode ser observada na Figura 2.1. É representada a evolução das intensidades e alargamentos em função do número de planos cristalinos para o limite $x \rightarrow n\pi$ em $\vec{k} = \vec{g}$, onde n é um número inteiro e \vec{g} é o vetor do espaço recíproco, demonstrando a redução da intensidade e alargamento do perfil para menores valores de N .

Difratômetros convencionais com geometria operacional tipo Bragg-Brentano ($\theta - 2\theta$) medem as intensidades para um ponto qualquer do espaço recíproco (\vec{s}) tal que

$$s = |\Delta g| = k - g = \frac{2(\text{sen}\theta - \text{sen}\theta_B)}{\lambda} \approx \frac{2\cos\theta_B\Delta\theta}{\lambda} \quad (2.2)$$

sendo g o módulo do vetor do espaço recíproco no ângulo teórico de Bragg (θ_B) igual a $g = \frac{2\text{sen}\theta_B}{\lambda}$ e λ o comprimento de onda da radiação utilizada.

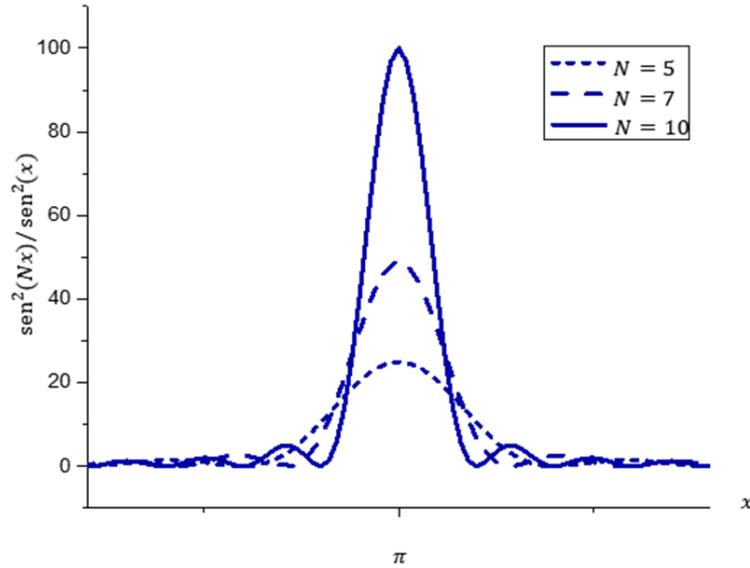


Figura 2.1 – Perfil da função $\text{sen}^2(Nx)/\text{sen}^2(x)$ para os valores de $N=5, 7$ e 10 .

Desse modo, o perfil de intensidade pode ser simplificado como

$$I(\vec{s}) \sim \frac{\text{sen}^2(Nx)}{\text{sen}^2(x)}, \quad (2.3)$$

onde $x = \pi \vec{k} \cdot \vec{a}_j$ e \vec{a}_j é o vetor da rede cristalina, sendo seu valor máximo igual a N^2 .

Em sistemas com valores de N muito grandes (cristal infinito), a parte direita da relação 2.3 pode ser aproximada como $\frac{\text{sen}^2(Nx)}{\text{sen}^2(x)} \sim N^2 \left(\frac{\text{sen}(Nx)}{Nx} \right)^2$, com valor de FWHM³ igual

³ Largura a meia altura, referente ao termo em inglês Full Width at Half Maximum - FWHM

a (RIBÁRIK, 2008)

$$FWHM = 2\Delta\theta = \frac{|\Delta g|\lambda}{\cos\theta_B} = \frac{\lambda S}{\cos\theta_B L} \quad (2.4)$$

onde L é igual a espessura do cristal perpendicular ao vetor de difração \vec{g} correspondente a $\langle x \rangle_{vol}$, assim

$$FWHM = \frac{\lambda\alpha}{\cos\theta_B \langle x \rangle_{vol}} \quad (2.5)$$

que é a forma da equação de Scherrer, sendo S o fator de correção relacionado ao formato das partículas, geralmente utilizado 0,9 para partículas esféricas (SCHERRER, 1912).

Também é possível calcular a intensidade integrada (normalizada pelo máximo da intensidade) como

$$\beta = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \left(\frac{\sin(Nx)}{\sin(x)} \right)^2 dx}{I(0)} = \frac{\lambda}{\cos\theta_B \langle x \rangle_{vol}} \quad (2.6)$$

Esse modelo considera que os alargamentos dos perfis de difração são provenientes apenas de efeitos de tamanho cristalino, mas em sua forma real o perfil de intensidades $I(\vec{s})$ segue um comportamento mais complexo descrito como a convolução (\otimes) das contribuições de tamanho de cristalito $I^S(\vec{s})$, distorções na rede $I^D(\vec{s})$ e alargamentos geométricos instrumentais $I^{instr}(\vec{s})$ somados de uma função de fundo 'Backg' (*background*), seguindo o comportamento tipo (GUINIER, 1994)

$$I(\vec{s}) = I^{instr}(\vec{s}) \otimes I^S(\vec{s}) \otimes I^D(\vec{s}) + \text{Backg}, \quad (2.7)$$

sendo o *background* usualmente caracterizado por uma função polinomial analítica.

De forma a se obter apenas as contribuições físicas dos alargamentos de perfil propriamente relacionados à microestrutura do material, é necessário um processo de deconvolução das contribuições instrumentais, e em seguida a aplicação de outros modelos físicos que descrevam os efeitos de tamanho e distorções.

2.1.1 Contribuição instrumental

Em montagens convencionais de difratômetros de raios-X, a contribuição instrumental se dá principalmente pelo aumento nos valores de $FWHM$, influenciada por fatores geométricos como o tamanho do feixe de raios-X, divergências equatoriais e axiais no plano

dos feixes incidente e difratado (CHEARY; COELHO; CLINE, 2004; SCARDI et al., 1996). Essa variação ocorre em função do ângulo de difração 2θ e seus efeitos podem ser notados em difratômetros com geometria de operação Bragg-Brentano, usando por exemplo várias configurações das fendas (LOUËR; LANGFORD, 1988). Quando configurações de alta resolução são usadas, por exemplo, fontes de luz síncrotron com fenda receptora de $0,026^\circ$, esses alargamentos usualmente diminuem, podendo cair até pela metade.

A remoção da contribuição instrumental é usualmente tratada com a aproximação de Stokes (1948), através da transformada de Fourier das componentes da intensidade experimental ($I^{exp}(\vec{s})$) (WARREN, 1990a)

$$I^{exp}(\vec{s}) = I^{instr}(\vec{s}) \otimes I^{físico}(\vec{s}), \quad (2.8)$$

com

$$I^{físico}(\vec{s}) = I^S(\vec{s}) \otimes I^D(\vec{s}), \quad (2.9)$$

e sua transformada discreta calculada na forma (KLUG; ALEXANDER, 1974)

$$\mathcal{F}[I^{exp}(\vec{s})] = \mathcal{F}[I^{instr}(\vec{s}) \otimes I^{físico}(\vec{s})], \quad (2.10)$$

$$A^{exp}(L) = A^{instr}(L)A^{físico}(L), \quad (2.11)$$

onde $A^{exp}(L)$, $A^{instr}(L)$ e $A^{físico}(L)$ são os coeficientes de Fourier e L é a variável de Fourier, com unidade de comprimento na direção do vetor de difração \vec{g} , e dada como

$$L = \frac{n\lambda}{2[\sin \theta_2 - \sin \theta_1]}, \quad (2.12)$$

onde $(\theta_2 - \theta_1)$ é a extensão angular do perfil de difração medido e n um número inteiro (UNGÁR; TICHY, 1999).

Experimentalmente, os valores dos coeficientes da contribuição instrumental $A^{instr}(L)$ são obtidos através da medida de uma amostra padrão de Hexaboreto de lantânio (LaB_6) de alta cristalinidade, com alargamentos físicos desprezíveis (tendendo a uma função delta) dos picos de difração e medida nas mesmas condições experimentais da amostra de interesse. Dessa forma, a intensidade $I^{físico}(\vec{s})$ pode ser recuperada posteriormente através

da transformada inversa dos coeficientes de Fourier na forma

$$I^{físico}(\vec{s}) = \mathcal{F}^{-1} \left[\frac{A^{exp}(L)}{A^{instr}(L)} \right] \quad (2.13)$$

2.1.2 Método gráfico de Williamson-Hall

Este procedimento consiste na avaliação dos parâmetros β (intensidade integrada) ou $FWHM$ das reflexões de índice hkl em função do módulo do vetor de difração g_{hkl} (WILLIAMSON; HALL, 1953). Permite direcionar a análise dos alargamentos causados por efeitos de tamanho do cristalito e/ou deformações na rede cristalina, podendo ser estes últimos promovidos por defeitos pontuais, defeitos de fronteira de grãos ou defeitos de empilhamento dos planos cristalinos. Assumindo que os perfis de alargamento possuem comportamento Lorentziano (STOKES; WILSON, 1944; WILLIAMSON; HALL, 1953), para um material onde estão presentes simultaneamente efeitos de tamanho cristalino e microdeformação, o alargamento total dos picos devem ser compostos pela soma das larguras provenientes de efeitos de tamanho cristalino e microdeformação na forma:

$$\Delta K_{\beta} = \frac{1}{\langle x \rangle_{vol}} + \Delta K^D \quad (2.14)$$

para valores de intensidade integrada e

$$\Delta K_{FWHM} = \frac{0,9}{\langle x \rangle_{vol}} + \Delta K^D \quad (2.15)$$

para valores de FWHM, onde $\Delta K_{\beta} = \beta * \cos\theta/\lambda$, $\Delta K_{FWHM} = FWHM * \cos\theta/\lambda$ e ΔK^D é a contribuição da microdeformação dada por (WILLIAMSON; HALL, 1953) como

$$\Delta K^D = 2\epsilon_{hkl}k \quad (2.16)$$

sendo ϵ_{hkl} o parâmetro da microdeformação associado à variação relativa da distância interplanar d_{hkl} , e de seus valores de referência $d_{0,hkl}$ na forma

$$\epsilon_{hkl} = \frac{d_{hkl} - d_{0,hkl}}{d_{0,hkl}} \quad (2.17)$$

As equações 2.14 e 2.15 podem ser generalizadas na forma:

$$\Delta K = \frac{S}{\langle x \rangle_{vol}} + 2\epsilon_{hkl}k \quad (2.18)$$

na qual $\zeta = 0,9$ ou $\zeta = 1$ para $FWHM$ ou β respectivamente.

O método clássico de Williamson-Hall consiste em graficar os valores de ΔK em função de k , o que deve apresentar um comportamento linear. Uma regressão linear dos dados permite determinar os valores de ϵ_{hkl} , pois ele será igual ao coeficiente angular do ajuste linear da regressão e o tamanho médio das partículas é extraído da intersecção da reta com o eixo y (coeficiente linear). Os valores de ϵ_{hkl} podem representar uma compressão ou expansão da rede nos casos dos valores encontrados serem negativos ou positivos, respectivamente.

Em sistemas onde os alargamentos são causados apenas por efeitos de tamanho dos cristalitos, β e $FWHM$ seguem o comportamento constante (não depende de hkl), representado, por exemplo, na Figura 2.2.a em nanopartículas de cobre (GUBICZA, 2014).

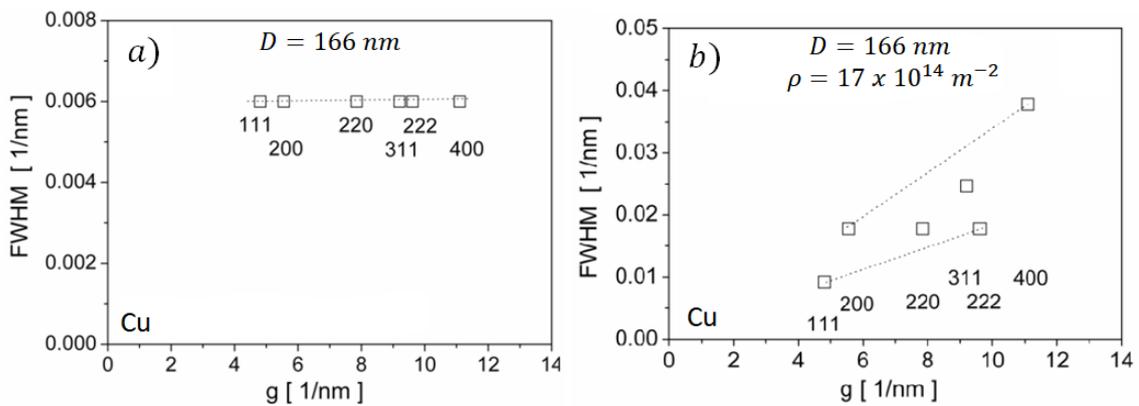


Figura 2.2 – Valores de FWHM dos picos de difração para as reflexões hkl em função do módulo do vetor de difração g_{hkl} para nanopartículas esféricas de Cu a) com diâmetro igual a 166 nm sem distorções e b) com uma densidade de deslocamentos $\rho = 17 \times 10^{14} \text{ m}^{-2}$. As linhas pontilhadas representam um guia para a observação do comportamento das reflexões harmônicas 111-222 e 200-400 em sistemas sem a presença de defeitos e em sistemas com uma densidade de defeitos não nula. Figura adaptada de (GUBICZA, 2014).

Quando a microdeformação na rede cristalina é proveniente de uma densidade de deslocamentos, a evolução assume comportamento não constante (depende de hkl), representado na Figura 2.2.b, também para nanopartículas de cobre (GUBICZA, 2014), causado pela anisotropia das constantes elásticas e os campos de tensão causados pelos

deslocamentos (UNGÁR; BORBÉLY, 1996). Os processos de alargamento provenientes do tamanho cristalino são, em geral, independentes das reflexões hkl , mas podem apresentar uma dependência nos casos em que os cristalitos possuem morfologias não esféricas. Por isso, a determinação das contribuições da anisotropia nos tamanhos e microdeformações precisam da aplicação de modelos mais robustos.

2.1.3 Método de Warren-Averbach

O método de Warren-Averbach também é formulado para a análise de efeitos de tamanho e microdeformações. É baseado na deconvolução das intensidades físicas $I^{físico}(\vec{s}) = I^S(\vec{s}) \otimes I^D(\vec{s})$, após a remoção da contribuição instrumental, através da transformada de Fourier dos perfis de difração para a obtenção dos coeficientes individuais de cada termo, onde

$$A^{físico}(L) = A^S(L) \cdot A^D(L) \cdot A^{DP}(L), \quad (2.19)$$

sendo $A^S(L)$ os coeficientes de tamanho, $A^D(L)$ os coeficientes de distorção na rede cristalina provocados por microdeformações e $A^{DP}(L)$ os coeficientes de defeitos planares.

2.1.3.1 Contribuição de tamanhos cristalinos

O modelo teórico que descreve o comportamento da contribuição dos tamanhos cristalinos aos perfis de difração, livres de distorções, é baseado nos trabalhos desenvolvidos por Bertaut (1950) e Guinier (1994). Nesse modelo, o perfil de intensidades $I^S(\vec{s})$ é caracterizado como a contribuição proveniente do volume das colunas cristalinas perpendiculares aos planos hkl , dependendo do tamanho médio e morfologia dos grãos na forma:

$$I^S(\vec{s}) = \int_0^\infty \frac{t \sin^2(\pi t s)}{(\pi t s)^2} g(t) dt, \quad (2.20)$$

na qual $t * \sin^2(\pi t s)/(\pi t s)^2$ dá a intensidade dos feixes espalhados por uma coluna cristalina com comprimento t e fração das colunas com comprimento entre t e $t + dt$ dada por $g(t)dt = tda/V$, sendo V o volume do grão (Figura 2.3).

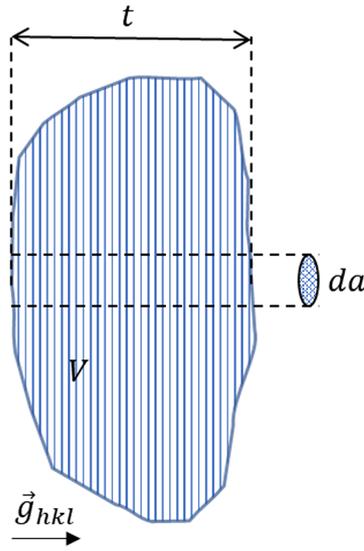


Figura 2.3 – Representação das colunas cristalinas perpendiculares aos planos de difração (hkl) para um cristalito de volume V . \vec{g}_{hkl} é o vetor de difração. Figura adaptada de (GUINIER, 1994).

$g(t)$ depende da forma dos cristalitos, tal que o comprimento das colunas cristalinas depende dos contornos geométricos dos grãos, dessa forma a equação 2.20 pode ser reescrita em função da morfologia e distribuição de tamanhos cristalinos. De acordo com Ungár et al. (2001), os materiais nanoestruturados tendem a seguir distribuições de tamanho tipo log-normal

$$f(x) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \frac{1}{x} \exp\left(-\frac{[\log(x/m)]^2}{2\sigma^2}\right) \quad (2.21)$$

na qual m é o valor da mediana e σ é a variância da distribuição dos tamanhos cristalinos.

Assumindo uma distribuição log-normal e geometria esférica dos grãos, a relação entre $g(t)$ e $f(x)$ pode ser dada como

$$g(t)dt = \left(\int_t^\infty f(x)dx\right) t^2 dt. \quad (2.22)$$

Substituindo na equação 2.20, o perfil de intensidades correspondente ao efeito dos tamanhos cristalinos é obtido como

$$I^S(\vec{s}) = \int_0^\infty t \frac{\sin^2(t\pi s)}{(\pi t)^2} \operatorname{erfc}\left[\frac{\log(t/m)}{\sqrt{2}\sigma}\right] dt. \quad (2.23)$$

onde $erfc$ é a função complementar de erro dada por

$$erfc(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^{\infty} e^{-l^2} dl. \quad (2.24)$$

Os coeficientes $A^S(L)$ dos perfis de intensidade provenientes de grãos livres de distorções, assumindo morfologia esférica e distribuição de tamanhos tipo log-normal podem ser escritos como (RIBÁRIK; UNGÁR; GUBICZA, 2001)

$$\begin{aligned} A^S(L) = & \left[\frac{m^3 e^{4.5\sigma^2}}{3} erfc \left(\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma} - \frac{3\sqrt{2}\sigma}{2} \right) \right] \\ & - \left[\frac{m^2 e^{2\sigma^2}}{2} |L| erfc \left(\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma} - \sqrt{2}\sigma \right) \right] \\ & + \left[\frac{|L|^3}{6} erfc \left(\frac{\log(|L|/m)}{\sqrt{2}\sigma} \right) \right] \end{aligned} \quad (2.25)$$

Em sistemas em que o alargamento dos picos é independente do vetor \vec{g}_{hkl} e os valores de L são muito pequenos, a expressão para $A^S(L)$ pode ser reescrita para $L \geq 0$ como

$$A^S(L) = \frac{2m^3 e^{4.5\sigma^2}}{3} - m^2 e^{2\sigma^2} L \quad (2.26)$$

na qual, dividindo pelo valor máximo de $A^S(0) = 2m^3 e^{4.5\sigma^2}/3$ são obtidos os coeficientes de Fourier normalizados para tamanhos cristalinos, aproximados como

$$A^S(L) = 1 - \frac{L}{\langle x \rangle_{\acute{a}rea}} \quad (2.27)$$

na qual $\langle x \rangle_{\acute{a}rea} = m e^{2.5\sigma^2}$.

Em sistemas cúbicos, no caso de alargamentos dos picos independentes de hkl , mas onde há a ocorrência de defeitos planares (*stacking faults*) e/ou defeitos de fronteira de grãos (*twinning*), o tamanho aparente da partícula é reduzido, sendo os coeficientes $A^S(L)$ alterados por (UNGÁR et al., 1998; SCARDI; LEONI, 1999)

$$A(L)^S = 1 - \frac{L}{\langle x \rangle_{\acute{a}rea}} - L \frac{1,5\alpha + \beta_t}{a} W(g), \quad (2.28)$$

onde a é o parâmetro da rede cristalina, $W(g)$ são coeficientes dependentes das reflexões hkl , α e β_t são respectivamente as probabilidades de *stacking faults* e *twinning* (WARREN, 1990b).

2.1.3.2 Contribuição das distorções na rede (microdeformações)

As distorções na rede cristalina são definidas como deslocamentos atômicos de suas posições ideais, geralmente sendo quantificadas pelo valor médio do quadrado da microdeformação na rede $\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle$ perpendicular aos planos de reflexão hkl .

De forma geral, essas microdeformações proporcionam pequenos campos de tensões com variações no fator de estrutura das células unitárias, causadas pela alteração do espaçamento médio interatômico. O efeito é então observado através do deslocamento dos perfis de difrações de suas posições angulares ideais (dadas pela lei de Bragg), bem como através de alargamentos anisotrópicos das reflexões hkl (UNGÁR; RÉVÉSZ; BORBÉLY, 1998).

Assumindo um modelo de microdeformação onde os deslocamentos seguem uma distribuição aleatória, os coeficientes de Fourier das microdeformações podem ser descritos como (WARREN, 1990b)

$$A^D(L) = e^{-2\pi^2 g^2 \langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle L^2} \quad (2.29)$$

com o valor médio $\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle$ igual a (WILKENS, 1970)

$$\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle = \left(\frac{b_{Burgers}}{2\pi} \right)^2 \pi \rho \bar{C}_{hkl} f(\eta), \quad (2.30)$$

na qual $b_{Burgers}$ é o valor absoluto do vetor de Burgers ⁴, ρ é a densidade de deslocamentos, \bar{C}_{hkl} é o valor médio do fator de contraste dos deslocamentos ⁵ e $f(\eta)$ é a função de Wilkens, que descreve o modelo de distribuição aleatória de deslocamentos (WILKENS,

⁴ O vetor de Burgers $b_{Burgers}$ representa a direção e magnitude da distorção na rede cristalina provocada por adição ou deslocamento de planos cristalinos.

⁵ O fator de contraste dos deslocamentos é o parâmetro responsável por levar em consideração a influência dos deslocamentos nos alargamentos anisotrópicos dos perfis através da inclusão das propriedades elásticas do material, campos e tipos de deslocamentos.

1970).

$$f(\eta) = \begin{cases} -\ln(\eta) + \frac{7}{4} - \ln(2) + \frac{\eta^2}{6} - \frac{32\eta^3}{225\pi}, & \eta \leq 1 \\ \frac{256}{45\pi\eta} - \left(\frac{11}{24} + \frac{\ln(2\eta)}{4}\right) \frac{1}{\eta^2}, & \eta > 1 \end{cases} \quad (2.31)$$

na qual $\eta = L/R_e$, sendo R_e o raio efetivo entre regiões afetadas por deslocamentos.

Em policristais não texturizados, a anisotropia dos alargamentos pode ser devidamente simulada através da média do fator de contraste dos deslocamentos (UNGÁR; TICHY, 1999; DRAGOMIR; UNGÁR, 2002), que utiliza os valores individuais C_{hkl} para cada permutação possível de hkl . Para sistemas cúbicos

$$C_{hkl} = C_{h00}(1 - qH^2) \quad (2.32)$$

onde C_{h00} e q são parâmetros que podem ser obtidos através das constantes elásticas dos cristais e o tipo de deslocamento (UNGÁR et al., 1999), sendo

$$H^2 = \frac{h^2k^2 + h^2l^2 + k^2l^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2}. \quad (2.33)$$

Para sistemas hexagonais:

$$C_{hkl} = C_{hk0}(1 + q_1z + q_2z^2), \quad (2.34)$$

com

$$z = \frac{2}{3} \left(\frac{l}{ag_{hkl}} \right)^2 \quad (2.35)$$

na qual C_{hk0} , q_1 e q_2 são obtidos através das constantes elásticas do cristal e tipo de deslocamento, sendo a o parâmetro da rede cristalina. Para sistemas ortorrômnicos (RIBÁRIK, 2008)

$$C_{hkl} = C_{h00}(H_0^2 + a_1H_1^2 + a_2H_2^2 + a_3H_3^2 + a_4H_4^2 + a_5H_5^2), \quad (2.36)$$

onde

$$\begin{aligned}
 H_0^2 &= \frac{h^4}{a^4} \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^2}, \\
 H_1^2 &= \frac{k^4}{b^4} \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^2}, \\
 H_2^2 &= \frac{l^4}{c^4} \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^2}, \\
 H_3^2 &= \frac{h^2 k^2}{a^2 b^2} \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^2}, \\
 H_4^2 &= \frac{l^2 h^2}{c^2 a^2} \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^2}, \\
 H_5^2 &= \frac{k^2 l^2}{b^2 c^2} \frac{1}{\left(\frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{b^2} + \frac{l^2}{c^2}\right)^2},
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

sendo a_1, a_2, a_3, a_4, a_5 dependentes das constantes elásticas do cristal e a, b e c os valores dos parâmetros da rede cristalina.

2.1.3.3 Incorporação dos defeitos planares

Um cristal pode ser descrito como uma sobreposição periódica de camadas atômicas bidimensionais em uma direção de crescimento qualquer $[hkl]$, mas em casos reais, mecanismos como deformação plástica ou processos de recristalização possibilitam a quebra dessa periodicidade.

A Figura 2.4 mostra a representação esquemática do empilhamento das camadas atômicas bidimensionais A, B , e C , com vetor de deslocamento entre camadas igual a $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$, para uma estrutura tipo cúbica de face centrada (CFC) na direção de empilhamento $[111]$.

Nesse sistema os defeitos planares podem ser classificados em três tipos:

- *Stacking Fault* intrínseco, Figura 2.4.b, quando uma das camadas é removida (B) provocando o deslocamento de parte da rede cristalina;
- *Stacking Fault* extrínseco, Figura 2.4.c, onde a rede cristalina é deslocada duas vezes na mesma direção através da adição de um plano cristalino (C), possuindo extensão finita com comprimento da camada cristalina adicionada;

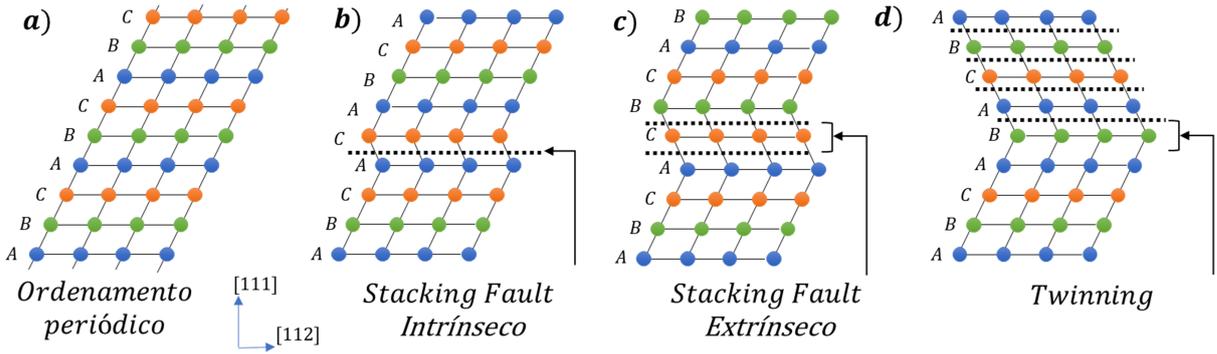


Figura 2.4 – Representação da sequência de defeitos de empilhamento para os planos (111) (denotados como A, B e C deslocados pelo vetor $\frac{1}{6}[112]$) para a estrutura tipo CFC: a) ordenamento periódico, b) *Stacking Fault* intrínseco, c) *Stacking Fault* Extrínseco e d) *twinning*. As linhas pontilhadas indicam a região de deslocamento dos planos na formação das falhas. Figura adaptada de (GUBICZA, 2014).

- *twinning*, Figura 2.4.d, caracterizado pela formação de um plano espelho na rede através de deslocamentos sucessivos dos planos cristalinos.

Como demonstrado por Warren (1959), em seu trabalho sobre deformações em materiais metálicos, esses deslocamentos promovem a redução aparente do tamanho dos domínios de espalhamento coerente dos cristalitos, provocando alterações nos parâmetros da rede e tendo efeito considerável nas propriedades mecânicas e físicas do material. Em análises de difração de raios-X, seu comportamento é observado na forma de deslocamento das posições angulares dos perfis, especialmente o deslocamento das posições das sub-reflexões $\{hkl\}$, provocando componentes antissimétricas (*stacking faults*) e simétricas (*twinning*) (UNGÁR, 2008).

Modelos teóricos e aplicação de simulações no ajuste numérico de perfis experimentais são utilizados na busca da solução direta dos efeitos causados nos perfis de difrações em amostras. Em um cristal que contém defeitos planares, onde a probabilidade de se encontrar o empilhamento de duas camadas iguais separadas por m camadas é dada por (WARREN, 1959; VELTEROP et al., 2000; ESTEVEZ-RAMS et al., 2001)

$$P_0(m) = \frac{1}{3} \left[1 + \left(1 + \frac{i\beta_t}{s} \right) \left(\frac{-(1-\beta_t) + is}{2} \right)^m + \left(1 - \frac{i\beta_t}{s} \right) \left(\frac{-(1-\beta_t) - is}{2} \right)^m \right], \quad (2.38)$$

com

$$s = (3 - 12\alpha - 6\beta_t + 12\alpha^2 - \beta_t^2)^{\frac{1}{2}}, \quad (2.39)$$

α e β_t representam a probabilidade de *stacking faults* e *twinning*, respectivamente. Os perfis $\{hkl\}$ consistem de sub-reflexões⁶ que satisfazem as seguintes condições para os índices hkl (ESTEVEZ-RAMS et al., 2003):

(i) - Se $h + k + l = \pm 3j$, com j sendo um número inteiro qualquer, os defeitos planares não afetam as sub-reflexões;

(ii) - Se $h + k + l \neq \pm 3j$ é observado o deslocamento das sub-reflexões e alargamento dos perfis.

A Figura 2.5.a ilustra os efeitos da presença de 3% *stacking faults* Intrínseco, *stacking faults* Extrínseco e *twinning* calculados através do programa DIFFaX (TREACY; NEWSAM; DEEM, 1991).

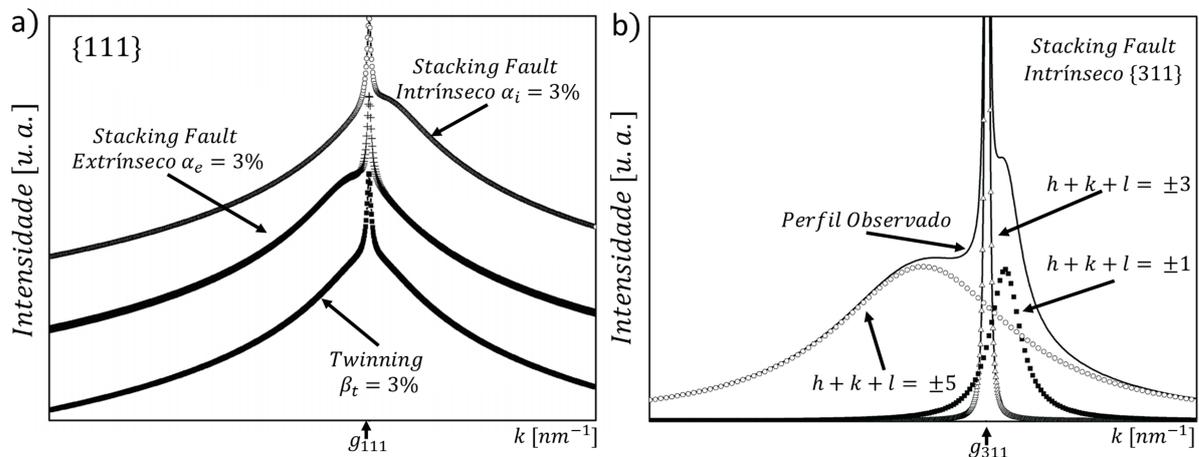


Figura 2.5 – a) Representação dos perfis de difração calculados através do programa DIFFRaX para as reflexões $\{111\}$ para uma amostra de cobre (simetria cúbica CFC) com presença de 3% *stacking faults* Intrínseco, *stacking faults* Extrínseco e *twinning*; b) Composição do perfil de reflexões $\{311\}$ para o sistema de Cobre calculado através do programa DIFFRaX considerando *stacking faults* Intrínseco. Figuras adaptadas de (BALOGH; RIBÁRIK; UNGÁR, 2006).

É possível observar a assimetria causada pelos *stacking faults* intrínseco e extrínseco, com caráter oposto, e o alargamento simétrico causado pela presença de *twinning*. Os alargamentos assimétricos são provenientes das diferentes contribuições de deslocamentos,

⁶ Para a família de planos hkl as sub-reflexões correspondem às reflexões dos planos de mesma distância interplanar: $(hkl), (\bar{h}kl), (h\bar{k}l), (hk\bar{l}), \dots$

bem como de alargamentos das sub-reflexões correspondentes às condições (i) e (ii), e podem ser observados na Figura 2.5.b para as reflexões $\{311\}$ (que contém *stacking faults* Intrínseco).

Nesse modelo, as reflexões $\{311\}$ são formadas por duas sub-reflexões afetadas ($\{\bar{3}11\}, h + k + l = \pm 1$ e $\{311\}, h + k + l = \pm 5$) e duas sub-reflexões livres de efeitos ($\{\bar{3}1\bar{1}\}; \{\bar{3}\bar{1}1\}, h + k + l = \pm 3$)⁷.

A análise detalhada desses perfis realizada por Balogh, Ribárik e Ungár (2006) demonstrou que as sub-reflexões que satisfazem a condição (ii) possuem perfil de intensidades que pode ser simulada por uma função lorentziana

$$I(\vec{s}) \propto \frac{1}{\left(\frac{FWHM_{hkl}}{2}\right)^2 + (s + \Delta_{hkl})^2}, \quad (2.40)$$

com coeficientes de Fourier dados por

$$A^{DP}(L) = \exp\left[2\pi\left(\frac{FWHM_{hkl}}{2}|L| + L\Delta_{hkl}\right)\right], \quad (2.41)$$

onde Δ_{hkl} representa o deslocamento da sub-reflexão relativo à posição teórica de Bragg na forma

$$\Delta_{hkl} = \pm \frac{1}{3a} \frac{|h + k + l|}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \left\{ \arctan\left[\sqrt{3}(1 - 2\alpha)\right] - \frac{\pi}{3} \right\} \quad (2.42)$$

para *Stacking Fault* intrínseco e Extrínseco, sendo a o parâmetro da rede cristalina (caso cúbico), e $FWHM_{hkl}$ para os dois modelos, dado por

$$FWHM_{hkl} = \frac{1}{3a} \frac{|h + k + l|}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \ln \frac{1}{1 - 3\alpha + 3\alpha^2}. \quad (2.43)$$

⁷ $\{hkl\} \rightarrow (hkl); (h\bar{k}l); (khl); (kl\bar{h}); (\bar{h}k); (\bar{h}k\bar{h})$
 $\{\bar{h}kl\} \rightarrow (\bar{h}kl); (\bar{h}\bar{k}l); (k\bar{h}l); (kl\bar{h}); (\bar{h}\bar{k}); (\bar{h}\bar{k}\bar{h})$
 $\{\bar{h}\bar{k}l\} \rightarrow (\bar{h}\bar{k}l); (\bar{h}\bar{k}\bar{l}); (k\bar{h}\bar{l}); (kl\bar{h}); (\bar{h}\bar{k}); (\bar{h}\bar{k}\bar{h})$
 $\{\bar{h}k\bar{l}\} \rightarrow (\bar{h}k\bar{l}); (\bar{h}k\bar{l}); (k\bar{h}\bar{l}); (kl\bar{h}); (\bar{h}\bar{k}); (\bar{h}\bar{k}\bar{h})$

(±) considera a contagem das reflexões com valores inversos de h, k e l

Para o modelo que considera a presença de *twinning*, $\Delta_{hkl} = 0$, devido ao comportamento simétrico e $FWHM_{hkl}$ é dado por:

$$FWHM_{hkl} = \frac{1}{3a} \frac{|h+k+l|}{\sqrt{h^2+k^2+l^2}} \frac{2\beta_t}{\sqrt{1-\beta_t}}. \quad (2.44)$$

De forma geral, a influência dos defeitos planares podem ser resumidas como:

(a) - *stacking faults* intrínsecos e extrínsecos causam maiores alargamentos que *twinning*;

(b) - O alargamento dos perfis é extremamente anisotrópico em função de hkl e dependem apenas das condições (i) e (ii).

(c) - *stacking faults* Intrínsecos e extrínsecos causam deslocamentos opostos para uma mesma sub-reflexão e para pares de reflexões harmônicas (ex. (100) e (200)) possuem deslocamentos em sentidos opostos em relação à posição teórica de Bragg.

(d) - Para um determinado grupo de reflexões hkl , o alargamento das sub-reflexões é proporcionalmente maior se $|h+k+l|$ aumentar.

2.1.4 Fundamentos do CMWP

O método *Convolutional Multiple Whole Profile fitting* (CMWP) é uma ferramenta computacional desenvolvida por Ribárik, Ungár e Gubicza (2001) para a determinação dos parâmetros microestruturais de materiais com simetria cúbica, hexagonal e ortorrômbica.

Neste procedimento, os padrões de intensidade experimentais são ajustados por métodos de mínimos quadrados, através de modelos de intensidades teóricas na forma

$$I^{teórico}(2\theta) = \text{Backg}(2\theta) + \sum_{hkl} I_{hkl}^{MAX} I_{hkl}(2\theta - 2\theta_B^{hkl}), \quad (2.45)$$

I_{hkl}^{MAX} é a intensidade máxima do pico hkl e

$$I_{hkl} = I^{instr}(\vec{s}) \otimes I^S(\vec{s}) \otimes I^D(\vec{s}) \otimes I_{hkl}^{DP}(\vec{s}), \quad (2.46)$$

sendo $I_{hkl}^{DP}(\vec{s})$ a função teórica correspondente aos alargamentos e deslocamentos causados

pelos defeitos planares na forma (BALOGH; RIBÁRIK; UNGÁR, 2006)

$$I_{hkl}^{DP}(\vec{s}) = w_{\delta} I_{hkl}^{\delta} + \sum_{j=1}^3 w_L^j I_{L,hkl}^j(\vec{s}), \quad (2.47)$$

w_{δ} e w_L^j são os fatores de multiplicidade dos picos hkl , I_{hkl}^{δ} é a função delta de Dirac na exata posição do ângulo de Bragg correspondente ao caso $h + k + l = \pm 3j$ e $I_{L,hkl}^j(\vec{s})$ é o perfil Lorentziano correspondente ao caso $h + k + l \neq \pm 3j$, na qual os alargamentos e deslocamentos são dados pelos polinômios de ordem 5

$$FWHM_L^j(hkl, \gamma) = \sum_{n=1}^5 a_n^{j,hkl} \gamma^n, \quad (2.48)$$

$$\Delta_L^j(hkl, \gamma) = \sum_{n=1}^5 b_n^{j,hkl} \gamma^n. \quad (2.49)$$

Nessas equações γ é a probabilidade de *stacking faults* ou *twinning*, α ou β_t , respectivamente, e $a_n^{j,hkl}$ e $b_n^{j,hkl}$ são os coeficientes dos polinômios determinados para diferentes valores de hkl usando o programa DIFFRaX (Apêndice E).

Durante o processo de ajuste numérico, a intensidade $I^{teórico}(2\theta)$ é obtida através da transformada inversa dos coeficientes de Fourier para o modelo teórico adotado, sendo o ajuste realizado através da minimização (ou otimização) do valor da soma ponderada do resíduo ao quadrado dos coeficientes de Fourier e as intensidades, de forma simultânea, isto é:

$$\chi^2 = \sum_{hkl} \sum_i [A^{exp}(hkl, L_i) - A^{teórico}(hkl, L_i)]^2 \quad (2.50)$$

$$\chi^2 = \sum_{hkl} \sum_i [I^{exp}(2\theta) - I^{teórico}(2\theta)]^2. \quad (2.51)$$

2.1.5 Refinamento Rietveld

O refinamento Rietveld é um método computacional baseado na obtenção de informações cristalográficas através do ajuste por mínimos quadrados de um padrão de difração de raios-X em pó experimental com o perfil de difração calculado de um dado modelo cristalino, na forma

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2, \quad (2.52)$$

na qual $w_i = y_i / \sum_i y_i$ é o peso estatístico, y_i é a intensidade observada e y_{ic} a intensidade calculada para o i -ésimo ponto. As intensidades calculadas y_{ic} são obtidas através de um modelo estrutural assumindo

$$y_{ic} = s \sum_k L_k |F_k|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) P_k A + y_{bi} \quad (2.53)$$

na qual s é o fator de escala, L_k contém o fator de Lorentz e polarização juntos ao fator de multiplicidade, $\phi(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função de reflexão do perfil, P_k é a função de orientação preferencial, A é o fator de absorção e y_{bi} é a intensidade da radiação de fundo para o i -ésimo passo.

O método tem sido implementado em vários programas de interfaces gráficas. Neste trabalho, utilizamos dois dos mais aplicados: GSAS (LARSON; DREELE, 1994) e FULL-PROF (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001).

2.1.5.1 Ajuste dos picos de difração

O ajuste dos picos é executado de forma empírica através da convolução de funções, representado pela Figura 2.6, que modelam os perfis de difração, descrevendo a forma geral do pico, o alargamento experimental e os efeitos das características físicas das amostras.

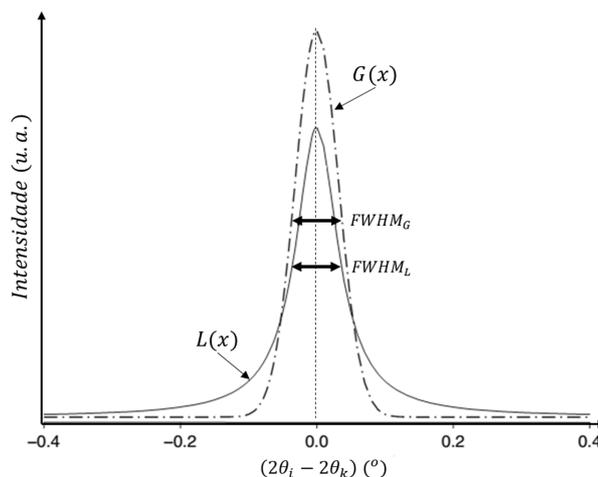


Figura 2.6 – Ilustração das funções de pico com a correspondente FWHM representadas como as setas horizontais. Figura de (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).

Neste processo, são utilizadas geralmente as funções de Gauss, Lorentz e Pseudo-Voigt (PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, 2009).

Gauss

$$G(x) = \frac{\sqrt{4\ln 2}}{\sqrt{\pi}FWHM_G} e^{-\sqrt{4\ln 2}x^2}, \quad (2.54)$$

Lorentz

$$L(x) = \frac{2}{\pi FWHM_L} (1 + 4x^2)^{-1}, \quad (2.55)$$

Pseudo-Voigt

$$PV(x) = \eta G(x) + (1 - \eta)L(x), \quad (2.56)$$

onde $FWHM_G$, conhecida como fórmula de Caglioti, e $FWHM_L$ representam as alturas à meia altura dos picos para cada função, dadas por:

$$FWHM_G = \sqrt{U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W}, \quad (2.57)$$

$$FWHM_L = X / \cos \theta + Y \tan \theta, \quad (2.58)$$

na qual U, V, W, X e Y são parâmetros livres refinados durante o ajuste do perfil de difração.

- $x = (2\theta_i - 2\theta_k)/FWHM_k$ é a diferença entre o valor experimental $2\theta_i$ e o valor teórico calculado $2\theta_k$, divididos pelo valor de $FWHM_k$ para o pico, sendo $k = G, L$.

- η representa o parâmetro de mistura (ou peso) das funções de Gauss e Lorentz, variando de 0 a 1. Este parâmetro não possui um significado físico, mas pode indicar uma escolha incorreta da função do pico caso assumam valores negativos durante o processo de refinamento.

O método também conta com a deconvolução de contribuições instrumentais no alargamento e deslocamento dos picos, baseado na utilização de parâmetros iniciais da caracterização dos alargamentos provenientes da geometria, fendas e radiação utilizada.

Neste processo é possível utilizar os dados experimentais de uma amostra padrão com elevada qualidade cristalina e que permita a calibração do instrumento. Esse conjunto de dados é utilizado paralelamente no refinamento da amostra de interesse.

2.1.5.2 Qualidade do ajuste

A qualidade dos ajustes depende da adequação do modelo estrutural utilizado e os parâmetros refinados. A avaliação do refinamento é feita através de uma série de coeficientes obtidos após cada ciclo do processo de refinamento, dentre os quais podem ser destacados (YOUNG, 1993; TOBY, 2006):

- R_{wp} : chamado de padrão ponderado (*weighted pattern - wp*), determina o coeficiente de ajuste do difratograma e é dado pela expressão:

$$R_{wp} = \sqrt{\frac{\sum_i w_i (y_i - y_{ic})^2}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2.59)$$

- R_e : representa o valor esperado (*expected - e*), proporcional a $\sqrt{(n-p)}$, onde n é o número de pontos experimentais e p é o número de parâmetros refinados.

$$R_e = \sqrt{\frac{(n-p)}{\sum_i w_i y_i^2}} \quad (2.60)$$

A razão $(R_{wp}/R_e)^2$, também conhecida como " χ^2 " representa a qualidade do refinamento. Em um bom refinamento, χ^2 tende a 1,0000.

Outro parâmetro que pode ser obtido durante o refinamento é a fração de massa de uma determinada fase cristalina (w_t) presente na amostra. Este coeficiente é dado por:

$$w_t = \frac{S_t(ZMV)_t}{\sum_j S_j(ZMV)_j} \quad (2.61)$$

S_t é o fator de escala, Z_t é o número de fórmulas químicas por célula unitária da fase t , M_t é a massa molecular e V_t o volume dessa fase.

3 Procedimentos experimentais

Neste capítulo serão descritos os procedimentos de síntese das amostras utilizadas neste projeto, e as técnicas experimentais que permitiram sua caracterização.

3.1 Síntese das amostras

3.1.1 Nanopartículas de Au

As nanopartículas de ouro (Au) foram obtidas através do método coloidal descrito por Turkevich, Stevenson e Hillier (1951), Frens (1973), baseado no processo de redução dos íons Au^{3+} , dispersos em solução aquosa, através da utilização de Citrato de sódio como agente redutor e estabilizante.

Nesse processo, 50 ml de uma solução de ácido cloroáurico (HAuCl_4 , 99,99% Sigma-Aldrich), na concentração de $3 \times 10^{-3} \text{ molL}^{-1}$ em água deionizada, são colocados em um béquer de 100 ml sob agitação magnética e aquecimento até atingir a temperatura de ebulição. Após isso, 1,75 ml de uma solução a 1% em massa de citrato de sódio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, 99%, Sigma-Aldrich) são adicionados, mantendo sob aquecimento e agitação por 15 minutos. A observação de alteração na coloração da solução (de amarelo claro para vermelho) é indicativo de que está acontecendo o processo de nucleação e crescimento das partículas de ouro. Após este período, a solução é removida do aquecimento e agitação, sendo armazenada em temperatura ambiente por 24 horas para estabilização. Esse processo foi repetido para os volumes de 1,00 ml, 0,75 ml, 0,50 ml, 0,30 ml e 0,21 ml da solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ para se obter soluções coloidais com diferentes distribuições de tamanho das partículas.

As soluções obtidas são mostradas na Figura 3.1, para cada volume da solução de citrato de sódio utilizada.

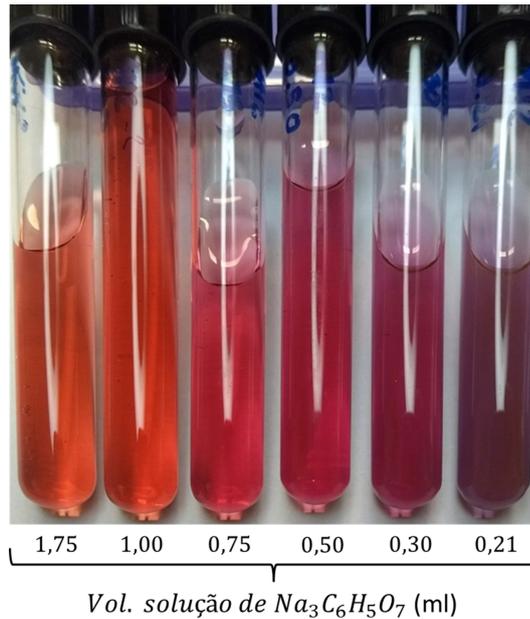
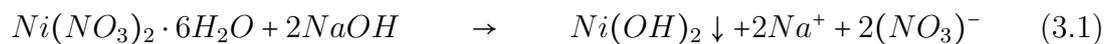


Figura 3.1 – Soluções coloidais de nanopartículas de Au preparadas para cada volume da solução redutora de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$.

3.1.2 Nanopartículas de NiO

As nanopartículas de óxido de níquel (NiO) foram obtidas através do processo de decomposição térmica do precursor de hidróxido de níquel ($\text{Ni}(\text{OH})_2$) (MAKHLOUF et al., 1997), preparado seguindo o processo químico descrito nas equações 3.1 e 3.2.



Para este processo, 500 ml de uma solução de nitrato de níquel hexahidratado ($\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97% VETEC), na concentração de $1,4 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$ em água deionizada, são colocados em um béquer de 1 L sob agitação magnética, e é posteriormente adicionado a 500 ml de uma solução de hidróxido de sódio (NaOH, 97% Dinâmica) na concentração de $2,7 \times 10^{-1} \text{ mol L}^{-1}$. A reação entre os íons OH^- e Ni^{2+} , dispersos na solução, resulta na precipitação de $\text{Ni}(\text{OH})_2$ na forma de um gel com coloração verde, que posteriormente passa por um processo de filtragem e lavagem com água deionizada em temperatura ambiente para a remoção dos íons Na^+ e $(\text{NO}_3)^-$.

Após o processo de lavagem, o material é novamente filtrado e colocado para secagem

em estufa a 110°C durante 3 horas, resultando em aproximadamente 5,5 g de Ni(OH)₂. Em seguida, o material resultante é moído manualmente utilizando um almofariz e pistilo de ágata e armazenado em um recipiente fechado prevenindo contaminações (Figura 3.2.a).

A obtenção de partículas de diferentes distribuições de tamanhos ocorre através do processo de calcinação do Ni(OH)₂ em temperaturas acima de 250°C. Para isso, quantidades de 0,5 g de Ni(OH)₂ foram submetidas às temperaturas de 250°C, 300°C, 350°C, 400°C, 450°C, 500°C, 550°C, 600°C, 650°C e 700°C por um período de 3 horas, em um forno tubular (MTI modelo OTF-1200X-S) com rampa de aquecimento e resfriamento iguais a 10°C/min (Figura 3.2.b), formando pós de coloração preta, mostrados na Figura 3.2.c.

