



**Universidad Nacional Mayor de San Marcos**

**Universidad del Perú. Decana de América**

**Facultad de Ciencias Físicas**

**Escuela Profesional de Física**

**Estudio de las propiedades estructurales, morfológicas  
y magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con  
Cr**

**TESIS**

Para optar el Título Profesional de Licenciado en Física

**AUTOR**

Juan Carlos ROMERO AQUINO

**ASESOR**

Dr. Ángel Guillermo BUSTAMANTE DOMÍNGUEZ

Lima, Perú

2015



Reconocimiento - No Comercial - Compartir Igual - Sin restricciones adicionales

<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/>

Usted puede distribuir, remezclar, retocar, y crear a partir del documento original de modo no comercial, siempre y cuando se dé crédito al autor del documento y se licencien las nuevas creaciones bajo las mismas condiciones. No se permite aplicar términos legales o medidas tecnológicas que restrinjan legalmente a otros a hacer cualquier cosa que permita esta licencia.

## Referencia bibliográfica

---

Romero, J. (2015). *Estudio de las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr*. Tesis para optar el título profesional de Licenciado en Física. Escuela Profesional de Física, Facultad de Ciencias Físicas, Universidad Nacional Mayor de San Marcos, Lima, Perú.

---

## HOJA DE METADATOS COMPLEMENTARIOS

- **CÓDIGO ORCID DEL AUTOR:** 0000-0003-0332-7917

- **CÓDIGO ORCID DEL ASESOR:** 0000-0001-5892-3500

- **GRUPO DE INVESTIGACIÓN:**

Laboratório de Síntese de Nanomateriais e Caracterização Magnética-LSNCM-Brasilia-Brasil.

- **INSTITUCIÓN QUE FINANCIA PARCIAL O TOTALMENTE LA INVESTIGACIÓN:**

Coordenação de aperfeiçoamento de pessoal de nível superior (CAPES)

- **UBICACIÓN GEOGRAFICA DONDE SE DESARROLLO LA INVESTIGACIÓN DEBE INCLUIR LOCALIDADES Y COORDENADAS GEOGRAFICAS:**

\*Universidade de Brasília, Pavilhão Darcy Ribeiro (ICC), Brasília - DF, 70910-900, Brasil-  
**Latitud:** -15.762354 - **Longitud:** -47.870323

\*Universidade São Paulo, R. do Matão, 1371 - Butantã, São Paulo - SP, 05508-090, Brasil-  
**Latitud:** -23.547486 | **Longitud:** -46.636108

- **AÑO O RANGO DE AÑOS QUE LA INVESTIGACIÓN ABARCA:**

2 AÑOS (2013-2014)



**UNIVERSIDAD NACIONAL MAYOR DE SAN MARCOS**  
(Universidad del Perú, Decana de América)

**FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS**  
**ESCUELA ACADÉMICO PROFESIONAL DE FÍSICA**

## **ACTA DE SUSTENTACIÓN DE TESIS PARA OPTAR EL TÍTULO PROFESIONAL DE LICENCIADO EN FÍSICA**

Siendo las 17:00 horas del miércoles 26 de agosto del 2015 en el Salón de Grados de la Facultad de Ciencias Físicas (Auditorio 109), bajo la Presidencia del Dr. Chachi Rojas Ayala (Presidente), Dr. Juan Carlos González González (Miembro), Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez (Asesor) y Mg. Jesús Flores Santibáñez (Suplente), se dio inicio a la Sesión Pública de Sustentación de Tesis para la Licenciatura en Física, mediante la Modalidad M1, del Bachiller.

### **JUAN CARLOS ROMERO AQUINO**

Dando lectura al Resumen del Expediente, el Presidente del Jurado, invitó al Bachiller Juan Carlos Romero Aquino, a realizar una exposición del Trabajo de Tesis titulada: **“Estudio de las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr”**.