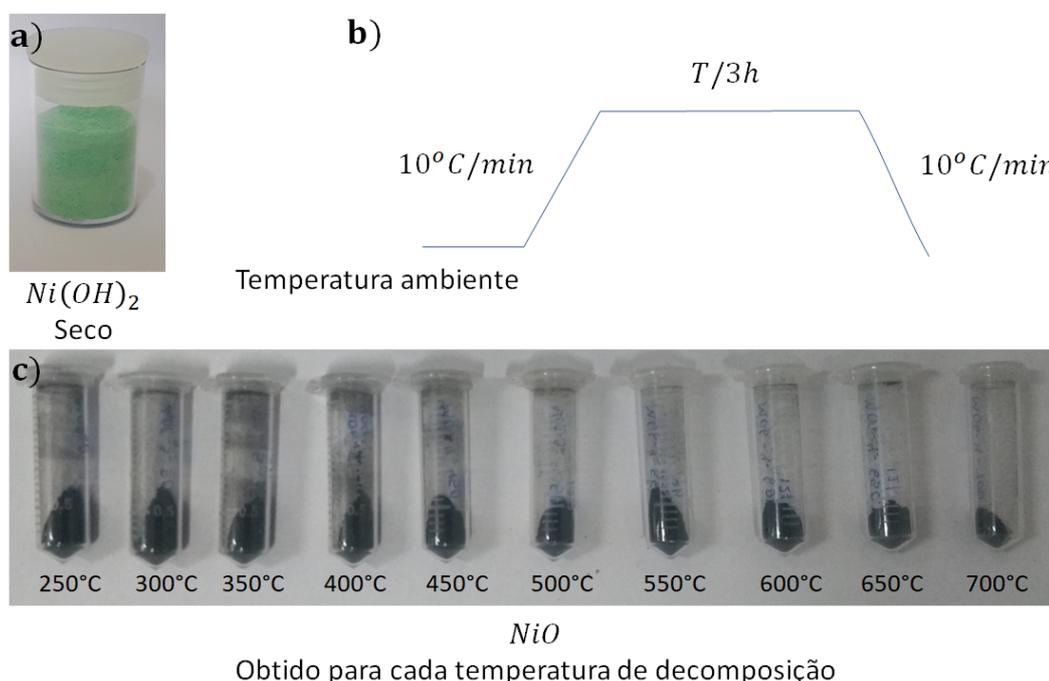


Figura 3.2 – a) Ni(OH)₂ produzido; b) rampa de tratamento térmico para as diferentes temperaturas (T) de decomposição do Ni(OH)₂; c) Amostras de NiO produzidas através da decomposição térmica do Ni(OH)₂ em diferentes temperaturas por um período de 3 horas.

3.1.3 Sistema BaLa_{2-x₁-x₂}Er_{x₁}Yb_{x₂}ZnO₅

A série foi sintetizada através do método de reação de estado sólido (MI et al., 2016; ISHII et al., 2020) utilizando os precursores carbonato de bário (BaCO₃), óxido de zinco

(ZnO), óxido de lantânio (La_2O_3), óxido de érbio (Er_2O_3) e óxido de itérbio (Yb_2O_3), com pureza de 99%-Sigma-Aldrich. Quantidades estequiométricas de BaCO_3 e ZnO foram padronizadas, sendo adicionadas das quantidades necessárias de La_2O_3 , Er_2O_3 e Yb_2O_3 para se obter as estequiometrias descritas na Tabela 3.1, alternando os dopantes Er e Yb.

Tabela 3.1 – Quantidades utilizadas para cada amostra preparada. Foi utilizada uma balança digital modelo Shimadzu-AY220 com precisão de 0,0001 g.

Amostra	BaCO_3 (g)	ZnO (g)	Reagentes		
			La_2O_3 (g)	Er_2O_3 (g)	Yb_2O_3 (g)
$\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.8255	-	-
$\text{BaLa}_{1.90}\text{Er}_{0.10}\text{Yb}_{0.00}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7842	0.0485	-
$\text{BaLa}_{1.85}\text{Er}_{0.10}\text{Yb}_{0.05}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7636	0.0485	0.0250
$\text{BaLa}_{1.80}\text{Er}_{0.10}\text{Yb}_{0.10}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7430	0.0485	0.0499
$\text{BaLa}_{1.75}\text{Er}_{0.10}\text{Yb}_{0.15}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7223	0.0485	0.0749
$\text{BaLa}_{1.70}\text{Er}_{0.10}\text{Yb}_{0.20}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7017	0.0485	0.0998
$\text{BaLa}_{1.65}\text{Er}_{0.10}\text{Yb}_{0.25}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.6810	0.0485	0.1248
$\text{BaLa}_{1.90}\text{Er}_{0.00}\text{Yb}_{0.10}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7842	-	0.0499
$\text{BaLa}_{1.85}\text{Er}_{0.05}\text{Yb}_{0.10}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7636	0.0242	0.0499
$\text{BaLa}_{1.75}\text{Er}_{0.15}\text{Yb}_{0.10}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7223	0.0727	0.0499
$\text{BaLa}_{1.70}\text{Er}_{0.20}\text{Yb}_{0.10}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.7017	0.0969	0.0499
$\text{BaLa}_{1.65}\text{Er}_{0.25}\text{Yb}_{0.10}\text{ZnO}_5$	0.5000	0.2062	0.6810	0.1212	0.0499

Cada conjunto de precursores foi inicialmente homogeneizado através de moagem manual por 30 minutos, utilizando um almofariz e pistilo de ágata. Em seguida, o material homogeneizado foi submetido a um tratamento térmico em temperatura de 900°C por 6 horas (calcinação, Figura 3.3.a), com rampa de aquecimento e resfriamento igual a $10^\circ\text{C}/\text{min}$. As amostras calcinadas foram novamente moídas manualmente e submetidas a um segundo tratamento térmico em 1100°C por 24 horas (sinterização, Figura 3.3.a), com rampa de aquecimento igual a $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e resfriadas até a temperatura ambiente a $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

O material resultante foi moído manualmente, armazenado em microtubos plásticos (Figura 3.3.c-e) e coberto com papel alumínio para reduzir o contato com a luz ambiente.

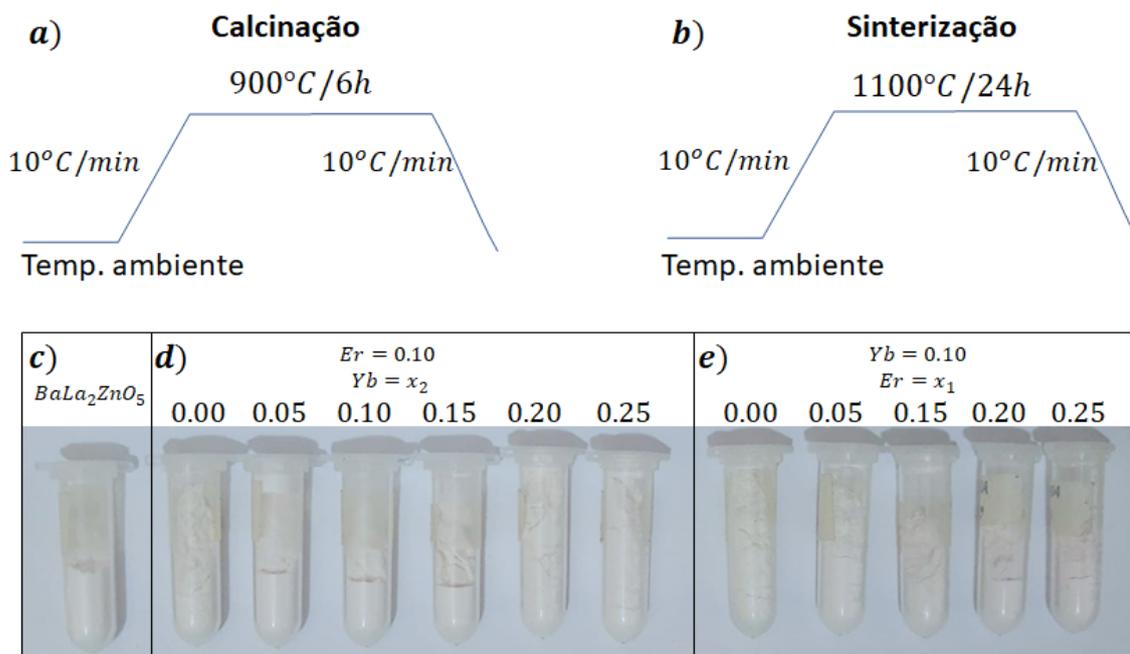


Figura 3.3 – a) Rampa de tratamento térmico para calcinação; b) Rampa de tratamento térmico para sinterização; Amostras preparadas do sistema $BaLa_{2-x_1-x_2}Er_{x_1}Yb_{x_2}ZnO_5$ para c) $BaLa_2ZnO_5$; d) dopagens para a concentração fixa de $Er = 0,10$ e variando a quantidade de $Yb = x_2$; e) dopagens para a concentração fixa de $Yb = 0,10$ e variando a quantidade de $Er = x_1$.

3.1.4 Sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ($x = 0; 0,5$)

Os materiais, obtidos em escala volumétrica, foram sintetizados através da técnica de reação de estado sólido utilizando os precursores carbonato de bário ($BaCO_3$), dióxido de titânio (TiO_2) e óxido de lantânio (La_2O_3) com pureza maior que 99%-Sigma-Aldrich, e dióxido de manganês (MnO_2) com pureza 85%-Sigma-Aldrich.

Para as amostras de $Ba_{1-x}La_xTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ($x = 0,0; 0,5$) foram pesadas quantidades estequiométricas dos reagentes, descritas na Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Quantidades utilizadas para cada amostra preparada. Foi utilizada uma balança digital modelo Shimadzu-AY220 com precisão de 0,0001 g.

Amostra	Reagentes			
	$BaCO_3$ (g)	La_2O_3 (g)	TiO_2 (g)	MnO_2 (g)
$BaTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	3.0000	-	0.6071	0.6608
$Ba_{0,5}La_{0,5}Ti_{0,5}Mn_{0,5}O_3$	3.0000	2.4765	1.2141	1.3216

Cada conjunto de precursores foi inicialmente homogeneizado e moído manualmente utilizando um almofariz e pistilo de ágata. O material homogeneizado é então colocado em um cadinho de alumina e aquecido em um forno tubular (MTI modelo OTF-1200X-S) até a temperatura de 900°C por um período de 24 horas para a remoção de CO_2 (calcinação, Figura 3.4.a), com rampa de aquecimento e resfriamento iguais a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Após o resfriamento, as amostras são removidas do cadinho e passam por um novo processo de moagem manual por um período de 30 min cada. Em seguida, os pós calcinados são novamente colocados em cadinhos e passam por novos tratamentos térmicos (sinterização, Figura 3.4.b) a 1100°C por 24 horas para $x = 0$ e em 1200°C por 24 horas para $x = 0,5$, ambos com rampa de aquecimento e resfriamento iguais a $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Ao final dos tratamentos térmicos, as amostras passam por um novo processo de moagem manual por 30 minutos cada e armazenadas em frascos vedados, mostrados na Figura 3.4.c.

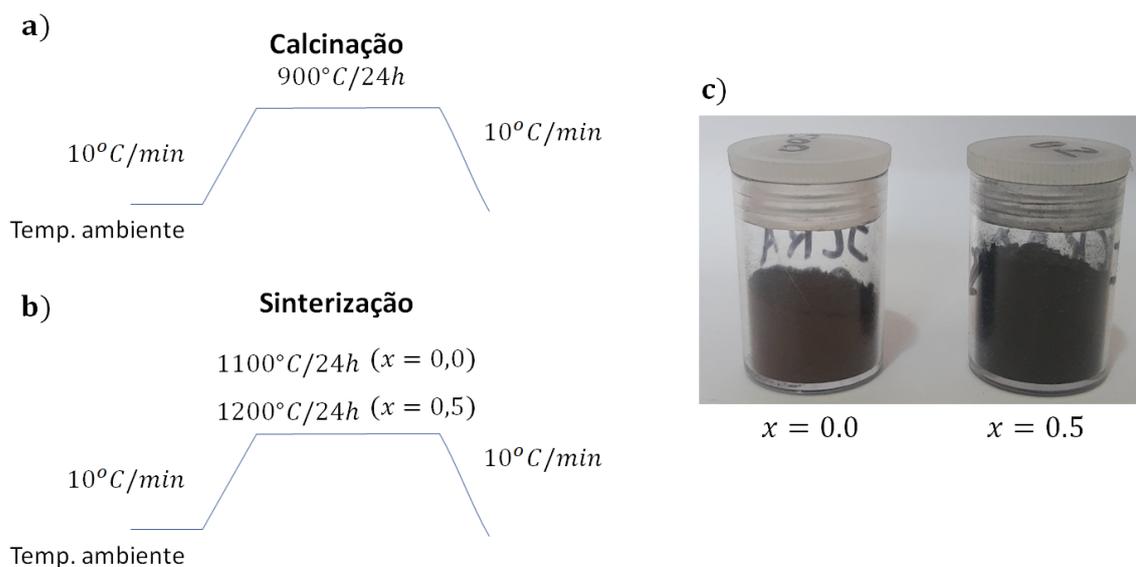


Figura 3.4 – a) Rampa de tratamento térmico para calcinação; b) Rampa de tratamento térmico para sinterização em função da concentração de La; c) Amostras preparadas do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ para $x = 0,0$ e $x = 0,5$.

3.2 Caracterização estrutural

Para a análise qualitativa e microestrutural das amostras obtidas, foram analisados os dados de difração de raios-X coletados em um difratômetro convencional Shimadzu XRD-6000 (pertencente à Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da UFU), operando com geometria tipo Bragg-Brentano e radiação $\text{CuK}\alpha_1$ e $\text{CuK}\alpha_2$ ($\lambda_{\alpha_1} = 0.15406$ nm e $\lambda_{\alpha_2} = 0.15444$ nm).

Para as nanopartículas de Au, aproximadamente 10 ml de cada solução coloidal foram gotejados no centro de filtros de celulose, mostrados na Figura 3.5, com diâmetro de 25 mm (FilterPro, 22 μm), sendo posteriormente secos em temperatura ambiente e posicionados em um porta-amostra de silício orientado.

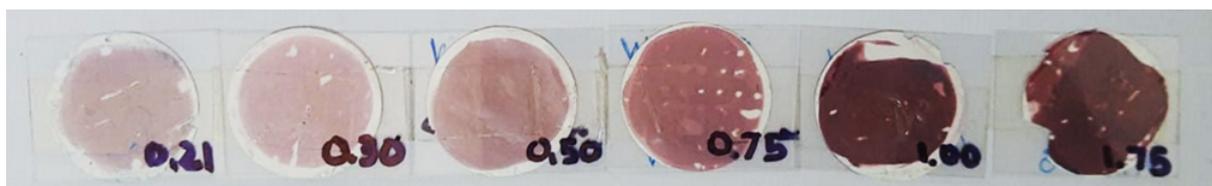


Figura 3.5 – Filtros de celulose contendo as nanopartículas de ouro para cada amostra. Os filtros estão identificados através do volume da solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizada para a síntese das nanopartículas.

Os padrões de difração foram coletados para as partículas contidas nos filtros no intervalo 2θ de 35° a 120° , com passo angular de $0,01^\circ$ e 2 segundos por ponto. Dentro da resolução do difratômetro utilizado não foi observada contribuição significativa do filtro de celulose nos perfis, mas foram coletados os dados de difração para um filtro limpo medido nas mesmas condições experimentais para remoção da contribuição de fundo (*background*) nos dados das amostras.

Para as nanopartículas de NiO, as amostras em pó, para cada temperatura de síntese, foram depositadas em um porta-amostra de alumínio e os padrões de difração foram coletados no intervalo 2θ de 30° a 115° , com passo angular de $0,02^\circ$ e 1 segundo por ponto.

Para as amostras de $\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$, as amostras em pó, para cada dopagem, foram depositadas em um porta-amostra de alumínio e os padrões de difração

foram coletados no intervalo 2θ de 22° a 90° , com passo angular de $0,02^\circ$ e 1 segundo por ponto.

Para as amostras de $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0; 0,5$), as amostras em pó foram depositadas em um porta-amostra de alumínio e os padrões de difração foram coletados no intervalo 2θ de 20° a 70° , com passo angular de $0,02^\circ$ e 1 segundo por ponto.

Os parâmetros instrumentais foram removidos dos dados experimentais utilizando um arquivo instrumental preparado através dos dados de difração da amostra padrão de alto grau de cristalinidade LaB_6 -NIST-660b, medidos nas mesmas condições experimentais das demais amostras analisadas.

A confirmação da pureza dos materiais e a formação das fases desejadas ocorreu através do refinamento Rietveld, utilizando os softwares GSAS (LARSON; DREELE, 1994) e FullProff (RODRÍGUEZ-CARVAJAL, 2001). O FullProf também foi utilizado para análise microestrutural.

3.3 Determinação da distribuição de tamanhos

As distribuições de tamanhos e densidades de defeitos na rede cristalina foram determinadas através do programa CMWP (RIBÁRIK, 2008), utilizando o modelo físico baseado em partículas esféricas e função de distribuição de tamanhos tipo log-normal, equação 2.21, permitindo a obtenção das médias de tamanho cristalino através dos valores ajustados para a mediana da distribuição (m) e a variância da distribuição dos tamanhos cristalinos (σ) como (GUBICZA et al., 2001)

$$\langle x \rangle_{area} = m \exp(2.5\sigma^2), \quad (3.3)$$

$$\langle x \rangle_{vol} = m \exp(3.5\sigma^2), \quad (3.4)$$

$$\langle x \rangle_{arit} = m \exp(0.5\sigma^2), \quad (3.5)$$

sendo a escolha do modelo de deslocamento baseada nas checagens gráficas do método gráfico de Williamson-Hall (WILLIAMSON; HALL, 1953). Para os materiais com simetrias não presentes no CMWP foi utilizado o método gráfico de Williamson-Hall modificado, baseado no modelo de microdeformações de Rodríguez-Carvajal e Roisnel (2004).

3.4 Simulações dos perfis de difração

As simulações dos perfis de difração, realizadas para as amostras de NiO, foram obtidas utilizando o Software DISCUS (PROFFEN; NEDER, 1997) disponível para sistema Windows e Linux¹ e voltado para a simulação e refinamento de estruturas cristalinas desordenadas.

Para as simulações, foi determinada a direção de crescimento [111] como a direção afetada por defeitos de empilhamento, cujo ordenamento periódico das camadas A, B e C para o NiO é mostrado na Figura 3.6. Cada camada é composta por um plano de Ni e outro plano deslocado de O.

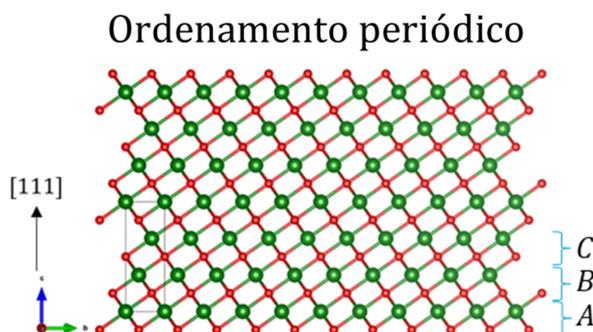


Figura 3.6 – Empilhamento periódico das camadas cristalinas do NiO na direção de crescimento [111]. A, B e C representam as camadas compostas por um plano de átomos de Ni e outro de O.

Os perfis de difração de raios-X foram calculados para estruturas cristalinas com morfologia esférica com tamanhos ($\langle x \rangle_{vol}$) e densidade de *stacking faults* (α) determinados pelos resultados obtidos por CMWP. Exemplos das partículas simuladas são mostradas na Figura 3.7.a para $\alpha = 0,00$ e Figura 3.7.b para $\alpha = 0,30$.

Considerando a distribuição de tamanhos para cada amostra, os padrões de difração de raios-X simulados para cada tamanho, afetado por uma densidade de *stacking faults* correspondente, foram multiplicados pelos pesos de suas contribuições, somados e o padrão final foi normalizado.

¹ <https://tproffen.github.io/DiffuseCode/>

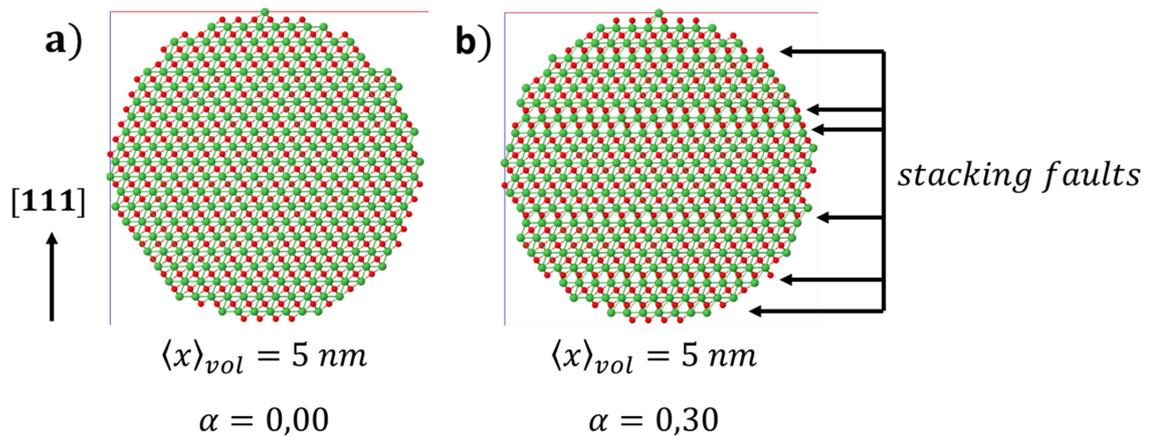


Figura 3.7 – Simulação de uma partícula esférica com $\langle x \rangle_{vol} = 5 \text{ nm}$ afetada por uma densidade de *stacking faults* igual a a) $\alpha = 0,00$ e b) $\alpha = 0,30$.

3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão - MET

Para a confirmação da formação de nanopartículas, e observação das morfologias obtidas, foram coletadas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) utilizando um microscópio modelo HITACHI HT7700 (Figura 3.8), operando com tensão de 100 kV no modo de imagem. O equipamento pertencente à Rede de Laboratórios Multiusuários (RELAM) da UFU.

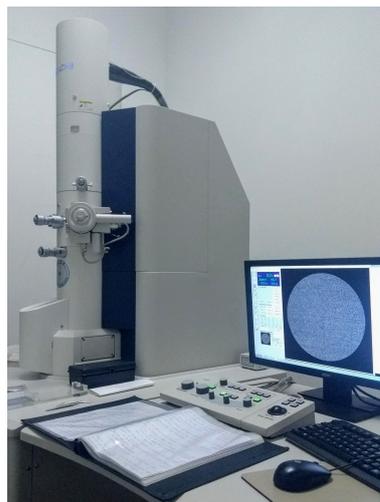


Figura 3.8 – Fotografia do Microscópio Eletrônico de Transmissão HITACHI HT7700. Rede de Laboratórios Multiusuários da UFU (RELAM).

As amostras coloidais (Au) foram depositadas em uma grade de microscopia revestida com carbono (ouro, malha de 300, marca Ted Pella Inc.). As amostras sólidas (NiO e

BaLa₂ZnO₅) foram inicialmente dispersas em etanol 95,6% (Sigma-Aldrich), com o auxílio de um banho de ultrassom por 10 min, e posteriormente depositadas nas grades de microscopia.

As imagens obtidas foram processadas utilizando o Software ImageJ, e o tamanho médio das partículas foi calculado através do ajuste do histograma para o diâmetro de Feret (WALTON, 1948), utilizando uma função de distribuição tipo log-normal.

3.6 Medidas magnéticas

Para a análise da evolução das propriedades magnéticas do sistemas de NiO foram analisados os dados de magnetização coletados no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) no Rio de Janeiro, em colaboração com o Dr. Eduardo M. Bittar e Dr. Henrique Fabrelli Ferreira do CBPF, e o Prof. Dr. Leandro F. S. Bufaiçal do Instituto de Física da UFG em Goiânia. Os dados foram obtidos em um magnetômetro comercial Quantum Design DynaCool PPMS (*Physical Property Measurement System*), com sensibilidade para medir momento magnético da ordem de 10^{-8} emu.

Para um determinado volume das amostras, foram realizadas medidas de magnetização em função da temperatura (MxT) entre 3K a 395K através dos procedimentos de *Zero Field Cooled*² (ZFC) e *Field Cooled Warming*³ (FCW) utilizando os campos fixos de $H = 1kOe$. As curvas de histerese (MxH) foram obtidas para as temperaturas de 3K, 30K, 70K, 130K, 220K e 300K utilizando um campo magnético externo entre -90kOe a 90kOe. Os dados da magnetização, obtidos em unidade de *emu*, foram posteriormente divididos pela massa em gramas da amostra medida obtendo (*emu/g*), sendo a análise da evolução de $M \times H$ avaliada em função da magnetização máxima (M_s) em $H = 90kOe$, a magnetização remanescente (M_r), a coercitividade (H_c) e o campo de *exchange* (H_{eb}), representados na Figura 3.9 e definidos como:

² Inicialmente a amostra é resfriada sem a aplicação do campo externo H . Após atingir a temperatura de 3K é aplicado o campo externo H e a medida da magnetização é feita enquanto a temperatura da amostra é elevada até 395 K.

³ Neste procedimento a amostra é resfriada na presença do campo externo $H = 1kOe$ até a temperatura de 3K, sendo a medida da magnetização feita enquanto a temperatura da amostra é elevada até 395K.

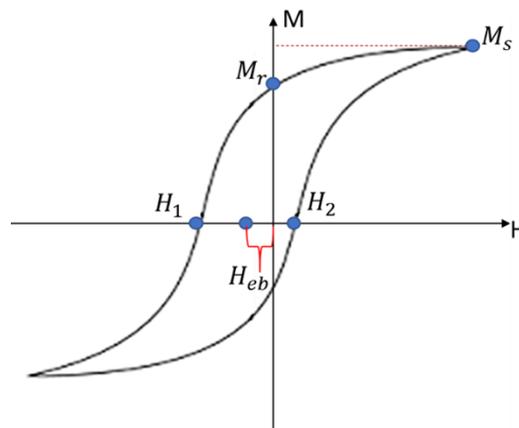


Figura 3.9 – Representação dos dados obtidos para a análise magnética

$$H_c = |H_1|$$

$$H_{eb} = \frac{H_1 + H_2}{2}$$

3.7 Espectroscopia de espalhamento Raman

As medidas Raman estudadas neste trabalho foram obtidas no Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da UFU. Foi utilizado o equipamento LabRAM HR Evolution, da Horiba (Figura 3.10) que conta com um microscópio óptico acoplado (modelo Olympus BX41 com objetivas de x10Vis, x40UV e x100Vis) e 3 linhas de laser (633 nm = 17 mW (medida com powermeter: 18 mW); 532 nm = 50 mW (medida com powermeter: 78 mW) e 325 nm = 15 mW). O espectrômetro possui diferentes grades de difração com diferentes resoluções, sendo elas 600 gr/mm, 1800 gr/mm e 2400 gr/mm, responsáveis por dispersar a radiação espalhada pela amostra que é coletada por um detector CCD (OSD Sincerity).

Para cada medida, uma pequena quantidade de amostra foi colocada em uma lâmina de vidro para microscopia, sendo os dados obtidos em temperatura ambiente. A potência do feixe incidente e o tempo de integração foram ajustados para cada amostra, de forma a se obter a melhor resolução dos picos de interesse. Para o tratamento dos dados os espectros foram normalizados em função do tempo de integração, obtendo as intensidades em contagens por segundo (contagens/s).



Figura 3.10 – Fotografia do equipamento LabRAM HR Evolution, da Horiba. (Fonte: Reprodução/MultiINFIS).

Os espectros de espalhamento Raman foram coletados para as nanopartículas de NiO na linha de excitação de 532 nm, com potência de 5 mW, utilizando a objetiva de x100Vis, grade de difração igual a 600 gr/mm e tempo de integração igual a 10 segundos.

3.8 Espectroscopia de fotoluminescência

Os espectros de luminescência das amostras dopadas com Er e Yb foram coletados no laboratório do Grupo de Espectroscopia de Materiais, no Instituto de física da UFU, com o auxílio do Prof. Dr. Maurício Foschini. Para a coleta dos dados foi utilizada a montagem experimental esquematizada na Figura 3.11.

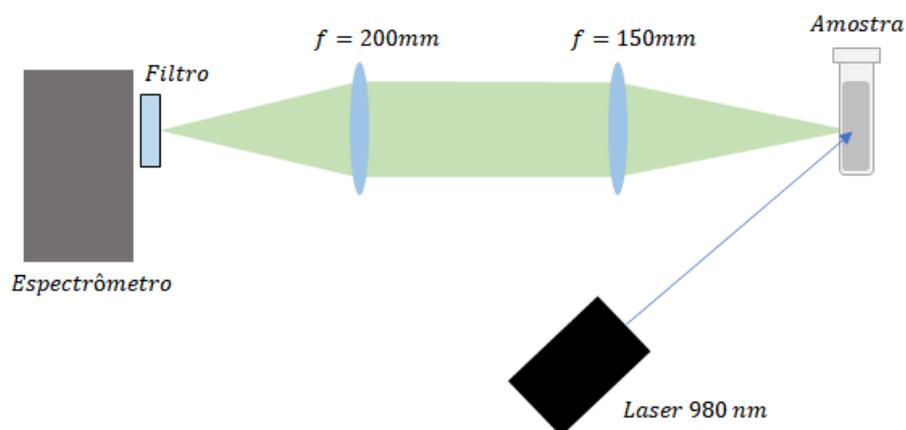


Figura 3.11 – Esquema da montagem experimental utilizada para a obtenção dos espectros de fotoluminescência das amostras dopadas com Er e Yb.

Nessa montagem, a amostra foi colocada em um microtubo plástico e iluminada por um laser com comprimento de onda igual a 980 nm, com potência ajustável entre 5 - 135 mW. Após interagir com a amostra, o feixe luminescente é focalizado através de duas lentes convergentes com focos $f = 150mm$ e $f = 200mm$, posicionadas a 15 cm da amostra e a 20 cm da abertura do espectrômetro USB400-UV-Vis da Ocean Optics, respectivamente. Para se obter o espectro apenas na região do visível foi posicionado um filtro (Newport-FSQ-KG3, color glass filter, Visible bandpass 300-800 nm) antes do espectrômetro. Os espectros fotoluminescentes foram coletados para cada amostra nas potências de 120-10 mW (conferido com a utilização de um medidor de potência Ophir Nova Display, PD300-3W-V1), reduzindo de 10 em 10 mW, *boxcar* igual a 0 e média de 5 medidas. Os tempos de integração foram ajustados para cada medida em 120 mW, de forma a se obter a maior intensidade permitida pelo espectrômetro, cerca de 60000 contagens. Para o tratamento dos dados os espectros foram normalizados em função do tempo de integração, obtendo as intensidades em contagens por segundo (contagens/s).

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados deste trabalho. Foram organizados em diferentes seções para cada um dos sistemas estudados.

4.1 Nanopartículas de Au

4.1.1 Análise microestrutural

A evolução dos perfis de difração de raios-X coletados para as partículas de Au é apresentada na Figura 4.1. Nesta figura, os dados foram organizados em função do volume da solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado como agente redutor e estabilizante durante o processo da síntese coloidal.

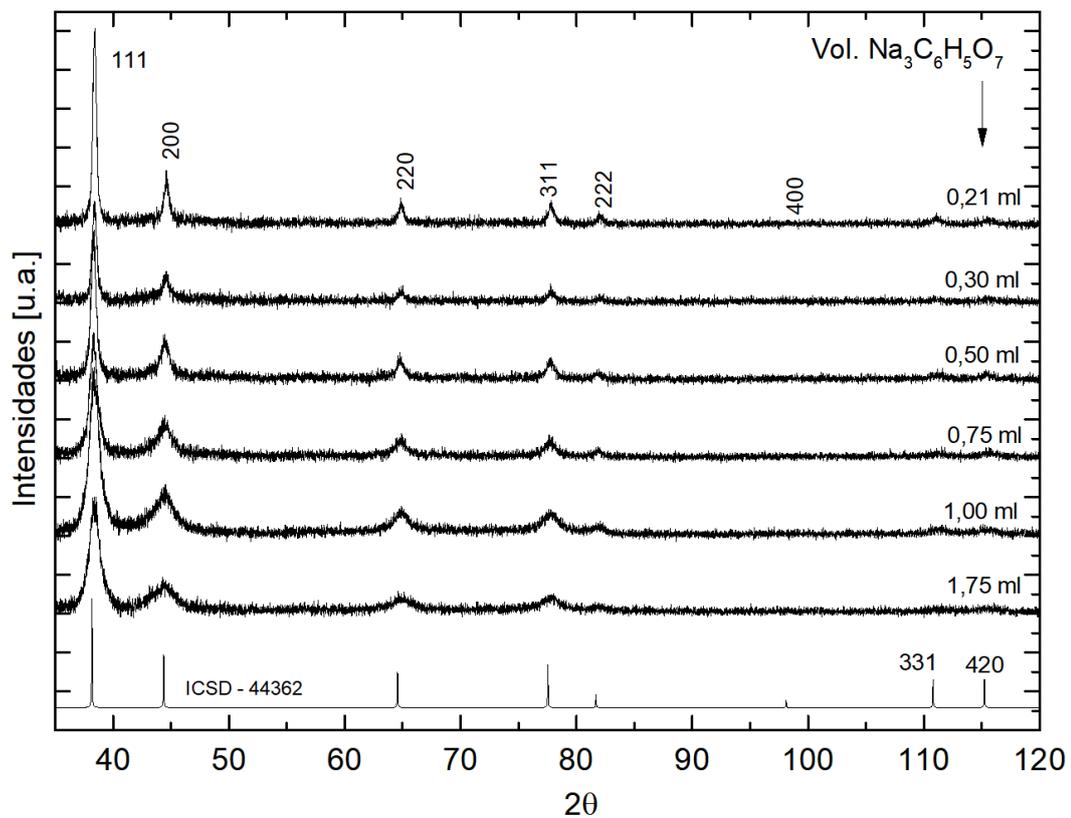


Figura 4.1 – Evolução dos padrões de difração de raio-X em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado no processo de síntese. O perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura da referência ICSD-44362 (COUDERC et al., 1959).

Nessa comparação, o perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura cristalina do Au obtido da base cristalográfica ICSD-44362 (COUDERC et al., 1959). Não é observada a presença de fases secundárias ou deslocamentos das posições angulares dentro da resolução dos dados coletados, sugerindo que os parâmetros da célula unitária permaneceram inalterados em função do aumento do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$. A comparação qualitativa permite a visualização do alargamento dos picos de difração em função do aumento do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, comportamento que está relacionado com a redução do tamanho das partículas e a presença de defeitos (como será discutido em seguida), e está de acordo com trabalhos anteriores (FRENS, 1973; GOODMAN et al., 1981).

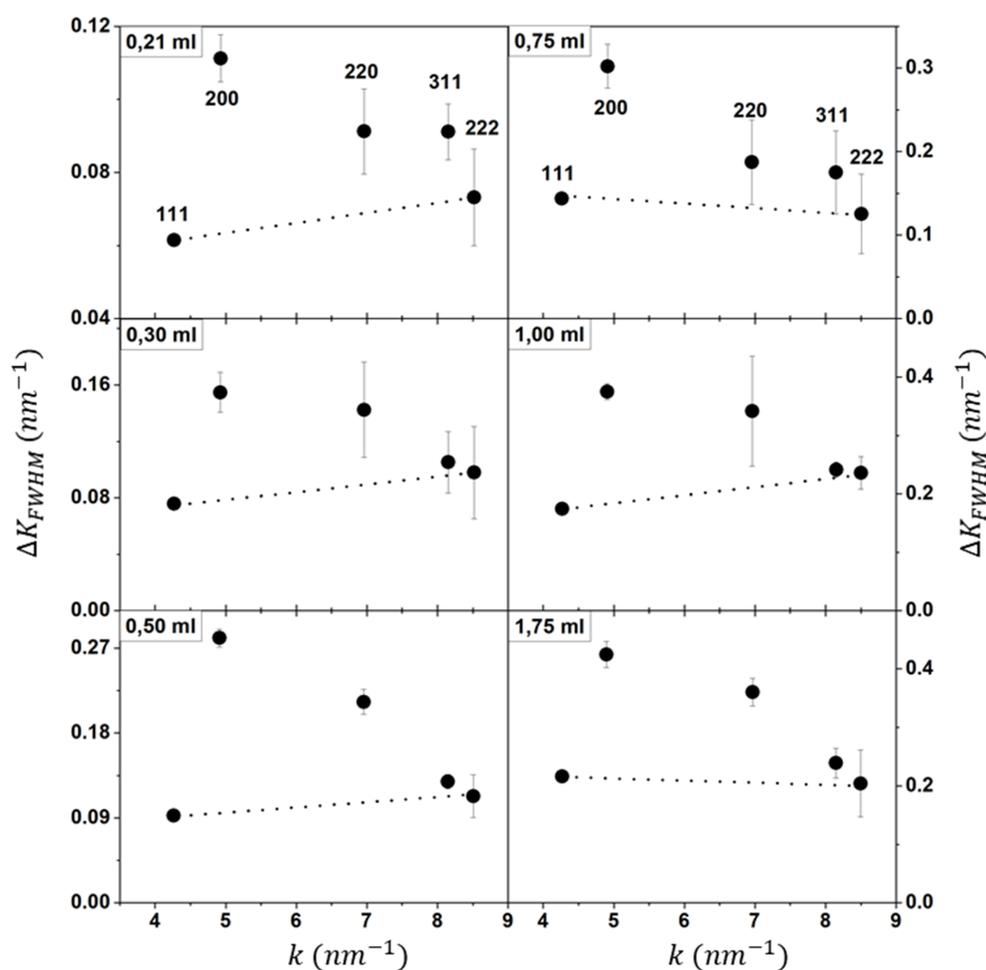


Figura 4.2 – Representação do método gráfico de Williamson-Hall para os valores de ΔK_{FWHM} em função de k das reflexões hkl (representadas pelos índices nos painéis superiores) para as amostras obtidas através da variação do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado na síntese coloidal, 0,21 ml; 0,30 ml; 0,50 ml; 0,75 ml; 1,00 ml; 1,75 ml. As linhas pontilhadas servem como um guia para a observação das reflexões harmônicas 111 e 222.

A análise inicial dos mecanismos ligados aos alargamentos dos perfis (tamanho cristalino, deslocamentos e defeitos planares) foi realizada através do método gráfico de Williamson-Hall, por meio da avaliação dos valores de ΔK_{FWHM} em função de k (equação 2.15) das reflexões hkl , representados na Figura 4.2.

Os comportamentos inconstantes dos valores de $\Delta K_{FWHM} \times k$, observados em todas as amostras, são característicos de um sistema com presença de defeitos microestruturais. A dependência com os índices hkl e a tendência crescente para o par de reflexões harmônicas 111 e 222 reforçam esse argumento. Apesar da maioria dos painéis na Figura 4.2 apresentarem comportamentos semelhantes, é possível se observar uma alteração da evolução do par de reflexões harmônicas para as amostras obtidas com volumes de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ iguais a 0,75 ml e 1,75 ml. Isso sugere a presença de outras fontes de alargamento dos perfis, incluindo *stacking faults*, *twinning* ou efeitos superficiais na rede cristalina (LOUËR et al., 1983).

Uma explicação qualitativa para essa dependência pode ser dada através do processo de nucleação e crescimento das partículas obtidas utilizando de rotas aquosas. Segundo Louis e Pluchery (2012), Seo e Song (2012) e Gubicza et al. (2013), no processo de nucleação em materiais como Au e Ag (ambas com simetria CFC), o processo cinético de crescimento tende a ser fomentado pela redução da energia livre na direção cristalográfica de crescimento $[111]$, permitindo a criação de partículas com regiões afetadas por *twinning* nas bordas dos planos (111). Esse mecanismo sustenta a formação de estruturas regulares tais como decaedros, com simetria aproximadamente esférica, formados pela junção de 5 tetraedros compartilhando uma borda e conectados aos seus vizinhos através dos planos (111). Como o ângulo entre os planos de um tetraedro é igual a $70,53^\circ$, a junção dos 5 tetraedros resulta na formação de uma falha (*gap*) de $7,35^\circ$ entre dois tetraedros, processo que resulta em tensões internas e desordem entre as interfaces (XIA et al., 2008).

A formação dessas estruturas foi analisada através das imagens de MET, representadas na Figura 4.3. Pode ser observada a redução da média do tamanho das partículas (de aproximadamente $\langle x \rangle_{MET} = 83(1)$ nm para $\langle x \rangle_{MET} = 14,73(1)$ nm) em função do aumento do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado na síntese coloidal, confirmando o que foi observado qualitativamente na evolução dos dados de difração (Figura 4.1).

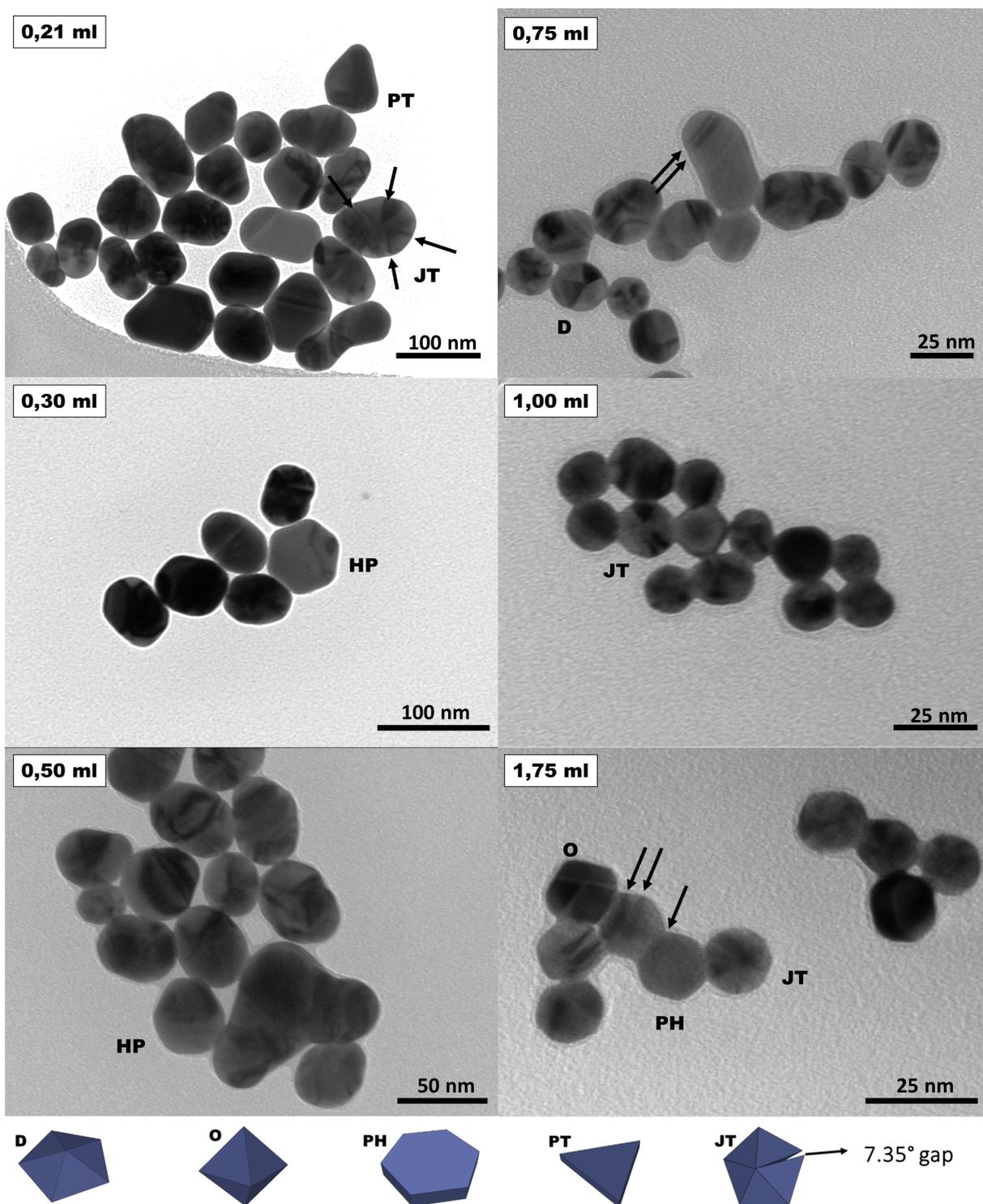


Figura 4.3 – Imagens de MET mostrando a distribuição morfológica das partículas em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado na síntese coloidal, 0,21 ml; 0,30 ml; 0,50 ml; 0,75 ml; 1,00 ml; 1,75 ml. As setas indicam as regiões de possível crescimento de defeitos e fusão entre partículas menores. Os desenhos inferiores mostram os modelos esquemáticos das morfologias 3D observadas: D = Decaedro, O = Octaedro, PH = Placa hexagonal, PT = Placa triangular e JT = Junção de tetraedros.

Dentro da resolução das imagens da Figura 4.3, é possível se observar regiões de maior contraste indicando a presença de densidades de defeitos e fusão entre partículas menores (representados pelas setas), além da formação de diferentes morfologias como decaedros, octaedros, placas hexagonais, placas triangulares e junção de tetraedros. Os valores dos tamanhos médios de cada distribuição estão representados na Tabela 4.1.

Através dessas observações, o modelo físico utilizado no programa CMWP para a obtenção dos parâmetros microestruturais foi baseado na suposição de coexistência de contribuição dos efeitos de tamanho dos cristalitos (volume de difração coerente), assumindo partículas de morfologia esférica e distribuição de tamanhos tipo log-normal, presença de *twinning* e falhas por deslocamento com proporção de 50% de deslocamento de fronteira e 50% de deslocamento helicoidal. Assume-se $\bar{C}_{200} = 0,3028$, o qual foi obtido a partir das constantes elásticas do ouro (MOHAZZABI, 1985; UNGÁR et al., 1999) e magnitude do vetor de Burgers $b_{Burgers} = 0,2885$ nm, calculado como $b_{Burgers} = a/\sqrt{2}$ e $a = 0,4080$ nm.

A Figura 4.4 mostra os ajustes dos perfis de difração através do método CMWP, utilizando o modelo físico descrito anteriormente. Os parâmetros microestruturais obtidos através desse procedimento são descritos na Tabela 4.1 para deslocamentos com fator de contraste q (equação 2.32), densidade de deslocamentos ρ , raio efetivo entre deslocamentos R_e , valor médio do quadrado da distorção na rede $\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$, probabilidade de *twinning* β_t . Também são expostos os parâmetros da distribuição de tamanhos: mediana m , variância σ (equação 2.21), média da distribuição de tamanhos $\langle x \rangle_{vol}$, o valor estimado dos domínios de espalhamento coerente (L_0) e o fator de qualidade R_{wp} do ajuste.

Tabela 4.1 – Parâmetros microestruturais obtidos para o sistema Au através do CMWP junto do parâmetro de qualidade do ajuste R_{wp} . A média dos tamanhos obtidos por MET também são descritos para comparação.

Sol. $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$	$\langle x \rangle_{MET}$	$\langle x \rangle_{vol}$	L_0	q	m	σ	ρ	R_e	$\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$	β_t	R_{wp}
Volume (ml)	(nm)	(nm)	(nm)		(nm)		($10^{16}m^{-2}$)	(nm)	(%)	(%)	(%)
0.21	83(1)	72(3)	47(2)	3.00(1)	65(2)	0.18(3)	0.30(1)	20(3)	0.18(1)	2.0(1)	8.8
0.30	62.59(1)	63(6)	41(3)	2.93(9)	60(3)	0.11(9)	0.66(5)	3.0(4)	0.25(2)	6.7(2)	8.9
0.50	45.67(1)	57(3)	37(1)	2.85(7)	53(2)	0.13(5)	3.1(1)	1.14(7)	0.51(4)	7.1(1)	8.5
0.75	29.79(4)	31(1)	20(1)	2.51(3)	26.7(6)	0.22(2)	6.6(2)	0.92(5)	0.71(7)	11.7(2)	7.9
1.00	16.99(1)	17.7(3)	11.7(2)	2.19(3)	17.2(2)	0.09(2)	6.2(1)	0.99(5)	0.71(6)	12.0(2)	7.3
1.75	14.73(1)	16.5(5)	10.9(3)	2.19(3)	15.9(3)	0.10(3)	9.9(2)	1.30(3)	0.97(5)	11(1)	8.2

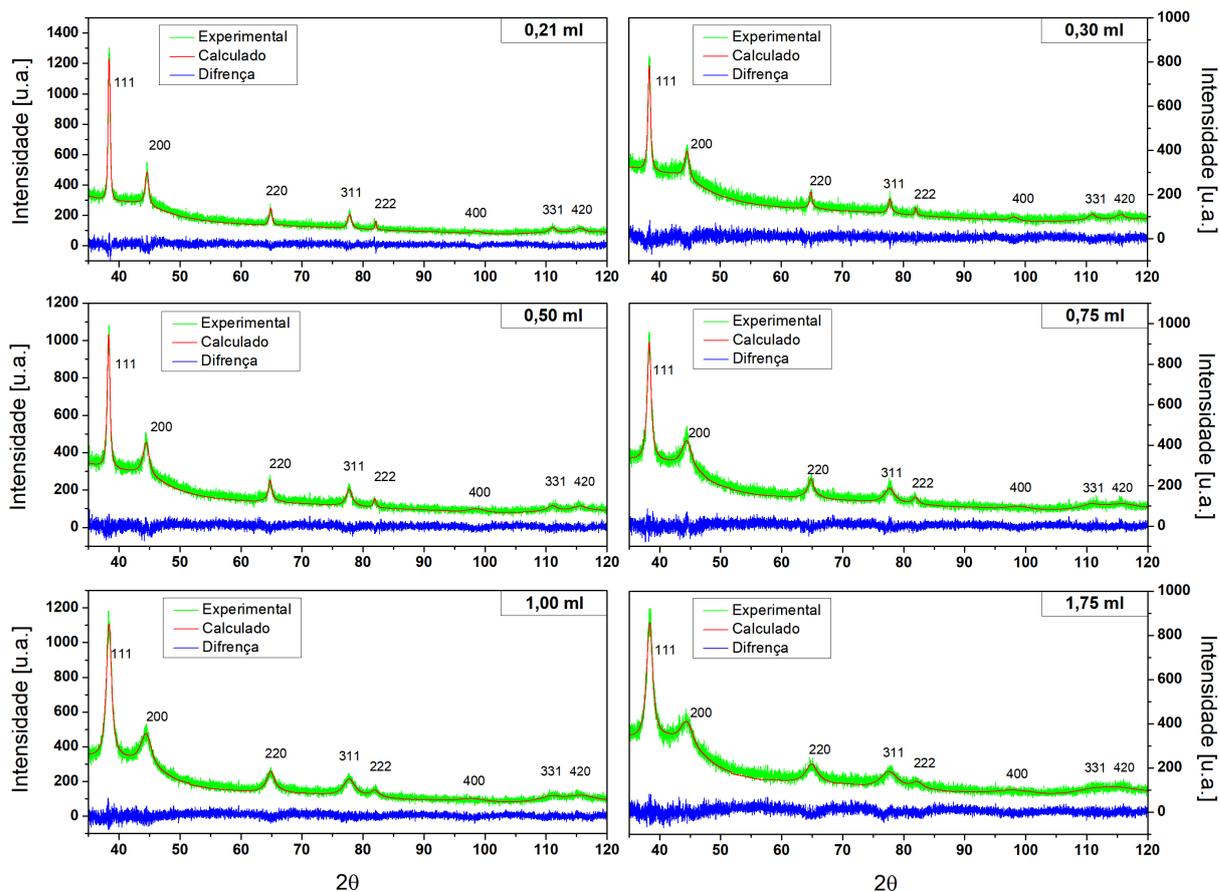


Figura 4.4 – Ajuste dos perfis de difração das nanopartículas de Au através do método CMWP para as amostras obtidas em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado na síntese coloidal, 0,21 ml; 0,30 ml; 0,50 ml; 0,75 ml; 1,00 ml; 1,75 ml. Os perfis em verde representam os dados experimentais, os perfis em vermelho representam o padrão de difração calculado através do ajuste do modelo físico teórico adotado e os perfis em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados.

Através de m e σ foram obtidos os perfis da função de distribuição de tamanhos $f(x)$, extraída dos dados de difração de raios-X, as quais foram comparadas aos histogramas obtidos para as imagens de MET. Essa comparação é feita na Figura 4.5.

Nessa comparação, os valores médios obtidos por difração de raios-X, através das equações 3.3 - 3.5, estão representadas na escala horizontal. Há uma boa correlação (de aproximadamente 10%), no caso das amostras com $\sigma = 0.09 - 0.22$. Esse comportamento está determinado pela estreita distribuição de tamanho nesses casos. Acima de 0,50 ml, a correlação aumenta para 20%. De acordo com Kril e Birringer (1998), tal resultado pode estar relacionado com o aumento de $\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$ que, acima de 0,5% causa diferença entre os tamanhos obtidos por MET e difração de raios-x. Outro fator é o número de partículas

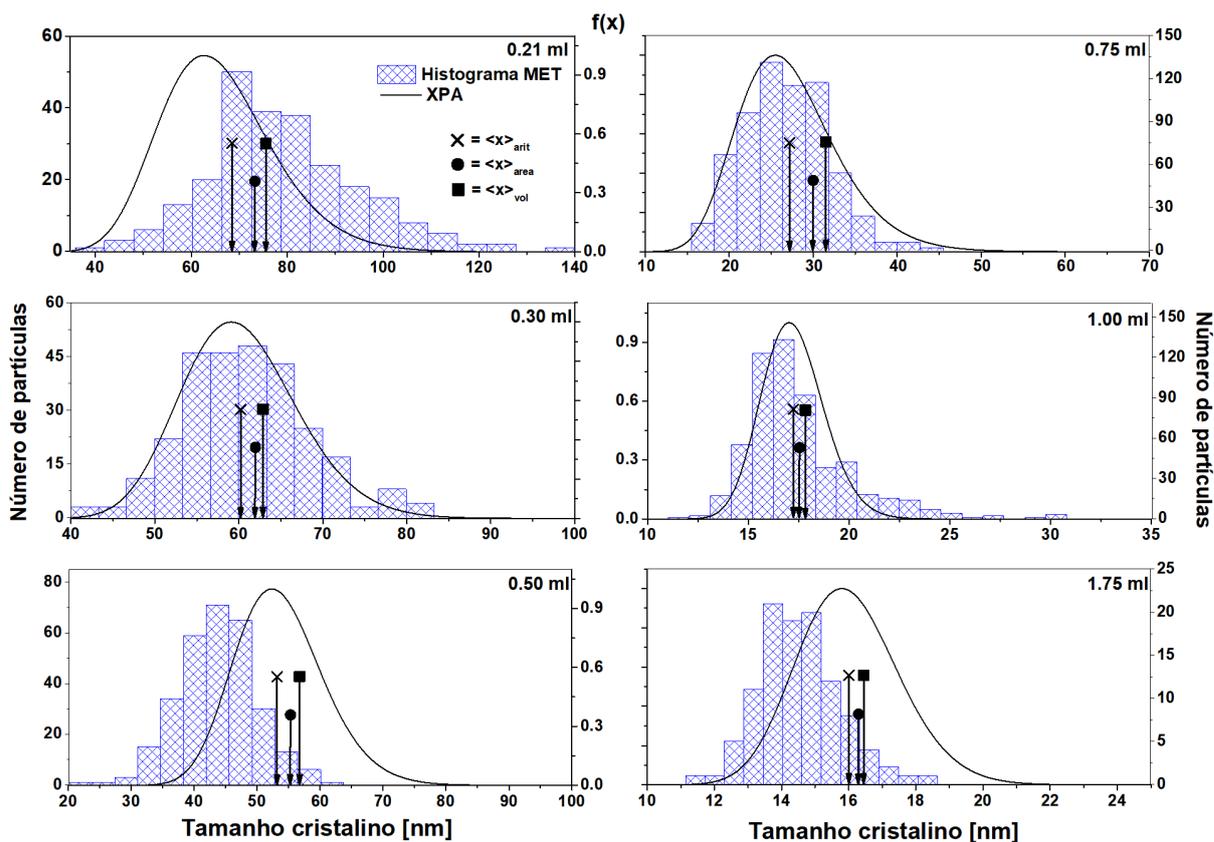


Figura 4.5 – Comparação entre os histogramas obtidos através das medidas de MET (diagrama de barras) para as nanopartículas de Au e a função de distribuição log-normal $f(x)$ (linha contínua) obtida através dos dados do ajuste dos perfis de DRX. As setas verticais indicam os valores para os tamanhos médios obtidos através das equações 3.3 - 3.5. $\bullet = \langle x \rangle_{area}$, $\blacksquare = \langle x \rangle_{vol}$ e $\times = \langle x \rangle_{arit}$.

analisadas em uma imagem de MET, onde em média podem ser analisadas em torno de 10^3 partículas, enquanto que em uma medida convencional de raios-X o valor pode chegar a ser da ordem de 10^{10} partículas, se considerarmos o caso simplificado de um feixe de raios-X iluminando uma área de $12 \text{ mm} \times 12 \text{ mm}$ na amostra (caso do difratômetro utilizado neste estudo), possibilitando uma maior estatística de tamanhos (UNGÁR et al., 2005).

Na Figura 4.6 é apresentado o resumo dos dados microestruturais descritos na Tabela 4.1 obtidos através da análise dos perfis de difração. A Figura 4.6.a mostra a evolução da densidade de deslocamentos ρ e a densidade de *twinning* β_t em função do tamanho médio das partículas.

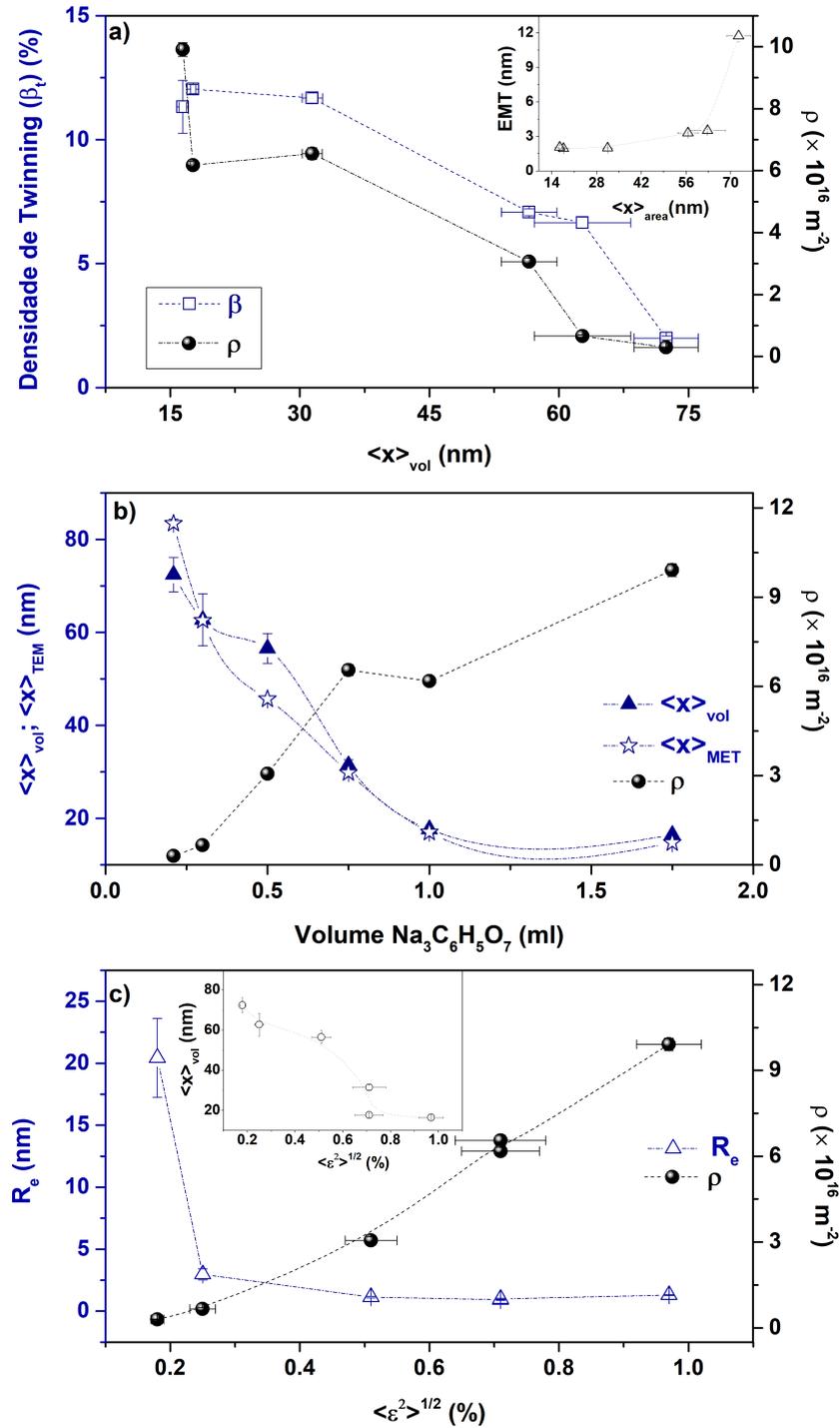


Figura 4.6 – a) Representação das densidades de *twinning* e de deslocamentos (β_t e ρ , respectivamente para as escalas na esquerda e direita) como função do valor médio $\langle x \rangle_{area}$, o espaçamento médio entre regiões afetadas por *twinning* (EMT) na família de planos $\{111\}$ é representado pelo gráfico incorporado na parte superior em função de $\langle x \rangle_{area}$; b) evolução dos tamanhos médios $\langle x \rangle_{vol}$ e $\langle x \rangle_{MET}$ (escala na esquerda) e ρ (escala da direita) em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado no processo de síntese; c) raio efetivo entre deslocamentos R_e (escala da esquerda), densidade de defeitos ρ (escala da direita) e o tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}$ (gráfico incorporado na parte superior) em função do valor médio do quadrado da distorção na rede $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$.

Pode ser observado que a análise qualitativa inicial, de um modelo contendo alargamentos das reflexões de Bragg causados por distorções na rede cristalina além das contribuições devidas ao tamanho das partículas, é confirmada pelo aumento da densidade de deslocamentos ρ para menores partículas, assim como o aumento da densidade de *twinning* e o espaçamento médio entre regiões afetadas por *twinning* (EMT) na família de planos $\{111\}$, representado pelo gráfico incorporado na Figura 4.6.a em função de $\langle x \rangle_{vol}$, calculado como $EMT = 100 \times d_{111} / \beta_t$.

A evolução dos tamanhos médios $\langle x \rangle_{vol}$ e $\langle x \rangle_{MET}$ é mostrada na Figura 4.6.b, assim como o aumento da densidade de defeitos ρ , em função do volume de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado no processo de síntese. Em todos os casos, é possível se observar uma clara redução do tamanho médio com o aumento do volume da solução redutora, demonstrando a ação surfactante do $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ na redução dos processos de agregação de novos átomos para o crescimento das partículas.

Na Figura 4.6.c é apresentado o comportamento do raio efetivo entre deslocamentos R_e , a densidade de defeitos ρ e o tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}$ em função do valor médio do quadrado da distorção na rede $\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$. De forma geral, o aumento da densidade de defeitos está relacionado à redução dos domínios de espalhamento coerente dos cristalitos (DEC), proporcionando a redução do raio entre duas regiões afetadas por deslocamentos.

4.1.2 Conclusões

O estudo da evolução dos parâmetros microestruturais foi realizado para amostras nanoestruturadas de ouro sintetizadas pelo método coloidal, através da variação do volume da solução de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizado como agente redutor e estabilizante, obtendo partículas com diferentes distribuições de tamanhos e morfologias. O valor das médias de tamanho obtidos por XPA variaram de aproximadamente 72 nm, para 0,21 ml de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, para $\sim 16,5$ nm utilizando 1,75 ml de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, com boa correlação com os dados obtidos por MET. Foi observado o aumento da densidade de defeitos e de *twinning* com a redução do tamanho das partículas, assim como o aumento do valor médio do quadrado da distorção na rede, sugerindo a presença de outros tipos de defeitos microestruturais. Como forma de

melhorar a análise realizada para esse sistema, propõe-se a incorporação de novos modelos microestruturais e a aplicação da mesma rotina de análise para nanopartículas de Au obtidas através de novas rotas de síntese.

Os resultados da análise microestrutural foram publicados em (ARAÚJO et al., 2020) e o estudo das propriedades ópticas das partículas foram publicados previamente em (AMARAL et al., 2019; ARAÚJO et al., 2021).

4.2 Nanopartículas de NiO

4.2.1 Análise microestrutural

Os perfis de difração de raios-X obtidos para a evolução das amostras de NiO são apresentados na Figura 4.7 em função da temperatura de síntese utilizada no processo de decomposição térmica do precursor Ni(OH)₂.

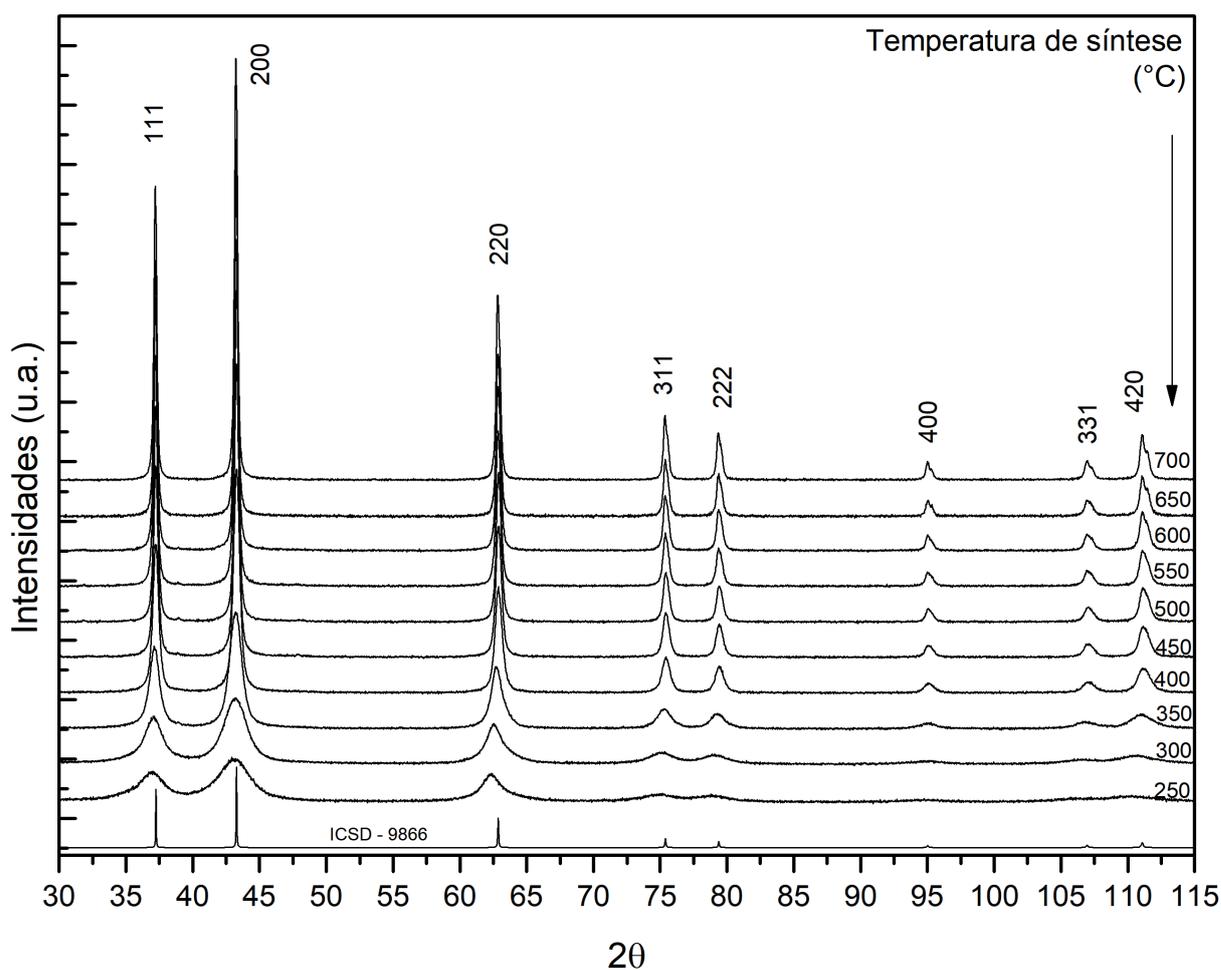


Figura 4.7 – Evolução dos padrões de difração em função da temperatura de síntese. O perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura da referência ICSD-9866 (SASAKI; FUJINO; TAKÉUCHI, 1979).

Nessa comparação, o padrão inferior representa o perfil calculado, gerado a partir da informação publicada na base de dados cristalográfica ICSD-9866 (SASAKI; FUJINO; TAKÉUCHI, 1979), determinada através de difração de raios-X em pó à temperatura ambiente e em pressão atmosférica.

A partir da análise qualitativa dos perfis, não se observa a presença de fases secundárias, indicando o processo de decomposição completo do precursor $\text{Ni}(\text{OH})_2$ para os parâmetros de temperatura e tempo de reação utilizados. Dentro da resolução experimental dos dados coletados, a evolução dos perfis mostra o estreitamento e aumento da intensidade total dos perfis de difração em função do aumento da temperatura de síntese, comportamento relacionado ao aumento do tamanho das partículas e que está de acordo com os dados apresentados por Makhoul et al. (1997).

Apesar da observação sistemática da evolução dos perfis e ausência de fases secundárias, os perfis de difração apresentaram deslocamentos das posições angulares ideais, comportamento que pode ser melhor observado na Figura 4.8 para as reflexões $\{200\}$.

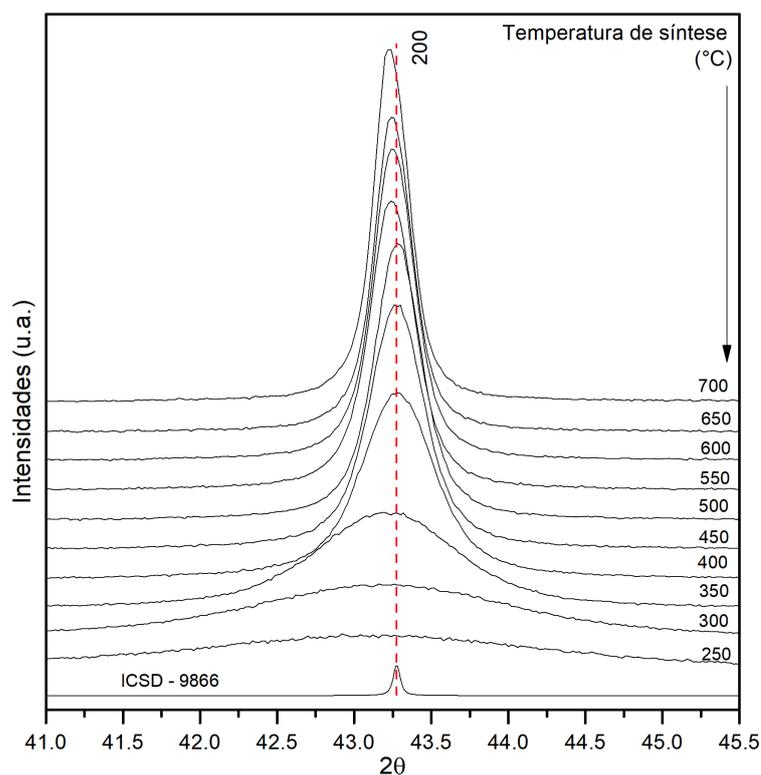


Figura 4.8 – Evolução do deslocamento das posições dos picos de difração para as reflexões $\{200\}$ em função da temperatura de síntese. O perfil pontilhado em vermelho representa a posição angular ideal do pico 200 na base ICSD-9866.

Efeitos como temperatura e condições de medida foram descartados porque todas as medidas foram realizadas nas mesmas configurações experimentais, em temperatura ambiente e pressão atmosférica. Uma primeira abordagem da causa desse deslocamento

dos picos seria considerar os efeitos da alteração dos parâmetros da célula unitária. Na literatura, trabalhos onde as nanopartículas de NiO foram estudadas através de refinamento Rietveld apontam o aumento do parâmetro da célula unitária para partículas menores. Esse efeito estaria relacionado a um possível processo de relaxamento na superfície dos grãos para volumes menores, se destacando em partículas com tamanho cristalino menor que ~ 10 nm. (GHOSH et al., 2006; KREMENOVIC et al., 2012; TRENQUE et al., 2013).

Analisando este modelo, os valores dos parâmetros de rede da célula unitária foram calculados através do refinamento Rietveld, cujos resultados são representados na Figura 4.9, comparados ao valor teórico da base ICSD-9866 (representado pela linha pontilhada em vermelho). Os valores obtidos demonstraram um aumento do parâmetro da rede cristalina para partículas obtidas em temperaturas menores que 400°C .

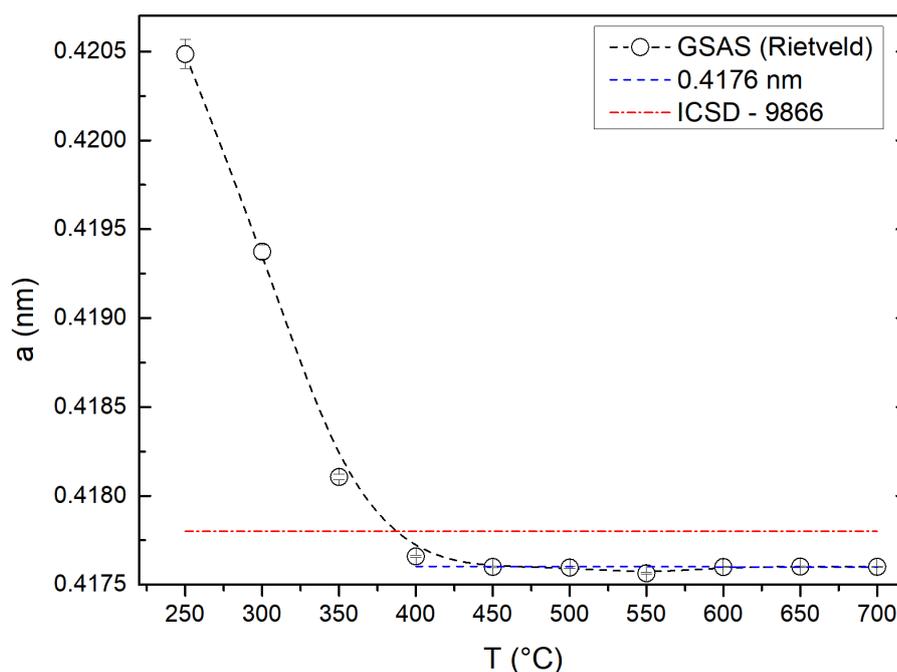
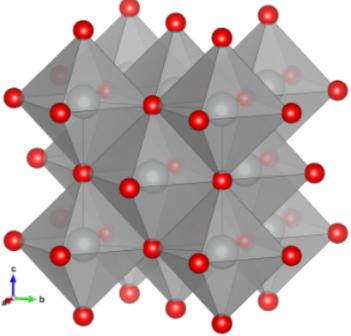


Figura 4.9 – Evolução dos valores calculados para os parâmetros da rede cristalina através do refinamento Rietveld (o perfil pontilhado em preto representa um guia para a visualização da evolução dos parâmetros da rede em função da temperatura). O perfil pontilhado em vermelho representa o parâmetro de rede teórico ICDS-9866. O perfil pontilhado em azul representa a média do parâmetro de rede para partículas obtidas em temperaturas maiores que 400°C .

Na Figura 4.9 também é destacado o valor médio do parâmetro da célula unitária para partículas obtidas em temperaturas maiores que 400°C, correspondendo ao valor de 0.4176 nm (representado pela linha pontilhada em azul). Esse valor encontrado, apesar de não corresponder ao valor teórico ICSD-9866, está dentro do intervalo de outras estruturas publicadas recentemente para amostras policristalinas de NiO estudadas por refinamento Rietveld, medidas em temperatura ambiente e pressão atmosférica, correspondendo ao intervalo de 0.4198 nm (ICSD-131090 (GUO et al., 2020)) a 0.4170 nm (ICSD-112314 (KARMAKAR et al., 2021)) com fatores de qualidade de ajuste de $R_{wp} = 0.157$ e $R_{wp} = 0.113$ respectivamente.

Os valores do parâmetro da célula unitária (a), distância de correlação $Ni^{+2} - O^{-2}$, tamanho estimado ($\langle x \rangle_{Rietveld}$) e fatores de qualidade de ajuste de (R_{wp}) para os refinamentos podem ser encontrados na Tabela 4.2.

Tabela 4.2 – Parâmetros estruturais obtidos para o sistema NiO através do refinamento Rietveld para cada temperatura de síntese.

Modelo estrutural NiO ICSD-9866							
	Estrutura cristalina		Cúbica				
	Grupo espacial		F m -3 m				
	Parâmetros estruturais						
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)	
0.4178	0.4178	0.4178	90	90	90		
Átomo	Íon	Wickoff	Sítio	x/a	y/b	z/c	Ocupação
● Ni	Ni^{+2}	4a	m-3m	0.0000	0.0000	0.0000	1
● O	O^{-2}	4b	m-3m	0.5000	0.5000	0.5000	1
Refinamentos Rietveld							
Amostra	Temperatura (°C)	a (nm)	$Ni^{+2} - O^{-2}$ (nm)	$\langle x \rangle_{Rietveld}$ (nm)	R_{wp}		
T250	250	0.42049(8)	0.21024(4)	3.91(3)	0.040		
T300	300	0.41937(4)	0.20969(2)	5.62(2)	0.033		
T350	350	0.41811(2)	0.20905(1)	11.65(4)	0.029		
T400	400	0.41766(1)	0.20883(1)	23.25(5)	0.026		
T450	450	0.41760(1)	0.20880(1)	33.8(2)	0.026		
T500	500	0.41760(1)	0.20880(1)	39.7(1)	0.028		
T550	550	0.41756(1)	0.20878(1)	41.7(1)	0.031		
T600	600	0.41760(1)	0.20880(1)	48.3(1)	0.028		
T650	650	0.41760(1)	0.20880(1)	49.7(2)	0.038		
T700	700	0.41760(1)	0.20880(1)	56.4(2)	0.030		

O aumento nos valores do parâmetro da célula unitária a é mais evidenciado em partículas menores que 11,65 nm, o que está de acordo com as observações de Kremenovic et al. (2012), considerando o relaxamento da superfície dos grãos menores que ~ 10 nm. A dependência da distância de correlação $Ni^{+2} - O^{-2}$ e tamanho estimado $\langle x \rangle_{Rietveld}$ com a temperatura de síntese é mostrada na Figura 4.10.

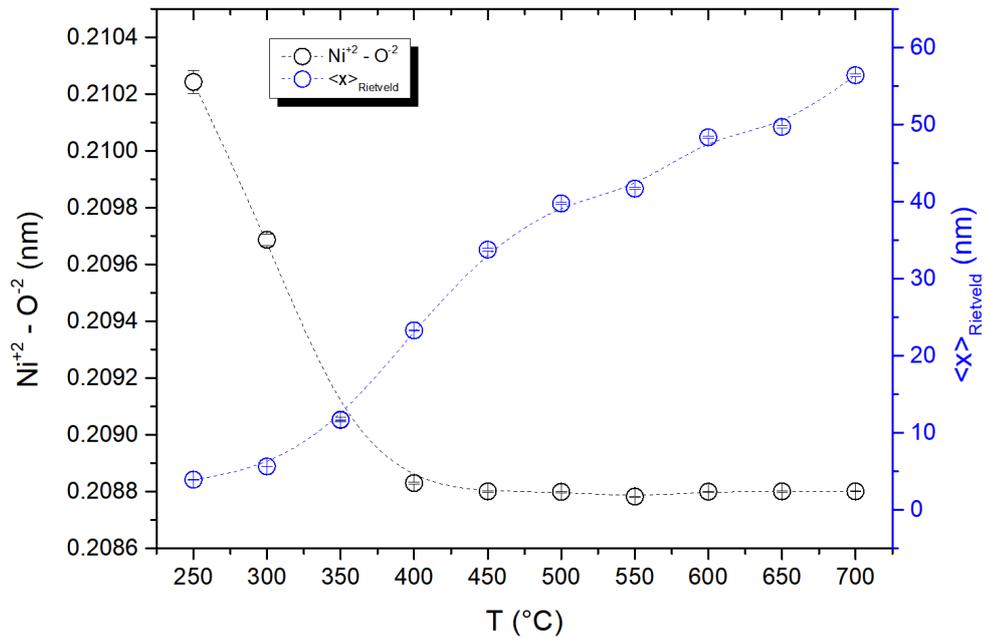


Figura 4.10 – Evolução do tamanho estimado $\langle x \rangle_{Rietveld}$ e distância de correlação $Ni^{+2} - O^{-2}$ obtidos por refinamento Rietveld em função da temperatura de síntese.

Esses dois parâmetros são de grande importância na análise da evolução das propriedades físicas desse sistema, pois o NiO em sua forma volumétrica é um material com ordenamento antiferromagnético, abaixo da temperatura $T_N = 523$ K, promovido pelas interações de *super-exchange* entre os íons de Ni^{+2} na rede linear $Ni^{+2} - O^{-2} - Ni^{+2}$.

Como previsto por Néel (1949) e reportado por Ravikumar, Kisan e Perumal (2015), o aumento da característica ferromagnética nesse sistema se dá através de mecanismos de redução de tamanho das partículas e aumento da desordem estrutural que promove o aumento da razão superfície/volume e redução das interações de *super-exchange*.

A comprovação da obtenção das nanoestruturas de NiO foi realizada através das medidas de MET, representadas na Figura 4.11, para as amostras obtidas nas diferentes

temperaturas. É possível se observar o aumento da média dos tamanhos das partículas, de aproximadamente $\langle x \rangle_{MET} = 5$ nm, amostra T250, para $\langle x \rangle_{MET} = 87$ nm para a amostra T700, calculada através do ajuste do histograma para o diâmetro de Feret das partículas (WALTON, 1948), utilizando uma função de distribuição tipo log-normal. Diferente das imagens obtidas para as nanopartículas de Au, para o sistema de NiO não foi observada a formação evidente de regiões afetadas por *Stacking-Faults* ou *twinning*.

De forma geral, as imagens de MET indicam um aumento da distribuição de tamanhos dentro de uma mesma temperatura, que pode ser relacionado ao método de síntese utilizado ¹. Por se tratar de um processo de decomposição térmica de um precursor em pó, a distribuição de Ni(OH)₂ pode ocorrer de forma não homogênea dentro do cadinho de síntese, possibilitando a formação de partículas menores em regiões com grãos menores de Ni(OH)₂ (BONOMO, 2018).

Com a finalidade de analisar os mecanismos ligados aos alargamentos dos perfis (tamanho cristalino, deslocamentos e defeitos planares), também foram observadas as evoluções dos valores de ΔK_{FWHM} em função de k para as reflexões hkl dos gráficos de Williamson-Hall (Figura 4.12).

¹ Uma possível solução para o controle morfológico das partículas é a utilização de técnicas de decomposição térmica do Ni(OH)₂ em processos aquosos através da rota hidrotermal, possibilitando uma distribuição homogênea do precursor e melhor controle da temperatura de síntese, assim como a utilização de um agente surfactante como a oleilamina para o controle do processo de nucleação e crescimento (LANG et al., 2016).

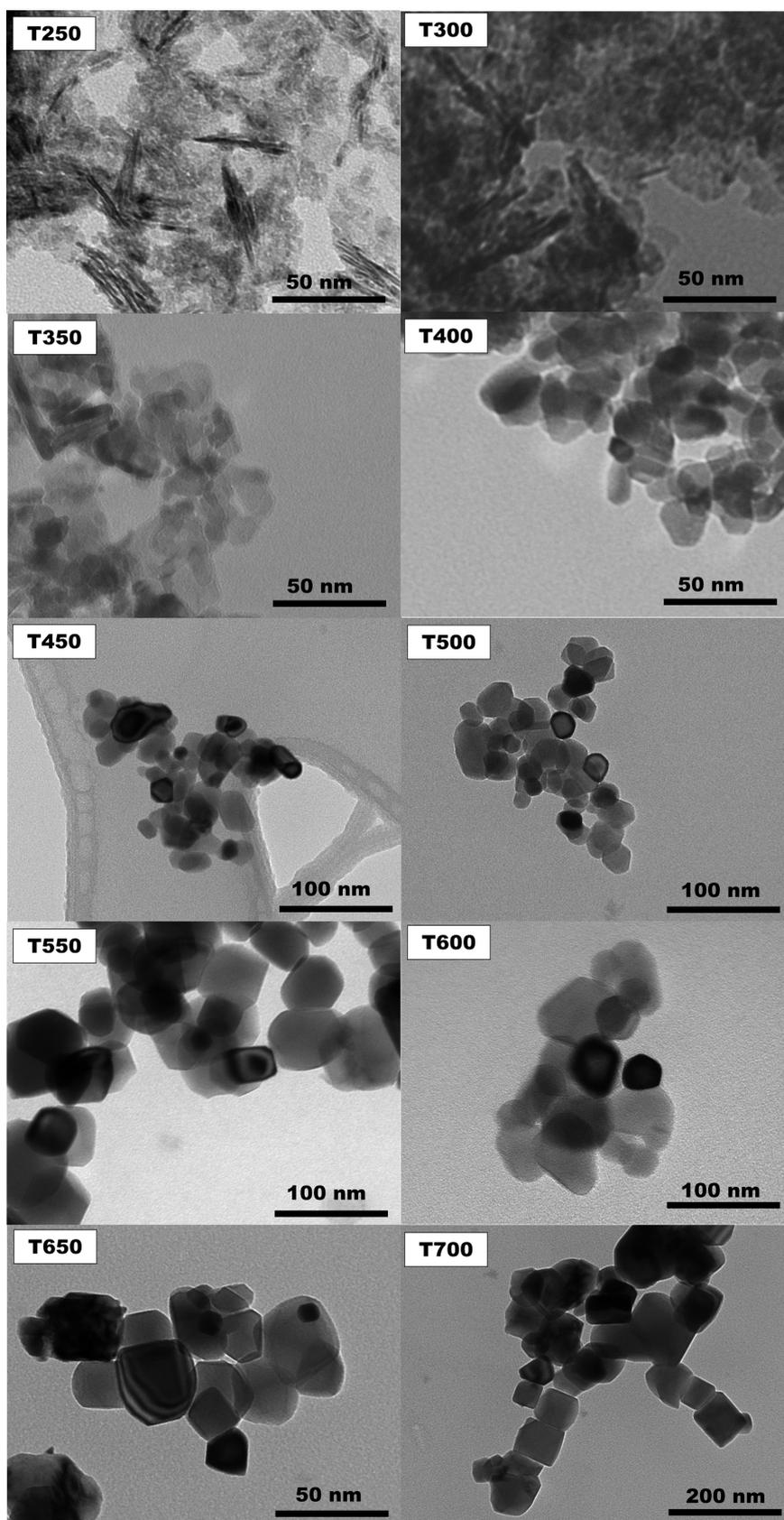


Figura 4.11 – Imagens de MET demonstrando a distribuição morfológica das partículas de NiO para cada amostra.

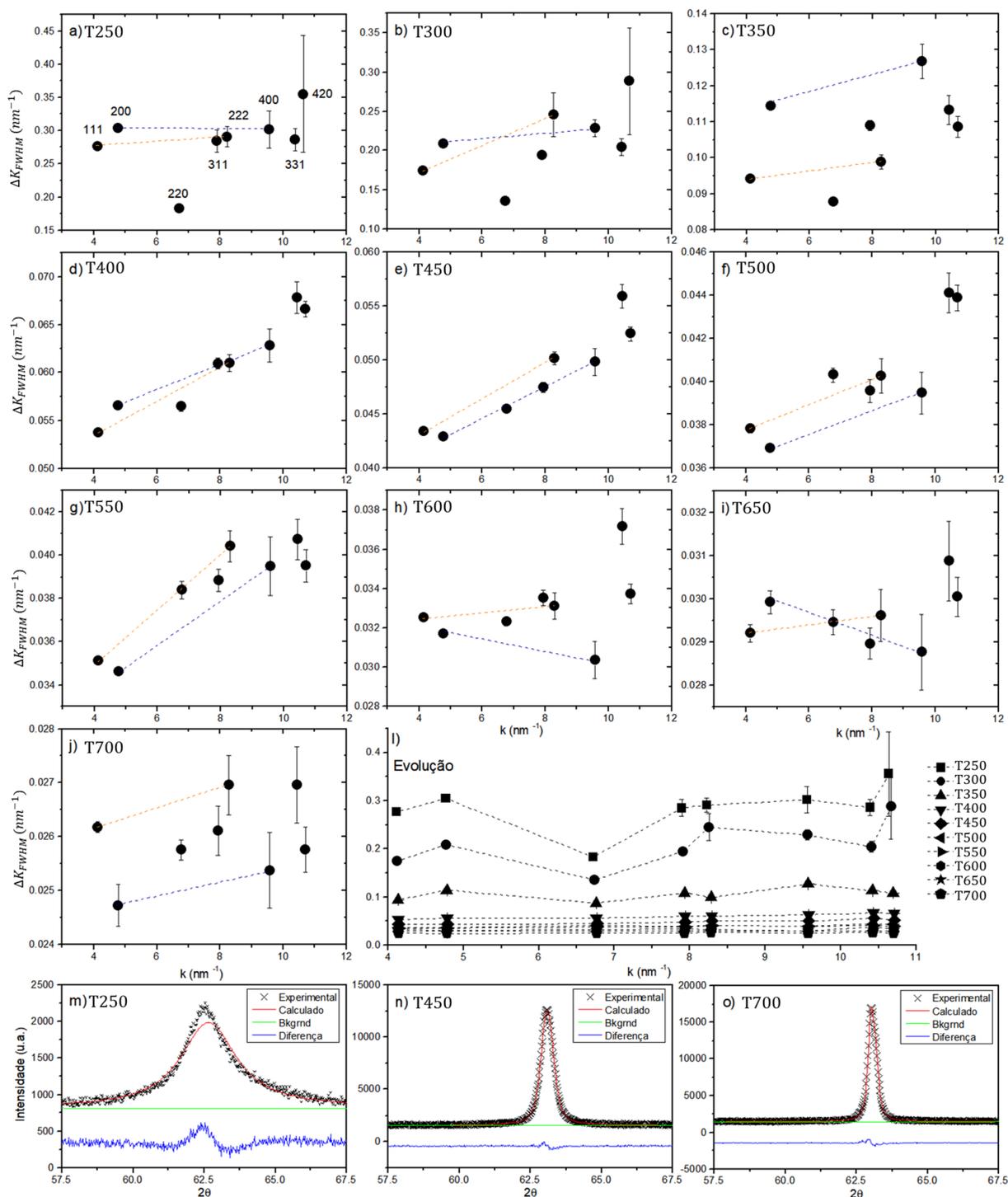


Figura 4.12 – a) - j) Representação do método gráfico de Williamson-Hall para os valores de ΔK_{FWHM} em função de k das reflexões hkl para as amostras obtidas através da variação da temperatura de decomposição do $\text{Ni}(\text{OH})_2$. As linhas pontilhadas servem como um guia para a observação do comportamento do ΔK_{FWHM} das reflexões harmônicas 111 e 222 (laranja) e 200 e 400 (azul). l) Evolução dos valores de $\Delta K_{FWHM} \times k$ para todas as temperaturas. m) - o) Evolução dos ajustes Rietveld para o pico de reflexão 220 para as temperaturas de síntese selecionadas.

Como pode ser observado nas Figuras 4.12.a - 4.12.j, o alargamento das reflexões hkl dependem do vetor de difração k , sugerindo a presença de defeitos microestruturais e alargamentos causados por distorções na rede cristalina. Para maiores temperaturas de síntese (maiores partículas) a dependência das reflexões hkl tendem a apresentar comportamento mais suave, próximo de ser constante (melhor observado na Figura 4.12.l), sugerindo uma redução da densidade de deslocamentos e defeitos planares na rede cristalina.

Outro indicativo da presença de defeitos microestruturais, além dos efeitos de tamanho nas amostras, foi observado nos perfis de ajuste pelo método Rietveld. Nas Figuras 4.12.m - 4.12.o é possível observar o ajuste da reflexão 220, que teoricamente seria afetado por alargamentos e deslocamentos angulares das sub-reflexões $\{220\}$ e $\{\bar{2}\bar{2}0\}$, promovidos por uma densidade de *twinning* e/ou *stacking faults*. Nesses refinamentos, o perfil calculado não ajusta perfeitamente os dados experimentais, isso se dá pelo fato de que a maioria dos programas de refinamento Rietveld contam com modelos simplificados de efeitos de tensões na rede cristalina, perdendo informações importantes em relação aos domínios cristalinos e defeitos no cristal (SCARDI; LEONI, 1999).

Como forma de se extrair essas informações sobre os domínios cristalinos e densidade de defeitos, os dados de difração foram ajustados no programa CMWP. Sendo a cinética de reação e rearranjo dos átomos de Ni e O a principal influência nos parâmetros microestruturais, foram aplicados 3 modelos físicos para o ajuste.

O primeiro modelo se baseou em contribuições promovidas pela coexistência de efeitos de tamanho das cristalitas com distribuição tipo log-normal e morfologia esférica, densidade de deslocamentos do tipo inserção de planos e assumindo variação do parâmetro da célula unitária. O segundo modelo considerou o acréscimo da presença de uma densidade de *stacking faults*, devido a característica de alargamento assimétrico observada nos picos. O terceiro modelo foi baseado no segundo modelo, mas considerando que o parâmetro da célula unitária fosse igual para todas as amostras, com valor igual à média obtida por Rietveld ($a = 0.4176$ nm). É importante ressaltar que esses modelos representam possíveis combinações de contribuições que influenciam no alargamento anisotrópico das reflexões hkl , fisicamente o material pode ser afetado por um ou mais tipos de defeitos na rede cristalina.

O cálculo dos parâmetros \bar{C}_{200} e q se baseou nos dados das constantes elásticas do sistema cúbico $Fm-3m$ obtido por Towler et al. (1994), sendo $\bar{C}_{200} = 0,1867$ e $q = 0,2198$. O valor da magnitude do vetor de Burgers foi calculado como $b_{Burgers} = a/\sqrt{2}$ para cada amostra em função do valor do parâmetro da rede cristalina (GUBICZA et al., 2001). Os valores calculados podem ser encontrados na Tabela 4.3, junto aos valores da média de tamanhos obtida por MET ($\langle x \rangle_{MET}$) e média de tamanhos obtida por Rietveld ($\langle x \rangle_{Rietveld}$).

Para cada modelo físico são apresentados os valores obtidos para a média de tamanhos ($\langle x \rangle_{vol}$), o valor estimado dos domínios de espalhamento coerente (L_0), a mediana da distribuição (m) e a variância da distribuição dos tamanhos cristalinos (σ), densidade de deslocamentos (ρ), raio efetivo entre deslocamentos (R_e), valor médio do quadrado da distorção na rede ($\langle \epsilon^2 \rangle^{\frac{1}{2}}$), o parâmetro de arranjo dos deslocamentos ($M = R_e \sqrt{\rho}$), as probabilidades de *stacking faults* (α) e o fator de qualidade (R_{wp}) do ajuste.

Os perfis de difração teóricos gerados pelos 3 modelos microestruturais atingiram boa qualidade no ajuste dos dados experimentais, sendo os melhores resultados alcançados com os modelos contendo uma densidade de *stacking faults*, modelo 2 e 3. Apesar de possuírem pouca diferença, o modelo 3 apresentou redução dos valores para R_{wp} em menores partículas (amostras T300 e T250).

Como pode ser observado nos dados da Tabela 4.3, os valores do domínio de coerência (L_0) e as médias de tamanho $\langle x \rangle_{vol}$ são diferentes. Esse comportamento é proveniente da correção dos tamanhos das partículas que são afetadas por regiões de deslocamentos ou defeitos de empilhamento, pois elas apresentam um volume cristalino com periodicidade menor. Desse modo, são esperados valores de L_0 menores que $\langle x \rangle_{vol}$.

Os gráficos dos ajustes dos perfis experimentais, utilizando o modelo 3, são mostrados na Figura 4.13 para cada temperatura.

Tabela 4.3 – Parâmetros microestruturais obtidos para o sistema NiO através do CMWP junto do parâmetro de qualidade do ajuste R_{wp} . A média dos tamanhos obtidos por MET também são descritos para comparação.

Tamanhos médios obtidos por MET e parâmetros iniciais para CMWP					
Amostra	$\langle x \rangle_{MET}$ (nm)	$\langle x \rangle_{Rietveld}$ (nm)	$b_{Burgers}$ (nm)	q	C_{200}
T250	5(2)	3.91(3)	0.29733		
T300	6(4)	5.62(2)	0.29654		
T350	10(4)	11.65(4)	0.29565		
T400	22(6)	23.25(5)	0.29533		
T450	30(10)	33.8(2)	0.29529	0.2198 [1]	0.1867 [1]
T500	37(10)	39.7(1)	0.29529		
T550	44(13)	41.7(1)	0.29526		
T600	54(24)	48.3(1)	0.29529		
T650	74(26)	49.7(2)	0.29529		
T700	87(29)	56.4(2)	0.29529		

(Modelo 1) Deslocamentos										
Amostra	$\langle x \rangle_{vol}$ (nm)	L_0 (nm)	m (nm)	σ	ρ ($10^{16}m^{-2}$)	R_e (nm)	M	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)	R_{wp} (%)	
T250	4.15(2)	2.55(1)	3.14(1)	0.281(2)	0.74(28)	1.9(2)	0.17(4)	0.045	4.20	
T300	5.78(2)	3.62(1)	4.62(1)	0.253(2)	0.58(3)	2.4(2)	0.18(2)	0.194	3.48	
T350	10.03(3)	6.32(2)	8.24(2)	0.237(2)	0.30(1)	3.9(3)	0.22(2)	0.148	3.42	
T400	19.5(1)	12.43(4)	16.74(4)	0.208(2)	0.148(3)	6.9(2)	0.27(1)	0.109	3.21	
T450	27.1(1)	17.4(1)	24.0(1)	0.186(2)	0.117(2)	8.1(2)	0.28(1)	0.098	3.28	
T500	33.5(1)	21.7(1)	30.1(1)	0.175(3)	0.110(1)	9.1(2)	0.30(1)	0.095	3.26	
T550	35.2(2)	22.9(1)	32.4(1)	0.154(3)	0.096(1)	10.2(2)	0.32(1)	0.090	3.54	
T600	40.9(2)	26.8(1)	38.3(1)	0.138(4)	0.086(1)	12.3(3)	0.36(1)	0.085	3.69	
T650	46.2(4)	30.4(2)	43.9(2)	0.123(7)	0.078(1)	14.0(4)	0.39(1)	0.081	5.07	
T700	53.2(4)	35.1(2)	51.0(3)	0.109(8)	0.068(1)	16.3(4)	0.43(1)	0.076	4.71	

(Modelo 2) Deslocamentos + <i>stacking faults</i>										
Amostra	$\langle x \rangle_{vol}$ (nm)	L_0 (nm)	m (nm)	σ	ρ ($10^{16}m^{-2}$)	R_e (nm)	M	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)	α (%)	R_{wp} (%)
T250	5.4(1)	3.32(4)	4.07(4)	0.283(3)	0.76(6)	2.2(1)	0.19(1)	0.114	2.4(2)	3.95
T300	6.7(1)	4.16(3)	5.29(4)	0.257(2)	0.62(3)	2.5(1)	0.20(1)	0.211	0.96(4)	3.36
T350	11.7(1)	7.37(4)	9.54(5)	0.243(2)	0.33(1)	3.8(1)	0.22(1)	0.157	0.63(2)	3.04
T400	22.3(1)	14.2(1)	18.95(9)	0.215(2)	0.155(2)	6.8(2)	0.27(1)	0.112	0.264(8)	2.83
T450	30.1(2)	19.4(1)	26.6(1)	0.189(2)	0.117(2)	8.1(2)	0.28(1)	0.098	0.155(6)	3.04
T500	35.3(2)	22.8(1)	31.7(1)	0.177(2)	0.111(1)	8.9(1)	0.30(1)	0.097	0.066(5)	3.18
T550	37.7(2)	24.5(1)	34.6(2)	0.157(2)	0.098(1)	10.0(2)	0.31(1)	0.091	0.080(5)	3.41
T600	43.5(3)	28.4(2)	40.6(2)	0.139(3)	0.087(1)	12.1(2)	0.36(1)	0.086	0.059(4)	3.62
T650	48.9(5)	32.1(3)	46.4(4)	0.123(5)	0.078(1)	14.3(3)	0.40(1)	0.081	0.046(6)	5.03
T700	57.7(8)	38.0(5)	55.4(7)	0.107(10)	0.068(1)	16.9(4)	0.44(1)	0.076	0.043(6)	4.67

(Modelo 3) Deslocamentos + <i>stacking faults</i> ($a = 0.1476$ nm - $b_{Burgers} = 0.29529$ nm)										
Amostra	$\langle x \rangle_{vol}$ (nm)	L_0 (nm)	m (nm)	σ	ρ ($10^{16}m^{-2}$)	R_e (nm)	M	$\langle \varepsilon^2 \rangle^{1/2}$ (%)	α (%)	R_{wp} (%)
T250	5.6(1)	3.46(2)	4.21(2)	0.289(3)	0.82(7)	1.8(1)	0.16(1)	0.236	2.60(5)	3.93
T300	6.6(1)	4.12(2)	5.22(2)	0.259(2)	0.66(4)	2.6(4)	0.22(3)	0.201	0.94(3)	3.35
T350	11.8(1)	7.39(2)	9.50(2)	0.249(2)	0.36(1)	3.7(2)	0.22(1)	0.162	0.63(1)	3.03
T400	22.4(1)	14.2(1)	18.90(4)	0.221(2)	0.160(2)	6.2(2)	0.25(1)	0.113	0.274(5)	2.82
T450	30.1(2)	19.4(1)	26.6(1)	0.189(2)	0.117(2)	8.1(2)	0.28(1)	0.098	0.155(6)	3.04
T500	35.3(2)	22.8(1)	31.7(1)	0.177(2)	0.111(1)	8.9(1)	0.30(0)	0.097	0.066(5)	3.18
T550	37.7(2)	24.5(1)	34.6(2)	0.157(2)	0.098(1)	10.0(2)	0.31(1)	0.091	0.080(5)	3.41
T600	43.5(3)	28.4(2)	40.6(2)	0.139(3)	0.087(1)	12.1(2)	0.36(1)	0.086	0.059(4)	3.62
T650	48.9(5)	32.1(3)	46.4(4)	0.123(5)	0.078(1)	14.3(3)	0.40(1)	0.081	0.046(6)	5.03
T700	57.7(8)	38.0(5)	55.4(7)	0.107(10)	0.068(1)	16.9(4)	0.44(1)	0.076	0.043(6)	4.67

[1] Calculado através das constantes elásticas publicadas por Towler et al. (1994)

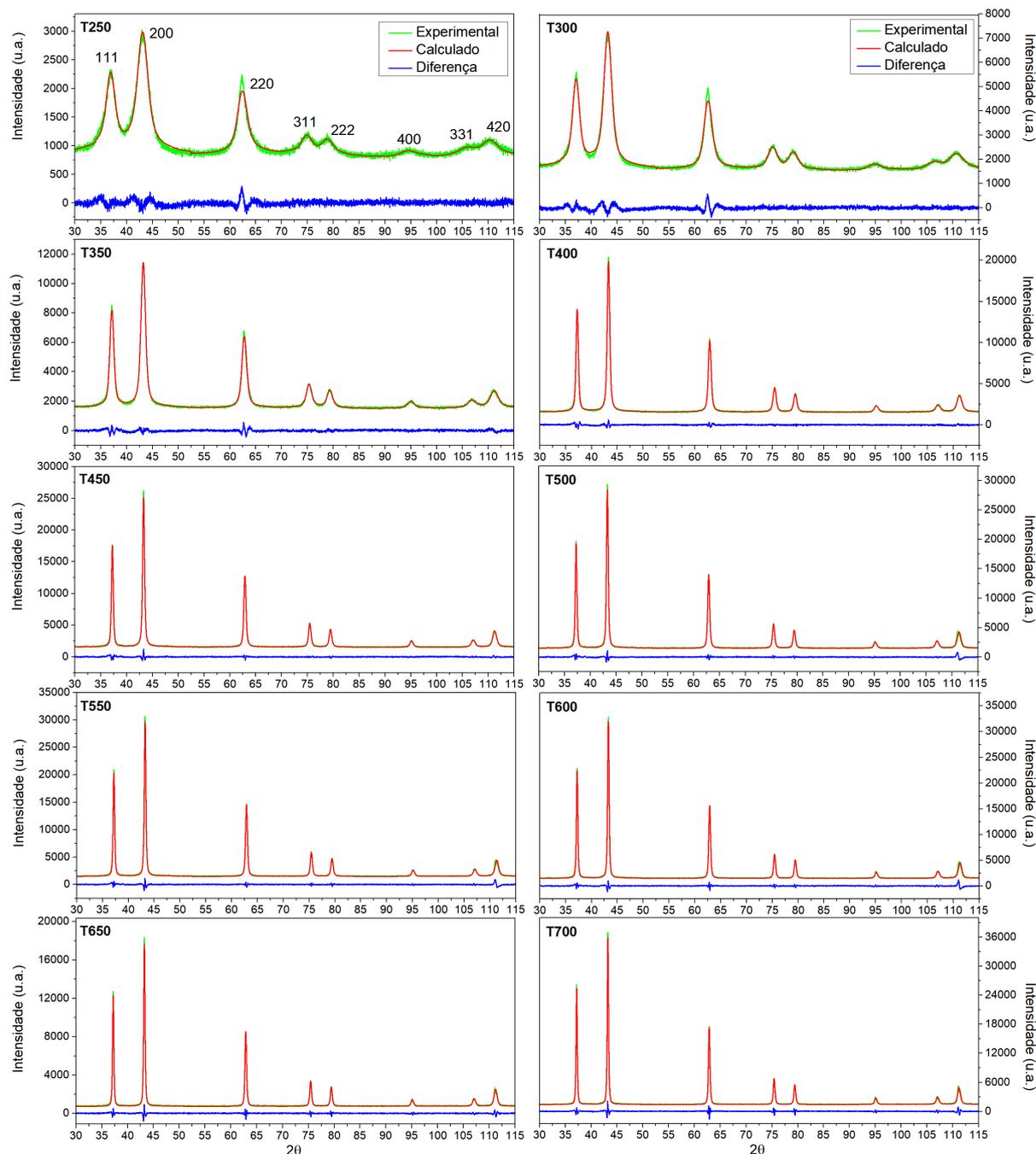


Figura 4.13 – Ajuste dos perfis de difração das nanopartículas de NiO através do método CMWP utilizando o modelo 3. Os perfis em verde representam os dados experimentais, os perfis em vermelho representam o padrão de difração calculado através do ajuste do modelo teórico adotado e os perfis em azul representam a diferença entre os padrões experimentais e calculados.