Concluida la exposición del candidato y luego de las preguntas de rigor por parte del Jurado, el Presidente invitó al Bachiller y al público a abandonar momentáneamente la Sala de Sesión para dar paso a la deliberación y calificación por parte del Jurado.

Al término de la deliberación del Jurado, el Dr. Chachi Rojas Ayala invitó al candidato y al público a pasar a la Sala de Sesión para dar lectura al resultado de la deliberación. El candidato ha obtenido la calificación de:

MUY BUENO  
(MENCIÓN)

18  
(NÚMERO)

Dieciocho  
(LETRAS)

Finalmente, el Presidente del Jurado, propone al consejo de la Facultad que se le declare Licenciado en Física al Bachiller Juan Carlos Aquino Romero. Siendo las.....18:30..... Horas, se levanta la Sesión.

  
**Dr. Juan Carlos González González**  
MIEMBRO

  
**Dr. Chachi Rojas Ayala**  
PRESIDENTE

  
**Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez**  
ASESOR

**Mg. Jesús Flores Santibáñez**  
SUPLENTE

*Dedico este trabajo  
A todos mis familiares, a mis padres Erasmo  
y Aurora, en especial mi hija Mavila Arlette.*

## **AGRADECIMENTOS**

*Primero agradecer a Dios, por ayudarme a iluminar y fortalecer mi mente y por haber puesto en mi camino a las personas que han sido de mucha ayuda durante el tiempo de mi existencia. Agradezco a mi asesor Prof. Dr. Ángel Guillermo Bustamante Domínguez por su orientación en el presente trabajo, asimismo por su amistad y consejos. A mi familia que es mi motor e incentivo para superarme cada día de mi vida. Agradezco también al Prof. Dr. José Antonio Huamaní Coaquira por la orientación en la Universidad de Brasilia (UnB), a la Prof(a). Dra. María del Pilar Falla por las muestras utilizadas en el presente trabajo, al Prof. Dr. José Alves Días responsable del Laboratorio de Catálisis del Instituto de Química (UnB) por las medidas de Rayos X, al Prof(a). Dra. Sonia Nair por las medidas de Microscopía Electrónica de Transmisión-MET (UnB), al Prof. Dr. Sebastião W. da Silva por las medidas de Espectroscopia Raman (UnB), al Prof. Dr. Valmir Chitta por los resultados de las medidas magnéticas (PPMS) del Instituto de Física de la Universidad de São Paulo, al Prof. Dr. L.Villegas-Lelovsky del Instituto de Física de la Universidad de Brasilia y al Dr. Víctor Romero Aquino por las correcciones del Instituto de Física de la Universidad Federal de Goiás. Asimismo, agradezco a todos los profesores de la escuela profesional de Física de la Universidad Nacional Mayor de San Marcos por mi formación como Físico.*

*"El aprendizaje se lleva a cabo a través de la conducta activa del estudiante que aprende lo que hace y no lo que hace el maestro".*

*(Ralph W. Tyler).*

# ÍNDICE

## Resumen

## Abstract

<b>1. INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
1.1 Motivación del trabajo.....	1
1.2 Formulación del problema.....	3
1.3 Objetivos del problema.....	3
1.3.1 Objetivo general .....	3
1.3.2 Objetivo específicos .....	3
<b>2. REVISIÓN TEÓRICA .....</b>	<b>4</b>
2.1 Propiedades magnéticas.....	4
2.1.1 Propiedad de Diamagnetismo .....	6
2.1.2 Propiedad de Paramagnetismo .....	9
2.1.3 Propiedad de Ferromagnetismo.....	14
2.2 Semiconductores magnéticos diluidos (SMD) .....	18
2.3 Modelo de polarones magnéticos Ligados .....	19
2.4 Sistema cristalino y redes de Bravais .....	22
2.5 Estructura y propiedades del dióxido de estaño (SnO <sub>2</sub> ) .....	25
<b>3. SÍNTESIS DE LAS NANOPARTÍCULAS Y TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN .....</b>	<b>27</b>
3.1 Técnicas para la obtención del óxido de estaño (SnO y SnO <sub>2</sub> ).....	27
3.1.1 Método de precursores poliméricos .....	28
3.1.2 Síntesis de SnO <sub>2</sub> dopado con Cr .....	29
3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.....	30
3.2.1 Difracción de rayos X (DRX) .....	30
3.2.2 Análisis cuantitativa utilizando el método de Rietveld.....	35
3.2.3 Caracterización por Microscopia Electrónica de Transmisión(MET) ..	37
3.2.4 Caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) con detector EDS .....	39
3.2.5 Caracterización por espectroscopia Raman .....	40
3.2.6 Caracterización por Magnetómetro de Muestra Vibrante (VSM) .....	43
<b>4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>45</b>