A Figura 4.14 mostra a evolução dos os valores de $\langle x \rangle_{vol}$ para os três modelos avaliados (Deslocamentos - $\langle x \rangle_{vol}^{M_1}$, Deslocamentos + *stacking faults* - $\langle x \rangle_{vol}^{M_2}$ e Deslocamentos + *stacking faults* + $a = 0.4176\text{nm}$ - $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$) e os valores medidos por MET em função da temperatura de síntese.

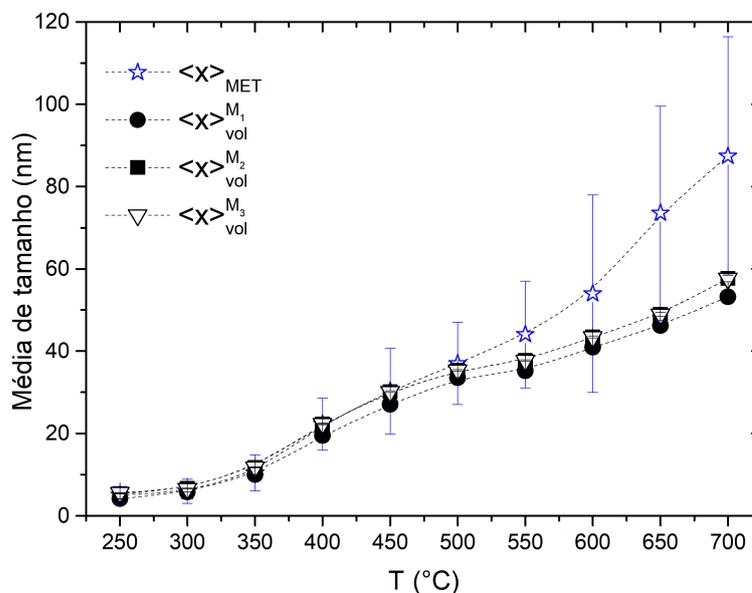


Figura 4.14 – Evolução das médias de tamanho obtidos por MET $\langle x \rangle_{MET}$ e modelos de ajuste contendo apenas deslocamentos $\langle x \rangle_{vol}^{M_1}$, Deslocamentos + *stacking faults* - $\langle x \rangle_{vol}^{M_2}$ e Deslocamentos + *stacking faults* + $a = 0.4176\text{nm}$ - $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$, em função da temperatura de síntese.

Os perfis de distribuição de tamanhos $f(x)$, calculados através dos dados de m e σ , são mostrados na Figura 4.15 em comparação aos histogramas das contagens dos tamanhos de partícula obtidos das imagens de MET. Os valores médios obtidos por CMWP, através das equações 3.3 - 3.5 são representados pelas setas nos gráficos.

De forma geral, os dados apresentaram boa correlação entre os valores obtidos por MET e ajuste dos perfis de raios-X, mas ainda é possível notar uma grande distribuição de tamanhos no histograma das imagens de MET. Três contribuições podem ser consideradas nessa diferença (ao mesmo tempo ou separadamente); a saber, a (ainda) baixa resolução das imagens de microscopia, o método de síntese das nanopartículas (que faz com que exista aglomeração) e/ou o método estatístico de contagem das partículas.

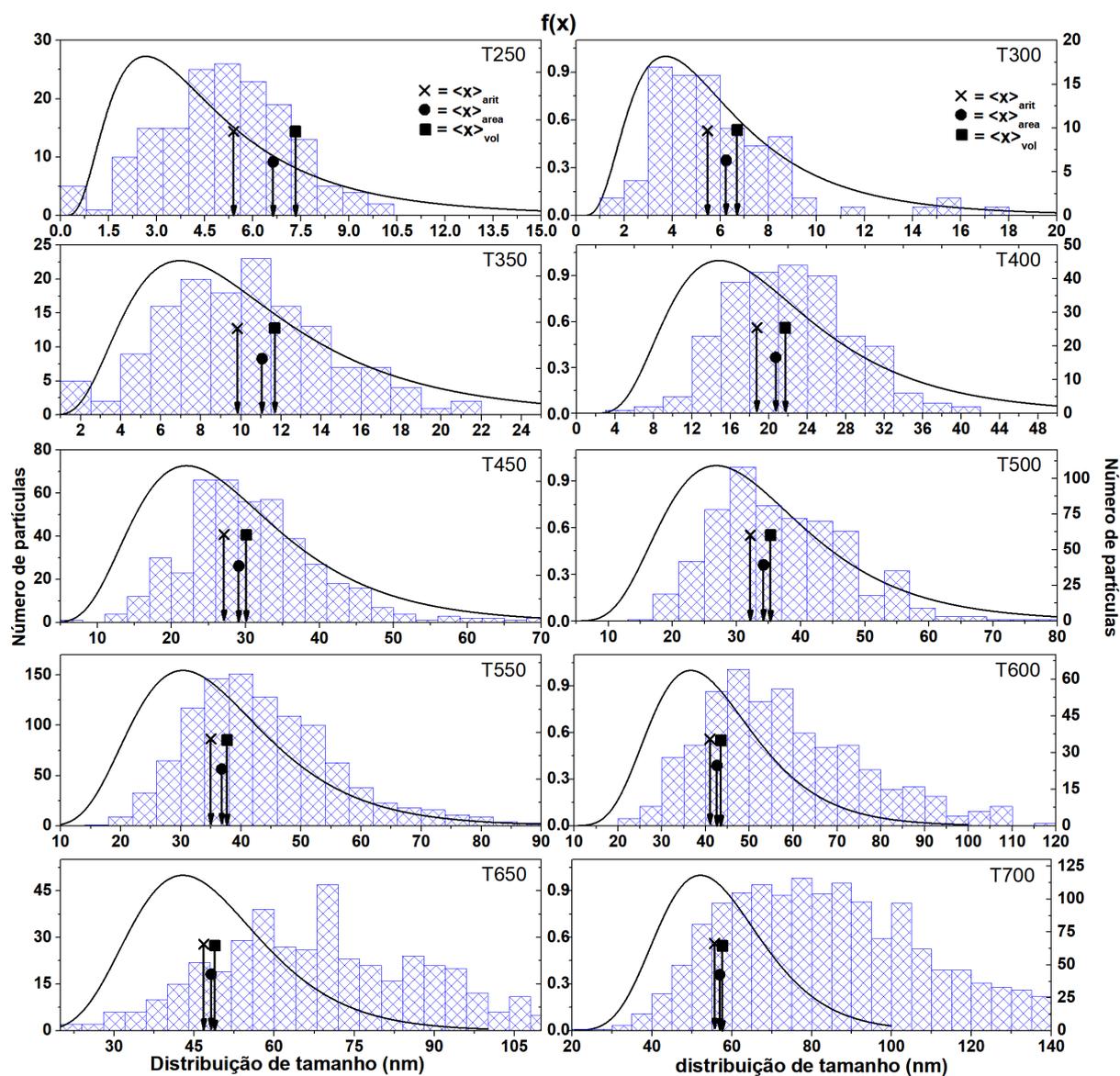


Figura 4.15 – Comparação entre os histogramas obtidos através das medidas de MET (diagrama de barras) para as nanopartículas de NiO e a função de distribuição log-normal $f(x)$ (linha contínua) obtida através dos dados do ajuste dos perfis de DRX. As setas verticais indicam os valores para os tamanhos médios obtidos através das equações 3.3 - 3.5. $\bullet = \langle x \rangle_{area}$, $\blacksquare = \langle x \rangle_{vol}$ e $\times = \langle x \rangle_{arit}$.

Na Figura 4.16 é apresentado o resumo dos dados microestruturais descritos na Tabela 4.3.

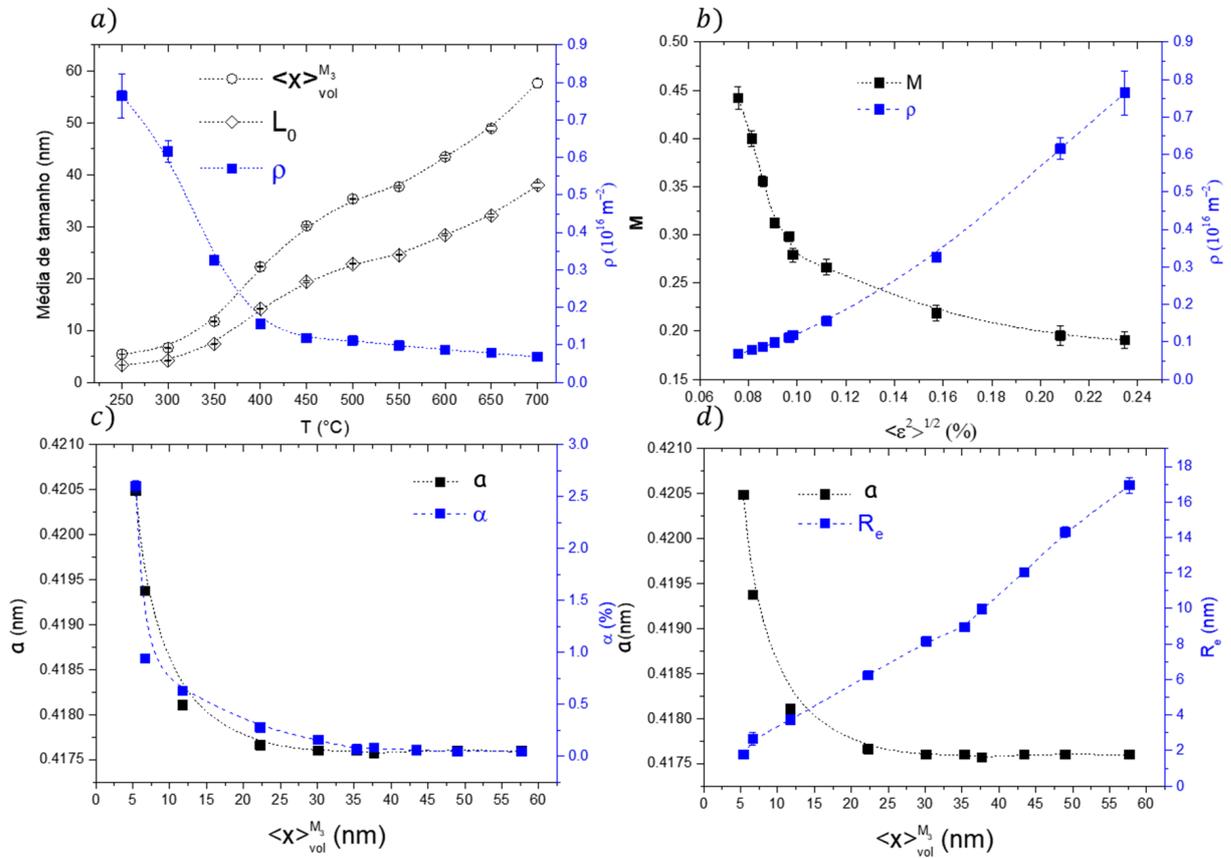


Figura 4.16 – a) Evolução dos tamanhos médios $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$ e L_0 (escala na esquerda) em comparação à densidade de deslocamentos ρ (escala da direita) em função da temperatura de decomposição do Ni(OH)_2 ; b) representação da densidade de deslocamentos ρ (escala da direita) e parâmetro de arranjo dos deslocamentos M (escala da esquerda) como função do valor médio do quadrado da distorção na rede $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$; Parâmetro da rede cristalina a em função de $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$, comparado com c) a densidade de *stacking faults* α e d) raio efetivo entre duas regiões afetadas por deslocamentos R_e . Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.

A Figura 4.16.a apresenta a evolução dos tamanhos médios $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$ e L_0 em comparação à densidade de deslocamentos ρ em função da temperatura de síntese. Pode se observar que o aumento do tamanho médio das partículas é acompanhado pela redução da densidade de deslocamentos na rede cristalina para temperaturas maiores, ponto que comprova o comportamento observado nos gráficos de Williamson-Hall (Figura 4.12.1). Na Figura 4.16.b são comparadas as evoluções dos valores de M e a densidade de deslocamentos ρ em função do valor médio do quadrado da distorção na rede $\langle \epsilon^2 \rangle^{1/2}$. O aumento no valor de

M está relacionado à redução da correlação entre duas regiões afetadas por deslocamentos, criando uma distribuição randômica de deslocamentos pela rede cristalina, e isso se dá conseqüentemente com a redução do parâmetro ρ .

Tendo como objetivo a compreensão das causas do deslocamento angular dos picos de difração, as Figuras 4.16.c e 4.16.d trazem a evolução do parâmetro de rede a em comparação com a densidade de *stacking faults* (α) e o raio efetivo entre duas regiões afetadas por deslocamentos (R_e), respectivamente, em função de $\langle x \rangle_{vol}^{M_3}$. A densidade de *stacking faults* α , segue praticamente o mesmo comportamento de a . Assim, verifica-se que o aumento da densidade de defeitos de empilhamento e do tamanho da célula unitária está relacionado com a redução do tamanho das partículas.

Do ponto de vista microestrutural, os defeitos planares promovem tanto a redução dos domínios de espalhamento coerente dos cristalitos quanto as alterações nos parâmetros da rede das células unitárias na região afetada, uma vez que as distâncias entre os planos cristalinos sofrem uma pequena alteração devido a falha no empilhamento. Desse modo, em um cristal de aproximadamente 5,6 nm, onde $R_e=1,8$ nm, a grande densidade de *stacking faults* pode aumentar a média das distâncias interatômicas o ajuste usando os modelos fenomenológicos incluídos nos softwares de refinamento Rietveld irá atribuir o deslocamento dos picos apenas a um aumento do parâmetro da rede.

Para analisar os efeitos da densidade de *stacking faults* no deslocamento angular dos picos de difração, os perfis foram simulados utilizando o software DISCUS, desenvolvido por Proffen e Neder (1997) para a simulação de nanopartículas e estruturas com desordem estrutural. A Figura 4.17 representa as simulações dos perfis de difração, para as reflexões $\{200\}$, das amostras T250, T300, T350, T400 e T450. O aumento da densidade de *stacking faults* é mais evidente e os refinamentos Rietveld correlacionam com um aumento do parâmetro da célula unitária. Os cálculos foram realizados considerando o parâmetro da rede cristalina constante e igual a $a = 0,4176$ nm e densidade de *stacking faults* na direção de empilhamento [111].

A Figura 4.17.a mostra a simulação dos perfis normalizados, considerando o tamanho médio das partículas obtido por CMWP para cada temperatura de síntese, utilizando o modelo 3, sem considerar deslocamentos e *stacking faults*. Os perfis simulados, para esse

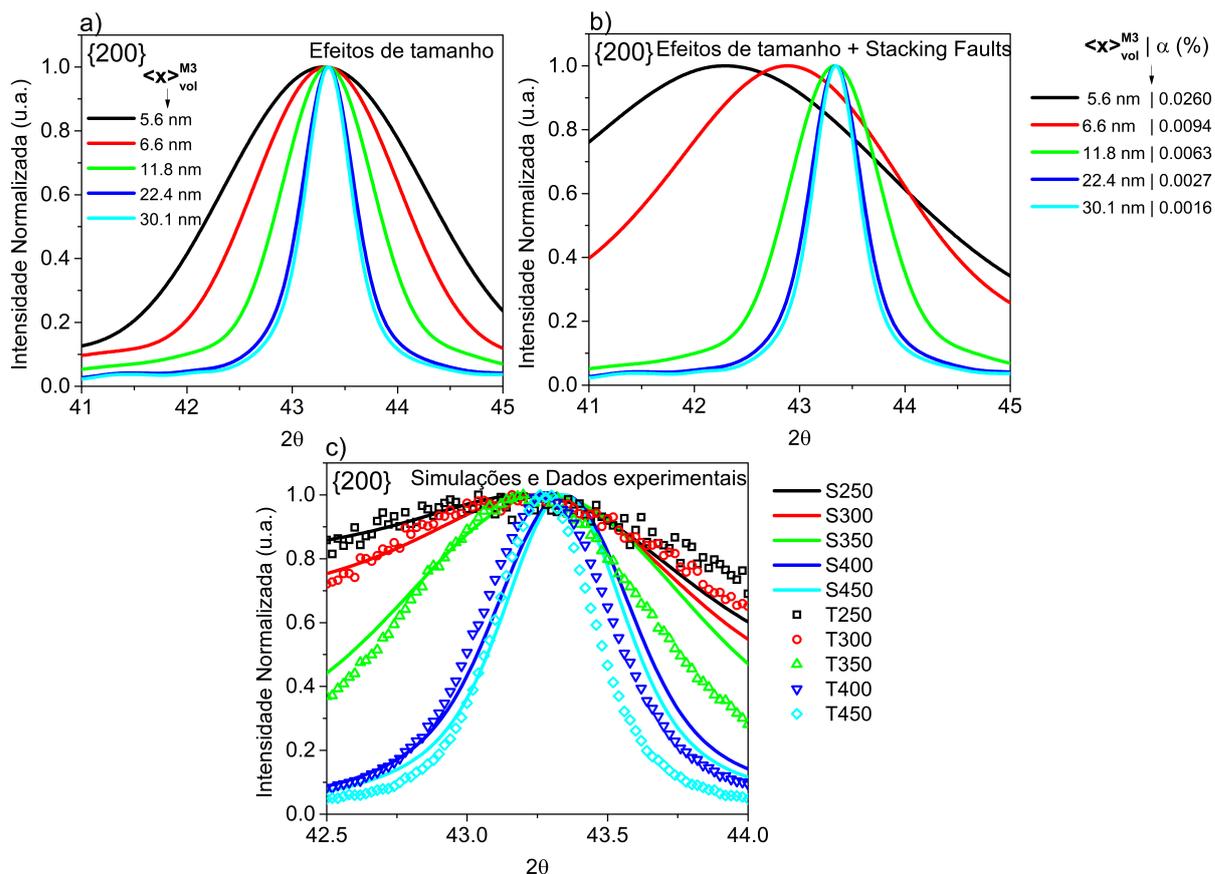


Figura 4.17 – Simulações dos perfis de difração para as reflexões {200} nas amostras T250, T300, T350, T400 e T450. a) Efeito de tamanho das partículas para $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 5,6$ nm, $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 6,6$ nm, $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 11,8$ nm, $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 22,4$ nm e $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} = 30,1$ nm; b) Efeito da inserção de *stacking faults* para cada tamanho de partícula analisado; c) Comparação entre perfis dos dados experimentais das amostras T250, T300, T350, T400 e T450 e as respectivas simulações S250, S300, S350, S400 e S450 obtidas através do modelo considerando efeitos de *stacking faults* e distribuição de tamanhos tipo log-normal para cada amostra.

caso, não apresentam deslocamentos da posição angular ideal, sendo afetados apenas pelo alargamento do perfil promovido pela redução dos tamanhos. Já na Figura 4.17.b foram consideradas as densidades de *stacking faults* para cada tamanho de partícula (obtido no CMWP), representadas na Figura 4.16.c. É observado que para menores tamanhos, e maiores densidades de *stacking faults*, os picos sofrem maiores alargamentos e deslocamentos angulares com redução na posição 2θ .

A Figura 4.17.c mostra os perfis simulados (S250, S300, S350, S400 e S450) levando em consideração a distribuição de tamanhos para cada amostra combinado com uma densidade finita de *stacking faults*, α . O difratograma obtido para cada tamanho, com o respectivo

valor de α , foi multiplicado pelo peso de sua contribuição, descrito pela distribuição $f(x)$ da Figura 4.15. Os perfis simulados estão de acordo com o comportamento dos dados experimentais, representados pelos símbolos vazados.

As simulações acima confirmam a presença de nanopartículas afetadas por uma densidade de deslocamentos e *stacking faults* como principais causas do deslocamento dos perfis de difração, e explicam o comportamento anisotrópico dos alargamentos observado nos gráficos de Williamson-Hall.

4.2.2 Espalhamento Raman

A aplicação da espectroscopia Raman foi baseada na investigação da presença de defeitos na rede cristalina, evidenciados principalmente no modo de vibração de magnons² 2M, derivado da interação de *super-exchange* (antiferromagnética) entre os íons de Ni⁺² na cadeia linear Ni⁺²-O⁻²-Ni⁺² (DIETZ; PARISOT; MEIXNER, 1971; MIRONOVA-ULMANE et al., 2007; BALA et al., 2020). Nesse sistema, os modos TO (óptico transversal) e LO (óptico longitudinal) não são ativos na estrutura volumétrica, mas passam a ser ativos devido a pequenas distorções na rede cristalina provocadas por defeitos. As frequências reportadas para os principais picos, e as observadas para a amostra T700 de 57,7 nm, são mostradas na Tabela 4.4. A Figura 4.18.a mostra a posição dos principais modos, assim como os ajustes dos picos (Figuras 4.18.b e 4.18.c) por lorentzianas, obtidos utilizando o laser de 532 nm como linha de excitação.

Tabela 4.4 – Frequências de espalhamento de fônons para o sistema NiO em cm⁻¹

Modo	1M	TO	1P + 1M	LO	2TO	TO+LO	2LO	2M
Reportadas ^a	~ 40	~ 450	~ 500	~ 580	~ 730	~ 906	~ 1090	1300-1500
Observado	-	450	500	542	720	900	1068	1448

^a Dietz, Parisot e Meixner (1971), Mironova-Ulmane et al. (2007), Bala et al. (2020)

A Figura 4.18.d apresenta a evolução dos espectros Raman em função do tamanho médio das partículas. O aumento dos picos referentes aos fônons de primeira ordem está relacionado ao aumento do tamanho cristalino das amostras.

² Onda de ordenamento de *spin*

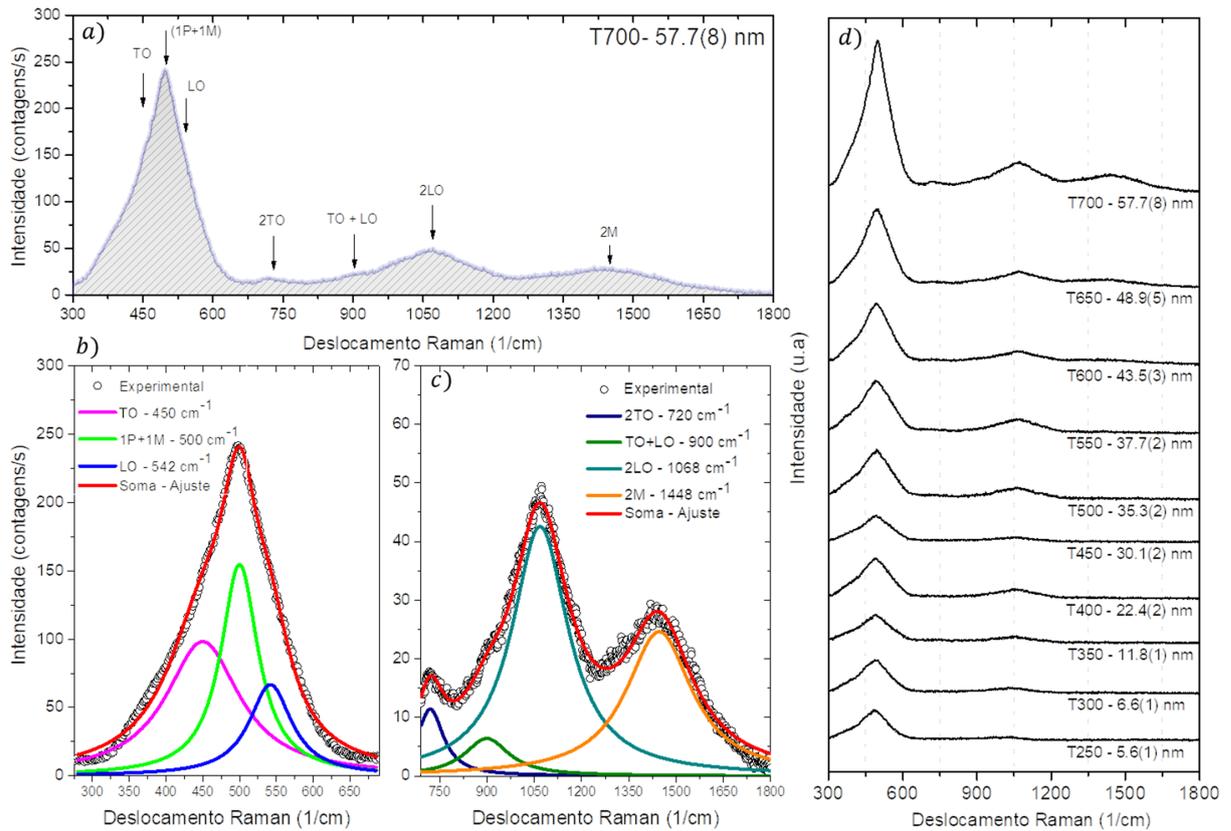


Figura 4.18 – a) Espectro Raman referente a amostra de 57,7 nm contendo as posições dos principais modos de vibração para a linha de excitação de 532 nm Dietz, Parisot e Meixner (1971), Mironova-Ulmane et al. (2007), Bala et al. (2020); b) e c) Ajustes dos perfis experimentais por lorentzianas; d) Evolução dos espectros em função do tamanho médio das partículas.

A Figura 4.19.a e 4.19.b mostram a evolução do modo de vibração 2M, considerando as amostras com $\langle x \rangle_{vol}^{M_3} > 43$ nm, cujas intensidades dos picos permitiram o ajuste. Como pode ser observado, a intensidade cresce para maiores tamanhos de partícula, e tem lugar o deslocamento do pico para maiores frequências. Esse comportamento está relacionado ao aumento da interação antiferromagnética nas partículas (como será apresentado nas medidas de magnetização), proveniente da redução da densidade de deslocamentos que interfere na simetria local da rede cristalina.

Esse comportamento foi apontado por Mironova-Ulmane et al. (2007), Sunny e Balasubramanian (2020) e desaparece para partículas na ordem de 12 nm, mesma dimensão onde a análise microestrutural por CMWP apontou aumento considerável da densidade de deslocamentos e *stacking faults*.

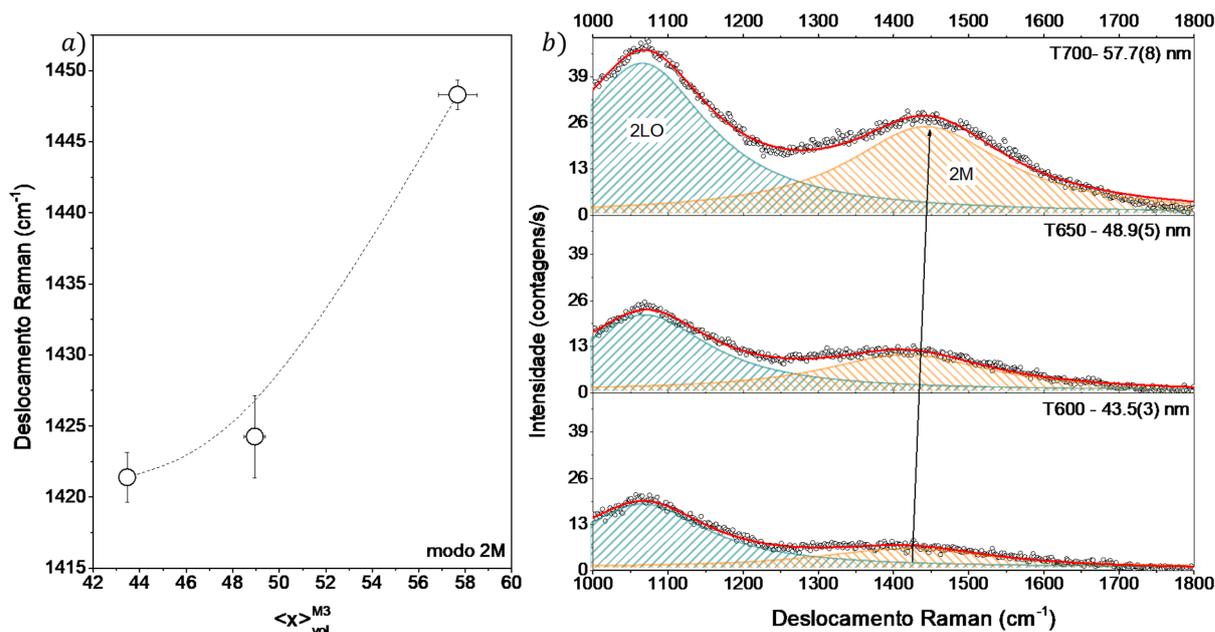


Figura 4.19 – a) Evolução do deslocamento Raman para o modo 2M em função do tamanho das partículas e b) deconvolução dos modos 2LO e 2M para partículas maiores que 43 nm. Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.

Apresentamos apenas espectros onde foi possível ajustar o pico 2M. Com a diminuição do tamanho das nanopartículas, o pico 2M vai diminuindo até desaparecer em amostras obtidas para $T < 600^\circ\text{C}$.

4.2.3 Comportamento magnético

A análise qualitativa da dependência da magnetização em função da temperatura, é apresentada na Figura 4.20 para as medidas de ZFC e FCW, realizadas para as amostras T250, T300, T350, T500, T600 e T700, medidas até o momento.

Como foi introduzido no início deste trabalho, o NiO pode apresentar competição entre interações magnéticas (ferro- e antiferromagnéticas) dependendo da desordem estrutural, a distribuição de tamanho das partículas, morfologia e efeitos de tamanho finito e de superfície nas partículas (RAVIKUMAR; KISAN; PERUMAL, 2015). A fim de verificar essa competição entre fases antiferromagnéticas e ferromagnéticas, realizamos experimentos de susceptibilidade magnética “Zero Field Cooled – Field Cooled Warming” (ZFC-FCW). Nessa medida, a amostra é resfriada até 3 K, aplica-se um campo magnético (de 1000

Oe, no caso) e em seguida mede-se a magnetização até altas temperaturas (395 K, aqui). Em seguida, o material é novamente resfriado até 3 K, desta vez com o campo magnético aplicado desde a temperatura mais alta, sendo a medida de magnetização feita enquanto a temperatura é elevada até 395 K. Assim, nesta segunda etapa da medida, ocorre o favorecimento da fase ferromagnética em comparação com a primeira etapa, uma vez que o ordenamento magnético está sendo favorecido desde altas temperaturas.

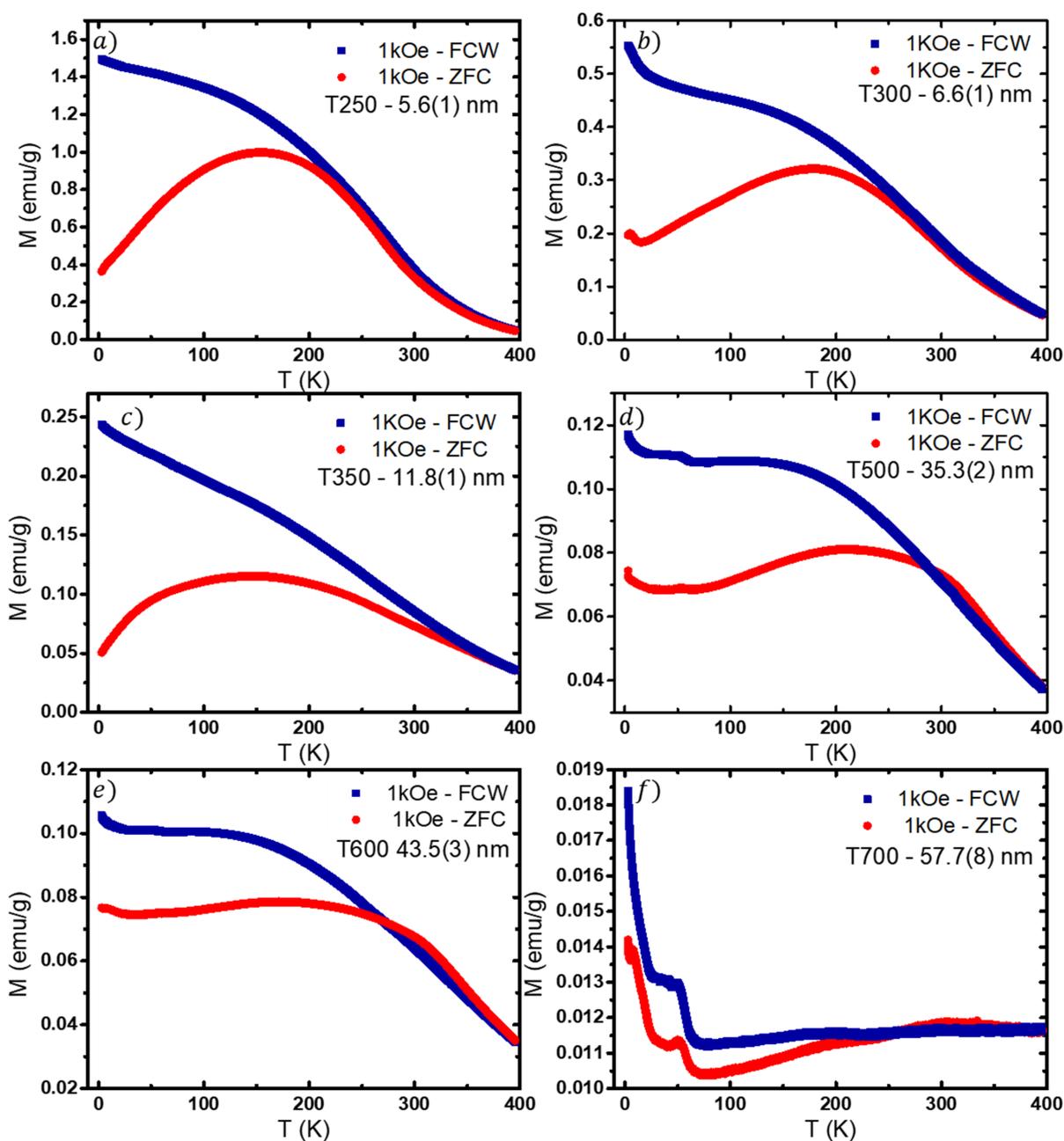


Figura 4.20 – Curvas de magnetização em função da temperatura para medidas em ZFC e FCW para as amostras a) T250, b) T300, c) T350, d) T500 e) T600 e f) T700.

Na Figura 4.20.a é possível observar que para as medidas de ZFC (curva em vermelho) a amostra apresenta comportamento antiferromagnético (AFM), com uma região bastante larga em que não é possível definir um máximo que identifique claramente a temperatura de transição (de Néel), mas onde os valores maiores ficam entre 140-160 K. As medidas de FCW (curva em azul) mostram um sinal proveniente de interações ferromagnéticas. Podemos sugerir que, no caso das nanopartículas de NiO, existem grãos (ou o interior das partículas) com interações maioritárias ferromagnéticas e as paredes das partículas com interações antiferromagnéticas.

A redução nos valores máximos de magnetização em função do aumento do tamanho médio das nanopartículas pode ser observado nas Figuras 4.20.a-4.20.f. Na Figura 4.20.d, a histerese entre as curvas ZFC-FCW tem lugar já mais claramente abaixo de 375K e o 'calombo' de interações antiferromagnéticas é claramente menor e mais largo. Esse comportamento sugere a separação maior entre as fases (regiões) magnéticas na amostra com o aumento do tamanho das partículas. Esse comportamento está de acordo com o observado por Tiwari e Rajeev (2006) para nanopartículas de 5,1 nm até >100 nm, sendo esperado que o pico apresentado na medida de ZFC sofra uma redução com o aumento do tamanho médio das partículas.

A Figura 4.20.d, para a amostra T500, apresenta um pequeno pico próximo a 50 K. Esse comportamento pode representar indícios do (possível) aparecimento de outras fases magnéticas (além da ferro e da antiferromagnética) ou do aumento da interação antiferromagnética em relação à ferromagnética. Esse pico é melhor observado na Figura 4.20.e. Cabe observar aqui que o caráter detalhado do surgimento do pico em torno de 50 K ainda será investigado mais a fundo, uma vez que a presença de O_2 condensado no porta-amostra durante a medição também pode contribuir com um pico nessa região (MITO et al., 2014). Por isso, discutimos aqui de maneira sucinta o resultado das medidas magnéticas de amostras representativas da série toda. As medidas complementares serão feitas no decorrer futuro da investigação.

A Figura 4.21 mostra as medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado ($M \times H$) para as amostras T250, T300, T350, T500, T600 e T700, medidas em seis temperaturas diferentes: 3, 30, 70, 130, 220 e 300 K.

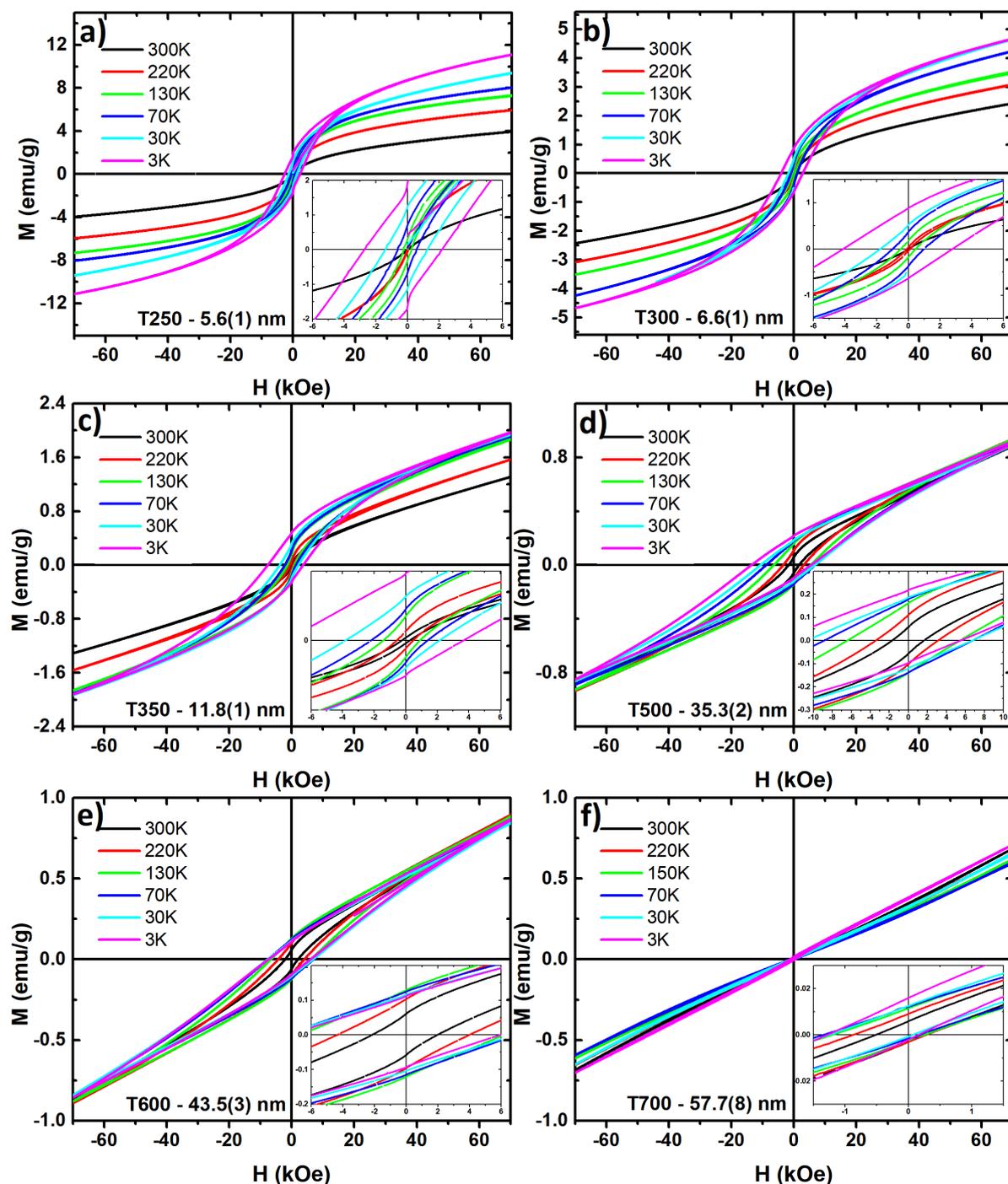


Figura 4.21 – Medidas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em diferentes temperaturas para as amostras a) T250, b) T300, c) T350, d) T500 e) T600 e f) T700.

Partículas menores (Figura 4.21.a) apresentam um comportamento mais ferromagnético (histerese da curva melhor definida), com sinal de magnetização certamente mais favorecido quanto menor for a temperatura do experimento. Para partículas maiores (Figura 4.21.d, 4.21.e e 4.21.f), fica mais clara a competição entre as fases ferro- e antiferromagnética, pois além da mudança no formato da curva (deixa de ser "suave" e tende a ser mais linear), há também um deslocamento do centro de gravidade da curva para a esquerda, perdendo a simetria em relação à origem do gráfico (campo zero). Este último efeito, conhecido como *Exchange Bias*³ (EB), e que será melhor apresentado abaixo, fica mais claro nas inserções das Figuras 4.21. No caso da amostra com maiores partículas (T700), fica evidente que a fase maioritária é a antiferromagnética (devido ao comportamento quase linear da curva MxH), mas ainda há competição de interações ferro-antiferro que produzem o maior efeito de EB.

O comportamento dos dados MxH está de acordo com o observado nos espectros Raman, relacionado ao aumento da interação antiferromagnética nas partículas, proveniente da redução da densidade de deslocamentos que interfere na simetria local da rede cristalina e redução do número de spins descompensados na superfície (RAVIKUMAR; KISAN; PERUMAL, 2015).

Na Figura 4.22 são apresentados os dados da evolução dos parâmetros magnéticos M_s , M_r e H_{eb} (obtidos conforme a Figura 3.9) como função da temperatura. A magnetização de saturação (M_s) e magnetização remanescente (M_r), Figura 4.22.a e Figura 4.22.b, apresentam aumento significativo para menores tamanhos, evidente para a amostra T250 e característico do aumento da interação ferromagnética. A Figura 4.22.c representa a análise feita para o deslocamento das curvas de histerese. Este deslocamento é melhor observado na inserção da Figura 4.21.d, para a amostra T500, onde é evidenciado um deslocamento para valores negativos de H. Esse comportamento é um indício do fenômeno de *Exchange Bias*, proporcionado pela interação de troca entre os momentos magnéticos no núcleo das partículas (AFM) e os *spins* desordenados na superfície (ferromagnéticos) (KODAMA; MAKHLOUF; BERKOWITZ, 1997; RIGUE et al., 2014).

³ O fenômeno de *exchange bias* (ou "viés de troca", PT) é de grande utilidade na gravação magnética, onde é usado para fixar o estado das cabeças de leitura das unidades de disco rígido exatamente em seu ponto de sensibilidade máxima; daí o termo "viés".

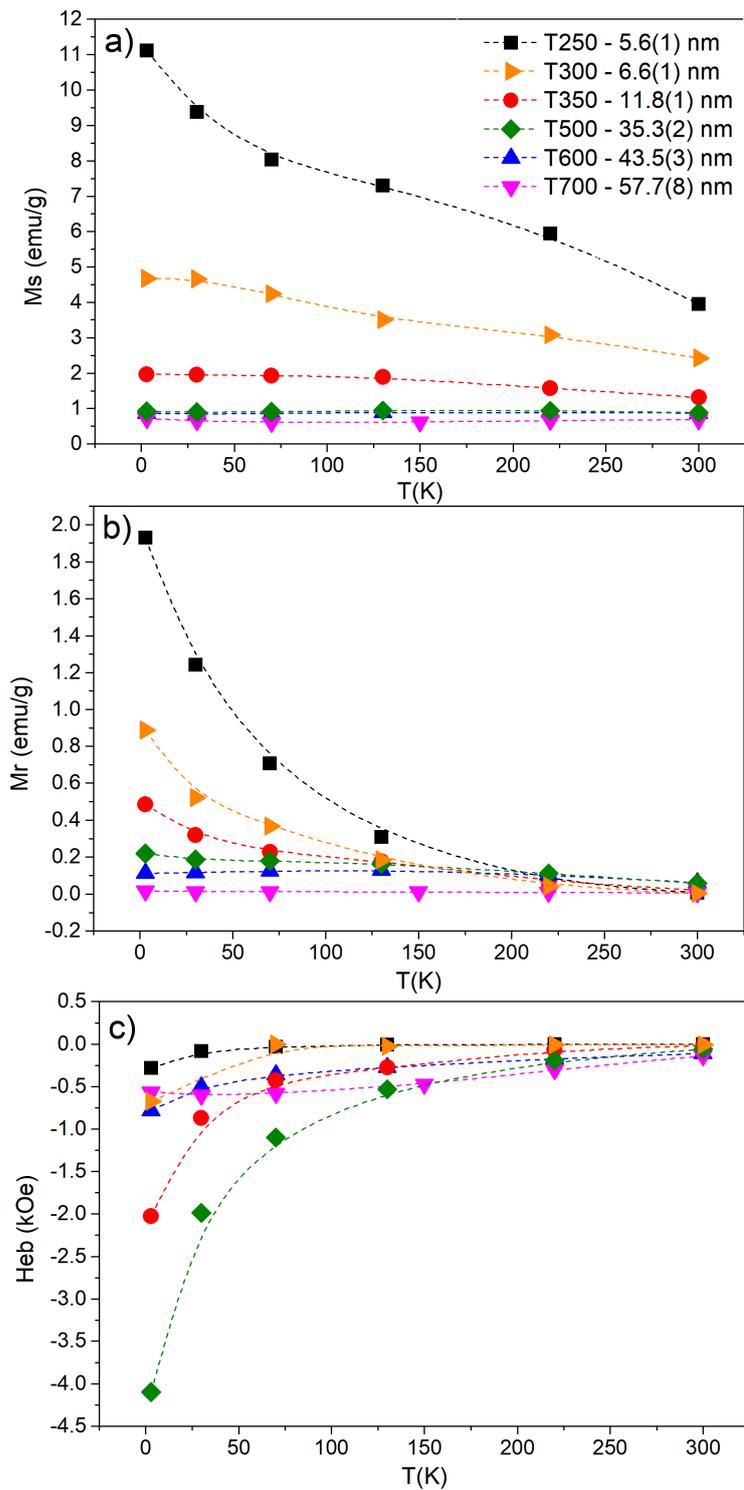


Figura 4.22 – Evolução da a) magnetização a 70kOe (M_s), b) magnetização remanescente (M_r) e c) o campo de *exchange bias* (H_{eb}) em função da temperatura para as amostras T250, T300, T350, T500, T600 e T700. Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.

A análise da Figura 4.22.c mostra que o efeito de EB é maior nas amostras T350 e T500, nas menores temperaturas. Esse comportamento é um pouco que esperado em face a que a proporção das fases FM e AFM é mais equilibrado (maior competição) nos tamanhos de partícula intermediários.

4.2.4 Conclusões

Através do método de decomposição térmica do precursor Ni(OH)_2 , em temperaturas entre 250°C a 700°C, foram obtidas nanopartículas de NiO com diferentes distribuições de tamanho. A evolução dos parâmetros microestruturais foi desenvolvida através do método XPA e avaliado em conjunto com técnicas de MET, espectroscopia Raman e Magnetização. Nesse sistema, a aplicação de diferentes modelos microestruturais apontaram o aumento do tamanho médio das partículas, de 5,6(1) nm a 57,7(8) nm (modelo considerando *stacking faults*) para a menor temperatura e maior temperatura, respectivamente, apresentando grande conformidade aos valores obtidos pelas imagens de MET. Com a redução do tamanho médio das partículas foi observado o aumento da densidade de deslocamentos ρ , e o aumento de defeitos planares do tipo *stacking faults*, fator considerado como sendo o grande contribuinte para o aumento dos deslocamentos angulares dos picos de difração. Espectros Raman, medidos para o comprimento de onda de excitação de 532 nm, foram obtidos para o estudo da evolução da característica magnética das amostras, através do modo de magnons 2M, ligado à interação entre íons de Ni^{+2} na cadeia linear $\text{Ni}^{+2}\text{-O}^{-2}\text{-Ni}^{+2}$, responsável pela característica antiferromagnética no NiO. Os dados apontaram uma redução na intensidade dos modos 2M, revelando o aumento da interação ferromagnética, que é, pela sua vez, promovida pelo aumento na densidade de defeitos e *stacking faults* que contribuem na redução da simetria local da rede cristalina. O aumento da interação ferromagnética para partículas menores foi comprovado através dos dados de magnetização em função da temperatura (MxT) e do campo magnético (MxH), permitindo correlacionar os detalhes microestruturais com a resposta magnética macroscópica das nanopartículas de NiO.

4.3 Sistema $\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$

4.3.1 Análise microestrutural

A evolução dos padrões de difração do sistema $\text{BaLa}_{2-x_1-x_2}\text{Er}_{x_1}\text{Yb}_{x_2}\text{ZnO}_5$ é apresentada na Figura 4.23, para a dopagem fixa de $\text{Er}^{+3} = 0,10$ e $\text{Yb}^{+3} = 0,00 - 0,25$, e na Figura 4.24, para a dopagem fixa de $\text{Yb}^{+3} = 0,10$ e $\text{Er}^{+3} = 0,00 - 0,25$.

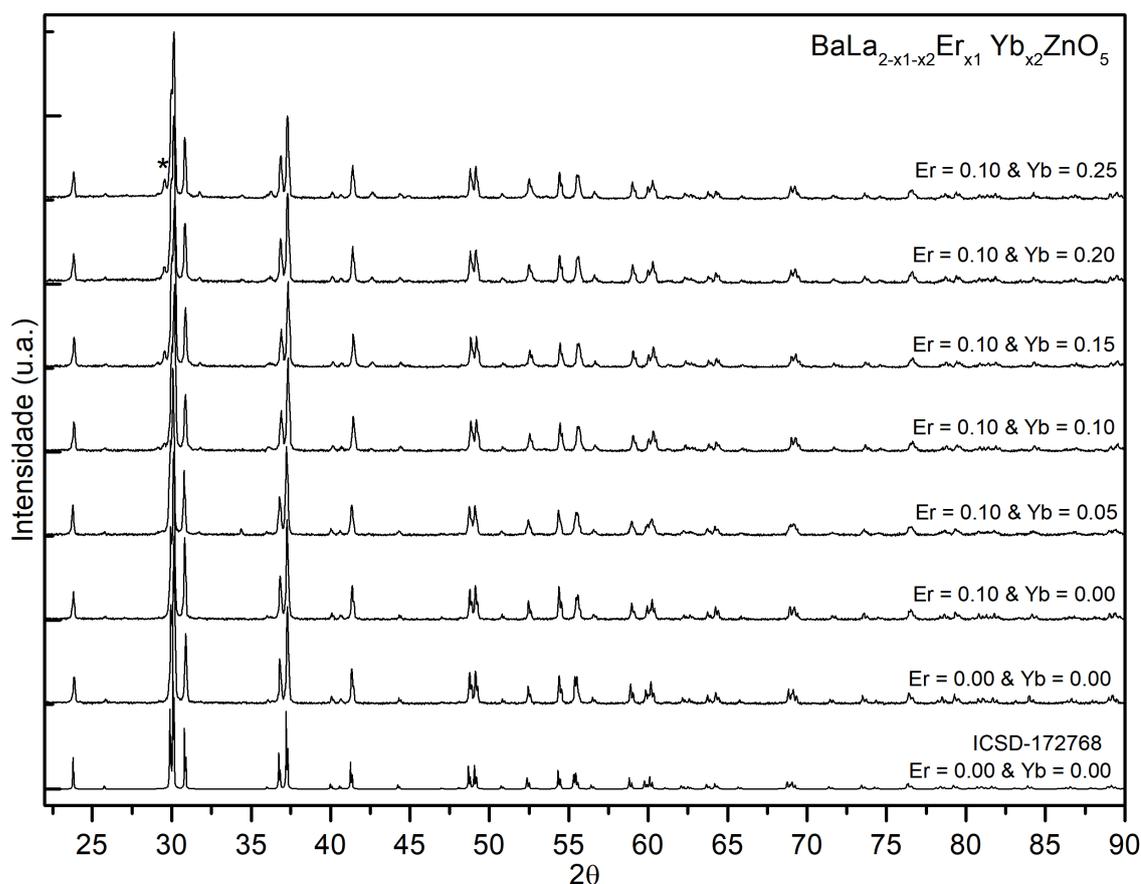


Figura 4.23 – Evolução dos padrões de difração em função da dopagem $x_1 = 0,10$ e $x_2 = 0$ a $0,25$. (*) Fase secundária de Yb_2O_3 . O perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura da referência ICSD-172768 (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2006).

A análise qualitativa dos perfis de difração indica que as amostras preparadas correspondem à fase cristalina de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ (ICSD-172768 (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2006)), com simetria tetragonal e grupo espacial $I4/mcm$ (140). Ambas as figuras apresentam o perfil da amostra não dopada $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ e o padrão teórico calculado na parte inferior dos gráficos.

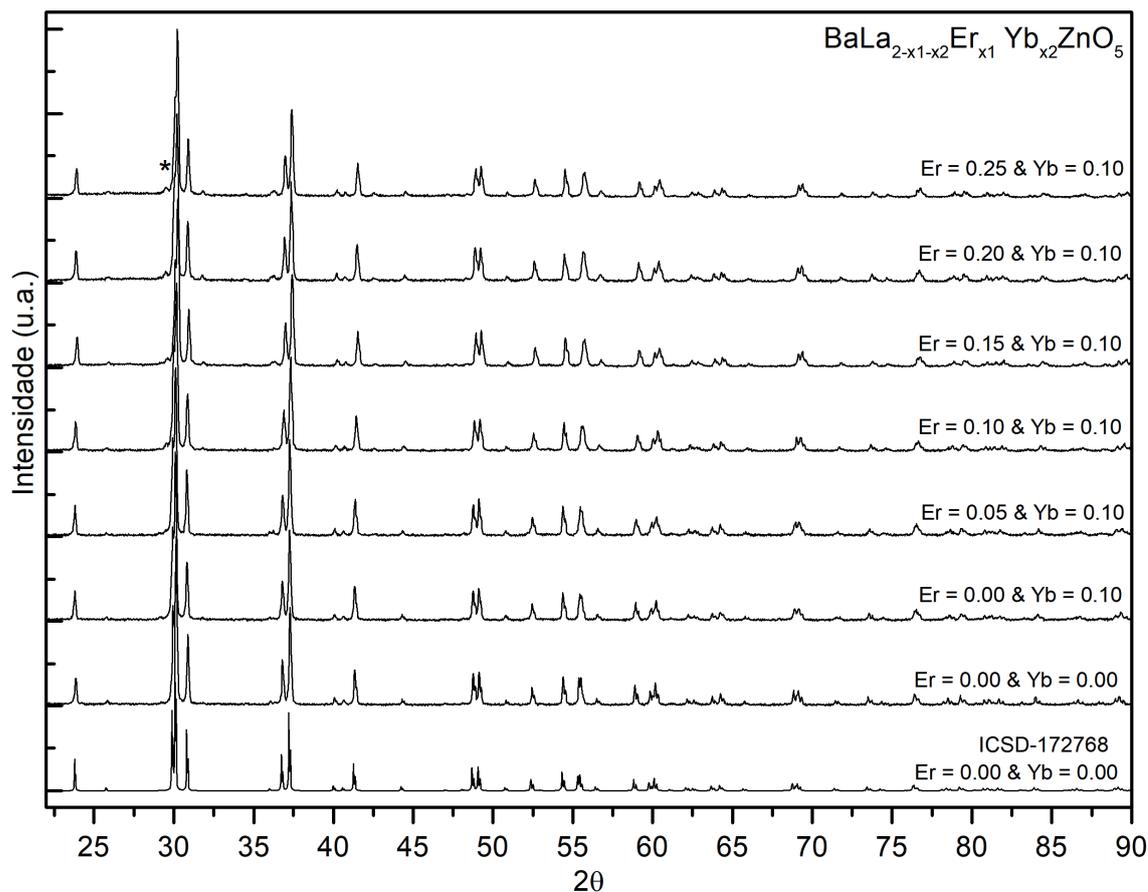


Figura 4.24 – Evolução dos padrões de difração em função da dopagem $x_2 = 0,10$ e $x_1 = 0$ a $0,25$. (*) Fase secundária de Yb_2O_3 . O perfil inferior representa o padrão calculado para a estrutura da referência ICSD-172768 (HERNÁNDEZ-PÉREZ et al., 2006).

Nos padrões é possível observar um pequeno pico, em torno de $2\theta \sim 29,5^\circ$ (indicado com asterisco nas figuras), correspondente à fase de uma fração do precursor Yb_2O_3 que não reagiu durante o processo de síntese. Essa contribuição é evidenciada na Figura 4.23 em amostras com dopagens de Yb acima de $0,10$.

Esse comportamento demonstra um limite de incorporação de Yb na estrutura cristalina (XIE et al., 2015b). Apesar da evidência de um limite de incorporação de Yb, a evolução dos perfis demonstra que as dopagens com Er e Yb não promovem a variação da estrutura cristalina. Esse comportamento é resultado da dissolução dos íons Er^{+3} e Yb^{+3} na matriz de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, substituindo os íons La^{+3} em seu sítio cristalino D_4 , com pouca distorção na rede devido à proximidade da dimensão de seus raios iônicos, sendo $\text{La}^{+3} = 1,16 \text{ \AA}$, $\text{Er}^{+3} = 1,01 \text{ \AA}$, e $\text{Yb}^{+3} = 0,99 \text{ \AA}$ (PETERS et al., 2020). Outro fator que contribui na substituição é a valência dos íons, ambos $+3$, dificultando portanto, a substituição dos

íons Ba^{+2} no sítio C_{2v} .

Por possuir estrutura cristalina tetragonal, não implementada no código CMWP, a caracterização microestrutural foi baseada no refinamento Rietveld através do programa FULLPROF, utilizando um modelo para a investigação de contribuições de microtensões na rede cristalina e correção de alargamentos instrumentais. Os ajustes são representados nas Figuras 4.25 e 4.26 para as diferentes concentrações de Er e Yb.

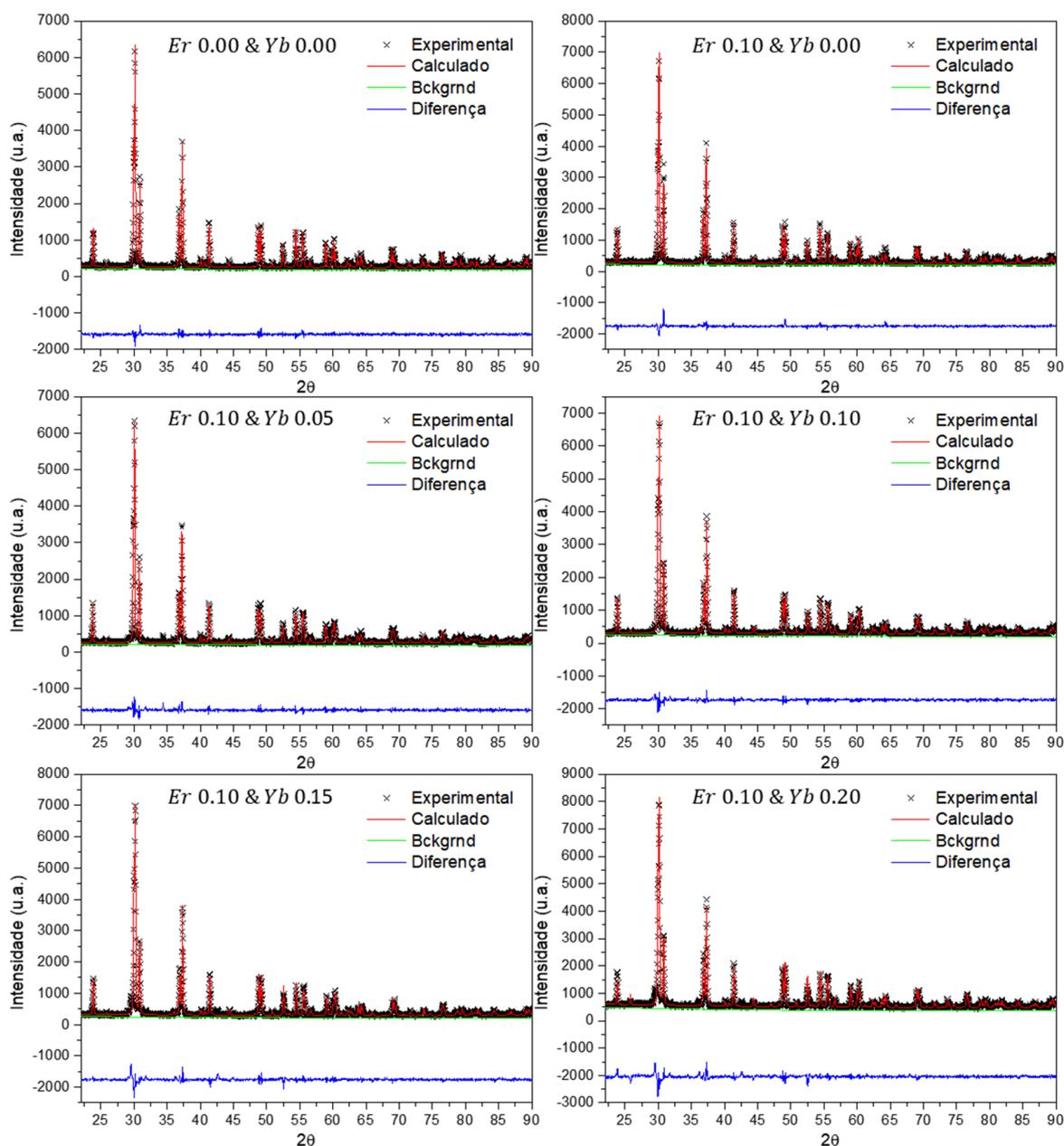


Figura 4.25 – Refinamento Rietveld das amostras sintetizadas de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ em função das dopagens com Er e Yb. As regiões com contribuições da fase de Yb_2O_3 foram removidas no cálculo do refinamento.

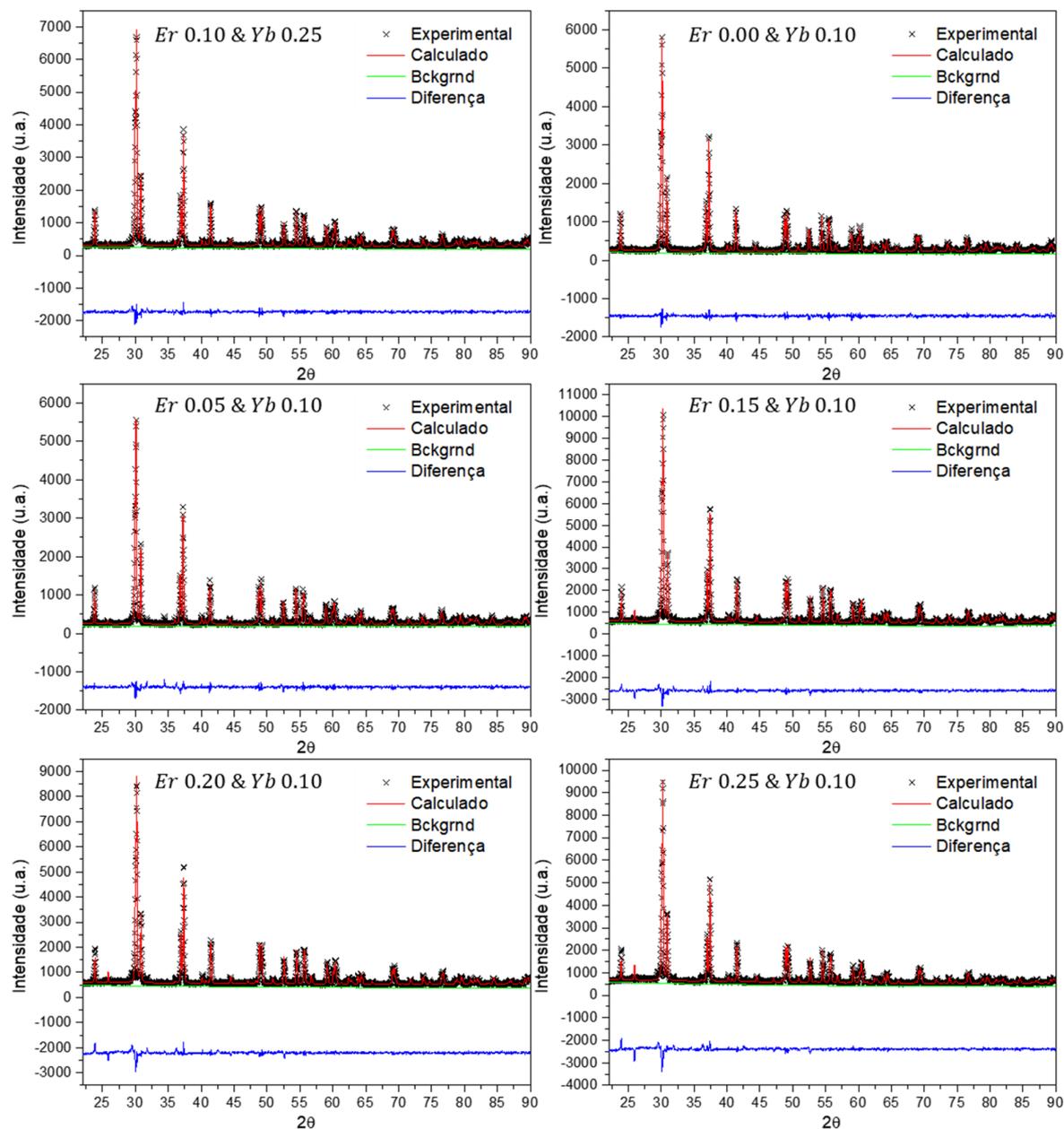


Figura 4.26 – Refinamento Rietveld das amostras sintetizadas de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ em função das dopagens com Er e Yb. As regiões com contribuições da fase de Yb_2O_3 foram removidas no cálculo do refinamento.

O modelo adotado permite a deconvolução das contribuições de tamanho de partículas e microtensões na rede. Foram obtidos os parâmetros de rede da célula unitária e, com os dados deconvoluídos de contribuições instrumentais, os valores do tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}^{WH}$ e parâmetros de microtensões ϵ foram obtidos através do método gráfico de Williamson-Hall (equação 2.18), representado na Figura 4.27.

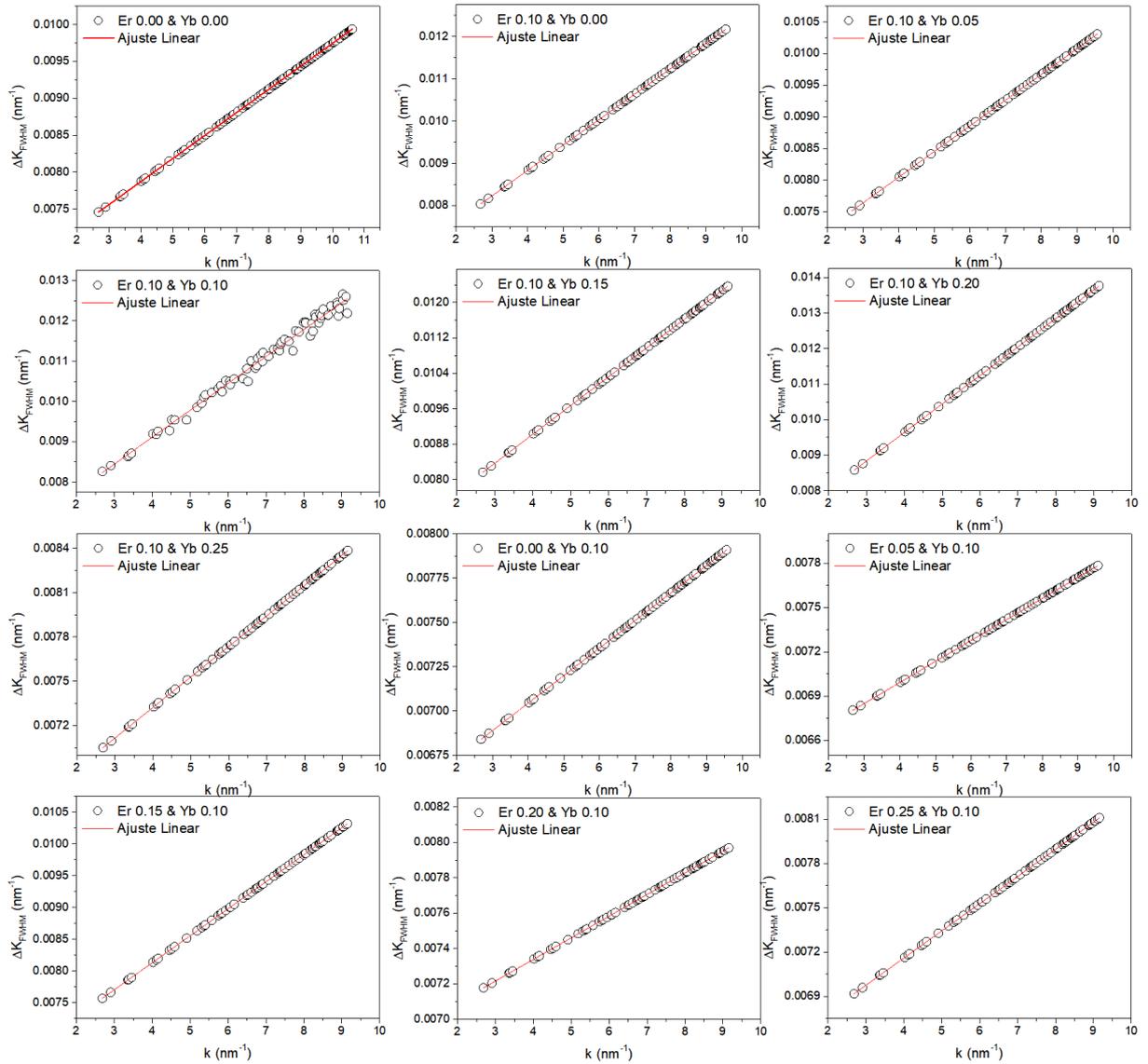
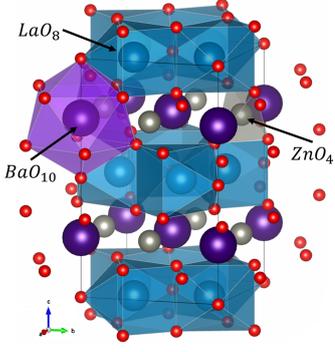


Figura 4.27 – Representação do método gráfico de Williamson-Hall para os valores de ΔK_{FWHM} em função de k e ajustes lineares utilizados na determinação do tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}^{WH}$ e microtensões ϵ em função das dopagens com Er e Yb.

A análise qualitativa da evolução de ΔK_{FWHM} em função de k demonstra que as amostras assumem distribuição isotrópica de microtensões, evidenciada pelo comportamento linear dos dados na Figura 4.27. Os valores dos parâmetros calculados no refinamento são apresentados na Tabela 4.5 e comparados com a informação da estrutura cristalina reportada na base de dados ICSD, resumidos na Figura 4.28.

Tabela 4.5 – Parâmetros da rede cristalina, volume da célula unitária, tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}^{WH}$, parâmetros de microtensões ϵ e fatores de qualidade dos refinamentos R_{wp} obtidos para o sistema $BaLa_{2-x_1-x_2}Er_{x_1}Yb_{x_2}ZnO_5$ em função da dopagem com Er e Yb.

Modelo estrutural $BaLa_{2-x_1-x_2}Er_{x_1}Yb_{x_2}ZnO_5$ ICSD-172768														
	Estrutura cristalina		Tetragonal		Grupo espacial		I 4/m c m		Parâmetros estruturais					
	a (nm)	b (nm)	c (nm)	α (°)	β (°)	γ (°)								
	0.69148	0.69148	1.15989	90	90	90	Átomo	Íon	Wickoff	Sítio	x/a	y/b	z/c	Ocupação
●	La	La^{+3}	8h	m2m	0.1739	0.6739	0.0000	1-(x_1+x_2)/2						
●	Er	Er^{+3}	8h	m2m	0.1739	0.6739	0.0000	$x_1/2$						
●	Yb	Yb^{+3}	8h	m2m	0.1739	0.6739	0.0000	$x_2/2$						
●	Ba	Ba^{+2}	4a	422	0.0000	0.0000	0.2500	1						
●	Zn	Zn^{+4}	4b	-42m	0.0000	0.5000	0.2500	1						
●	1 o	O^{-2}	4c	4/m	0.0000	0.0000	0.0000	1						
●	2 o	O^{-2}	16i	1	0.6437	0.1438	0.1319	1						
Refinamentos Rietveld														
x_1 (Er)	x_2 (Yb)	a (nm)	b (nm)	c (nm)	Vol. (nm ³)	$\langle x \rangle_{vol}^{WH}$ (nm)	ϵ 10 ⁻³	R_{wp}						
0.00	0.00	0.69128(1)	0.69128(1)	1.15993(1)	0.5543(1)	135.75(1)	0.1559(1)	0.17						
0.10	0.00	0.68938(1)	0.68938(1)	1.15863(1)	0.5506(1)	139.97(1)	0.3003(1)	0.16						
0.10	0.05	0.68886(1)	0.68886(1)	1.15767(1)	0.5494(1)	139.41(1)	0.2030(1)	0.17						
0.10	0.10	0.68839(1)	0.68839(1)	1.15756(1)	0.5485(1)	139.75(1)	0.3339(1)	0.16						
0.10	0.15	0.68850(1)	0.68850(1)	1.15763(1)	0.5488(1)	140.19(1)	0.3248(1)	0.20						
0.10	0.20	0.68852(1)	0.68852(1)	1.15757(1)	0.5488(1)	139.97(1)	0.4011(1)	0.21						
0.10	0.25	0.68858(1)	0.68858(1)	1.15767(1)	0.5489(1)	140.63(1)	0.1033(1)	0.24						
0.00	0.10	0.68965(1)	0.68965(1)	1.15816(1)	0.5508(1)	139.32(1)	0.0777(1)	0.17						
0.05	0.10	0.68918(1)	0.68918(1)	1.15792(1)	0.5500(1)	140.52(1)	0.0712(1)	0.18						
0.15	0.10	0.68821(1)	0.68821(1)	1.15771(1)	0.5483(1)	138.89(1)	0.2129(1)	0.16						
0.20	0.10	0.68773(1)	0.68773(1)	1.15729(1)	0.5474(1)	139.53(1)	0.0611(1)	0.18						
0.25	0.10	0.68748(1)	0.68748(1)	1.15721(1)	0.5469(1)	139.75(1)	0.0920(1)	0.20						

Nota-se que os parâmetros a e c da célula unitária, representados nas Figuras 4.28.a e 4.28.b respectivamente, refletem o limite de incorporação de Yb na rede cristalina. Espera-se uma redução do volume célula unitária (Figuras 4.28.c) devido a substituição do La^{+3} por íons de menor raio iônico para concentrações de Yb até 0,10 e estabilização dos parâmetros para Yb > 0,10. Para o caso do aumento da dopagem com Er, com valor de Yb fixo, os parâmetros da rede seguem reduzindo mesmo para valores maiores que 0,10, representando um maior limite de incorporação dos íons de Er na rede cristalina.

Como pode ser observado na Figura 4.28.d, o tamanho médio das partículas não possui variação significativa em amostras com diferentes concentrações de dopantes, seguindo um valor médio em torno de 140 nm, promovido pela padronização no método de preparo e

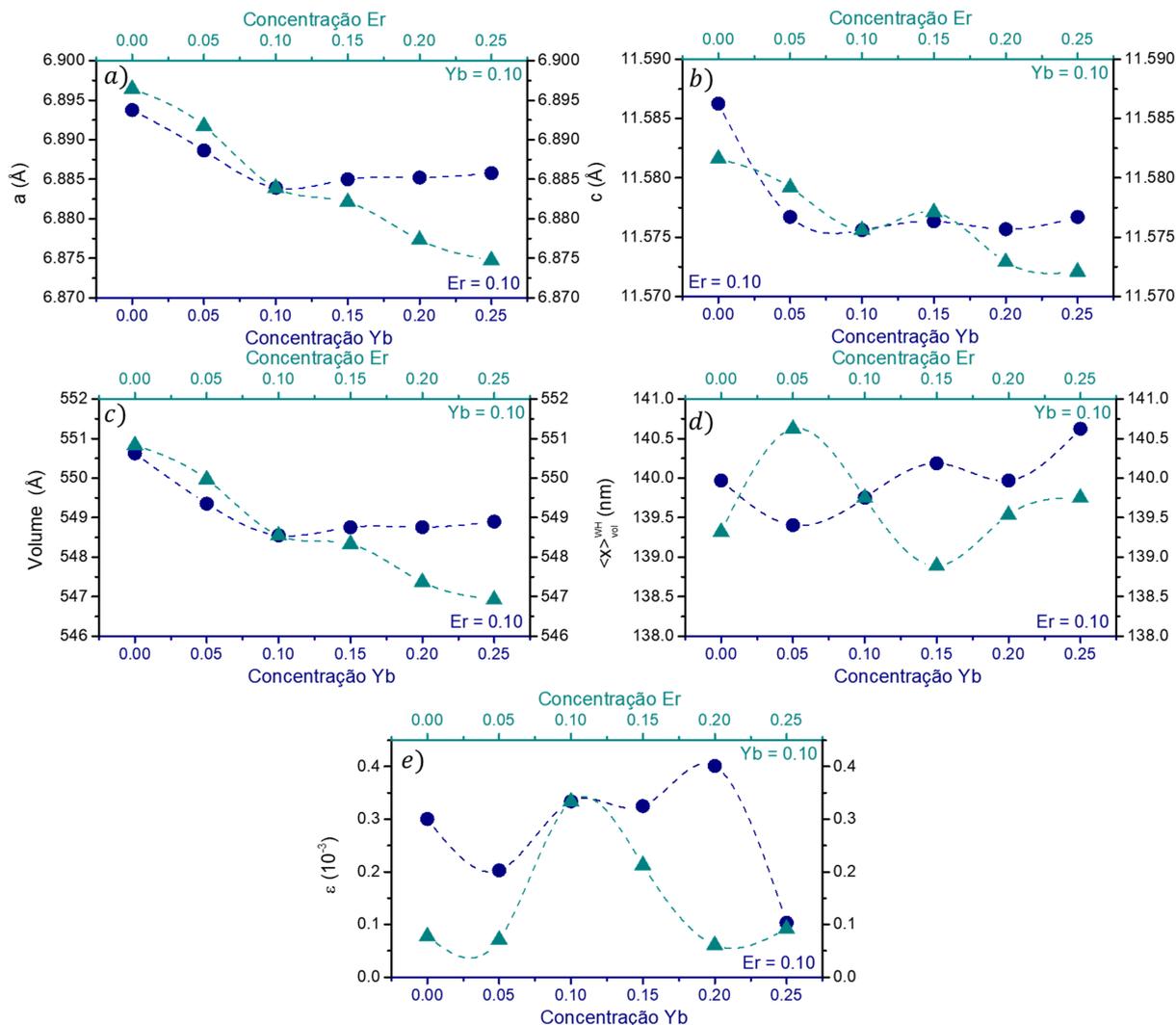


Figura 4.28 – Evolução dos parâmetros da rede cristalina a) a, b) c e b) volume da célula unitária; tamanho médio das partículas $\langle x \rangle_{vol}^{WH}$ d) e microtensões ϵ e) em função da dopagem com Er e Yb. As barras de erro não são visíveis na escala adotada e os perfis pontilhados representam um guia do comportamento dos dados. Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.

simultaneidade no tratamento térmico no formo.

Apesar da proximidade no tamanho médio, as partículas apresentam grande distribuição de tamanhos, sendo observada por MET na Figura 4.29, demonstrando uma variação morfológica com formas irregulares. Ainda, cabe observar que a resolução instrumental está aquém da necessária para realizar uma correta avaliação morfológica.

A morfologia irregular é proveniente do método de síntese e ao processo de moagem manual, promovendo diferentes microtensões nas amostras, fator que é refletido na não observância de uma sistemática de evolução do parâmetro ϵ , representado na Figura 4.28.e.

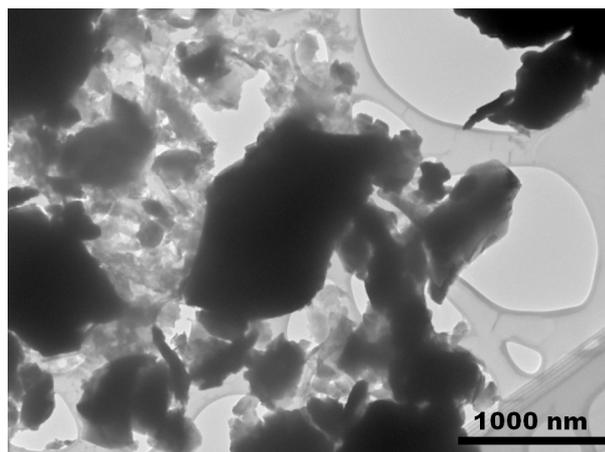


Figura 4.29 – Imagem de MET para a amostra não dopada de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$.

Nesse sistema, a aplicação de MET foi utilizada de forma qualitativa apenas para a amostra não dopada, pois a resolução das imagens obtidas não permite identificar e quantificar os tipos de defeitos estruturais.

4.3.2 Espectros de Fotoluminescência

A Figura 4.30 apresenta os espectros coletados para a amostra dopada com 0,10 de Er^{+3} , utilizando um laser com comprimento de onda igual a 980 nm e potência ajustável de 10 a 120 mW. Com a finalidade de investigar como a co-dopagem dos íons Er^{+3} e Yb^{+3} na estrutura da rede cristalina do $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ interfere nas propriedades ópticas do material, os espectros de fotoluminescência das amostras foram analisados em função das concentrações dos íons inseridos.

A inserção ⁴ na Figura 4.30 representa uma possível distribuição dos íons Er^{+3} , pontos em verde com $\text{Er}^{+3}=0,10$, no plano *ab* da matriz de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$. Os pontos azuis representam os sítios ocupados por La^{+3} . Podem ser observadas três bandas de emissão características do Er^{+3} , localizadas próximas de 533 nm (transição ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 553 nm (transição ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 671 nm (transição ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$).

⁴ As simulações de ocupação foram geradas através de um código desenvolvido em MATLAB, considerando a estrutura cristalina do $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ nos planos La - O, onde a ocupação nos sítios de La foram realizadas de forma randômica para as concentrações dos íons La^{+3} , Er^{+3} e Yb^{+3} .

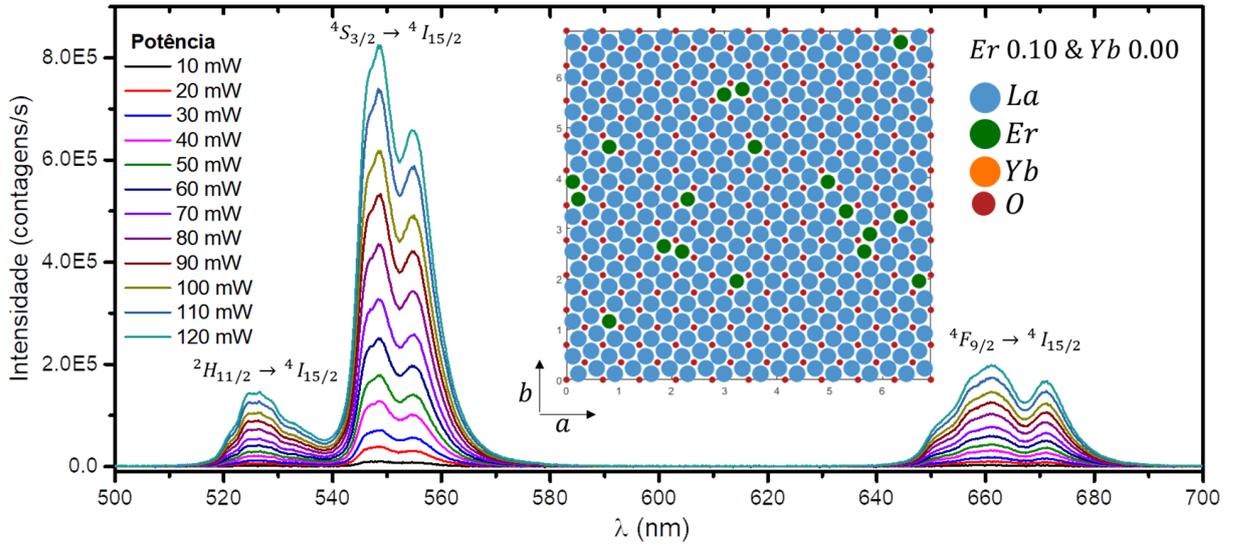


Figura 4.30 – Espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopada com 0.10 de Er^{+3} , sob excitação de um laser de comprimento de onda igual a 980 nm e potência ajustável de 10 a 120 mW. A inserção na figura representa uma possível distribuição da substituição dos íons La^{+3} (pontos em azul) por íons de Er^{+3} (pontos em verde) no plano ab da rede cristalina de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, com $\text{Er} = 0,10$. Os pontos vermelhos representam átomos de oxigênio.

O comportamento das intensidades (I_{FL}) em função da potência (P) do laser utilizado segue a relação $I_{FL} \propto P^n$, (HUSSAIN; YU, 2016) sendo n o número de fótons envolvidos no processo de população dos níveis com transições radiativas. A Figura 4.31 representa a estimativa do número de fótons envolvidos em cada transição, sendo $n(^2H_{11/2}) = 1,76(3)$, $n(^4S_{3/2}) = 1,82(3)$ e $n(^4F_{9/2}) = 1,74(2)$.

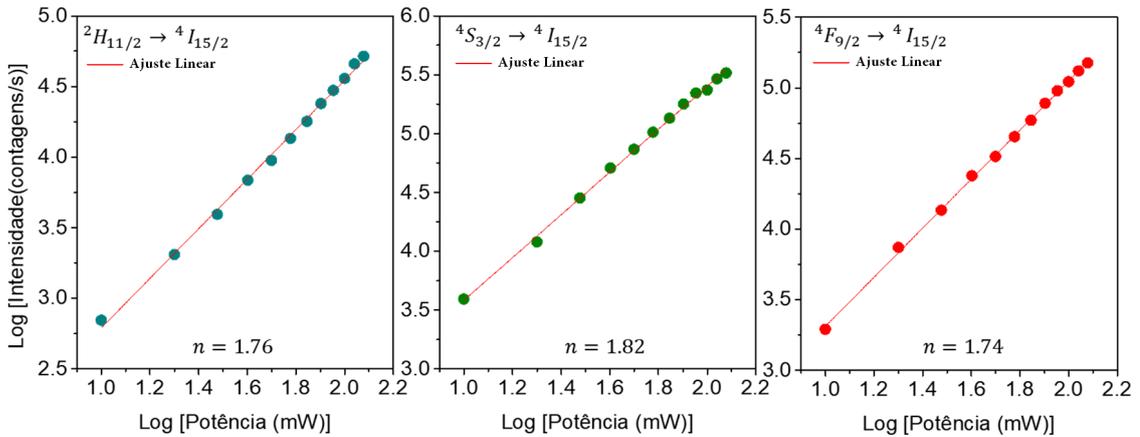


Figura 4.31 – Estimativa do número de fótons para o processo de *up-conversion* envolvido nas transições observadas em 533 nm ($^2H_{11/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$), 553 nm ($^4S_{3/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$) e 671 nm ($^4F_{9/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$).

Os valores estimados estão em concordância com o processo de *up-conversion* promovido por dois fótons, apresentado na literatura para sistemas dopados com Er e Yb (NIU; ZHU, 2019). Os possíveis mecanismos de população dos níveis do Er^{+3} e Yb^{+3} para o processo de *up-conversion*, sob excitação em 980 nm, são esquematizados na Figura 4.32, conforme proposto por Tianmin et al. (2015).

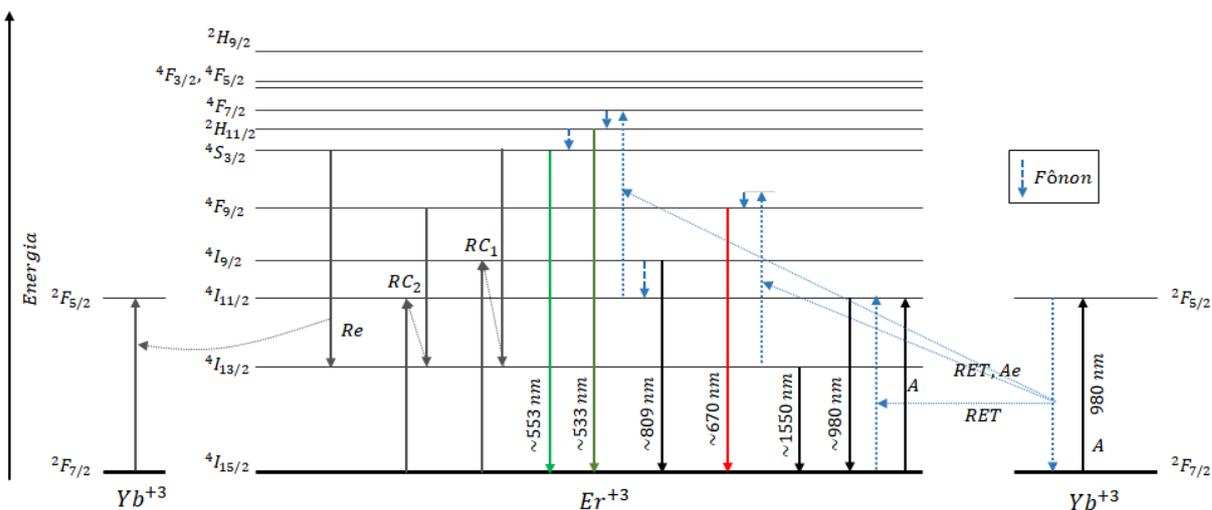


Figura 4.32 – Diagrama dos níveis energéticos e processos de emissão para os íons de Er^{+3} e Yb^{+3} inseridos na matriz de $\text{BaGd}_2\text{ZnO}_5$ (NIU; ZHU, 2019). A - Absorção; Ae - Absorção de estado excitado; RET - Transferência de ressonância de energia; RC - Relaxamento cruzado; Re - Retorno de energia. Figura adaptada de (TIANMIN et al., 2015).

O espectro coletado para a amostra não dopada, utilizando a potência de 120 mW, é representado na Figura 4.33 e mostra picos característicos das emissões de Er^{+3} , provenientes da presença de traços de Er nos reagentes utilizados. No entanto, essa contribuição é muito pequena em comparação às intensidades apresentadas nas amostras dopadas.

Por possuir traços de Er, a amostra de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ pode ser usada pra demonstrar o efeito da diluição de uma pequena quantidade de íons Er^{+3} na estrutura cristalina. Nessa amostra estão presentes apenas as bandas de emissão na região do verde, provenientes das transições radiativas dos níveis $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ para o estado fundamental $^4I_{15/2}$.

A ocupação desses níveis depende do processo inicial de absorção (A) de um fóton de 980 nm por um íon de Er^{+3} no estado fundamental [$\text{Er}^{+3}(^4I_{15/2}) + \text{fóton de 980 nm}$

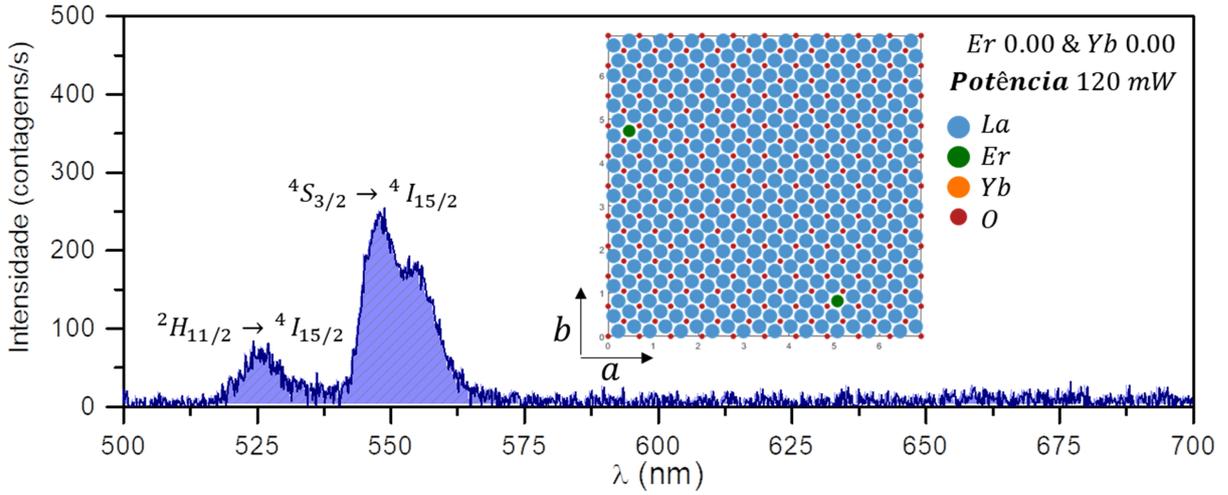


Figura 4.33 – Espectros de fotoluminescência da amostra não dopada de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, sob excitação de um laser de comprimento de onda igual a 980 nm e potência de 120 mW. A inserção na figura representa uma possível distribuição da substituição dos íons La^{+3} (pontos em azul) por íons de Er^{+3} (pontos em verde) no plano ab da rede cristalina de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, considerando traços de Er. Os pontos em vermelho representam átomos de oxigênio

$\rightarrow \text{Er}^{+3}(^4I_{11/2})$] seguido de uma absorção de estado excitado (Ae) [$\text{Er}^{+3}(^4I_{11/2}) + \text{fóton de } 980 \text{ nm} \rightarrow \text{Er}^{+3}(^4F_{7/2})$] e posterior relaxamento dos níveis $^4F_{7/2}$ para $^2H_{11/2}$ e $^4S_{3/2}$ por dispersão de fônons na rede cristalina [$\text{Er}^{+3}(^4F_{7/2}) - \text{fônons} \rightarrow \text{Er}^{+3}(^2H_{11/2})$] e [$\text{Er}^{+3}(^2H_{11/2}) - \text{fônons} \rightarrow \text{Er}^{+3}(^4S_{3/2})$].

Para a amostra com dopagem de $\text{Er}^{+3} = 0,10$, Figura 4.30, é observado o aumento considerável da intensidade, além do aparecimento da banda de emissão na região do vermelho. Esse comportamento está relacionado à maior probabilidade de ocorrência de dois íons de Er^{+3} próximos, potencializado pela redução do volume da célula unitária.

A maior proximidade entre íons de Er^{+3} promove a cooperação nos processos de ocupação dos níveis e relaxamento por transferência ressonante de energia (RET⁵) e relaxamento cruzado (RC), sendo RC_1 o mecanismo envolvido no processo de relaxamento dos níveis $^4S_{3/2}$, responsáveis pelas emissões no verde, e RC_2 pelo relaxamento dos níveis $^4F_{9/2}$, com emissão no vermelho (TIANMIN et al., 2015).

Nessas condições, um íon Er^{+3} no estado excitado $^4S_{3/2}$ pode sofrer relaxamento transferindo parte de sua energia para outro íon Er^{+3} no estado fundamental [$\text{Er}^{+3}(^4S_{3/2})$

⁵ Resonance Energy Transfer - RET

+ $\text{Er}^{+3}(^4I_{15/2}) \rightarrow \text{Er}^{+3}(^4I_{9/2}) + \text{Er}^{+3}(^4I_{13/2})$], resultando em dois íons em níveis excitados intermediários. Desse modo, devido ao maior tempo de vida do nível $^4I_{13/2}$ ($\tau = 2,98\text{ms}$ (NIU; ZHU, 2019)), uma nova absorção de estado excitado, ou RET cooperativo, pode popular o nível $^4F_{9/2}$ [$\text{Er}^{+3}(^4I_{13/2}) + \text{fóton de } 980 \text{ nm} \rightarrow \text{Er}^{+3}(^4F_{9/2})$] ou [$\text{Er}^{+3}(^4I_{13/2}) + \text{Er}^{+3}(^4I_{11/2}) \rightarrow \text{Er}^{+3}(^4F_{9/2}) + \text{Er}^{+3}(^4I_{15/2})$].

A Figura 4.34 apresenta o espectro de fotoluminescência para a amostra de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopada com $\text{Yb}^{+3} = 0,10$. Observa-se que também estão presentes as bandas de emissão do íon Er^{+3} , proveniente do traço de Er nos reagentes. Assim como a amostra sem dopagem, a concentração de Er^{+3} é muito baixa, possibilitando a maior distribuição dos íons na rede e impedindo os processos de RC entre íons de Er^{+3} .