4.1 Estudio de las nanopartículas de SnO <sub>2</sub> sintetizada pelo método de precursores poliméricos.....	46
4.1.1 Propiedades estructurales.....	46
4.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> dopado con Cr.....	47
4.2.1 Caracterización por EDS de las muestras dopadas.....	47
4.2.2 Caracterización estructural por difracción de rayos-X .....	49
4.2.3 Resultados obtenidos por Microscopia Electrónica de Transmisión (MET).....	51
4.2.4 Estudio de la morfología de nanopartícula por HRTEM de SnO <sub>2</sub> dopado con Cr.....	54
4.2.5 Influencia de tratamientos térmicos en las propiedades estructurales...	55
4.2.6 Estudio de las propiedades vibracionales.....	57
4.2.6.1 Espectroscopia en el Infrarrojo con Transformada de Fourier FTIR) .....	57
4.2.6.2 Modos vibracionales de nanopartículas de SnO <sub>2</sub> .....	60
4.2.6.4 Efecto de dopaje con Cr .....	61
4.2.6.5 Efectos de tratamientos térmicos sobre las propiedades vibracionales.....	65
4.2.7 Estudio del magnetismo en el sistema SnO <sub>2</sub> dopado con Cr .....	68
4.2.7.1 Medidas de M(H) a 2 y 300 K .....	68
4.2.7.2 Momento magnético efectivo ( $\mu_{eff}$ ) y propiedades paramagnéticas de las nanopartículas de SnO <sub>2</sub> dopadas con Cr.....	72
4.2.7.3 Análisis de las curvas M vs. H obtenidas a 2 K .....	74
4.2.7.4 Medidas magnéticas para la muestra de Sn <sub>0.9</sub> Cr <sub>0.1</sub> O <sub>2</sub> tratadas térmicamente.....	77
<b>5. CONCLUSIONES .....</b>	<b>81</b>
<b>6. TRABAJOS A FUTUROS .....</b>	<b>83</b>
<b>REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	