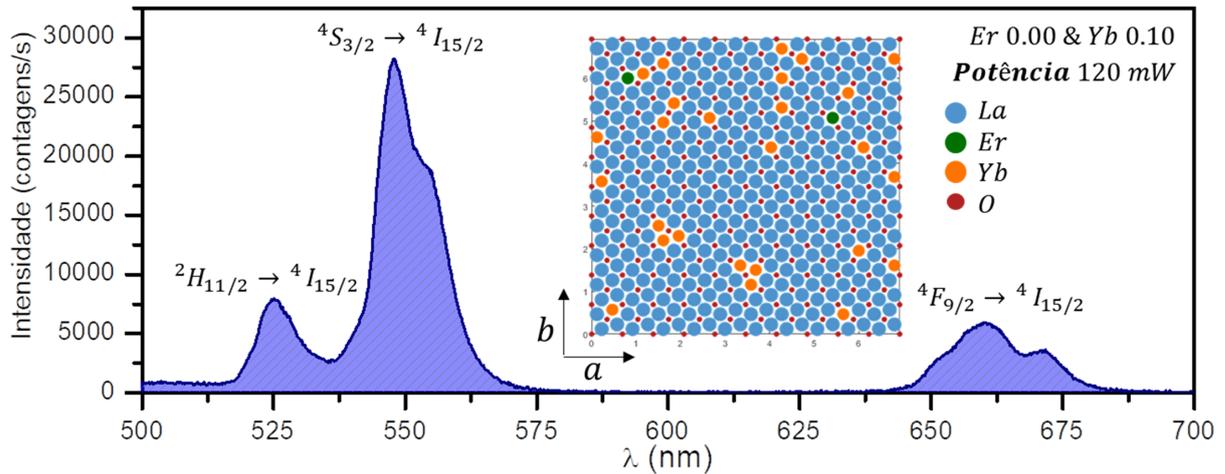


Figura 4.34 – Espectros de fotoluminescência da amostra de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopada com 0.10 de Yb^{+3} , sob excitação de um laser de comprimento de onda igual a 980 nm e potência de 120 mW. A inserção na figura representa uma possível distribuição da substituição dos íons La^{+3} (pontos em azul) por íons Er^{+3} (pontos em verde) e Yb^{+3} (pontos em laranja) no plano ab da rede cristalina de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, considerando a dopagem com $\text{Yb} = 0,10$ e traços de Er. Os pontos em vermelho representam átomos de oxigênio.

Nessa amostra, o aumento da intensidade e o aparecimento da emissão na região do vermelho são provenientes da presença do Yb^{+3} e redução do volume da célula unitária (Figura 4.28.e). Os íons de Yb^{+3} , quando próximos aos íons Er^{+3} , agem como sensibilizadores no processo de *up-conversion* devido sua maior seção transversal (*cross section*) de absorção em comprimentos de onda de 980 nm [$\text{Yb}^{+3}(^2F_{7/2}) + \text{fóton de } 980 \text{ nm} \rightarrow \text{Yb}^{+3}(^2F_{5/2})$] (PARK et al., 2017), transferindo sua energia de excitação por RET para o íons de Er^{+3}

no estado fundamental ou no estado excitado [$\text{Yb}^{+3}(^2F_{5/2}) + \text{Er}^{+3}(^4I_{15/2}) \rightarrow \text{Yb}^{+3}(^2F_{7/2}) + \text{Er}^{+3}(^4I_{11/2})$] ou [$\text{Yb}^{+3}(^2F_{5/2}) + \text{Er}^{+3}(^4I_{11/2}) \rightarrow \text{Yb}^{+3}(^2F_{7/2}) + \text{Er}^{+3}(^4F_{7/2})$] aumentando a intensidade das transições na região do verde.

A população dos níveis $^4F_{9/2}$ para a emissão no vermelho envolve o processo de relaxamento não radiativo dos íons Er^{+3} , através do retorno de energia (Re) para os íons Yb^{+3} . Nesse processo, um íon Er^{+3} excitado transfere parte de sua energia para um íon Yb^{+3} no estado fundamental, resultando em um Er^{+3} em nível excitado intermediário e um Yb^{+3} no estado excitado [$\text{Er}^{+3}(^4S_{3/2}) + \text{Yb}^{+3}(^2F_{7/2}) \rightarrow \text{Er}^{+3}(^4I_{13/2}) + \text{Yb}^{+3}(^2F_{5/2})$], sendo o excesso de energia dissipado pela emissão de fônons na rede. A partir desse ponto, o íon $\text{Er}^{+3}(^4I_{13/2})$ pode ser excitado para o nível $^4F_{9/2}$ por Ae [$\text{Er}^{+3}(^4I_{13/2}) + \text{fóton de } 980 \text{ nm} \rightarrow \text{Er}^{+3}(^4F_{9/2})$] ou por cooperação com o íon $\text{Yb}^{+3}(^2F_{5/2})$ [$\text{Er}^{+3}(^4I_{13/2}) + \text{Yb}^{+3}(^2F_{5/2}) \rightarrow \text{Er}^{+3}(^4F_{9/2}) + \text{Yb}^{+3}(^2F_{7/2})$].

A Figura 4.35 apresenta a evolução dos espectros de fotoluminescência nas amostras com diferentes dopagens de Er e Yb, sob excitação em 980 nm e potência de 120 mW, normalizadas pelo tempo de integração de cada medida.

A evolução dos espectros para quantidades fixas de $\text{Er} = 0,10$ e Yb variando de 0 a 0,25 é apresentada na Figura 4.35.a. Observa-se que o aumento da concentração de Yb promove o aumento nas intensidades nas regiões do verde e do vermelho, evidenciando a cooperação dos íons Yb^{+3} nos processos de RET do Yb^{+3} para o Er^{+3} e Re do Er^{+3} para o Yb^{+3} . Como apontado anteriormente, o aumento das transições no vermelho depende do aumento nos processos de RC, com a redução do volume da célula unitária, e de Re com o aumento da concentração de Yb, favorecendo a população dos níveis $^2F_{9/2}$.

A maior intensidade na fotoluminescência é obtida para a co-dopagem de Er e Yb com concentrações iguais a 0,10, seguido de uma pequena redução e estabilização para valores de $\text{Yb} > 0,10$. A estabilização na evolução das intensidades é esperada devido as concentrações constantes de Er e limite de incorporação de Yb na rede, dessa forma, para amostras com $\text{Yb} > 0,10$ não há variação significativa nas distâncias $\text{Er}^{+3}\text{-Er}^{+3}$, mantendo os processos de RC constantes, sendo o aumento das transições no vermelho atribuídas principalmente aos processos de Re (PARK et al., 2017).

A Figura 4.35.b apresenta a evolução dos espectros para a dopagem fixa de $\text{Yb} =$

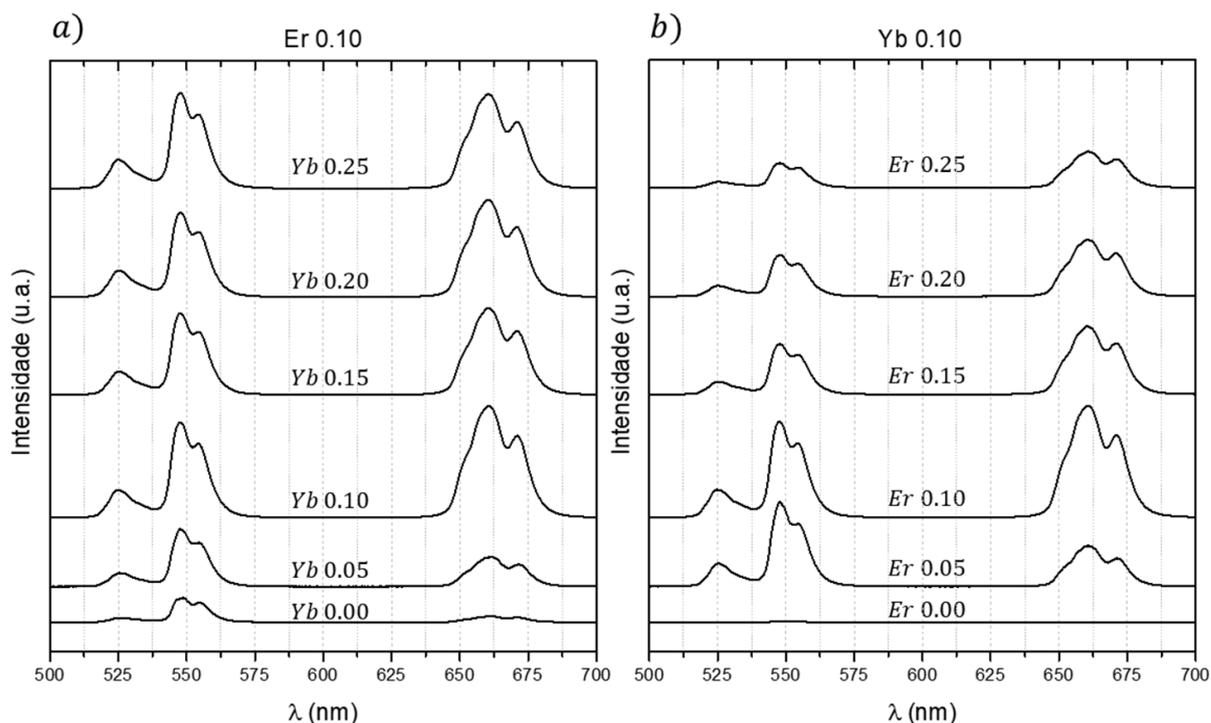


Figura 4.35 – Evolução dos espectros de fotoluminescência nas amostras com diferentes dopagens de Er e Yb, sob excitação em 980 nm e potência de 120 mW. a) Er = 0,10 e Yb = 0,00 - 0,25; b) Yb = 0,10 e Er = 0,00 - 0,25.

0,10 e variação de Er de 0 a 0,25. Nessas amostras, a presença do íon Yb^{+3} é responsável pelo rápido aumento das intensidades para baixas concentrações de Er^{+3} , atingindo maior intensidade para a co-dopagem de Er e Yb iguais a 0,10.

Para concentrações de $\text{Er} > 0.10$, em princípio, é esperado o aumento dos processos fotoluminescentes, mas o resultado experimental evidencia o efeito de *quenching* - extinção dos mecanismos de fotoluminescência - promovido pelo aumento da concentração de Er^{+3} . Esse efeito é melhor observado na Figura 4.36 para as intensidades das transições no verde em ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Figura 4.36.a, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Figura 4.36.b e no vermelho ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ Figura 4.36.c. Esse comportamento é atribuído à redução das distâncias entre íons Er^{+3} , favorecendo a transferência de energia por RC_1 e RC_2 e promovendo migração de energia de excitação por um grande número de centros ópticos antes de ser emitido ou transportados para defeitos na rede cristalina onde ocorrem relaxamentos não radiativos (SOLÉ; BAUSA; JAQUE, 2005).

A Figura 4.36.d demonstra que a razão entre as transições no verde, para quantidades

de Yb = 0,10 e aumento da dopagem com Er, seguem uma constante de proporcionalidade, evidenciando que as populações dos níveis seguem em equilíbrio mesmo com o aumento dos processos de RC₁ e RC₂ (TIANMIN et al., 2015). Desse modo, o processo de Re se torna o principal responsável pela observação de um pequeno crescimento nas razões das transições do vermelho em comparação ao verde nas figuras 4.36.e e 4.36.f, para as amostras com Yb = 0,10 e aumento na concentração de Er.

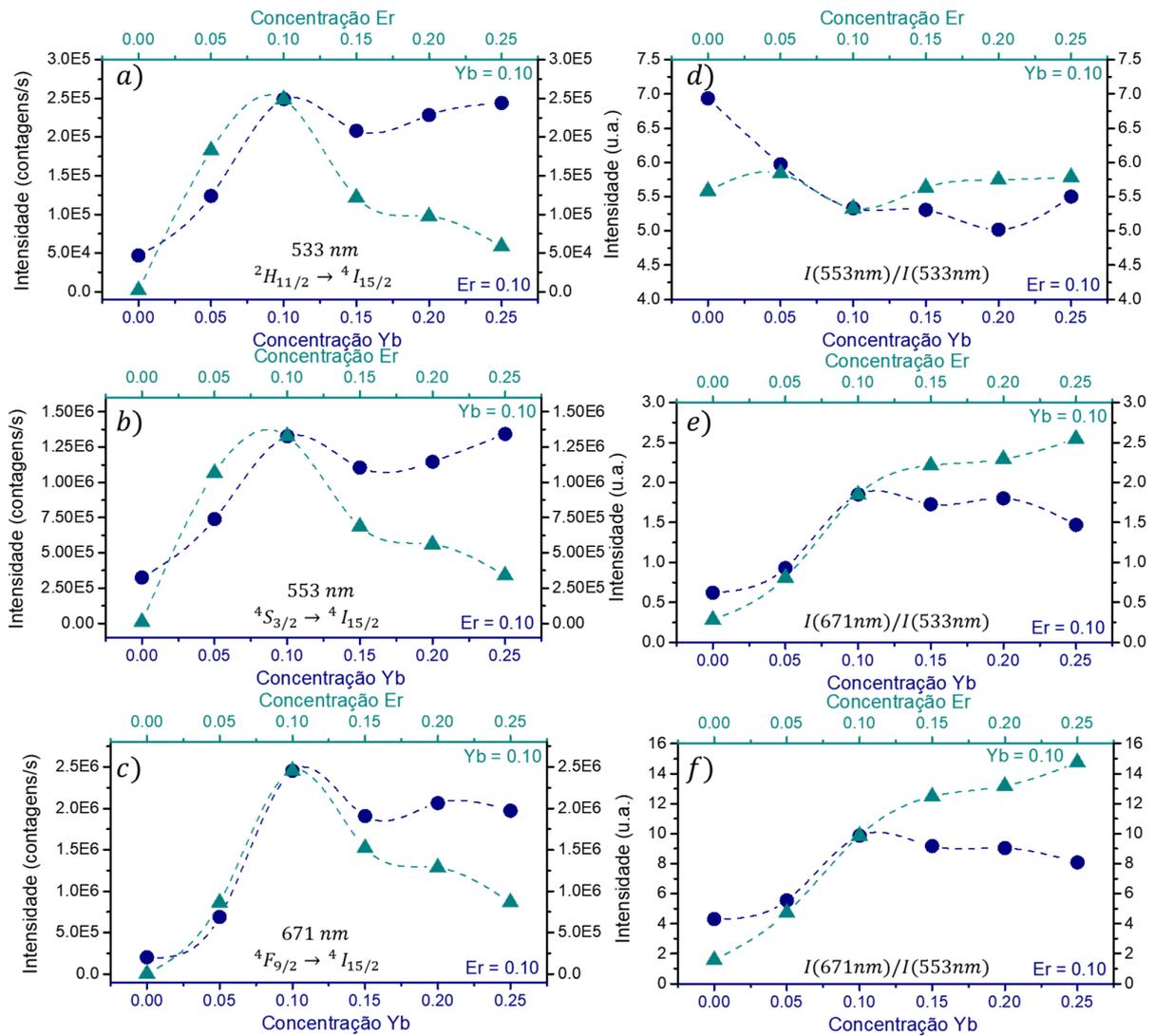


Figura 4.36 – Evolução das intensidades de fotoluminescência em função das concentrações de Er e Yb para as transições a)533 nm ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, b)553 nm ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e c)671 nm ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, e razão entre as transições d) $I(553nm)/I(533nm)$, e) $I(671nm)/I(533nm)$ e f) $I(671nm)/I(533nm)$. As barras de erro não são visíveis na escala adotada e os perfis pontilhados representam um guia do comportamento dos dados. Os perfis pontilhados representam um guia do comportamento das medidas.

4.3.3 Conclusões

Amostras de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$ dopadas com Er e Yb foram sintetizadas pelo método de reação de estado sólido, variando as concentrações de Er e Yb na substituição dos íons de La. A análise dos perfis de difração de raios-X, através do refinamento Rietveld e método gráfico de Williamson-Hall, demonstrou o limite de incorporação de Yb na rede cristalina, assim como a maior redução dos parâmetros de rede para maiores concentrações de Er, sem variação na simetria cristalina. Devido ao método de síntese e moagem manual das amostras, foram obtidas partículas com dimensões em torno de 140 nm, sem a presença de uma evolução sistemática dos parâmetros de microtensões na rede. Como forma de investigar os efeitos da evolução estrutural das amostras nas propriedades ópticas foram estudados os espectros de fotoluminescência, obtidos sob excitação em 980 nm. Os resultados da fotoluminescência, em função da concentração de Er e Yb, permitiram a compreensão dos mecanismos de transferência de energia em função dos parâmetros estruturais e concentração dos íons dopantes. Para as amostras com valores fixos de Er e variação na concentração de Yb foi observado o rápido aumento das intensidades nas bandas de emissão no verde ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e no vermelho ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, demonstrando o aumento dos processos de RET do Yb^{+3} para o Er^{+3} e Re do Er^{+3} para o Yb^{+3} , sendo este o responsável pelo aumento nos processos de população dos níveis ${}^4F_{9/2}$. Para as amostras com valores fixos de Yb e variação na concentração de Er foi observado a redução das intensidades de emissão, promovidas pelo efeito de *quenching* de concentração de Er para valores de maiores que 0,10. Esse comportamento sugere o aumento dos processos de migração de energia de excitação na rede cristalina, promovido pelo aumento da concentração de Er e potencializado pela redução do volume da célula unitária, permitindo que os processos de RET por RC1 e RC2 entre íons Er^{+3} ocorram com mais facilidade.

4.4 Sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0; 0,5$)

A série de compostos $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0; 0,9$) vem sendo trabalhada em nosso grupo de pesquisa em anos recentes (GARCIA et al., 2015; CANTARINO et al., 2019). O intuito inicial do estudo foi combinar propriedades magnéticas do BaMnO_3 com as propriedades ferroelétricas do BaTiO_3 na busca por comportamentos multiferróicos. A pesquisa revelou-se mais interessante, do ponto de vista das propriedades magnéticas observadas, no estudo do composto com $x=0$ ($\text{BaTi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ou BTMO) que, sendo frustrado magneticamente, sem ordem magnética de longo alcance, tornou-se candidato a ter um estado fundamental de baixa temperatura complexo e atrativo como é o caso de um vidro ou de um líquido de *spin* (CANTARINO et al., 2019).

Esse estudo, que se beneficia da colaboração com outras instituições, já contribuiu para a conclusão de uma dissertação de mestrado no Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IFUSP/SP) (CANTARINO, 2019) e uma tese de doutorado na UFU (AMARAL et al., 2021). Como a pesquisa se insere dentro de um projeto de "Caracterização estrutural, magnética e eletrônica de sistemas de elétrons fortemente correlacionados em diferentes escalas de correlação atômica", a síntese de nanopartículas de BTMO foi visada usando os métodos de Sol-Gel e de Hidróxidos. Mais recentemente, uma amostra volumétrica de BTMO foi sintetizada dentro deste trabalho pelo método de reação em estado sólido, caracterizada e usada para a obtenção de filmes finos de BTMO usando a técnica de crescimento epitaxial por deposição a laser pulsado (*Pulsed Laser Deposition* - PLD). Os resultados desse estudo estão sendo preparados para publicação (AMARAL et al., Em preparo). Outra ramificação do estudo visa a estudos de propriedades microscópicas, como é o caso da análise de dados de Espectroscopia de Absorção por raios-X (XAS) (AMARAL et al., 2021) e de espalhamento inelástico de nêutrons (INS) (LORA-SERRANO et al., Em preparo). Feita essa breve introdução ao sistema BLTMO, que complementa o resumo da física do BTMO apresentada na Introdução Geral deste manuscrito, discorro abaixo (apenas) sobre as tentativas de síntese (não exitosas) das nanoestruturas de BTMO e os resultados qualitativos das fases cristalinas obtidas. Apresento também, sucintamente,

sobre os resultados obtidos nos filmes finos de BTMO onde, diferentemente das amostras volumétricas, foi observada ordem ferromagnética de longo alcance, revelando a importância das mudanças estruturais nas correlações magnéticas quando a dimensionalidade da interação entre momentos magnéticos muda.

Na Figura 4.37 são mostrados os perfis de difração de raios-X para as amostras do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$, obtidas através da síntese por reação de estado sólido, para os valores de x iguais a 0 e 0,5.

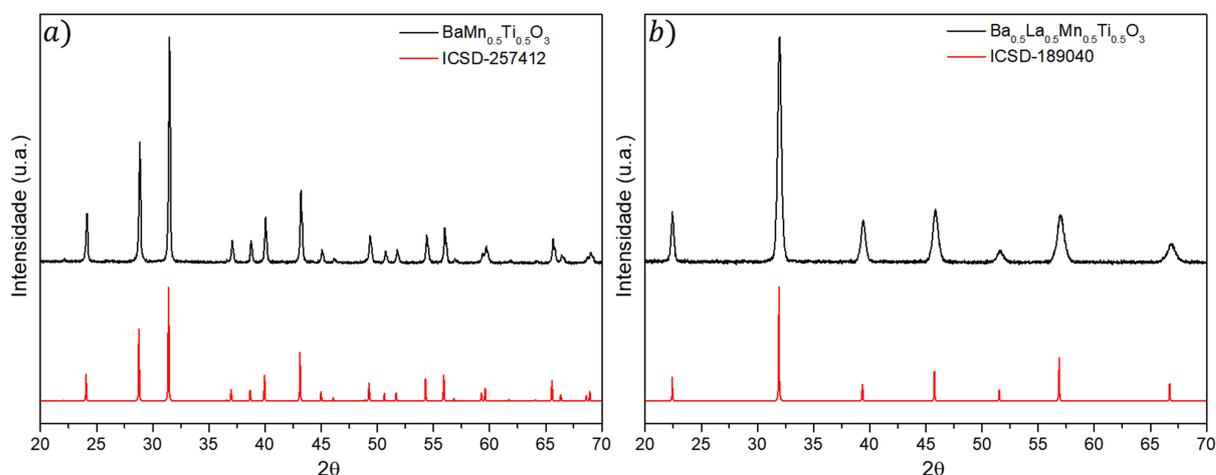


Figura 4.37 – Evolução dos padrões de difração do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ para os valores de a) $x = 0$; b) $x = 0,5$. Os perfis inferiores representam os padrões calculados para as estruturas das referências a) ICSD-257412 (GARCIA et al., 2015) e b) ICSD-189040 (ZALITA; HALIM, 2012).

Como pode ser observado na comparação da Figura 4.37.a, a amostra para $x = 0$ cristaliza na estrutura da perovskita dupla hexagonal desordenada $\text{BaTi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ da base de dados ICSD-257412 (GARCIA et al., 2015), enquanto a amostra para $x = 0,5$, representada na Figura 4.37.b, cristaliza na estrutura da perovskita simples cúbica $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ da base de dados ICSD-189040 (ZALITA; HALIM, 2012), demonstrando o efeito da substituição dos íons Ba^{+2} por La^{+3} na alteração da estrutura cristalina. Os parâmetros da rede cristalina para essas amostras foram obtidos através do refinamento Rietveld, cujos perfis dos ajustes são representados na Figura 4.38.

Os modelos estruturais e os resultados da caracterização estrutural pelo método de Rietveld são demonstrados nas Tabelas 4.6 e 4.7 para as amostras com $x = 0$ e $x = 0,5$,

respectivamente.

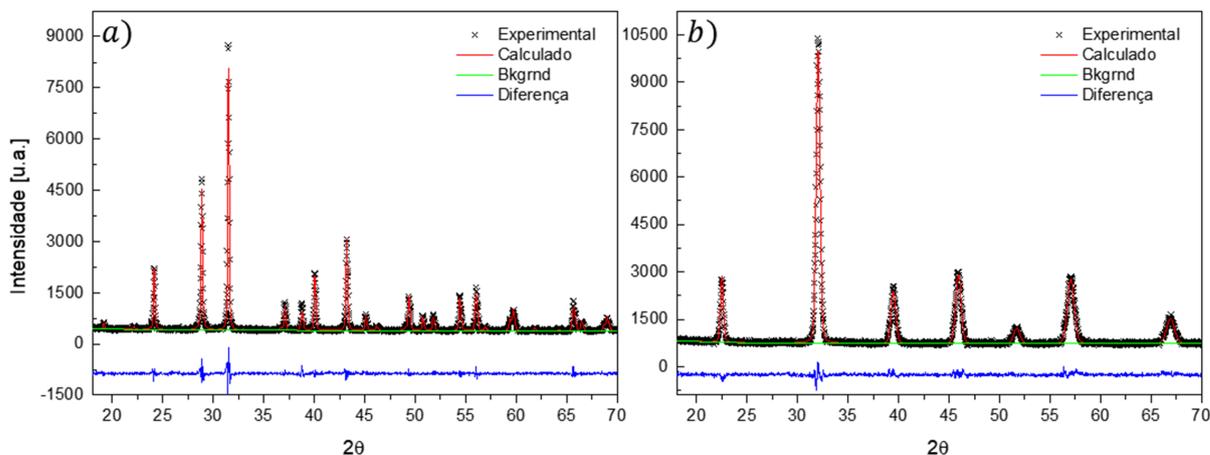


Figura 4.38 – Refinamentos do sistema $Ba_{1-x}La_xTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ para os valores de a) $x = 0$; b) $x = 0,5$ através do programa GSAS.

Tabela 4.6 – Parâmetros estruturais obtidos para o sistema $BaTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ através do refinamento Rietveld.

Modelo estrutural $BaTi_{0,5}Mn_{0,5}O_3$ ICSD-257412							
Estrutura cristalina		Hexagonal					
Grupo espacial		R -3 m					
Parâmetros estruturais							
a (nm)	b (nm)	c (nm)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)		
0.56910	0.56910	2.79150	90	90	120		
Átomo	Íon	Wickoff	Sítio	x/a	y/b	z/c	Ocupação
	Ba^{+2}	6c	3m	0.00000	0.00000	0.28560	1.0
	Ba^{+2}	6c	3m	0.00000	0.00000	0.12900	1.0
	Mn^{+4}	3b	-3m	0.5000	0.5000	0.5000	1.0
	Ti^{+4}	6c	3m	0.5000	0.5000	0.5000	0.5
	Mn^{+4}	6c	3m	0.5000	0.5000	0.5000	0.5
	Ti^{+4}	3a	-3m	0.5000	0.5000	0.5000	1.0
	$1 O^{-2}$	18h	.m	0.15130	0.84870	0.45656	1.0
	$2 O^{-2}$	18h	.m	0.16730	0.83270	0.62700	1.0
Resultados experimentais							
a (nm)	b (nm)	c (nm)	Vol. (nm ³)	$\langle x \rangle_{Rietveld}$ (nm)	R_{wp}		
0.568792(7)	0.568792(7)	2.79000(8)	0.78170(2)	169(3)	0.06		

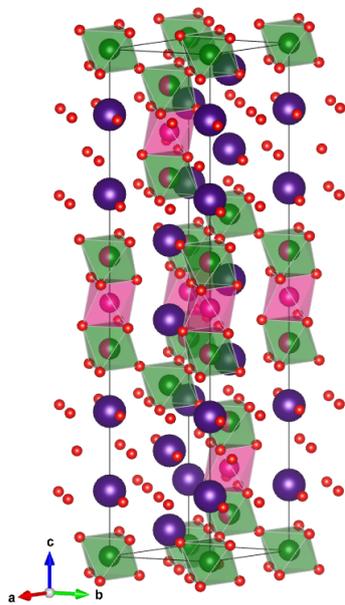


Tabela 4.7 – Parâmetros estruturais obtidos para o sistema $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ através do refinamento Rietveld.

Modelo estrutural $\text{Ba}_{0,5}\text{La}_{0,5}\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ICSD-189040							
				Estrutura cristalina	Cúbica		
				Grupo espacial	P m -3 m		
Parâmetros estruturais							
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	α ($^\circ$)	β ($^\circ$)	γ ($^\circ$)
		0.39130	0.39130	0.39130	90	90	90
Átomo	Íon	Wickoff	Sítio	x/a	y/b	z/c	Ocupação
 La	La^{+3}	1a	m-3m	0.0000	0.0000	0.0000	0.5
 Ba	Ba^{+2}	1a	m-3m	0.0000	0.0000	0.0000	0.5
 Mn	Mn^{+3}	1b	m-3m	0.5000	0.5000	0.5000	0.5
 Ti	Ti^{+4}	1b	m-3m	0.5000	0.5000	0.5000	0.5
 O	O^{-2}	3c	4/mm. m	0.5000	0.5000	0.0000	1
Resultados experimentais							
		a (nm)	b (nm)	c (nm)	Vol. (nm ³)	$\langle x \rangle_{\text{Rietveld}}$ (nm)	R_{wp}
		0.39558(1)	0.39558(1)	0.39558(1)	0.061903(8)	91(1)	0.04

Na busca por mudanças estruturais que influenciem a dimensionalidade das interações magnéticas no sistema BLTMO, tentamos a síntese de nanoestruturas de BTMO seguindo as metodologias de Hu et al. (2006), Silva (2013), Rendón-Angeles et al. (2016), Yassitepe et al. (2016), Chen et al. (2017). Foram testados diferentes métodos de síntese: técnicas de reação em hidróxidos, método hidrotermal e sol-gel. Infelizmente, não foi possível até agora a obtenção de amostras monofásicas, como mostra a Figura 4.39 abaixo.

Na reação em hidróxidos, o processo consiste na formação de $\text{Ba}(\text{OH})_2$, Na_2MnO_3 e Na_2TiO_3 , ao depositar BaCl_2 , La_2O_3 , TiO_2 e MnO_2 em uma mistura de NaOH aquecido a temperaturas de 170-220°C. Esse material é posteriormente mantido nessa temperatura por 24-120 horas, de modo a promover a formação de $\text{BaTi}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ através da decomposição térmica dos materiais formados (HU et al., 2006). A análise de difração de raios-x demonstrou que as amostras preparadas por essa metodologia, após o processo de lavagem para a remoção dos subprodutos, consistem das fases de BaTiO_3 , BaMnO_3 e uma pequena impureza de BaMn_2O_8 . Já os métodos aquosos que envolvem a dissolução dos reagentes em ácidos (rota de sol-gel e hidrotermal) demonstraram a dificuldade da dissolução de TiO_2 , sendo o material principal obtido após os processos de lavagem. A Figura 4.39

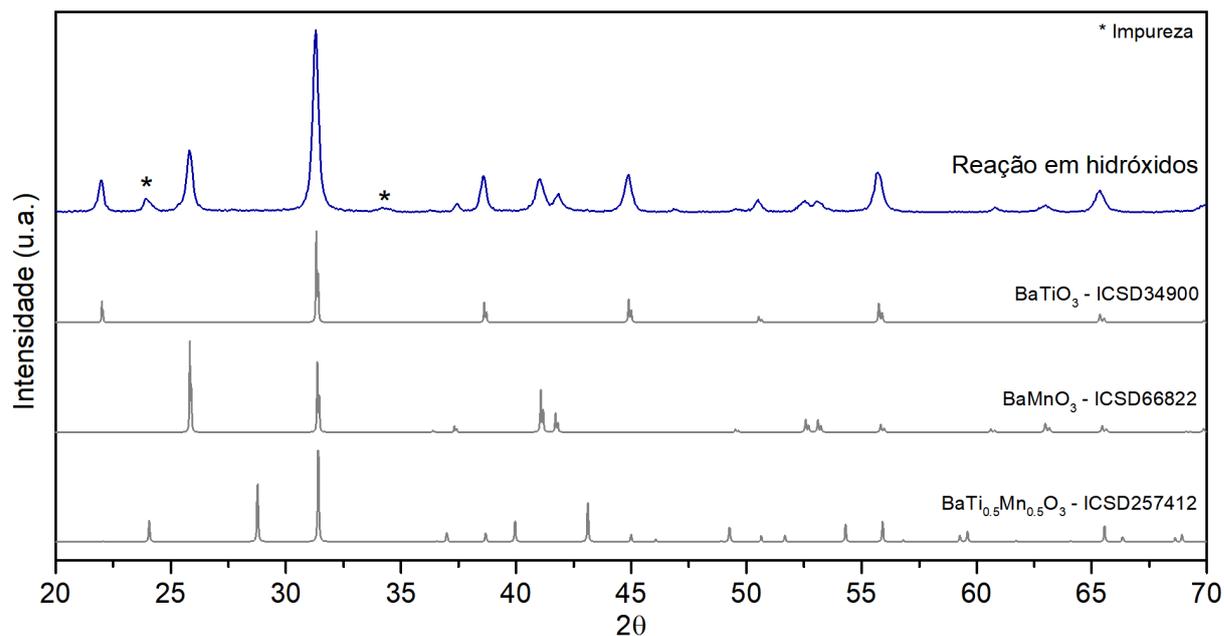


Figura 4.39 – Comparação do perfil de difração de raios-X da amostra obtida por reação em hidróxidos com os perfis teóricos das fases formadas de BaTiO_3 , BaMnO_3 , BaMn_2O_8 e o padrão teórico desejado ICSD-257412 (GARCIA et al., 2015).

demonstra a comparação do perfil de difração de raios-X para a amostra obtida por reação em hidróxidos com os padrões teóricos de BaTiO_3 , BaMnO_3 e $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$.

Para esse sistema, faz-se necessário continuar os estudos sobre os parâmetros de controle dos processos de síntese, visando a obtenção de nanoestruturas por rotas que garantam a remoção de reagentes precursores e de fases cristalinas secundárias. Apesar das tentativas de síntese de nanopartículas de BTMO não terem tido sucesso neste trabalho, foram crescidos filmes finos de $\text{BaTi}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ em substratos orientados de SrTiO_3 (STO), através da técnica de PLD no Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM), utilizando uma amostra volumétrica obtida por síntese de estado sólido. Este trabalho foi desenvolvido pelo Dr. Robert Prudêncio Amaral em sua tese de doutorado, desenvolvida no GPMEs (AMARAL et al., 2021) sob orientação do Prof. Dr. Raimundo Lora Serrano (UFU) e coorientação do Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz (CNPEM-Campinas). Os resultados deste trabalho estão sendo preparados para submeter para publicação (AMARAL et al., Em preparo) e demonstram que foram crescidos filmes de espessura da ordem de 50 nm, com grande densidade de defeitos estruturais (defeitos de deslocamento linear, *stacking faults* e *twinning*) promovidos pela tensão de compressão

e relaxamento da estrutura durante o processo de crescimento epitaxial. Essas tensões estão associadas à conformação da estrutura cristalina do filme de BTMO à estrutura de perovskita simples cúbica do substrato de SrTiO_3 , para as primeiras células unitárias.

A Figura 4.40 apresenta os difratogramas de dois filmes representativos, com distâncias alvo-substrato $d = 47$ mm (em preto) e $d = 50$ mm (em vermelho).

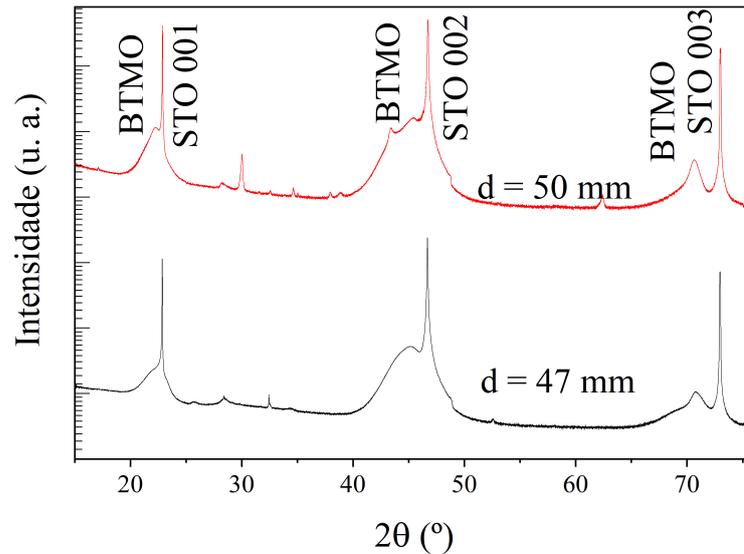


Figura 4.40 – (a) Medidas de difração de raios x com fótons de energia $E = 8$ keV dos filmes crescidos com distância alvo/substrato $d = 47$ mm (embaixo) e $d = 50$ mm (em cima). Figura de (AMARAL et al., 2021).

Os experimentos foram realizados na linha de luz XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), em Campinas-SP, no intervalo $\theta - 2\theta$ entre 15 e 75° e com fótons de energia $E = 8$ keV. O eixo vertical da figura está em escala logarítmica para possibilitar a observação das reflexões devidas aos filmes. Os picos mais estreitos e intensos são as reflexões 001, 002 e 003 do substrato STO, respectivamente. As reflexões dos filmes de BTMO são observadas à esquerda das reflexões 00 l do STO, e sugerem que os filmes crescem com o eixo c orientado perpendicularmente ao plano do substrato e com parâmetros de rede maiores que os parâmetros do STO.

As imagens transversais de alta resolução ao longo da direção $[110]$ do STO, Figura 4.41.a e 4.41.a, mostram a interface entre os filmes de BTMO e o substrato (001). A região escura na parte inferior é o substrato e a região clara na parte superior é o filme de BTMO. Os dois filmes adotam a estrutura de perovskita simples (cúbica) nas primeiras camadas

depositadas (4 células unitárias de espessura para (a) D47 e duas células unitárias para (b) D50), assim como o substrato de STO, sem defeitos estruturais. Além disso, uma sequência de defeitos de deslocamentos é observada distribuída periodicamente paralela à interface; a posição de cada deslocamento é indicada pelas setas azuis verticais.

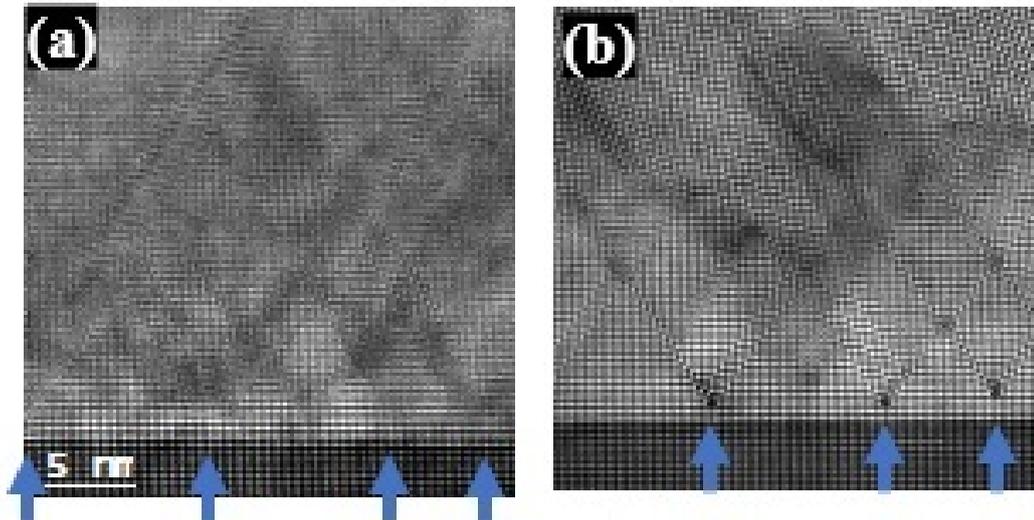


Figura 4.41 – Imagens HAADF-STEM da interface STO/BTMO dos filmes (a) D47 e (b) D50. Figura de (AMARAL et al., 2021).

Os dois filmes apresentam defeitos de deslocamentos lineares que desencadeiam defeitos planares de *twinning* e *stacking faults*. Os defeitos planares formam um ângulo de $\sim 53^\circ$ com o plano da interface (isto é, na direção [111] do STO). A densidade de defeitos planares de deslocamento é a diferença principal entre os dois filmes aqui analisados. No filme D47 (Figura 4.41.a), e quando observado da parte inferior para a superior da figura, a estrutura de perovskita simples é estabilizada novamente ("restabelecida") após a região com alta densidade de defeitos planares. No filme D50 (Figura 4.41.b), novamente é possível identificar superestruturas de defeitos de *twinning* e *stacking faults* que assemelham ordenamentos hexagonais do tipo 12R e 6H (WU; WANG; CHEN, 2009; MIRANDA et al., 2009).

A Figura 4.42 mostra as curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado ($M \times H$) dos filmes de BTMO (a) D47 e (b) D50 nas temperaturas $T=5, 100,$ e 300 K. Os dados apresentados foram obtidos após a remoção da contribuição diamagnética do substrato de STO. A magnetização de saturação é maior na temperatura mais baixa, 5

K, e tem aproximadamente o mesmo valor nas temperaturas 100 e 300 K. Essa diminuição do valor de saturação está relacionada com a reorientação dos momentos magnéticos ao longo de uma direção de fácil magnetização em temperaturas mais baixas.

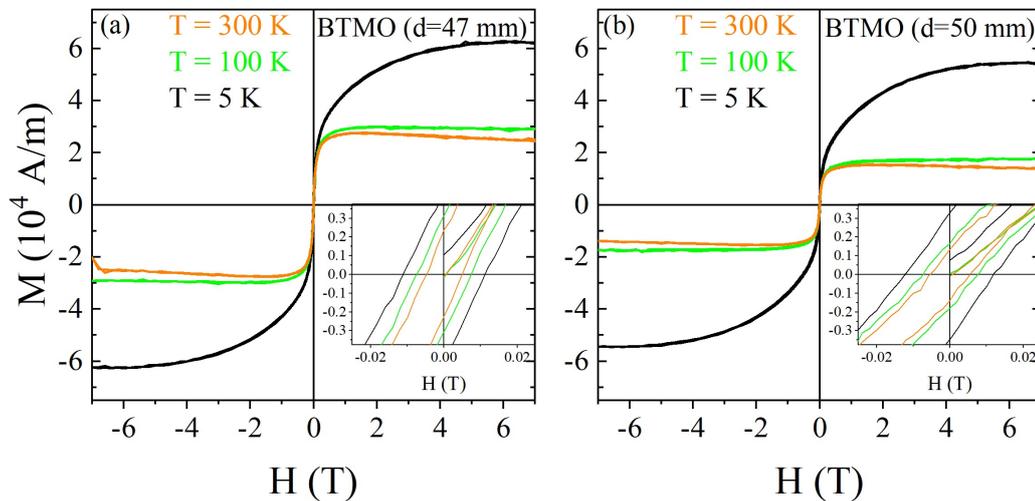


Figura 4.42 – Medidas de magnetização em função do campo magnético, $M(H)$, nos filmes (a) D47 e (b) D50. As inserções mostram $M(H)$ próxima à origem. A contribuição diamagnética do substrato foi subtraída dos dados apresentados. Figura de (AMARAL et al., 2021).

Como já comentado, amostras volumétricas de BTMO revelaram magnetismo dinâmico (sem ordenamento de longo alcance) da temperatura ambiente até $T = 0.019$ K (GARCIA et al., 2015; CANTARINO et al., 2019). Entretanto, as curvas de magnetização em função do campo magnético nos dois filmes mostram características de ordenamento magnético de longo alcance do tipo ferromagnético ou ferrimagnético (dependendo dos momentos magnéticos dominantes e presentes no material) até em temperatura ambiente. As inserções da Figura 4.42 mostram que os dados medidos apresentam um ciclo de histerese no intervalo de valores baixos do campo magnético aplicado. O filme D50 apresenta um valor de saturação menor; isso ocorre porque o filme não mantém o *stress* causado pelo substrato e relaxa sua estrutura através de defeitos formando superestruturas com diferentes empilhamentos ao longo da direção de crescimento, frustrando o magnetismo.

5 Conclusões gerais

Nesta tese foi realizado um estudo de detalhes microestruturais de sistemas físicos sintetizados por diferentes metodologias, e estabelecemos a correlação com as propriedades físicas macroscópicas de maior relevância de acordo com o material sob estudo. Os parâmetros microestruturais foram obtidos através da extração da informação (indireta) contida nos perfis de difração de raio-X em pó, combinado com imagens de microscopia eletrônica de transmissão. Essa informação foi então correlacionada com o comportamento macroscópico via propriedades ópticas e magnéticas.

As nanopartículas de Au foram sintetizadas pelo método coloidal de Turkevich e Frens, através da variação no volume da solução de citrato de sódio utilizada como agente redutor e estabilizante dos íons Au^{+3} , dispersos em solução aquosa. Foram obtidas nanopartículas com variações na morfologia e tamanho, para as quais foram quantificadas as densidades de deslocamentos e de *twinning*, sendo que o aumento desses parâmetros está relacionado à redução dos domínios de espalhamento coerente dos cristalitos, com redução do raio entre duas regiões afetadas por defeitos planares (do tipo deslocamento). As análises microestruturais por difração de raios-X e MET mostraram boa correlação. Constatou-se nas imagens de MET uma maior variação morfológica das partículas em função da redução do volume de citrato de sódio aplicado durante a síntese.

Para as nanopartículas de NiO, o controle dos tamanhos das partículas foi obtido através da variação da temperatura de decomposição do precursor de $\text{Ni}(\text{OH})_2$, sendo que para maiores temperaturas, maior foi a distribuição de tamanhos observada. obtidas maiores distribuições de tamanhos. Os resultados da análise microestrutural por XPA apontaram grande conformidade com os valores obtidos por MET. Com a redução do tamanho médio das partículas foi observado o aumento da densidade de deslocamentos, assim como ao aumento de defeitos de empilhamento tipo *stacking faults*, considerado ao final das análises como o principal contribuinte para o aumento dos deslocamentos angulares dos picos de difração. Os espectros Raman, obtidos utilizando uma linha de excitação de 532 nm, indicaram o aumento da característica antiferromagnética, através

do aumento das intensidades dos modos de magnons 2M ($\sim 1400 \text{ cm}^{-1}$), relacionados às interações entre íons Ni^{+2} na cadeia linear $\text{Ni}^{+2}\text{-O}^{-2}\text{-Ni}^{+2}$. Esse comportamento foi confirmado através das medidas de magnetização em função da temperatura e campo magnético externo, onde as partículas maiores (menor densidade de deslocamentos e *stacking faults*) apresentaram aumento da característica antiferromagnética.

As amostras do sistema $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, dopadas com Er e Yb, foram produzidas através do método de reação de estado sólido, obtendo-se partículas com distribuição de tamanho de $\sim 140 \text{ nm}$. A análise microestrutural usando dados de difração de raios-X em pó, demonstrou uma evolução não sistemática dos parâmetros da microtensão na rede cristalina, promovido pela moagem manual das amostras. Os resultados indicaram um limite de incorporação de Yb na rede cristalina, o qual não foi observado quando a dopagem foi com Er, observando uma maior redução dos parâmetros da rede cristalina para as amostras com maiores concentrações de Er. Foram investigadas as propriedades ópticas de fotoluminescências das amostras sob excitação em 980 nm, demonstrando os efeitos da concentração dos íons Er^{+3} e Yb^{+3} nos processos de *upconversion*. De acordo com os resultados, o aumento na dopagem de Er, em combinação com a redução dos parâmetros da rede cristalina, promove o efeito de *quenching* com redução das intensidades de emissão características do Er^{+3} na região do verde ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\sim 533 \text{ nm}$), ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\sim 553 \text{ nm}$) e no vermelho ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ ($\sim 671 \text{ nm}$). Para o aumento da concentração de Yb^{+3} foi observado o rápido aumento das intensidades nas bandas de emissão no verde ${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, ${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$ e no vermelho ${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$, demonstrando o aumento dos processos de transferência de energia ressonante (RET) do Yb^{+3} para o Er^{+3} e retorno de energia (Re) do Er^{+3} para o Yb^{+3} , sendo este o responsável pelo aumento nos processos de população dos níveis ${}^4F_{9/2}$. Para as amostras com valores fixos de Yb, e aumento na concentração de Er, a evolução das intensidades de emissão levam a acreditar que os mecanismos responsáveis pelo *quenching* envolvem processos de migração de energia de excitação na rede cristalina, promovidos pelo aumento nos processos de RET por relaxamento cruzado (RC1) e (RC2) entre íons Er^{+3} , através da maior concentração e proximidade entre dois ou mais íons de Er^{+3} . Esse é um resultado importante a ser considerado no processo de controle dos espectros de emissão no sistema dopado de $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, e acredita-se que possa ser de

grande interesse na comunidade científica, contribuindo para o entendimento da influência da microestrutura na evolução das propriedades ópticas nesse sistema.

Para o sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0; 0,5$), infelizmente, não foi possível até agora a obtenção de amostras nanoestruturadas monofásicas, mas foram sintetizadas amostras volumétricas através da síntese por reação de estado sólido. Apesar de não terem sido discutidos detalhadamente neste trabalho, as amostras de BTMO foram utilizadas no crescimento de filmes finos através da técnica de PLD no Centro Nacional de Pesquisas em Energia e Materiais (CNPEM). Os filmes de BTMO apresentaram defeitos de deslocamentos lineares que desencadeiam defeitos planares de *twinning* e *stacking faults*, e cujas curvas de magnetização em função do campo magnético nos filmes com 47 nm e 50 nm mostram características de ordenamento magnético de longo alcance do tipo ferromagnético ou ferrimagnético (dependendo dos momentos magnéticos dominantes e presentes no material) até em temperatura ambiente, diferente das amostras volumétricas de BTMO que possuem magnetismo dinâmico (sem ordenamento de longo alcance) da temperatura ambiente até $T = 0.019$ K.

Com isso, concluímos que o trabalho realizado contém resultados significativos e interessantes para o processo de interpretação e controle das propriedades físicas de sistemas nanoestruturados, através da caracterização dos parâmetros microestruturais e mecanismos envolvidos no surgimento das propriedades físicas. Além disso, a metodologia de investigação aplicada contribui para o desenvolvimento de uma sistemática de abordagem experimental, nas áreas de síntese e caracterização, para o desenvolvimento de novos materiais e aprimoramento de sistemas já estudados. De forma geral, esse trabalho certamente contribuiu para minha formação como pesquisador na área de física.

6 Perspectivas futuras

Com o objetivo de dar continuidade à pesquisa, e abordar os aspectos que não foram possíveis de serem estudados no presente trabalho, propomos como perspectivas futuras:

- Realização de medidas de difração de raios-X de alta resolução, com a finalidade de aprimorar o refinamento dos parâmetros encontrados nesse trabalho.
- Realizar medidas de microscopia de alta resolução para a visualização, tipificação e quantização das regiões de defeitos.
- Realizar medidas complementares de absorção óptica no sistema $\text{BaLa}_2\text{ZnO}_5$, dopado com Er e Yb, para a melhor caracterização das transições de absorção e emissão, determinação das taxas de transições, eficiência quântica e tempo de vida dos níveis eletrônicos em função da concentração dos dopantes.
- Obtenção dos sistemas por diferentes rotas de síntese, permitindo o maior controle na morfologia das partículas e estudar seus efeitos na evolução microestrutural e propriedades físicas de interesse.
- Continuação do estudo do sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{La}_x\text{Ti}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_3$ ($x = 0; 0,5$), utilizando metodologia de síntese que permita a variação dos tamanho e características microestruturais.
- Aplicação da metodologia de caracterização microestrutural nos filmes finos de BTMO.

Apêndices

APÊNDICE A – Probabilidade de empilhamentos entre camadas - Sistemas CFC

Considerando uma estrutura formada por empilhamentos sucessivos de camadas de átomos, como o esquematizado na Figura A.1, e assumindo que a probabilidade da ocorrência de defeitos tipo *stacking faults* e *twinning*, dados pelos valores α e β_t respectivamente, ocorram de forma independente nos planos $\{111\}$, o número médio de camadas entre deformações tipo *stacking faults* e *twinning* podem ser obtidos como $1/\alpha$ e $1/\beta_t$.