## RESUMEN

Este trabajo envuelve el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr (0.00 a 20.0 %), preparadas por el método de precursores poliméricos (método de Pechini). Resultados obtenidos por la técnica de EDS evidencian la presencia de Cr aproximadamente en la misma proporción designada nominalmente en la síntesis de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr. El refinamiento mediante el método Rietveld (utilizando el programa GSAS) de difractogramas de rayos X indica la formación de la fase cristalina tetragonal de tipo rutilo en todas las muestras estudiadas. Además, fueron estimados los diámetros medios de los cristalitos utilizando la ecuación de Scherrer en todos los compuestos. En este contexto, fue observada una disminución en el tamaño de las nanopartículas en función del aumento de la concentración de Cr en la matriz semiconductor. No obstante, después de los tratamientos térmicos, este tamaño medio muestra un crecimiento proporcional a la temperatura de tratamiento. El diámetro medio obtenido a través del análisis de imágenes de TEM corrobora el diámetro obtenido por difracción de rayos-X. Medidas de absorción en el infrarrojo proporcionaron informaciones consistentes con lo obtenido en medidas de espectroscopia Raman, confirmando la formación de la estructura rutilo, donde el modo más intenso (A<sub>1g</sub>) muestra un desplazamiento para menores números de onda, el que fue asociado al efecto de enlace producido por el dopaje con Cr. Además de eso se observaron modos adicionales los cuales fueron identificados con los modos E<sub>u</sub><sup>(3)</sup> y A<sub>2u</sub> propios de activos infrarrojos. Estos modos quedan más intensos al aumentar la concentración de Cr. Se acredita que estos modos queden como Raman activos debido a las perturbaciones estructurales introducidas por el dopaje. Fueron realizadas medidas magnéticas en función de la temperatura (2 - 300 K) aplicando campos magnéticos hasta ±65 kOe. A partir de las curvas de M(H) a 2 K es observado un aumento acentuado en los valores de magnetización de saturación al aumentar la concentración de Cr, ello confirma la entrada de Cr en la estructura. Ajustes usando la ley de Curie-Weiss de las curvas de susceptibilidad vs. temperatura, muestran que el momento magnético efectivo por átomo de Cr disminuye hasta el valor de 2.83 μ<sub>B</sub> para el cromo con estado Cr<sup>4+</sup>. El análisis de las medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado sugiere que para bajas concentraciones (<3%) de Cr, sucede la coexistencia del ferromagnetismo y paramagnetismo; entretanto, solamente la presencia del paramagnetismo fue determinada para las muestras con alta concentración de Cr. The nature of this ferromagnetic contribution was attributed to the presence of linked magnetic polarons (Bound Magnetic Polarons, BMP), which are formed by the generation of oxygen vacancies to compensate the load of the system

**Palabras-claves:** Refinamiento Rietveld; Semiconductores magnéticos diluidos (SMD); Magnetización de saturación; Paramagnetismo; Polarones magnéticos ligados.

## ABSTRACT

This work reports on the study of the structural, morphological and magnetic properties of Cr-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles (0.00 at 20.0 %) prepared by the method polymeric precursors (Pechini's method). Results obtained from the EDS technique demonstrate that the Cr doping level is consistent with the nominal amount required to synthesize the Cr-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. Refining by the Rietveld method of X-ray diffractograms indicates the formation of tetragonal crystalline phase of rutile type in all the studied samples. Further, the mean crystallite size was estimated using the Scherrer relation. It was observed that, the crystallite size decreases as the Cr concentration is increased in the semiconducting matrix. However, after the thermal annealing, the crystallite size shows a growing tendency which is proportional to the temperature of the treatment. The mean particle size determined from TEM images corroborates the crystallite size determined from XRD data. Infrared absorption measurements will provide information consistent with that obtained in Raman spectroscopy measurements, confirming the formation of the rutile structure, where the most intense mode (A<sub>1g</sub>) shows a displacement for lower wave numbers, which was associated with the effect of link produced by doping with Cr. Furthermore, additional modes have been observed which are identified as the E<sub>u</sub><sup>(3)</sup> and A<sub>2u</sub> (TO) own of infrared assets . The intensity of these modes becomes more intense as the Cr content is increased. It is believed that, these modes become Raman actives due to structural perturbations provoked by the doping. Magnetic measurements were carried out in a broad range of temperatures (2 – 300 K) and applying magnetic fields up to ±65 kOe. From the M(H) curves obtained at 2 K, it was confirmed an increase in the saturation magnetization values as a function of the Cr concentration, which confirmed the entrance of Cr atoms inside the crystalline structure. Fittings using the Curie-Weiss law of the susceptibility vs temperature curves demonstrated that, the effective magnetic moment per Cr atom, decreases to the value of 2.83 μ<sub>B</sub>, expected for Cr ion in the Cr<sup>4+</sup> valence state. The magnetic measurements analyses as a function of the applied magnetic field suggest, for samples with low Cr concentration (< 3%), a coexistence of ferromagnetism and paramagnetism; however, only paramagnetism was determined for samples with higher Cr concentration. The nature of the ferromagnetic contribution was related to the presence of bound magnetic polarons (BMP), which are formed due to generation of oxygen vacancies in order to compensate the charge of the system.