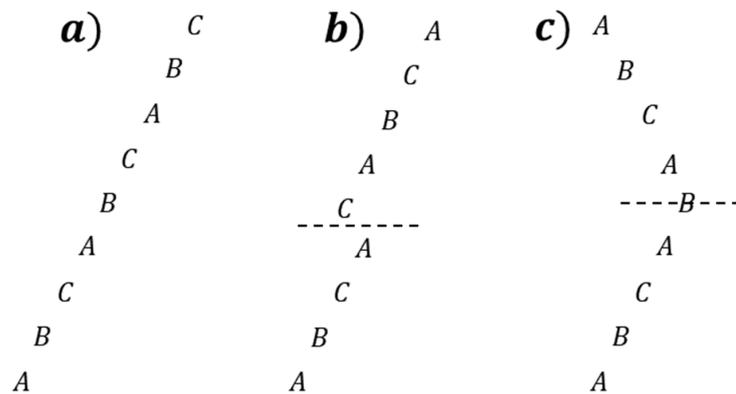


Figura A.1 – Representação da sequência de empilhamento para os planos $\{111\}$ (denotados como A, B e C deslocados pelo vetor $\frac{1}{6}\langle 112 \rangle$) para a estrutura tipo CFC: a) ordenamento periódico, b) *Stacking Fault* e c) *twinning*. As linhas pontilhadas indicam a região de deslocamento dos planos na formação das falhas. Figura adaptada de (WARREN, 1990b).

Seguindo o tratamento de Warren (1990b), para um cristal com estrutura CFC, cuja ordenação *ABC* representa a sequência ideal, os possíveis empilhamentos entre uma camada $(m - 2)$ até a camada m , representados na Figura A.2, podem ocorrer com probabilidade $1 - \alpha$ para empilhamentos ideais ou com probabilidade α ou β_t para eventos de *stacking faults* (Figura A.2.a) e *twinning* (Figura A.2.b).

A expressão que representa a probabilidade de se encontrar uma camada tipo X na posição m (P_X^m) em função das probabilidades nas posições $(m - 2)$ pode ser obtida

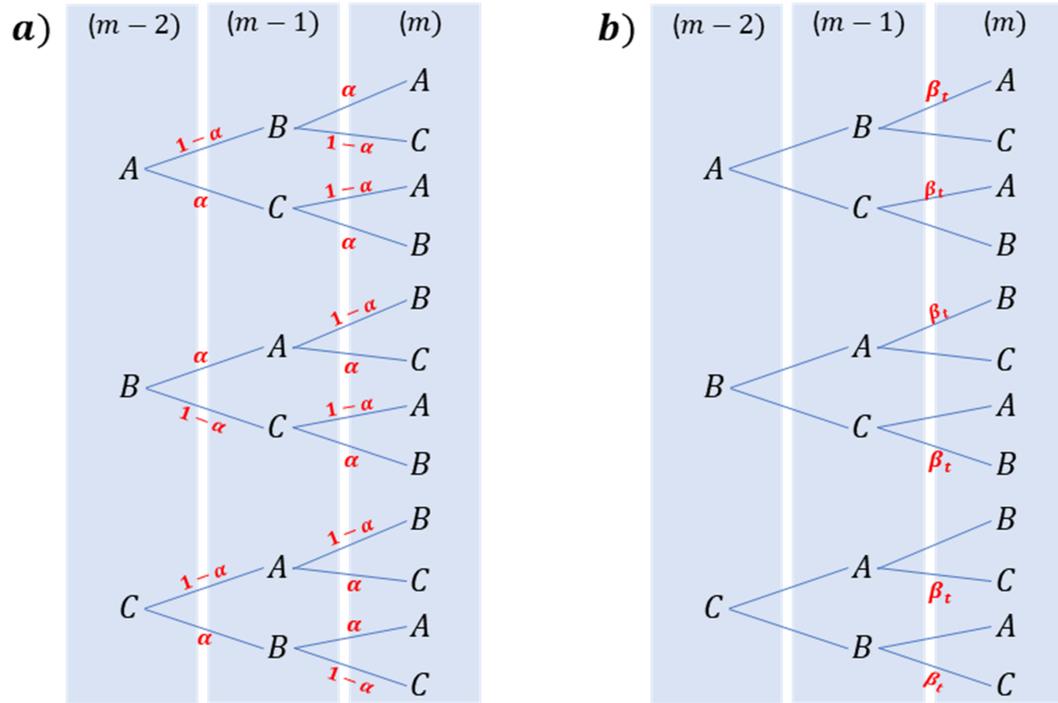


Figura A.2 – Representação das possíveis seqüências de empilhamento nas camadas $m-2$, $m-1$ e m para a estrutura cristalina tipo CFC. O crescimento dos defeitos de empilhamento é demonstrado em função das probabilidades de a) *Stacking Fault* com probabilidade α e b) *twinning* com probabilidade β_t . Figura adaptada de (WARREN, 1990b).

para os dois sistemas de forma independente e combinadas em seguida. Através da Figura A.2.a, a probabilidade de se obter uma camada tipo A em termos das probabilidades das camadas $(m-2)$ pode ser obtida na forma:

$$P_A^m = P_A^{m-2}[\alpha(1-\alpha) + \alpha(1-\alpha)] + P_B^{m-2}(1-\alpha)^2 + P_C^{m-2}\alpha^2 \quad (\text{A.1})$$

sendo que na camada $(m-1)$ a probabilidade de se obter uma camada tipo A é dada por

$$P_A^{m-1} = P_B^{m-2}\alpha + P_C^{m-2}(1-\alpha) \quad (\text{A.2})$$

e em m

$$P_A^{m-2} + P_B^{m-2} + P_C^{m-2} = 1 \quad (\text{A.3})$$

Dessa forma, somando as equações A.1 e A.2 se obtém

$$P_A^m + P_A^{m-1} = P_A^{m-2}[2\alpha(1-\alpha)] + P_B^{m-2}[(1-\alpha)^2 + \alpha] + P_C^{m-2}[\alpha^2 + (1-\alpha)] \quad (\text{A.4})$$

como $[(1 - \alpha)^2 + \alpha] = [\alpha^2 + (1 - \alpha)] = \alpha^2 - \alpha + 1$,

$$P_A^m + P_A^{m-1} - P_A^{m-2}[2\alpha(1 - \alpha)] = (\alpha^2 - \alpha + 1)[P_B^{m-2} + P_C^{m-2}] \quad (\text{A.5})$$

que através da relação A.3 pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} P_A^m + P_A^{m-1} - P_A^{m-2}[2\alpha(1 - \alpha)] &= (\alpha^2 - \alpha + 1)[1 - P_A^{m-2}] \\ P_A^m + P_A^{m-1} - P_A^{m-2}[3\alpha^2 - 3\alpha + 1] &= \alpha^2 - \alpha + 1 \end{aligned} \quad (\text{A.6})$$

Já para efeitos de *twinning*, Figura A.2.b, é observado para que em m seja obtida uma camada tipo A é necessário que ocorra o empilhamento $A - B - A$, o que é obtido quando

$$P_{A1}^m = P_A^{m-2}\beta_t \quad (\text{A.7})$$

Outra maneira pode ser observada quando uma camada em $(m - 2)$ é igual a B ou C , seguidas de camadas $(m - 1)$ iguais a C ou B respectivamente, sendo que em $(m - 1)$ não seja uma camada A , de forma que não ocorra falha na sequência ideal de empilhamento, tal que

$$P_{A2}^m = (P_B^{m-2} + P_C^{m-2} - P_A^{m-1})(1 - \beta_t), \quad (\text{A.8})$$

dessa forma, somando as probabilidades $P_{A1}^m + P_{A2}^m$ se obtém

$$P_A^m = P_A^{m-2}\beta_t + (P_B^{m-2} + P_C^{m-2} - P_A^{m-1})(1 - \beta_t). \quad (\text{A.9})$$

Utilizando a relação A.3, a equação A.9 pode ser reescrita como

$$\begin{aligned} P_A^m &= P_A^{m-2}\beta_t + (1 - P_A^{m-2} + P_A^{m-1})(1 - \beta_t) \\ P_A^m &= P_A^{m-2}(2\beta_t - 1) - P_A^{m-1}(1 - \beta_t) + 1 - \beta_t \end{aligned} \quad (\text{A.10})$$

Em ordenamentos sem falhas na sequência de empilhamentos, as probabilidades podem ser obtidas como

$$P_A^m = P_B^{m-2} \quad (\text{A.11})$$

$$P_A^{m-1} = P_C^{m-2} \quad (\text{A.12})$$

$$P_A^{m-2} + P_B^{m-2} + P_C^{m-2} = 1 \quad (\text{A.13})$$

onde somando essas equações se obtém

$$P_A^m + P_A^{m-1} + P_A^{m-2} - 1 = 0 \quad (\text{A.14})$$

A partir dessa relação e das equações A.6 e A.10 podemos inferir que

$$(P_A^m + P_A^{m-1} + P_A^{m-2} - 1)_\alpha = \alpha(1 - \alpha)(3P_A^{m-2} - 1) \quad (\text{A.15})$$

$$(P_A^m + P_A^{m-1} + P_A^{m-2} - 1)_\alpha = \beta_t(P_A^{m-1} + 2P_A^{m-2} - 1) \quad (\text{A.16})$$

na qual considerando α e β_t muito pequenos e sem interação, suas contribuições podem ser tratadas de forma aditiva tal que para uma amostra contendo *stacking faults* e *twinning* é obtido:

$$\begin{aligned} P_A^m + P_A^{m-1} + P_A^{m-2} - 1 &= \alpha(1 - \alpha)(3P_A^{m-2} - 1) + \beta_t(P_A^{m-1} + 2P_A^{m-2} - 1) \\ P_A^m + P_A^{m-1} + P_A^{m-2} - 1 - 3\alpha P_A^{m-2} + \alpha + 3\alpha P_A^{m-2} - \alpha^2 - \beta_t P_A^{m-1} - 2\beta_t P_A^{m-2} + \beta_t &= 0 \\ P_A^m + P_A^{m-1}(1 - \beta_t) + P_A^{m-2}(-2\beta_t - 3\alpha + 1 + 3\alpha^2) + (\alpha - \alpha^2 + \beta_t - 1) &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.17})$$

Supondo uma solução tipo

$$P_A^m = a + bx^m, \quad (\text{A.18})$$

sendo a , b e x independentes de m , e substituindo na equação A.17 temos

$$\begin{aligned} a + bx^m + (a + bx^{m-1})(1 - \beta_t) + (a + bx^{m-2})(-2\beta_t - 3\alpha + 1 + 3\alpha^2) + (\alpha - \alpha^2 + \beta_t - 1) &= 0 \\ a + bx^{m-2}x^2 + (a + bx^{m-2}x)(1 - \beta_t) + (a + bx^{m-2})(-2\beta_t - 3\alpha + 1 + 3\alpha^2) + (\alpha - \alpha^2 + \beta_t - 1) &= 0 \\ [3a - 3a\alpha - 3a\beta_t + 3a\alpha^2 + \alpha - \alpha^2 + \beta_t - 1] + bx^{m-2}[x^2 + (1 - \beta_t)x + (-2\beta_t - 3\alpha + 1 + 3\alpha^2)] &= 0 \\ (\alpha - \alpha^2 + \beta_t - 1)(1 - 3a) + bx^{m-2}[x^2 + (1 - \beta_t)x + (-2\beta_t - 3\alpha + 1 + 3\alpha^2)] &= 0 \end{aligned} \quad (\text{A.19})$$

na qual independente de α , β_t e m , o termo

$$(\alpha - \alpha^2 + \beta_t - 1)(1 - 3a) = 0, \quad (\text{A.20})$$

tal que $a = 1/3$ e

$$[x^2 + (1 - \beta_t)x + (-2\beta_t - 3\alpha + 1 + 3\alpha^2)] = 0. \quad (\text{A.21})$$

com solução

$$\begin{aligned} x &= \frac{-(1 - \beta_t) \pm \sqrt{\beta_t^2 + 6\beta_t + 12\alpha - 12\alpha^2 - 3}}{2} \\ x &= \frac{1}{2} [-(1 - \beta_t) \pm is] \end{aligned} \quad (\text{A.22})$$

$$s = \sqrt{12\alpha^2 - 12\alpha - 6\beta_t - \beta_t^2 + 3} \quad (\text{A.23})$$

dessa forma,

$$P_A^m = \frac{1}{3} + b_1 \left[\frac{-(1 - \beta_t) + is}{2} \right]^m + b_2 \left[\frac{-(1 - \beta_t) - is}{2} \right]^m. \quad (\text{A.24})$$

Introduzindo a condição P_0^m (camada inicial), tal que a probabilidade de se obter uma camada tipo 0 na posição $m = 0$ é dada por $P_0^0 = 1$, e a camada seguinte $m = 1$ não poder ser igual ao tipo 0, temos que $P_0^1 = 0$. Utilizando essas condições de contorno na equação A.29 obtemos que

$$P_0^0 = 1 = \frac{1}{3} + b_1 + b_2 \quad (\text{A.25})$$

$$P_0^1 = 0 = \frac{1}{3} + b_1 \left[\frac{-(1 - \beta_t) + is}{2} \right] + b_2 \left[\frac{-(1 - \beta_t) - is}{2} \right], \quad (\text{A.26})$$

e substituindo a relação A.25 em A.26 encontra-se

$$b_1 = \frac{1}{3} \left(1 + \frac{i\beta_t}{s} \right) \quad (\text{A.27})$$

$$b_2 = \frac{1}{3} \left(1 - \frac{i\beta_t}{s} \right) \quad (\text{A.28})$$

obtendo então

$$P_A^m = \frac{1}{3} \left[1 + \left(1 + \frac{i\beta_t}{s} \right) \left(\frac{-(1 - \beta_t) + is}{2} \right)^m + \left(1 - \frac{i\beta_t}{s} \right) \left(\frac{-(1 - \beta_t) - is}{2} \right)^m \right]. \quad (\text{A.29})$$

Sendo a intensidade dos picos de difração proporcionais a (WARREN, 1959)

$$I \approx \langle e^{i\phi^m} \rangle \quad (\text{A.30})$$

onde

$$\phi^m = 2\pi \vec{g} \cdot \vec{\delta}^m, \quad (\text{A.31})$$

para uma amostra em pó, considerando P_+^m e P_-^m as camadas imediatamente após e anterior à camada P_0^m , a existência de cristais com orientação opostas em $\{111\}$ devido

a uma rotação de 180° proporciona através da média sobre as orientações $P_+^m = P_-^m$, de forma que

$$P_0^m + P_+^m + P_-^m = 1, \quad (\text{A.32})$$

assim

$$P_+^m = P_-^m = \frac{(1 - P_0^m)}{2} \quad (\text{A.33})$$

sendo a média $\langle e^{i\phi^m} \rangle$ escrita como

$$\langle e^{i\phi^m} \rangle = P_0^m e^{i\phi_0^m} + P_+^m e^{i\phi_+^m} + P_-^m e^{i\phi_-^m} \quad (\text{A.34})$$

com

$$\vec{\delta}_0^m = 0$$

$$\vec{\delta}_+^m = -\vec{\delta}_-^m$$

$$\phi_0^m = 0$$

$$\phi_+^m = -\phi_-^m$$

Dessa forma, no sistema de coordenadas hexagonais, temos que

$$\langle e^{i\phi^m} \rangle = P_0^m + (1 - P_0^m) \cos\left(2\pi \frac{h_o + k_o}{3}\right), \quad (\text{A.35})$$

com $h_o = -h/2 + k/2$ e $k_o = -k/2 + l/2$, de forma que

(i) $h_o - k_o = 3j$, ($h+k+l=3j$ em coordenadas do sistema cúbico)

• $\langle e^{i\phi^m} \rangle = 1$. O perfil do pico não é afetado por efeitos de empilhamento.

(ii) $h_o - k_o \neq 3j$, ($h+k+l \neq 3j$ em coordenadas do sistema cúbico)

• $\langle e^{i\phi^m} \rangle = (-1 + 3P_0^m)/2$. O perfil do pico é afetado por efeitos de empilhamento.

APÊNDICE B – O magnetismo na matéria

O surgimento do magnetismo em um determinado material é proveniente das configurações eletrônicas dos átomos presentes, possibilitando modos distintos de respostas à presença de campos magnéticos externos. O magnetismo intrínseco da matéria está relacionado à movimentação dos elétrons ao redor do núcleo atômico e classicamente ao processo de rotação dos elétrons em torno de seu próprio eixo. Essa combinação cria pequenas correntes elétricas que dão origem a um momento de dipolo magnético orbital e um momento de dipolo magnético de *spin* para cada elétron.

Em átomos com camadas eletrônicas totalmente preenchidas, a soma dos momentos magnéticos é nula, mas em elementos onde as camadas eletrônicas $3d$ e $4f$ estão parcialmente preenchidas é possível se obter um momento magnético efetivo não nulo (ASHCROFT N. W.; MERMIM, 1976).

A natureza do comportamento magnético dos materiais está relacionada à interação entre esses momentos magnéticos resultantes na rede cristalina (ou a falta de interação), dando origem a diferentes modos em seus ordenamentos e respostas característica à aplicação de um campo externo.

Os materiais magnéticos são descritos por meio de sua susceptibilidade magnética (χ_M), obtida através da resposta à aplicação de um campo magnético externo (\vec{H}) em função da temperatura. A presença de um material qualquer em uma região submetida a um campo \vec{H} promove a reorientação dos momentos magnéticos eletrônicos ou nucleares (\vec{m}) e o surgimento de um campo magnético de indução (\vec{B}), que modifica o campo original na forma:

$$\vec{B} = \mu_o(\vec{H} + \vec{M}), \quad (\text{B.1})$$

onde μ_o é a constante de permeabilidade magnética no vácuo e \vec{M} é a magnetização no material dada como:

$$\vec{M} = \frac{\sum \vec{m}}{V} = \chi_M \vec{H} \quad (\text{B.2})$$

Desse modo, através do valor de χ_M , é possível entender como um material se

comporta na presença de um campo externo \vec{H} .

B.1 Diamagnetismo

O diamagnetismo é um comportamento observado em todos os átomos, ou compostos, com momento magnético efetivo nulo. Geralmente, esses materiais são constituídos por átomos com camadas eletrônicas completas que resultam na blindagem parcial do interior dos materiais contra campos magnéticos. Desse modo, a susceptibilidade desses materiais é pequena e tem sinal negativo, (Figura B.1), tendo origem na indução eletromagnética e a oposição à variação do fluxo magnético no material (lei de Lenz).

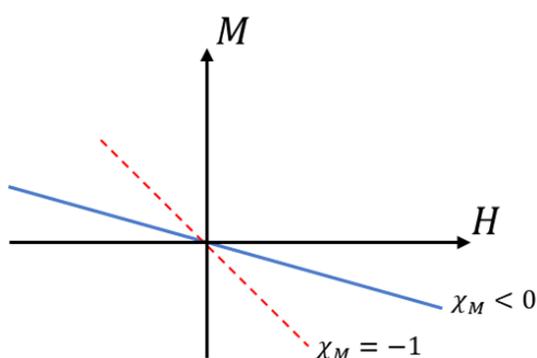


Figura B.1 – Comportamento da magnetização M em função do campo externo aplicado H para um material diamagnético. Figura adaptada de (KRISHNAN, 2016).

Os supercondutores são uma classe especial de diamagnetos onde $\chi_M = -1$, resultando na expulsão do fluxo magnético externo do interior do material.

B.2 Paramagnetismo

O paramagnetismo é representado por uma classe de materiais compostos por átomos com momentos magnéticos individuais permanentes $\vec{m} \neq 0$, cuja interação dá lugar a uma magnetização nula no material. Nesses materiais, a energia térmica em temperatura ambiente é suficiente para randomizar a orientação dos momentos magnéticos, mas na presença de um campo externo e temperatura constante esses momentos magnéticos tendem

a se ordenar na direção do campo aplicado, resultando em uma pequena magnetização e susceptibilidade positiva (Figura B.2.a).

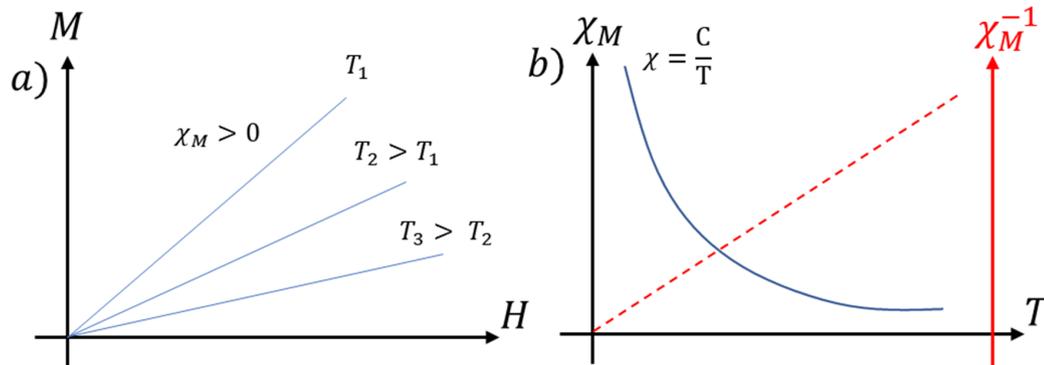


Figura B.2 – Comportamento da magnetização M em função do campo externo aplicado H (a) e a dependência da susceptibilidade χ_M com a variação da temperatura (b) para um material paramagnético. Figura adaptada de (KRISHNAN, 2016).

Nesses materiais, a dependência da susceptibilidade segue um comportamento inversamente proporcional à temperatura, representado na Figura B.2.b, descrito pela lei de Curie para o paramagnetismo (ASHCROFT N. W.; MERMIM, 1976):

$$\chi_M = \frac{C}{T}, \quad (\text{B.3})$$

onde C é a constante de Curie.

B.3 Ferromagnetismo e Antiferromagnetismo

Diferente dos materiais paramagnéticos, os materiais ferromagnéticos possuem átomos com momento magnético efetivo e forte interação entre eles a curtas distâncias. Essa interação ocorre de tal forma que os momentos magnéticos vizinhos se orientem paralelamente de forma positiva, mantendo domínios com magnetização espontânea local não nula na ausência de um campo externo.

Nesses materiais, a resposta a um campo externo apresenta comportamento não linear acima de certos valores de H , exibindo curvas de histerese e dependência da microestrutura e memória de magnetização. Ao se aplicar um campo externo H os momentos magnéticos

em todos os domínios tendem a se alinhar em sua direção, promovendo a magnetização do material e a obtenção de um valor de saturação magnética (M_s) para altos valores de H (Figura B.3.a), cujo valor é reduzido com o aumento da temperatura.

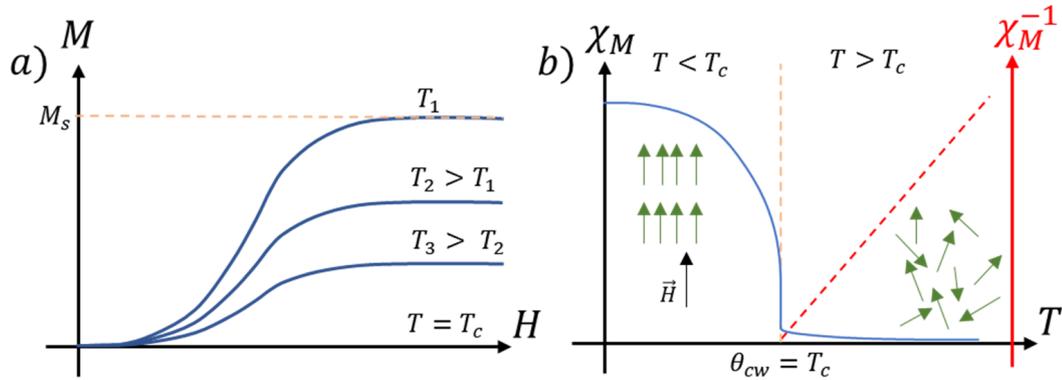


Figura B.3 – Comportamento da magnetização M em função do campo externo aplicado H (a) e a dependência da susceptibilidade χ_M (perfil azul) e o inverso da susceptibilidade χ_M^{-1} (perfil vermelho) com a variação da temperatura (b) para um material ferromagnético. Figura adaptada de (KRISHNAN, 2016).

Este último comportamento em função do aumento da energia térmica, capaz de superar as interações entre os momentos magnéticos para temperaturas $T \geq T_c$, sendo T_c a temperatura crítica de Curie na qual $M_s \rightarrow 0$, promovendo um regime paramagnético no sistema (Figura B.3.b) descrito pela lei de Curie-Weiss (ASHCROFT N. W.; MERMIM, 1976)

$$\chi_M = \frac{C}{T - \Theta_{cw}}, \quad (\text{B.4})$$

onde $\Theta_{cw} = C\lambda$, sendo λ uma constante de proporcionalidade independente da temperatura e $\Theta_{cw} > 0$.

Os materiais antiferromagnéticos, por outro lado possuem momentos magnéticos permanentes, que abaixo de uma temperatura crítica (temperatura de Néel, T_N), apresentam forte interação negativa, promovendo o ordenamento desses momentos através da formação de duas redes de *spin* antiparalelas e resultando em uma magnetização nula na ausência de um campo externo.

Para $T < T_N$, a susceptibilidade apresenta uma dependência com a orientação do campo externo aplicado (H_{\perp} ou H_{\parallel}), representado na Figura B.4, demonstrando uma

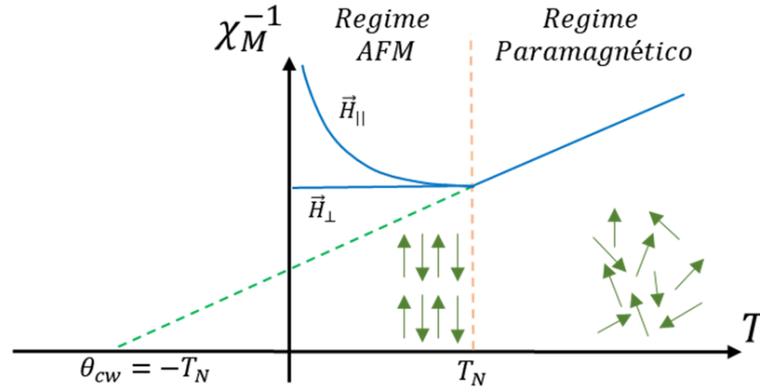


Figura B.4 – Comportamento do inverso da susceptibilidade χ_M^{-1} para o campo externo aplicado de forma paralela H_{\parallel} e perpendicular H_{\perp} à rede de *spins* em função da variação da temperatura para um material antiferromagnético. Figura adaptada de (KRISHNAN, 2016).

direção preferencial na orientação da rede de *spin*.

No regime paramagnético, a susceptibilidade também pode ser descrita pela equação B.4, mas com $\Theta_{cw} < 0$, sendo $T_N = -\Theta_{cw}$ no caso ideal. Na prática, os defeitos estruturais, as fronteiras de grãos levam à presença de frustração magnética e $\Theta_{cw} \neq T_N$.

APÊNDICE C – Fotoluminescência em sistemas dopados com o íon Er^{+3} e Yb^{+3}

Os processos de emissão e absorção óptica de um íon estão relacionados aos níveis de energia possíveis no sistema e os mecanismos de ocupação e transições característicos de cada configuração. A compreensão dos mecanismos de transferência de energia é de grande importância no processo de caracterização óptica de uma amostra, e uma forma de se compreender os efeitos da rede cristalina nos processos de emissão radiativa e não radiativa.

C.1 Transferência ressonante de energia

A transferência ressonante de energia (*Resonance Energy Transfer - RET*) é um dos principais mecanismos de relaxamento de íons excitados para estados fundamentais, ocorrendo de forma não radiativa entre íons. Possui maior probabilidade que os processos de emissão e reabsorção de fótons fluorescentes (JONES; BRADSHAW, 2019; ABIAN et al., 2020) com eficiência influenciada pelo aumento da concentração dos íons envolvidos. Seu processo está relacionado aos mecanismos de interação entre um centro excitado (A^*) doador em um receptor (B), onde a probabilidade de transferência de energia entre esses centros pode ser expressa como (FÖRSTER, 1948)

$$P_{RET} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle \Psi_{A^*} \Psi_B | H_{int} | \Psi_A \Psi_{B^*} \rangle|^2 \int g_A(E) g_B(E) dE, \quad (\text{C.1})$$

Sendo Ψ_i e Ψ_{i^*} ($i = A, B$) as funções de onda do estado fundamental e excitado, respectivamente, e H_{int} o hamiltoniano de interação entre os centros. A eficiência desse processo depende da sobreposição entre a função do perfil espectral normalizado de emissão do centro doador $g_A(E)$ e do perfil espectral normalizado de absorção do centro receptor $g_B(E)$, representados na integral da equação C.1, obtendo valor máximo para centros com níveis energéticos ressonantes.

O mecanismo de interação, que dá origem ao hamiltoniano H_{int} , possui natureza multipolar, tendo origem nos tipos de transições permitidas nos centros doadores e receptores, podendo ser (DEXTER, 1953):

(i) Multipolar elétrica

- dipolo-dipolo (d-d), onde as transições em A e B são ambas de caráter dipolo elétrico. Nesse processo a probabilidade de transferência varia com ordem r^{-6} , sendo r a distância interatômica entre os centros A e B.

- dipolo-quadrupolo (d-q), com probabilidade de transferência proporcional a r^{-8} .

- quadrupolo-quadrupolo (q-q), com probabilidade de transferência proporcional a r^{-10} .

(ii) Multipolar magnética

- dipolo-dipolo (d-d), similar ao d-d elétrico, possui probabilidade de transferência variando com ordem r^{-6} , apenas influente em pequenas distâncias.

(iii) Interações de troca

- Ocorre para centros doadores e receptores com distância interatômica próxima (átomos vizinhos) permitindo sobreposição entre as funções de onda eletrônicas, sendo a variação da probabilidade de transferência resultante igual a $P_{RET} \propto e^{-2r/L}$, e L igual a média dos raios dos íons A e B.

Na Figura C.1 é apresentado um diagrama com as principais transições, posteriores à interação de um íon com a radiação incidente, em uma matriz dopada com duas espécies iônicas.

Neste modelo, a absorção de um fóton com energia $h\nu_0$, pelo íon 1, promove um elétron do estado fundamental S^0 para os subníveis do estado excitado S^1 , passando por um processo de relaxamento por dispersão de fônons até o subnível menos energético S^1 . A partir desse ponto, esse elétron pode decair emitindo fóton (Figura C.1.a), com energias dentro do espectro $h\nu_1 < h\nu_0$ devido às diferenças nos níveis vibracionais, ou transferir a energia de forma não radiativa para o íon 2 adjacente (Figura C.1.b), no qual pode ocorrer:

i) emissão de um fóton $h\nu_2 < h\nu_1$, auxiliado pela dissipação da energia excedente por fônons, chamado de processo de transferência de energia assistida por fônons.

ii) transporte (migração) de energia pelo material através de transferências entre íons da mesma espécie na matriz.

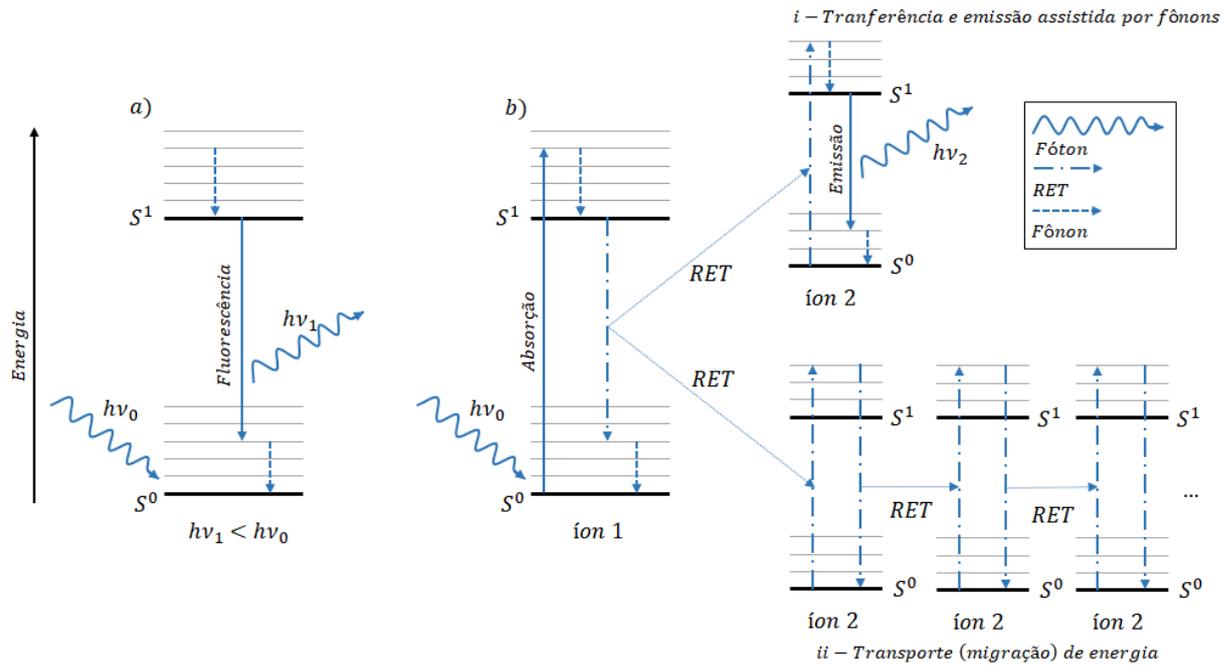


Figura C.1 – Diagrama de Jablonski para os principais processos de fluorescência e Transferência Ressonante de Energia. Figura adaptada de (HOCHREITER; GARCIA; SCHMID, 2015).

Esse último processo, por sua vez, pode agir como um redutor da eficiência em alguns materiais luminescentes ao permitir que a energia seja transportada para defeitos cristalinos, onde ocorrem decaimentos não radiativos (DALDOSSO; PAVESI, 2008). No entanto, também pode ser explorado no aumento da eficiência luminescente de alguns íons, como é o caso de lasers de Er^{+3} onde a dopagem com Pr^{+3} possibilita o aumento da eficiência de determinadas transições no Er^{+3} , ao despovoar níveis com maiores tempos de vida através de RET do Er^{+3} para o Pr^{+3} (XU et al., 2011). Outro caso é a utilização da co-dopagem com Yb^{+3} , aplicado como amplificador dos processos de conversão ascendente de fótons (*up-conversion*) no Er^{+3} , devido sua maior seção de absorção em comprimentos de onda da ordem de 980 nm (ADAM, 2000). No processo de *up-conversion*, dois ou mais fótons de menor energia (infravermelho) são combinados no Er^{+3} para a emissão de um fóton de maior energia (visível).

C.2 Os íon Er^{+3} e Yb^{+3}

Os íons ao serem introduzidos em pequenas quantidades em uma matriz hospedeira podem ser considerados como impurezas (geralmente chamados de dopantes), que ao substituírem determinados átomos em sítios específicos se comportam como centros opticamente ativos. Esse processo é bastante explorado na obtenção de materiais com propriedades fotoluminescentes quando excitados em um comprimento de onda apropriado (WALSH, 2006).

Diferente dos metais de transição, que possuem forte acoplamento com a rede cristalina do material hospedeiro, os íons de Er^{+3} e Yb^{+3} pertencem ao grupo dos materiais terras-raras (TR) com configuração eletrônica $[Xe]4f^n5s^25p^6$, n variando de 1 (Ce^{+3}) a 13 (Yb^{+3}). Nesses elementos, a camada 4f parcialmente preenchida é responsável por suas propriedades ópticas e magnéticas. Como esquematizado na Figura C.2, os níveis de energia dos elétrons 4f são interiores e protegidos pelas camadas 5s e 5p, permitindo que os elétrons ativos opticamente não sofram grande influência do campo cristalino da matriz hospedeira.

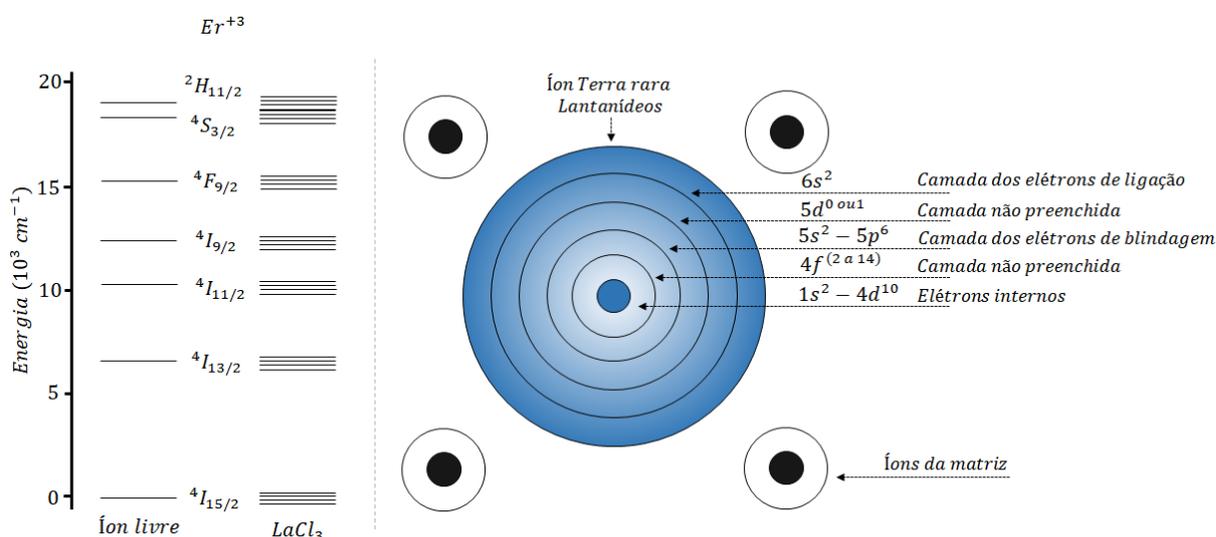


Figura C.2 – Diagrama esquemático a) dos níveis energéticos dos estados $^{2S+1}L_J$ para o íon Er^{+3} livre e inserido na matriz de $LaCl_3$, mostrando o pequeno desdobramento devido ao efeito Stark, e b) o esquema da estrutura eletrônica dos íons terra-rara. Figuras adaptadas de (DALDOSSO; PAVESI, 2008) e (WALSH, 2006).

Dessa forma, os estados $^{2S+1}L_J$ dos íons TR^{+3} possuem energias minimamente

¹ $^{2S+1}L_J$

deslocadas e pequenos desdobramentos nos níveis devido ao efeito Stark. Nesses íons, os espectros de absorção correspondem às transições entre subníveis eletrônicos dos estados $2S+1L_J$ nas configurações $4f^n$. Essas transições, em princípio, são proibidas por serem estados eletrônicos de mesma paridade, mas a inserção do átomo em um campo de perturbação não centrossimétrico na rede cristalina permite que os estados $4f^n$ se misturem com os estados excitados $4f^{n-1}5d$ de paridade oposta, devido à falta de uma simetria de inversão, forçando transições por ordenamentos de dipolos elétricos (WALSH, 2006).

Na figura C.3 são apresentados os diagramas simplificados dos níveis de energia para os íons de Er^{+3} e Yb^{+3} inseridos na matriz de $BaGd_2ZnO_5$. Também são apresentados os tempos de vida de determinados níveis de energia e os possíveis mecanismos de fotoluminescência por *up-conversion* e RET ao serem excitados com um laser no comprimento de onda igual a 980 nm.

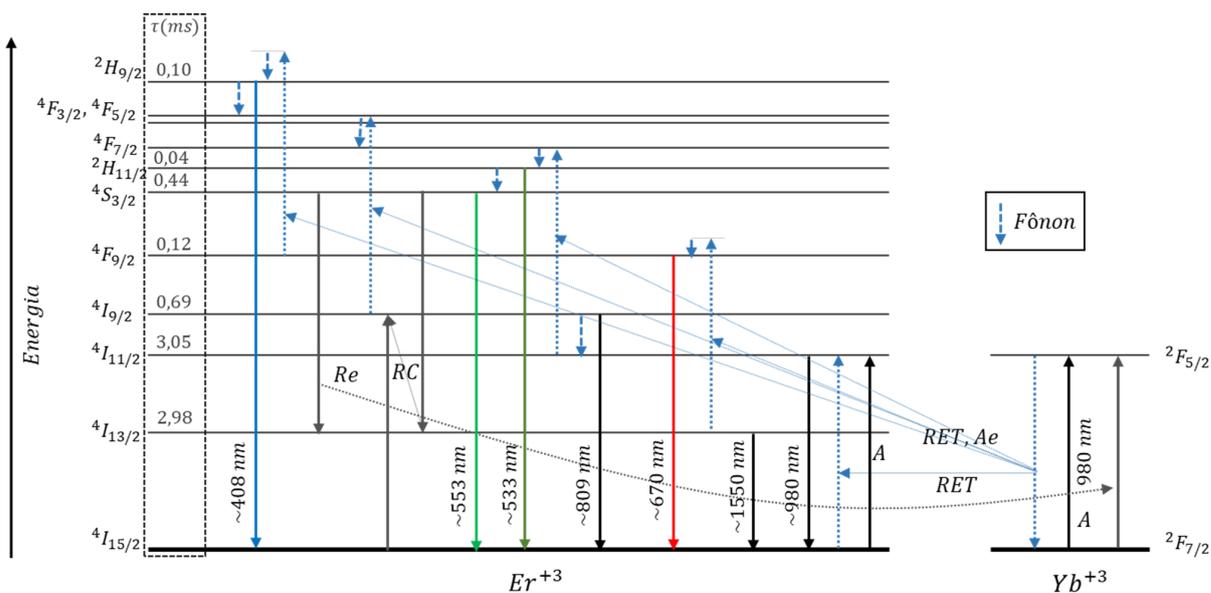


Figura C.3 – Diagrama dos níveis energéticos e processos de emissão para os íons de Er^{+3} e Yb^{+3} inseridos na matriz de $BaGd_2ZnO_5$ e tempo de vida (τ) dos níveis excitados (NIU; ZHU, 2019). A - Absorção; Ae - Absorção de estado excitado; RET - Transferência de ressonância de energia; RC - Relaxamento cruzado; Re - Retorno de energia. Figura adaptada de (TIANMIN et al., 2015).

O processo de ocupação dos níveis do Er^{+3} podem ocorrer através da absorção (A) de um ou mais fótons de 980 nm, em um mesmo íon através da absorção de estado excitado

Notação de Russell-Saunders onde S é o número quântico referente ao spin e L é o orbital e J é o momento angular total. L é designado por S, P, D, F, G, H, I, K para os valores $L = 0, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7$

(Ae) ou através da cooperação por RET com outros íons adjacentes de Er^{+3} ou íons de Yb^{+3} sensibilizadores na rede (KUMARI; MUKHOPADHYAY; RAI, 2019; WYATT, 1990). O processo de absorção pode ser seguido de emissão do mesmo nível ou ocupação de níveis menos energéticos através do processo de relaxamento não radiativo como:

- Relaxamento cruzado (RC), onde um íon de Er^{+3} transfere parte de sua energia para outro íon de Er^{+3} no estado fundamental, resultando em dois íons em níveis energéticos intermediários;

- Retorno de energia (Re), onde um íon de Er^{+3} transfere parte de sua energia para um íon de Yb^{+3} no estado fundamental, podendo resultar novamente em uma transferência para o íon de Er^{+3} ou o processo de migração de energia pela rede cristalina em amostras com grande concentração de Yb^{+3} (SNITZER; WOODCOCK, 1965).

Esses dois últimos mecanismos são responsáveis pela ocupação dos níveis ${}^4I_{13/2}$ ($\tau = 2,98ms$), ${}^4I_{11/2}$ ($\tau = 3,05ms$) e ${}^4I_{9/2}$ ($\tau = 0,69ms$), usados como estados intermediários para a luminescência por *up-conversion* nas 3 principais emissões do Er^{+3} , 533 nm (${}^2H_{11/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$), 553 nm (${}^4S_{3/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) e 670 nm (${}^4F_{9/2} \rightarrow {}^4I_{15/2}$) (NIU; ZHU, 2019).

APÊNDICE D – Espectroscopia Raman

A espectroscopia é o conjunto de técnicas que estudam os processos de absorção, reflexão, emissão e espalhamento da radiação eletromagnética por um material. Devido as várias regiões do espectros eletromagnético e suas diferentes formas de interação com a matéria, as técnicas de espectroscopia podem empregar diferentes energias para a caracterização de um material, variando em análises de transições eletrônicas (Espectroscopia óptica - região do ultra violeta ou visível), transições vibracionais (Espectroscopia Raman - região do visível e infravermelho) e transições rotacionais (Ressonância magnética - na região do microondas) (SOLÉ; BAUSA; JAQUE, 2005).

Dentre as principais técnicas, a espectroscopia Raman é baseada na caracterização dos modos vibracionais de moléculas e sólidos através do espalhamento inelástico de uma radiação monocromática. Nesse processo, uma rede cristalina submetida a um campo elétrico oscilante incidente $\vec{E} = \vec{E}_0 e^{i\nu_0 t}$, sendo ν_0 a frequência da radiação, pode sofrer uma polarização em qualquer direção dada por:

$$\vec{P} = \chi \vec{E} \quad (\text{D.1})$$

na qual \vec{P} é o vetor momento de dipolo induzido e χ é o tensor de polarizabilidade. Em uma rede cristalina onde os átomos se movimentam periodicamente em torno de sua posição de equilíbrio, a suas coordenadas \vec{q} podem ser dadas como

$$\vec{q} = \vec{q}_0 e^{i\Omega_i t}, \quad (\text{D.2})$$

sendo Ω_i as frequências de fônons, que correspondem às energias vibracionais características da rede. Considerando o caso de pequenas oscilações em torno de suas posições de equilíbrio, o tensor de polarizabilidade pode ser expandido em série de Taylor na forma

$$\chi = \chi_0 + \left(\frac{d\chi}{dq} \right) q + \dots \quad (\text{D.3})$$

Desse modo, a equação D.1 pode ser reescrita como

$$\vec{P} = \chi_0 \vec{E}_0 e^{i\nu_0 t} + \left(\frac{d\chi}{dq} \right) q_0 \vec{E}_0 e^{i\nu_s t} + \dots \quad (D.4)$$

$$\nu_s = \nu_0 \pm \Omega_i \quad (D.5)$$

que corresponde aos dipolos re-irradiantes da luz incidente na mesma frequência $\chi_0 \vec{E}_0 e^{i\nu_0 t}$ (espalhamento elástico - Rayleigh) e os espalhamentos inelásticos em maior frequência ($\nu_s = \nu_0 + \Omega_i$, Anti-Stokes) e menor frequência ($\nu_s = \nu_0 - \Omega_i$, Stokes).

Na Figura D.1.a estão representados os principais mecanismos de espalhamento da radiação incidente, sendo o espectro de intensidades espalhadas esquematizado na Figura D.1.b.

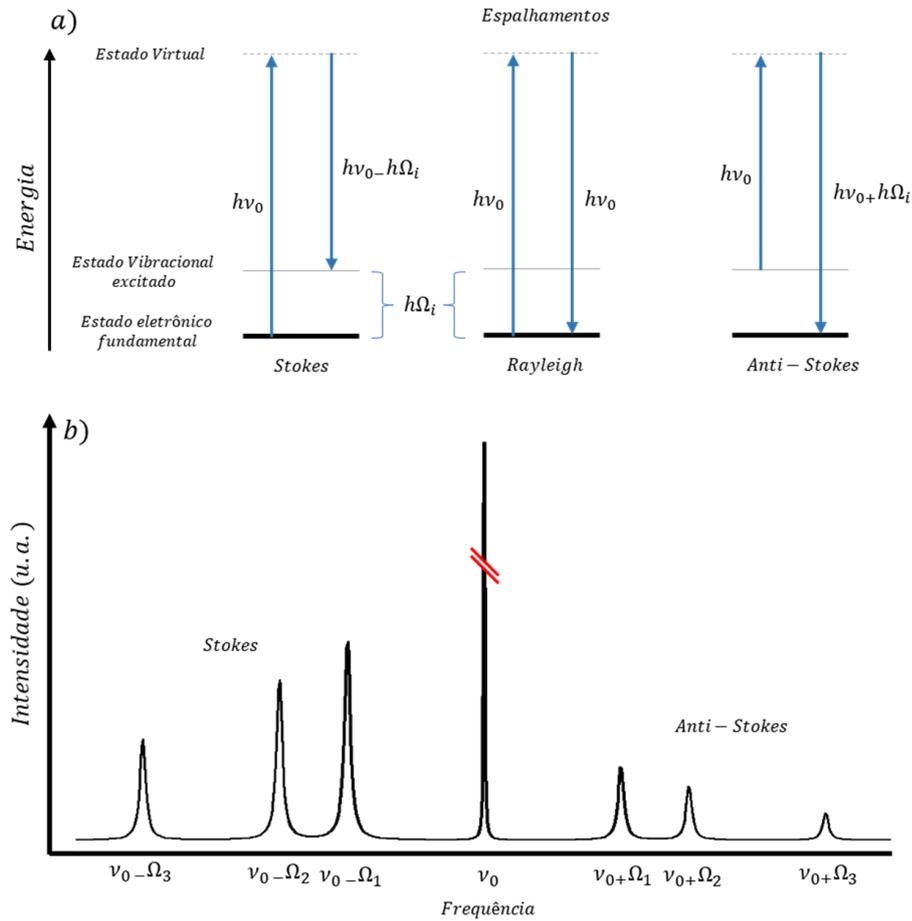


Figura D.1 – a) Principais mecanismos de espalhamento e b) espectro Raman contendo as posições simétricas dos espalhamentos Stokes e anti-Stokes em relação à linha central de espalhamento Rayleigh.

O espectro de intensidades é composto de uma linha predominante correspondente ao espalhamento Rayleigh (ν_0) e bandas laterais de espalhamento Raman com frequências

$\nu_s = \nu_0 + \Omega_i$. Essas bandas são simétricas em relação à linha principal, mas possuem intensidades diferentes devido ao fator de população de Boltzmann $e^{\frac{-h\Omega}{kT}}$, onde os estados excitados por fônons possuem menor ocupação, resultando na maior intensidade das bandas Stokes. As duas bandas podem ser utilizadas para o estudo das frequências vibracionais, mas devido sua maior intensidade, em regiões com maiores frequências, as bandas Stokes são mais utilizadas.

APÊNDICE E – Matriz dos coeficientes de *twinning* na amostra de Au

As Tabelas E.1 a E.4 representam os parâmetros calculados pelo programa DIF-FRaX e utilizados no refinamento CMWP para a construção dos picos de intensidade de deslocamentos causados por defeitos planares, Equação E.1, como forma de se obter os valores de $\gamma = \beta_t$.

$$I_{hkl}^{DP}(\vec{s}) = w_\delta I_{hkl}^\delta + \sum_{j=1}^3 w_L^j I_{L,hkl}^j(\vec{s}) \quad (\text{E.1})$$

onde w_δ e w_L^j são os fatores de multiplicidade dos picos hkl , I_{hkl}^δ é a função delta na exata posição do ângulo de Bragg correspondente ao caso (i) e $I_{L,hkl}^j(\vec{s})$ é o perfil Lorentziano

$$I_{L,hkl}^j(\vec{s}) \propto \frac{1}{\left(\frac{FWHM_L^j(hkl,\gamma)}{2}\right)^2 + (s + \Delta_L^j(hkl,\gamma))^2}, \quad (\text{E.2})$$

correspondente ao caso (ii), equação E.2, na qual os alargamentos e deslocamentos são dados pelos polinômios de ordem 5

$$FWHM_L^j(hkl,\gamma) = \sum_{n=1}^5 a_n^{j,hkl} \gamma^n, \quad (\text{E.3})$$

$$\Delta_L^j(hkl,\gamma) = \sum_{n=1}^5 b_n^{j,hkl} \gamma^n. \quad (\text{E.4})$$

Tabela E.1 – Parâmetros calculados para os efeitos de *twinning* na amostra de Au. Colunas 1 a 5 (valores de hkl e multiplicidade para as diferentes sub-reflexões w).

hkl	w_δ	w_L^1	w_L^2	w_L^3	...
111	0.25	0.75	0	0	...
200	0	1	0	0	...
220	0.5	0.5	0	0	...
311	0.5	0.25	0.25	0	...
222	0.25	0.75	0	0	...
400	0	1	0	0	...
331	0	0.25	0.5	0.25	...
420	0.5	0.5	0	0	...
422	0.25	0.5	0.25	0	...
440	0.5	0.5	0	0	...
531	0.5	0.25	0.25	0	...
620	0	0.5	0.5	0	...
533	0	0.25	0.5	0.25	...

Tabela E.2 – Parâmetros calculados para os efeitos de *twinning* na amostra de Au. Colunas 6 a 15.

$a_1^{1,hkl}$	$a_2^{1,hkl}$	$a_3^{1,hkl}$	$a_4^{1,hkl}$	$a_5^{1,hkl}$	$b_1^{1,hkl}$	$b_2^{1,hkl}$	$b_3^{1,hkl}$	$b_4^{1,hkl}$	$b_5^{1,hkl}$...
0.00490567	-6.57716E-05	1.39542E-05	-6.55022E-07	1.44166E-08	0.000102582	-2.62135E-05	5.59272E-06	-3.01823E-07	6.40549E-09	...
0.00848322	-0.000111786	2.46336E-05	-1.15879E-06	2.66923E-08	-4.21707E-05	-3.50541E-06	-0.000003348	1.49044E-07	-3.52244E-09	...
0.0119703	-0.000142266	3.09523E-05	-1.42292E-06	2.98963E-08	0.000298155	-7.76087E-05	1.38026E-05	-6.75661E-07	1.28711E-08	...
0.00257403	-4.09865E-05	8.8612E-06	-4.31541E-07	1.07461E-08	-4.18763E-05	2.53997E-05	-2.42539E-06	1.42195E-07	-2.57626E-09	...
0.00490463	-6.80477E-05	1.50595E-05	-7.11668E-07	1.69861E-08	-1.78287E-05	1.50528E-06	-3.04341E-06	1.77588E-07	-4.22043E-09	...
0.008465	-0.000101475	2.22187E-05	-1.02307E-06	2.19084E-08	0.00022471	-5.63045E-05	0.000010393	-5.48008E-07	1.13613E-08	...
0.0139729	-0.000403257	8.41599E-05	-5.58508E-06	1.45137E-07	0.000578023	-0.000233214	4.48861E-05	-3.12867E-06	7.9911E-08	...
0.00380422	-5.51515E-05	1.21681E-05	-5.78486E-07	1.40604E-08	-4.29803E-05	-1.13124E-06	-1.10566E-06	2.94155E-08	-5.05957E-10	...
0.00691288	-8.36101E-05	0.000018351	-8.46235E-07	1.83224E-08	0.000126939	-3.91752E-05	8.41399E-06	-4.66794E-07	9.99971E-09	...
0.0120187	-0.000171258	3.77575E-05	-0.000001839	4.42193E-08	-0.0000219	-1.19492E-05	-4.1499E-06	1.47045E-07	-2.97835E-09	...
0.0014395	-2.04117E-05	4.28929E-06	-2.02545E-07	4.56716E-09	-5.58004E-06	-1.67872E-06	1.3111E-06	-8.0707E-08	1.77446E-09	...
0.00536021	-6.70267E-05	1.46059E-05	-6.76081E-07	1.47964E-08	1.66499E-05	1.90689E-06	1.96373E-06	-9.0204E-08	2.02921E-09	...
0.00131129	-2.46348E-05	5.07066E-06	-2.53851E-07	6.25627E-09	-1.29875E-06	-5.68585E-06	1.94811E-06	-1.28783E-07	2.99883E-09	...

Tabela E.3 – Parâmetros calculados para os efeitos de *twinning* na amostra de Au. Colunas 16 a 25.

$a_1^{2,hkl}$	$a_2^{2,hkl}$	$a_3^{2,hkl}$	$a_4^{2,hkl}$	$a_5^{2,hkl}$	$b_1^{2,hkl}$	$b_2^{2,hkl}$	$b_3^{2,hkl}$	$b_4^{2,hkl}$	$b_5^{2,hkl}$...
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...
0.0128047	-0.000178032	3.91267E-05	-1.89534E-06	4.48348E-08	4.32437E-05	-1.92037E-05	-5.72256E-06	3.38076E-07	-8.74296E-09	...
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...
0.00196374	-3.36497E-05	7.15109E-06	-3.54724E-07	8.81091E-09	-4.87146E-06	5.81994E-06	3.8386E-07	-3.39889E-08	1.13918E-09	...
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...
0.0138805	-0.000198656	0.000043562	-2.13183E-06	5.09704E-08	0.000107469	-5.62914E-05	-5.83124E-07	1.05586E-08	-1.76686E-09	...
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	...
0.0109085	-0.000906569	0.000259456	-2.99892E-05	1.29969E-06	0.000238547	-1.91274E-05	-2.19837E-05	6.24516E-06	-4.03965E-07	...
0.0107702	-0.000163752	3.56399E-05	-1.76179E-06	4.24333E-08	4.23376E-05	-2.32876E-05	-3.06728E-06	1.54778E-07	-4.12511E-09	...
0.00649319	-9.93477E-05	2.18359E-05	-1.07149E-06	2.62815E-08	7.10702E-05	-3.32219E-05	1.29784E-06	-1.00157E-07	1.61227E-09	...

Tabela E.4 – Parâmetros calculados para os efeitos de *twinning* na amostra de Au. Colunas 26 a 35.

$a_1^{3,hkl}$	$a_2^{3,hkl}$	$a_3^{3,hkl}$	$a_4^{3,hkl}$	$a_5^{3,hkl}$	$b_1^{3,hkl}$	$b_2^{3,hkl}$	$b_3^{3,hkl}$	$b_4^{3,hkl}$	$b_5^{3,hkl}$
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.00976531	-0.000147229	3.19512E-05	-1.57289E-06	3.75243E-08	2.17502E-05	-2.29111E-05	-1.92389E-06	7.2232E-08	-2.14797E-09
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
0.0142809	-0.000216548	4.69878E-05	-2.34025E-06	5.60555E-08	6.60868E-05	-1.85741E-05	-7.85112E-06	5.07526E-07	-1.33046E-08

APÊNDICE F – Publicações relacionadas ao plano de trabalho



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Physics and Chemistry of Solids

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/jpcs>

A microstructure study of colloidal gold nanoparticles by X-ray diffraction line profile analysis

J.C. Araújo^a, W.A. Iwamoto^a, A.F.G. Monte^a, Jader S. Cabral^a, Andrea Antunes^a, O. Breener^a, E. Estévez-Rams^b, R. Lora-Serrano^{a,*}^a Instituto de Física, Universidade Federal de Uberlândia, 38408-100, Uberlândia, MG, Brazil^b Facultad de Física-IMRE, Universidad de la Habana, San Lazaro y L., CP 10400, C. Habana, Cuba

ARTICLE INFO

Keywords:

Gold nanoparticles
Colloidal synthesis
X-ray diffraction line profile analysis
Microstructure characterization

ABSTRACT

We present the colloidal synthesis of gold nanoparticles (Au NPs) using the chemical reduction of gold precursors by changing the reducing agent ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) volume. We aimed at achieving different particle sizes, morphologies, and defect structures. The modified process impacted the overall synthesis time and nanoparticles' microstructures. We used X-ray diffraction profile analysis (XPA) and transmission electron microscopy (TEM) to follow the nanoparticles' size and lattice strain details. The NPs' size distributions agree well between the indirect XPA and TEM direct measures. Nanocrystal shapes change from triangular, octahedral, and decahedral to hexagonal plate-like; it shows how the NPs minimize their energy formation by creating defects and well-defined crystallographic directions, including crystal fusion. The combined effects of dislocations, twin boundaries, and surface tension add together to broaden the diffracted line profiles. In particular, the density of dislocation and twin boundaries increase toward the smaller NPs.

1. Introduction

It is today well-established the relevance of Au NPs for applications in modern life. From their use in paintings, optoelectronics, drug delivery agents, other medical applications, or catalysis, the study of Au NPs is much attractive in current materials science [1]. Moreover, the tuning of optical and electronic properties in functional materials used in nanotechnology is possible through changes in size, morphology, and aggregation of Au NPs. That is particularly the case of the surface plasmon resonance driven by changes in NP morphologies; as the result of the coupling between the light's electromagnetic field and the NPs surface plasmon, it is relevant for imaging and sensing [2–5]. In any of these applications, the use of NPs by their properties' dependence on size and morphology is justified.

Material preparation techniques strongly affect nanostructure details, and this is particularly true for the large variety of Au NPs synthesis methods. Among them, colloidal methods allow using different stabilizing agents, surfactants, and organic ligands [6–10]. Others take advantage of microwaves or ultraviolet radiation [11,12]. Regardless of the methodology used, it is essential to reduce the precursor Au ions from Au^{3+} and Au^{1+} to Au^0 , the most stable electronic state for obtaining

the NPs. Reducing agents, such as borohydrides or citric acid, are usually used to transform the tetrachloroauric acid (HAuCl_4), the most used gold precursor agent [1,13].

Turkevich et al. developed one of the pioneering colloidal methodologies for obtaining monodisperse particles in 1951 [14]. Using trisodium citrate ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$) as a reducing agent in a HAuCl_4 solution, the seed nucleation and particle growing processes have allowed obtaining spherical NPs in a size range of 10–20 nm with high reproducibility [15, 16]. The reducing agent also plays a weak stabilizer role because its ions are adsorbed on the nanoparticles' surface. Hence, the process avoids the coalescence by electrostatic repulsion. One of the approaches to produce gold nanocrystals with different sizes and morphologies using this method is the molar ratio variation between HAuCl_4 and $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ [17–19]. Other studies have modified different parameters to get the same effects, such as pH and temperature control [20].

In any case, the understanding of NPs' properties and their dependence on the synthesis method continues to be scientifically attractive. For Au NPs, either fundamental or applied studies have focused on the difference between the final products depending on the synthesis paths. The results obtained are extensive for colloidal methods, making the characterization extremely relevant for assessing the morphology,

* Corresponding author.

E-mail address: rloraserrano@ufu.br (R. Lora-Serrano).

<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109884>

Received 4 August 2020; Received in revised form 23 November 2020; Accepted 28 November 2020

Available online 3 December 2020

0022-3697/© 2020 Elsevier Ltd. All rights reserved.

Optical Materials 114 (2021) 110924



Contents lists available at ScienceDirect

Optical Materials

journal homepage: <http://www.elsevier.com/locate/optmat>

Research Article

On the quantitative optical properties of Au nanoparticles embedded in biological tissue phantoms

J.C.R. Araújo, A.F.G. Monte^{*}, R. Lora-Serrano, W. Iwamoto, A. Antunes, O. Brener, M. Foschini

Institute of Physics, Federal University of Uberlândia, Uberlândia, MG, 38400-902, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:

Au nanoparticles
Optical absorption
Optical scattering
Mie and Rayleigh scatterings
Optical phantoms
Chitosan phantoms

ABSTRACT

We systematically investigated and quantified how gold (Au) metal nanoparticles (NPs) optical spectra change upon introduction into the biological tissue phantoms environment, in which the AuNPs can agglomerate. Quantitative knowledge of how the AuNPs spectra and plasmon resonance wavelength change inside a phantom environment can provide many in-vitro and in-vivo plasmonic NPs-mediated applications. Because the plasmonic properties of metal NPs are dependent on their size, morphology, concentration, and local environment, tuning the incident photon wavelength may increase the AuNPs plasmonic properties. Plasmonic photothermal therapy and photonic gene circuits are among the many applications. Quantitatively analyzing optical absorption and scattering data, we may observe changes in the resonance peak positions and breadths, related to the distribution of the spherical AuNPs within the chitosan phantoms as a function of the particle size and concentration. The scattered irradiance with the wavelength for embedded AuNPs was registered for the optical scattering mechanisms, decreasing as λ^{-4} for Rayleigh scattering, and much more slowly for Mie scattering, λ^{-b} , with b in the range of 1–3.

1. Introduction

Metallic nanoparticles (NPs) have become increasingly important in biomedical sciences and photothermal therapy for different reasons. When a metal NP is exposed to light, the oscillating electromagnetic field of the light induces a collective coherent oscillation of the conduction band electrons of the metal. This electron oscillation around the NP particle surface causes a charge separation with respect to the ionic lattice, forming a dipole oscillation along the direction of the electric field of the light. The amplitude of the oscillation reaches the maximum at a specific frequency, called surface plasmon resonance. The surface plasmon resonance, with strong electromagnetic fields on the NP particle surface, consequently enhances the absorption and scattering radiative properties. Then, the NPs can be excited at their plasmon resonance maximum to cause localized absorption, heating, and eventually destruction of dangerous cells. For AuNPs specifically, the interactions of these metal NPs with the environment characterizes the plasmonic shift [1,2]. Plasmonic nanostructures are also employed *in vitro* studies to observe biological processes through Plasmon Resonance Energy Transfer (PRET) [3–6]. The resonance of the NPs probe must

match the absorption of the molecule of interest for PRET to work. Therefore, understanding the conditions under which it may shift upon cellular uptake would help ensure PRET accuracy. Plasmonic NPs can also be explored as multicolor labels for molecular imaging [6–11]. However, the magnitude of spectral shift resulting from clustering is far from being fully quantified. For instance, it is still unknown how much of the mismatch with the laser emission wavelength can arise from that shift, and also it is worthy of being considered. In principle, using the NPs agglomeration effect – strictly associated with the PRET - spherical AuNPs excited to the resonance with visible wavelengths can also be excited for photothermal therapy with infrared wavelengths within the biological transparency window.

Strictly thinking about simulating the effects on biological tissue, we discuss the quantitative optical properties of AuNPs obtained in both colloidal solutions and embedded in organic medium. The main optical parameters, such as the optical absorption, scattering coefficients, and the anisotropy factor, have an essential role for biological tissues and phantoms characterization. We also aimed to study the effects of the particle-size and environment in the plasmonic shift [12]. The chemical method used for growing the NPs suggested a potential solution for

^{*} Corresponding author.

E-mail addresses: adamo@ufu.br, montedamo@gmail.com (A.F.G. Monte).

<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110924>

Received 14 July 2020; Received in revised form 25 January 2021; Accepted 8 February 2021

Available online 19 February 2021

0925-3467/© 2021 Elsevier B.V. All rights reserved.

Received: 26 October 2018 | Revised: 19 April 2019 | Accepted: 22 April 2019

DOI: 10.1002/jbio.201800402

FULL ARTICLE

JOURNAL OF
BIOPHOTONICS

General model for depth-resolved estimation of the optical attenuation coefficients in optical coherence tomography

Marcello M. Amaral^{1,2}  | Denise M. Zezell^{2*}  | Adamo F. G. Monte³  |
Ana C. B. de Cara² | Jeann C. R. Araújo³  | Andrea Antunes³  | Anderson Z. Freitas² 

¹Instituto Científico e Tecnológico,
Universidade Brasil, São Paulo, Brazil

²Universidade de São Paulo USP – IPEN –
CNEN/SP, Instituto de Pesquisas
Energéticas e Nucleares, São Paulo, Brazil

³Instituto de Física, Universidade Federal de
Uberlândia, Uberlândia, Brazil

*Correspondence

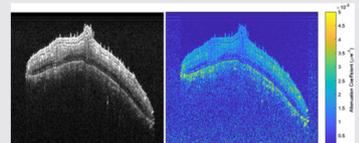
Denise M. Zezell, Universidade de São
Paulo USP – IPEN – CNEN/SP, Instituto de
Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof.
Lineu Prestes 2242, São Paulo, Brazil.
Email: zezell@usp.br

Funding information

Conselho Nacional de Desenvolvimento
Científico e Tecnológico (CNPq), Grant/
Award Numbers: INCT 465763/2014-6,
449440/2014-1, 309902/2017-7;
Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal
de Nível Superior (CAPES), Grant/Award
Number: PROCAD proc. 88881.068505/
2014-01; Fundação de Amparo à Pesquisa
do Estado de São Paulo (FAPESP), Grant/
Award Numbers: 2010/03123-8, CEPID
proc. 05/51689-2, 17/50332-0

Abstract

We present the proof of concept of a general model that uses the tissue sample transmittance as input to estimate the depth-resolved attenuation coefficient of tissue samples using optical coherence tomography (OCT). This method allows us to obtain an image of tissue optical properties instead of intensity contrast, guiding diagnosis and tissues differentiation, extending its application from thick to thin samples. The performance of our method was simulated and tested with the assistance of a home built single-layered and multilayered phantoms (~100 μm each layer) with known attenuation coefficient in the range of 0.9 to 2.32 mm^{-1} . It is shown that the estimated depth-resolved attenuation coefficient recovers the reference values, measured by using an integrating sphere followed by the inverse adding doubling processing technique. That was corroborated for all situations when the correct transmittance value is used with an average difference of 7%. Finally, we applied the proposed method to estimate the depth-resolved attenuation coefficient for a thin biological sample, demonstrating the ability of our method on real OCT images.



KEYWORDS

backscattering, inverse problem, optical attenuation coefficient, optical coherence tomography

1 | INTRODUCTION

Optical coherence tomography (OCT) is a technique that exploits the backscattering medium properties to perform high-resolution cross-sectional tomographic images. It is based on a Michelson interferometer, using a broadband light source to provide high spatial resolution and resolve internal structures of scattering samples [1, 2]. The technique has been used for imaging and analyzes over a broad number of biomedical applications [3–8]. Besides its use for morphological analysis [7–12], the OCT signal has been used to

determine the attenuation coefficient of biological samples for classification and diagnostic proposes [3–6, 13, 14].

The estimation of the attenuation coefficient based on OCT signal relies on the Lambert–Beer's law (Equation 1), that describes the light beam attenuation when it propagates through an attenuating medium

$$I(z) = I_0 e^{-2\mu z}, \quad (1)$$

where $I(z)$ is the power intensity signal as function of propagation distance in the sample z , I_0 is the incident light power and μ is the total attenuation, composed by the sum of absorption and scattering coefficient. The factor 2 on the exponential

Referências

ABIAN, O. et al. High-throughput screening for intrinsically disordered proteins by using biophysical methods. In: *Protein Homeostasis Diseases*. [S.l.]: Elsevier, 2020. p. 359–387. <<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-819132-3.00017-8>>.

ADAM, J.-L. Optical properties and applications of fluoride glasses. *Advanced Inorganic Fluorides*, Elsevier, p. 235–281, 2000. <[https://doi.org/10.1016/S1002-0721\(14\)60471-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0721(14)60471-3)>.

AMARAL, M. M. et al. General model for depth-resolved estimation of the optical attenuation coefficients in optical coherence tomography. *Journal of biophotonics*, Wiley Online Library, v. 12, n. 10, p. e201800402, 2019. <<https://doi.org/10.1002/jbio.201800402>>.

AMARAL, R. P. et al. Técnicas de espectroscopia de raios x no estudo microscópico de sistemas de elétrons fortemente correlacionados. Universidade Federal de Uberlândia, 2021. <<http://doi.org/10.14393/ufu.te.2022.5029>>.

AN, K.; SOMORJAI, G. A. Size and shape control of metal nanoparticles for reaction selectivity in catalysis. *ChemCatChem*, WILEY-VCH Verlag Weinheim, v. 4, n. 10, p. 1512–1524, 2012. <<https://doi.org/10.1002/cctc.201200229>>.

ARAÚJO, J. et al. A microstructure study of colloidal gold nanoparticles by x-ray diffraction line profile analysis. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, p. 109884, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2020.109884>>.

ARAÚJO, J. et al. On the quantitative optical properties of au nanoparticles embedded in biological tissue phantoms. *Optical Materials*, Elsevier, v. 114, p. 110924, 2021. <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2021.110924>>.

ASHCROFT N. W.; MERMIM, N. D. *Solid state physics*. 3. ed. Orlando: Harcourt, 1976. 826 p.

BALA, N. et al. Magnetic-order induced effects in nanocrystalline nio probed by raman spectroscopy. *Physical Review B*, APS, v. 102, n. 2, p. 024423, 2020. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.102.024423>>.

BALOGH, L.; RIBÁRIK, G.; UNGÁR, T. Stacking faults and twin boundaries in fcc crystals determined by x-ray diffraction profile analysis. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 100, n. 2, p. 023512, 2006. <<https://doi.org/10.1063/1.2216195>>.

BERTAUT, E. Raies de debye–scherrer et repartition des dimensions des domaines de bragg dans les poudres polycristallines. *Acta Crystallographica*, Wiley Online Library, v. 3, n. 1, p. 14–18, 1950. <<https://doi.org/10.1107/S0365110X50000045>>.

- BILLINGE, S. J.; KANATZIDIS, M. G. Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions. *Chemical communications*, Royal Society of Chemistry, n. 7, p. 749–760, 2004. <<https://doi.org/10.1039/B309577K>>.
- BILLINGE, S. J.; LEVIN, I. The problem with determining atomic structure at the nanoscale. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 316, n. 5824, p. 561–565, 2007. <<https://doi.org/10.1126/science.1135080>>.
- BONOMO, M. Synthesis and characterization of nio nanostructures: a review. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 20, n. 8, p. 222, 2018. <<https://doi.org/10.1007/s11051-018-4327-y>>.
- BULAVINETS, T.; YAREMCHUK, I.; BOBITSKI, Y. Modeling optical characteristics of multilayer nanoparticles of different sizes for applications in biomedicine. In: *Nanophysics, Nanophotonics, Surface Studies, and Applications*. [S.l.]: Springer, 2016. p. 101–115. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-30737-4_9>.
- CANTARINO, M. et al. Dynamic magnetism in the disordered hexagonal double perovskite bati 1/2 mn 1/2 o 3. *Physical Review B*, APS, v. 99, n. 5, p. 054412, 2019. <<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.99.054412>>.
- CANTARINO, M. d. R. *Electronic, Magnetic and Structural Properties of the Spin Liquid Candidate BaTi1/2Mn1/2O3*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2019.
- CHANG, Y.-S. Blue emitting phosphors of bala2zno5 activated by bismuth ions. *Journal of the Electrochemical Society*, IOP Publishing, v. 158, n. 4, p. J115, 2011. <<https://doi.org/10.1149/1.3544936>>.
- CHEARY, R. W.; COELHO, A. A.; CLINE, J. P. Fundamental parameters line profile fitting in laboratory diffractometers. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, National Institute of Standards and Technology, v. 109, n. 1, p. 1, 2004. <<https://doi.org/10.6028%2Fjres.109.002>>.
- CHEN, X. et al. Cspbbr 3 perovskite nanocrystals as highly selective and sensitive spectrochemical probes for gaseous hcl detection. *Journal of Materials Chemistry C*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 2, p. 309–313, 2017. <<https://doi.org/10.1039/C6TC04136A>>.
- CHENG, Y. et al. Highly efficient drug delivery with gold nanoparticle vectors for in vivo photodynamic therapy of cancer. *Journal of the American Chemical Society*, ACS Publications, v. 130, n. 32, p. 10643–10647, 2008. <<https://doi.org/10.1021/ja801631c>>.
- COEY, J. M. D.; VIRET, M.; MOLNÁR, S. von. *Adv. Phys.*, v. 48, p. 167–293, 1999.
- COUDERC, J. et al. Standard x-ray diffraction powder patterns. *Zeitschrift für Metallkunde*, v. 50, p. 708–716, 1959.
- DAHIYA, H. et al. Synthesis and luminescent properties of tb3+ doped bala2zno5 nanoparticles. *Materials Research Bulletin*, Elsevier, v. 99, p. 86–92, 2018. <<https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2017.11.005>>.

- DALDOSSO, N.; PAVESI, L. Low-dimensional silicon as a photonic material. In: *Nanosilicon*. [S.l.]: Elsevier, 2008. p. 314–334.
<<https://doi.org/10.1016/B978-008044528-1.50010-5>>.
- DEXTER, D. L. A theory of sensitized luminescence in solids. *The journal of chemical physics*, American Institute of Physics, v. 21, n. 5, p. 836–850, 1953.
<<https://doi.org/10.1063/1.1699044>>.
- DIETZ, R.; PARISOT, G.; MEIXNER, A. Infrared absorption and raman scattering by two-magnon processes in nio. *Physical Review B*, APS, v. 4, n. 7, p. 2302, 1971.
<<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.4.2302>>.
- DRAGOMIR, I.; UNGÁR, T. Contrast factors of dislocations in the hexagonal crystal system. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 35, n. 5, p. 556–564, 2002.
<<https://doi.org/10.1107/S0021889802009536>>.
- ESTEVEZ-RAMS, E. et al. On the powder diffraction pattern of crystals with stacking faults. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 83, n. 36, p. 4045–4057, 2003.
<<https://doi.org/10.1080/14786430310001613219>>.
- ESTEVEZ-RAMS, E. et al. Direct determination of microstructural parameters from the x-ray diffraction profile of a crystal with stacking faults. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 34, n. 6, p. 730–736, 2001.
<<https://doi.org/10.1107/S0021889801014091>>.
- ETCHART, I. et al. Oxide phosphors for efficient light upconversion: Yb³⁺ and er³⁺ co-doped In₂ BaZrO₅ (In = y, gd). *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 20, n. 19, p. 3989–3994, 2010.
<<https://doi.org/10.1039/C000127A>>.
- FERREIRA, J. et al. Ressonância de plasmon de superfície localizado e aplicação em biossensores e células solares. *Química nova*. Vol. 39, n. 9 (Nov. 2016), p. 1098-1111, 2016.
<<https://doi.org/10.21577/0100-4042.20160126>>.
- FÖRSTER, T. Zwischenmolekulare energiewanderung und fluoreszenz. *Annalen der physik*, Wiley Online Library, v. 437, n. 1-2, p. 55–75, 1948.
<<https://doi.org/10.1002/andp.19484370105>>.
- FRENS, G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions. *Nature physical science*, Nature Publishing Group, v. 241, n. 105, p. 20, 1973.
<<https://doi.org/10.1038/physci241020a0>>.
- GAO, D. et al. Yb³⁺/er³⁺ codoped β -NaYF₄ microrods: Synthesis and tuning of multicolor upconversion. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 554, p. 395–399, 2013.
<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2012.12.010>>.
- GARCIA, F. et al. Magnetic dimers and trimers in the disordered s = 3/2 spin system bati 1/2 mn 1/2 o 3. *Physical Review B*, APS, v. 91, n. 22, p. 224416, 2015.
<<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.91.224416>>.

- GHOSH, M. et al. Mno and nio nanoparticles: synthesis and magnetic properties. *Journal of Materials Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 16, n. 1, p. 106–111, 2006.
<<https://doi.org/10.1039/B511920K>>.
- GOODMAN, S. et al. Colloidal gold markers and probes for routine application in microscopy. *Journal of microscopy*, Wiley Online Library, v. 123, n. 2, p. 201–213, 1981.
<<https://doi.org/10.1111/j.1365-2818.1981.tb01295.x>>.
- GUBICZA, J. *X-ray line profile analysis in materials science*. [S.l.]: IGI Global, 2014.
<<https://doi.org/10.4018/978-1-4666-5852-3>>.
- GUBICZA, J. et al. Evolution of size and shape of gold nanoparticles during long-time aging. *Materials Chemistry and Physics*, Elsevier, v. 138, n. 2-3, p. 449–453, 2013.
<<https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2013.01.012>>.
- GUBICZA, J. et al. Crystallite-size distribution and dislocation structure in nanocrystalline hfni₅ determined by x-ray diffraction profile analysis. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 1, n. 3, p. 343–348, 2001.
<<https://doi.org/10.1166/jnn.2001.039>>.
- GUINIER, A. *X-Ray Diffraction: In Crystals, Imperfect Crystals, and Amorphous Bodies*. [S.l.]: Dover Publications, 1994. (Dover Books on Physics). ISBN 9780486141343.
- GUO, F. et al. Framework doping of ni enhances pseudocapacitive na-ion storage of (ni)mno₂ layered birnessite. *Chem. Mater.*, Argonne National Lab.(ANL), Argonne, IL (United States). *Advanced Photon ...*, v. 31, n. 21; 10, 2019, 2020.
<<https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.9b02568>>.
- HERNÁNDEZ-PÉREZ, A. et al. Crystal chemistry study of the solid solutions in the system la₂bazno₅—eu₂bazno₅. *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, De Gruyter, v. 221, n. 4, p. 246–251, 2006.
<<https://doi.org/10.1524/zkri.2006.221.4.246>>.
- HOCHREITER, B.; GARCIA, A. P.; SCHMID, J. A. Fluorescent proteins as genetically encoded fret biosensors in life sciences. *Sensors*, MDPI, v. 15, n. 10, p. 26281–26314, 2015.
<<https://doi.org/10.3390/s151026281>>.
- HU, C. et al. Size-manipulable synthesis of single-crystalline bamno₃ and bati₁/2mn₁/2o₃ nanorods/nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 29, p. 14050–14054, 2006.
<<https://doi.org/10.1021/jp063459+>>.
- HUSSAIN, S. K.; YU, J. S. Synthesis, up/down-conversion luminescence and cathodoluminescence properties of cala₂zno₅: Er³⁺/yb³⁺ nanocrystalline phosphors. *Journal of Luminescence*, Elsevier, v. 175, p. 100–105, 2016.
<<https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2016.02.008>>.
- ISHII, Y. et al. High-pressure synthesis, crystal structure, and magnetic properties of the shastry-sutherland-lattice oxides baln₂zno₅ (ln= pr, sm, eu). *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, p. 121489, 2020.
<<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2020.121489>>.

- JAIN, P. K. et al. Review of some interesting surface plasmon resonance-enhanced properties of noble metal nanoparticles and their applications to biosystems. *Plasmonics*, Springer, v. 2, n. 3, p. 107–118, 2007.
<<https://doi.org/10.1007/s11468-007-9031-1>>.
- JOH, D. Y. et al. Selective targeting of brain tumors with gold nanoparticle-induced radiosensitization. *PloS one*, Public Library of Science, v. 8, n. 4, p. e62425, 2013.
<<https://doi.org/10.1371/journal.pone.0062425>>.
- JONES, G. A.; BRADSHAW, D. S. Resonance energy transfer: from fundamental theory to recent applications. *Frontiers in Physics*, Frontiers Media SA, v. 7, p. 100, 2019.
<<https://doi.org/10.3389/fphy.2019.00100>>.
- KAMEGASHIRA, N.; NAKAJIMA, N.; KOBAYASHI, M. Synthesis and structure of $\text{La}_2\text{mntio}_6$. *Kidorui*, v. 32, p. p238–p239, 1998.
- KARMAKAR, S. et al. Dielectric relaxation behavior and overlapping large polaron tunneling conduction mechanism in nio–pbo μ -cauliflower composites. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 851, p. 156789, 2021.
<<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.156789>>.
- KEITH, G. M. et al. Synthesis, crystal structure, and characterization of bati1/2mn1/2o3 : A high permittivity 12r-type hexagonal perovskite. *Chem. Mater.*, v. 16, p. 2007–2015, 2004.
<<https://doi.org/10.1021/cm035317n>>.
- KIMLING, J. et al. Turkevich method for gold nanoparticle synthesis revisited. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 32, p. 15700–15707, 2006.
<<https://doi.org/10.1021/jp061667w>>.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-ray diffraction procedures: for polycrystalline and amorphous materials*. [S.l.: s.n.], 1974.
- KODAMA, R. H.; MAKHLOUF, S. A.; BERKOWITZ, A. E. Finite size effects in antiferromagnetic nio nanoparticles. *Physical Review Letters*, APS, v. 79, n. 7, p. 1393, 1997.
<<https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.79.1393>>.
- KREMENOVIC, A. et al. Exchange-bias and grain-surface relaxations in nanostructured nio/ni induced by a particle size reduction. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 116, n. 7, p. 4356–4364, 2012.
<<https://doi.org/10.1021/jp206658v>>.
- KRIL, C.; BIRNINGER, R. Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from x-ray diffraction profile analysis. *Philosophical Magazine A*, Taylor & Francis, v. 77, n. 3, p. 621–640, 1998.
<<https://doi.org/10.1080/01418619808224072>>.
- KRISHNAN, K. M. *Fundamentals and applications of magnetic materials*. [S.l.]: Oxford University Press, 2016.

- KUMARI, A.; MUKHOPADHYAY, L.; RAI, V. K. Energy transfer and dipole–dipole interaction in $\text{Er}^{3+}/\text{Eu}^{3+}/\text{Yb}^{3+}:\text{Gd}_2(\text{MoO}_4)_3$ upconverting nanophosphors. *New Journal of Chemistry*, Royal Society of Chemistry, v. 43, n. 16, p. 6249–6256, 2019. <<https://doi.org/10.1039/C9NJ00463G>>.
- LANG, F. et al. Improved size-tunable synthesis of monodisperse NiO nanoparticles. *Materials Letters*, Elsevier, v. 181, p. 328–330, 2016. <<https://doi.org/10.1016/j.matlet.2016.06.056>>.
- LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. Gsas. *Report LAUR*, p. 86–748, 1994.
- LINK, S.; EL-SAYED, M. A. Size and temperature dependence of the plasmon absorption of colloidal gold nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 103, n. 21, p. 4212–4217, 1999. <<https://doi.org/10.1021/jp984796o>>.
- LIU, L. et al. Improved optical thermometry in $\text{Er}^{3+}:\text{Y}_2\text{O}_3$ nanocrystals by re-calcination. *Optics Communications*, Elsevier, v. 309, p. 90–94, 2013. <<https://doi.org/10.1016/j.optcom.2013.07.023>>.
- LOUËR, D. et al. A precise determination of the shape, size and distribution of size of crystallites in zinc oxide by x-ray line-broadening analysis. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 16, n. 2, p. 183–191, 1983. <<https://doi.org/10.1107/S0021889883010237>>.
- LOUËR, D.; LANGFORD, J. Peak shape and resolution in conventional diffractometry with monochromatic x-rays. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 21, n. 5, p. 430–437, 1988. <<https://doi.org/10.1107/S002188988800411X>>.
- LOUIS, C.; PLUCHERY, O. *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology*. [S.l.]: World Scientific, 2012.
- MAKHLOUF, S. A. et al. Magnetic anomalies in NiO nanoparticles. *Journal of applied physics*, American Institute of Physics, v. 81, n. 8, p. 5561–5563, 1997. <<https://doi.org/10.1063/1.364661>>.
- MI, C. et al. Efficient upconversion luminescence from $\text{Ba}_5\text{Gd}_8\text{Zn}_4\text{O}_{21}:\text{Yb}^{3+}, \text{Er}^{3+}$ based on a demonstrated cross-relaxation process. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 6, n. 1, p. 1–11, 2016. <<https://doi.org/10.1038/srep22545>>.
- MIRANDA, L. et al. Composition- structure- property relationships of 6h-and 12r-type hexagonal $\text{Ba}(\text{Mn}, \text{Ti})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites. *Chemistry of materials*, ACS Publications, v. 21, n. 8, p. 1731–1742, 2009. <<https://doi.org/10.1021/cm9001465>>.
- MIRONOVA-ULMANE, N. et al. Raman scattering in nanosized nickel oxide NiO . In: IOP PUBLISHING. *Journal of Physics: Conference Series*. [S.l.], 2007. v. 93, n. 1, p. 012039. <<https://doi.org/10.1088/1742-6596/93/1/012039>>.
- MITO, M. et al. Magnetic susceptibility measurement of solid oxygen at pressures up to 3.3 gpa. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 115, n. 1, p. 013903, 2014.

MOHAZZABI, P. Temperature dependence of the elastic constants of copper, gold and silver. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 46, n. 1, p. 147–150, 1985. <[https://doi.org/10.1016/0022-3697\(85\)90210-0](https://doi.org/10.1016/0022-3697(85)90210-0)>.

MOMMA, K.; IZUMI, F. Vesta: a three-dimensional visualization system for electronic and structural analysis. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 41, n. 3, p. 653–658, 2008.

NÉEL, L. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec applications aux terres cuites. *Ann. géophys.*, v. 5, p. 99–136, 1949.

NIU, C.; ZHU, T. Up-conversion characteristic and judd-ofelt calculation of bagd2zno5: Er³⁺/yb³⁺ microcrystalline powder. *Optical Materials*, Elsevier, v. 88, p. 570–575, 2019. <<https://doi.org/10.1016/j.optmat.2018.10.005>>.

PARK, S. W. et al. The role of yb 3+ concentrations on er 3+ doped srlamgtao 6 double perovskite phosphors. *RSC advances*, Royal Society of Chemistry, v. 7, n. 3, p. 1464–1470, 2017. <<https://doi.org/10.1039/C6RA24808J>>.

PECHARSKY V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials*. 2. ed. New York: Springer, 2009. 741 p.

PETERS, J. A. et al. The chemical consequences of the gradual decrease of the ionic radius along the ln-series. *Coordination Chemistry Reviews*, Elsevier, v. 406, p. 213146, 2020. <<https://doi.org/10.1016/j.ccr.2019.213146>>.

PHILIPPS, J. et al. Spectroscopic and lasing properties of er³⁺: Yb³⁺-doped fluoride phosphate glasses. *Applied Physics B*, Springer, v. 72, n. 4, p. 399–405, 2001. <<https://doi.org/10.1007/s003400100515>>.

PROFFEN, T.; NEDER, R. B. Discus: A program for diffuse scattering and defect-structure simulation. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 30, n. 2, p. 171–175, 1997.

RAVIKUMAR, P.; KISAN, B.; PERUMAL, A. Enhanced room temperature ferromagnetism in antiferromagnetic nio nanoparticles. *Aip Advances*, AIP Publishing LLC, v. 5, n. 8, p. 087116, 2015. <<https://doi.org/10.1063/1.4928426>>.

RENDÓN-ANGELES, J. C. et al. *Synthesis of Perovskite Oxides by Hydrothermal Processing—From Thermodynamic Modelling to Practical Processing Approaches*. [S.l.]: IntechOpen, 2016. <<https://doi.org/10.5772/61568>>.

RIBÁRIK, G. Modeling of diffraction patterns based on microstructural properties. *Material Science and Solid State Physics Program. Eötvös Loránd University Institute of Physics Department of Materials Physics*, 2008.

RIBÁRIK, G.; UNGÁR, T.; GUBICZA, J. Mwp-fit: a program for multiple whole-profile fitting of diffraction peak profiles by ab initio theoretical functions. *Journal of Applied Crystallography*, International Union of Crystallography, v. 34, n. 5, p. 669–676, 2001. <<https://doi.org/10.1107/S0021889801011451>>.

RIGUE, J. N. et al. *Estudo da anisotropia unidirecional e da histerese rotacional em sistemas com exchange bias*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2014.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J. Fullprof. *CEA/Saclay, France*, 2001.

RODRÍGUEZ-CARVAJAL, J.; ROISNEL, T. Line broadening analysis using fullprof*: determination of microstructural properties. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 2004. v. 443, p. 123–126.

<<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.443-444.123>>.

SASAKI, S.; FUJINO, K.; TAKÉUCHI, Y. X-ray determination of electron-density distributions in oxides, mgo, mno, coo, and nio, and atomic scattering factors of their constituent atoms. *Proceedings of the Japan Academy, Series B*, The Japan Academy, v. 55, n. 2, p. 43–48, 1979.

<<https://doi.org/10.2183/pjab.55.43>>.

SCARDI, P.; LEONI, M. Fourier modelling of the anisotropic line broadening of x-ray diffraction profiles due to line and plane lattice defects. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 4, p. 671–682, 1999.

<<https://doi.org/10.1107/S002188989900374X>>.

SCARDI, P. et al. The breadth and shape of instrumental line profiles for the powder diffraction station 2.3 at the daresbury laboratory srs. In: TRANS TECH PUBL. *Materials Science Forum*. [S.l.], 1996. v. 228, p. 207–212.

<<https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.228-231.207>>.

SCHERRER, P. Bestimmung der inneren struktur und der gröÙe von kolloidteilchen mittels röntgenstrahlen. In: *Kolloidchemie Ein Lehrbuch*. [S.l.]: Springer, 1912. p. 387–409.

<https://doi.org/10.1007/978-3-662-33915-2_7>.

SEO, D.; SONG, H. Synthesis of gold nanoparticles in liquid phase. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, World Scientific, p. 103, 2012.

SILVA, L. F. d. *Síntese e caracterização do composto SrTiO3 e SrTi1-xFexO3 através do método hidrotermal assistido por microondas*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2013.

SINGH, V. et al. Epr and optical properties of uv-b radiation-emitting gd3+-doped bala2zno5 host prepared by sol-gel method. *Journal of Electronic Materials*, Springer, v. 48, n. 6, p. 3415–3422, 2019.

<<https://doi.org/10.1007/s11664-019-07122-9>>.

SIO, L. D. et al. Next-generation thermo-plasmonic technologies and plasmonic nanoparticles in optoelectronics. *Progress in Quantum Electronics*, Elsevier, v. 41, p. 23–70, 2015.

<<https://doi.org/10.1016/j.pquantelec.2015.03.001>>.

SNITZER, E.; WOODCOCK, R. Yb sup3+-er sup3+ glass laser. *Appl. Phys. Letters*, American Optical Co., Southbridge, Mass., v. 6, 1965.

<<https://doi.org/10.1063/1.1754157>>.

SOLÉ, J.; BAUSA, L.; JAQUE, D. *An introduction to the optical spectroscopy of inorganic solids*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2005.

SONG, L. et al. Efficient, ph-triggered drug delivery using a ph-responsive dna-conjugated gold nanoparticle. *Advanced healthcare materials*, Wiley Online Library, v. 2, n. 2, p. 275–280, 2013.

<<https://doi.org/10.1002/adhm.201200112>>.

STOKES, A.; WILSON, A. The diffraction of x rays by distorted crystal aggregates-i. *Proceedings of the Physical Society (1926-1948)*, IOP Publishing, v. 56, n. 3, p. 174, 1944.

<<https://doi.org/10.1088/0959-5309/56/3/303>>.

STOKES, A. R. A numerical fourier-analysis method for the correction of widths and shapes of lines on x-ray powder photographs. *Proceedings of the Physical Society*, IOP Publishing, v. 61, n. 4, p. 382, 1948.

<<https://doi.org/10.1088/0959-5309/61/4/311>>.

SUN, J. Z. et al. Thickness-dependent magnetotransport in ultrathin manganite films. *Applied Physics Letters*, v. 74, n. 20, p. 3017–3019, 1999. Disponível em:

<<https://doi.org/10.1063/1.124050>>.

SUN, Q.-C. et al. Photon upconversion towards applications in energy conversion and bioimaging. *Progress in Surface Science*, Elsevier, v. 92, n. 4, p. 281–316, 2017.

<<https://doi.org/10.1016/j.progsurf.2017.09.003>>.

SUNNY, A.; BALASUBRAMANIAN, K. Raman spectral probe on size-dependent surface optical phonon modes and magnon properties of nio nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 124, n. 23, p. 12636–12644, 2020.

<<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c02638>>.

TIANMIN, Z. et al. Concentration effect and temperature quenching of upconversion luminescence in bagd2zno5: Er³⁺/yb³⁺ phosphor. *Journal of Rare Earths*, Elsevier, v. 33, n. 7, p. 686–692, 2015.

TIWARI, S.; RAJEEV, K. Magnetic properties of nio nanoparticles. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 505, n. 1-2, p. 113–117, 2006.

<<https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.10.019>>.

TOBY, B. H. R factors in rietveld analysis: How good is good enough? *Powder diffraction*, Cambridge University Press, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

<<https://doi.org/10.1154/1.2179804>>.

TOWLER, M. et al. Ab initio study of mno and nio. *Physical Review B*, APS, v. 50, n. 8, p. 5041, 1994.

<<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.50.5041>>.

TREACY, M.; NEWSAM, J.; DEEM, M. A general recursion method for calculating diffracted intensities from crystals containing planar faults. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 433, n. 1889, p. 499–520, 1991.

<<https://doi.org/10.1098/rspa.1991.0062>>.

TRENQUE, I. et al. New insights into crystallite size and cell parameters correlation for zno nanoparticles obtained from polyol-mediated synthesis. *Inorganic Chemistry*, ACS Publications, v. 52, n. 21, p. 12811–12817, 2013.

<<https://doi.org/10.1021/ic402152f>>.

TURKEVICH, J.; STEVENSON, P. C.; HILLIER, J. A study of the nucleation and growth processes in the synthesis of colloidal gold. *Discussions of the Faraday Society*, Royal Society of Chemistry, v. 11, p. 55–75, 1951.

<<https://doi.org/10.1039/DF9511100055>>.

UNGÁR, T. Dislocation model of strain anisotropy. *Powder diffraction*, Citeseer, v. 23, n. 2, p. 125–132, 2008.

<<https://doi.org/10.1154/1.2918549>>.

UNGÁR, T.; BORBÉLY, A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: a new approach to line profile analysis. *Applied Physics Letters*, American Institute of Physics, v. 69, n. 21, p. 3173–3175, 1996.

<<https://doi.org/10.1063/1.117951>>.

UNGÁR, T. et al. The contrast factors of dislocations in cubic crystals: the dislocation model of strain anisotropy in practice. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 32, n. 5, p. 992–1002, 1999.

<<https://doi.org/10.1107/S0021889899009334>>.

UNGÁR, T. et al. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. *Journal of applied crystallography*, Wiley Online Library, v. 34, n. 3, p. 298–310, 2001.

<<https://doi.org/10.1107/S0021889801003715>>.

UNGÁR, T. et al. Dislocations, grain size and planar faults in nanostructured copper determined by high resolution x-ray diffraction and a new procedure of peak profile analysis. *Acta materialia*, Elsevier, v. 46, n. 10, p. 3693–3699, 1998.

<[https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(98\)00001-9](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(98)00001-9)>.

UNGÁR, T.; RÉVÉSZ, Á.; BORBÉLY, A. Dislocations and grain size in electrodeposited nanocrystalline ni determined by the modified williamson–hall and warren–averbach procedures. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 31, n. 4, p. 554–558, 1998.

<<https://doi.org/10.1107/S0021889897019559>>.

UNGÁR, T.; TICHY, G. The effect of dislocation contrast on x-ray line profiles in untextured polycrystals. *Physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 171, n. 2, p. 425–434, 1999.

<[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-396X\(199902\)171:2%3C425::AID-PSSA425%3E3.0.CO;2-W](https://doi.org/10.1002/(SICI)1521-396X(199902)171:2%3C425::AID-PSSA425%3E3.0.CO;2-W)>.

UNGÁR, T. et al. Correlation between subgrains and coherently scattering domains. *Powder Diffraction*, Cambridge University Press, v. 20, n. 4, p. 366–375, 2005.

<<https://doi.org/10.1154/1.2135313>>.

- VELTEROP, L. et al. X-ray diffraction analysis of stacking and twin faults in fcc metals: a revision and allowance for texture and non-uniform fault probabilities. *Journal of applied crystallography*, International Union of Crystallography, v. 33, n. 2, p. 296–306, 2000.
<<https://doi.org/10.1107/S0021889800000133>>.
- WALSH, B. M. Judd-ofelt theory: principles and practices. Springer, p. 403–433, 2006.
<https://doi.org/10.1007/1-4020-4789-4_21>.
- WALTON, W. Feret's statistical diameter as a measure of particle size. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 162, n. 4113, p. 329–330, 1948.
<<https://doi.org/10.1038/162329b0>>.
- WARREN, B. X-ray studies of deformed metals. *Progr. in Metal Phys.*, v. 8, 1959.
<[https://doi.org/10.1016/0502-8205\(59\)90015-2](https://doi.org/10.1016/0502-8205(59)90015-2)>.
- WARREN, B. *Effect of temperature vibration in X-ray Diffraction 151-152*. [S.l.]: Dover Publications, Inc., New York, 1990.
- WARREN, B. *X-Ray Diffraction*. [S.l.]: Dover Publications, 1990. 400 p.
- WILKENS, M. i. Theoretical aspects of kinematical x-ray diffraction profiles from crystals containing dislocation distributions(fourier transform of x ray diffraction line profiles from crystals with dislocations). *NBS Fundamental Aspects of Dislocation Theory*, v. 2, 1970.
- WILLIAMSON, G.; HALL, W. X-ray line broadening from filed aluminium and wolfram. *Acta metallurgica*, Elsevier, v. 1, n. 1, p. 22–31, 1953.
<[https://doi.org/10.1016/0001-6160\(53\)90006-6](https://doi.org/10.1016/0001-6160(53)90006-6)>.
- WU, Y.-C.; WANG, S.-F.; CHEN, S.-H. Microstructural investigation of ba (ti (1- x) mnx) o3 ceramics with 6h-and 12r-polytypes. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 92, n. 9, p. 2099–2108, 2009.
<<https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03165.x>>.
- WYATT, R. Spectroscopy of rare earth doped fibres. In: SPIE. *Fiber Laser Sources and Amplifiers*. [S.l.], 1990. v. 1171, p. 54–64.
<<https://doi.org/10.1117/12.963138>>.
- XIA, Y. et al. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2008. ISSN 1521-3773.
<<https://doi.org/10.1002/anie.200802248>>.
- XIE, J. et al. Up-conversion luminescence properties and energy transfer of tm3+/yb3+ co-doped bala2zno5. *Journal of Solid State Chemistry*, Elsevier, v. 231, p. 212–216, 2015.
<<https://doi.org/10.1016/j.jssc.2015.07.046>>.
- XIE, J. et al. Synthesis and up-conversion luminescence properties of ho3+, yb3+ co-doped bala2zno5. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, Elsevier, v. 83, p. 152–156, 2015.
<<https://doi.org/10.1016/j.jpcs.2015.04.006>>.

XU, R. et al. Enhanced emission of 2.7 μm pumped by laser diode from $\text{Er}^{3+}/\text{Pr}^{3+}$ -codoped germanate glasses. *Optics letters*, Optica Publishing Group, v. 36, n. 7, p. 1173–1175, 2011.

<<https://doi.org/10.1364/OL.36.001173>>.

YASSITEPE, E. et al. Amine-free synthesis of cesium lead halide perovskite quantum dots for efficient light-emitting diodes. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 26, n. 47, p. 8757–8763, 2016.

<<https://doi.org/10.1002/adfm.201604580>>.

YI, J. et al. Size-dependent magnetism and spin-glass behavior of amorphous NiO bulk, clusters, and nanocrystals: Experiments and first-principles calculations. *Physical Review B*, APS, v. 76, n. 22, p. 224402, 2007.

<<https://doi.org/10.1103/PhysRevB.76.224402>>.

YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. New York: Oxford University Press, 1993. 298 p.

ZALITA, Z.; HALIM, S. A. Structural and electrical transport properties of $\text{La}_{0.67}\text{Ba}_{0.33}\text{Mn}_{1-y}\text{Ti}_y\text{O}_3$ ceramics. In: TRANS TECH PUBL. *Advanced Materials Research*. [S.l.], 2012. v. 501, p. 86–90.