**Keywords:** Rietveld refinement; Diluted Magnetic Semiconductors (MDS); Saturation Magnetization; Paramagnetism; Bound Magnetic Polarons (BMP).

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** Gráficos para diferentes comportamientos de  $\chi$  vs.  $T$  con la aplicación de la ley de Curie: En (a) tenemos el comportamiento típico que representa la ley; En (b) dependencia de  $\chi(1/T)$  con comportamiento lineal; En (c) el producto de  $\chi$  y  $T$  es constante<sup>12</sup>.
- Figura 2** Muestra la  $1/\chi(T)$  mostrando las fases magnéticas entre la constante de  $\theta_{CW}$ <sup>22</sup>
- Figura 3** Acoplamiento de polarones induciendo y el orden ferromagnético por la interacción de canje entre los espines de iones de Mn en el compuesto  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . Flechas rojas indican la ocupación de iones de Mn en los sitios encontrados en la red. Círculos en negros limitan la región de un BMP<sup>28</sup>.
- Figura 4** Esquema representativo de una celda unitaria, se muestra los parámetros cristalino<sup>34</sup>.
- Figura 5** Tipos de redes cristalinas: los 14 tipos de redes convencionalmente agrupado en 7 sistemas de acuerdo con los 7 tipos convencionales de celdas unitaria: triclinico, monoclinico, ortorrómbico, tetragonal, cúbica y hexagonal<sup>34</sup>.
- Figura 6** Esquema de la celda unitaria tetragonal del dióxido de estaño con la descripción de sus respectivos parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$ <sup>39</sup>.
- Figura 7** Muestra los octaedros a partir del enlace de 1 átomo de Sn e 6 átomos de O<sup>43</sup>.
- Figura 8** Ruta de preparación de los polvos nanoparticulados de  $\text{SnO}_2$  por el método de precursores poliméricos, método utilizado para la síntesis de los polvos nanoparticulados de  $\text{SnO}_2$  utilizados en el presente trabajo.
- Figura 9** Tratamiento térmico realizado a diferentes temperaturas a los polvos nanoparticulados de  $\text{SnO}_2$  dopado con Cr sintetizadas por el método de precursores poliméricos con la finalidad de disminuir su tamaño.
- Figura 10** Representación de la difracción de rayos X por un cristal<sup>55</sup>.
- Figura 11** Representación hecho del tamaño de los cristalito en el ancho de línea de un difractograma de rayos X. a) Ancho de línea de un pico del patrón externo de calibración y b) Ancho de línea de un pico de la muestra.
- Figura 12** Extrapolación de los puntos (obtenidos de los anchos de los picos de difracción) permitiendo el cálculo del tamaño del cristalito y la microdeformación.
- Figura 13** Difractograma del compuesto  $\text{SnO}_2$  evidenciando el mecanismo de extracción de informaciones por análisis de Rietveld.
- Figura 14** a) microscopio óptico b) microscopio electrónica de Barrido (MEB)<sup>61</sup>.

- Figura 15** Esquema de las transiciones vibracionales de los espacimientos Raman.
- Figura 16** Esquema del módulo VSM (magnetómetro de la muestra vibrante) de la estación PPMS<sup>14</sup>. Para las medidas AC fue usado el módulo ACSM do PPMS.
- Figura 17** a) Difractogramas de rayos-X de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> como preparada y tratada térmicamente a 900 °C. b) Refinamiento de difractograma de la muestra como preparada, los círculos de color negro representan los datos experimentales, la línea de color rojo el ajuste y línea azul la diferencia entre las dos. c) Espectros de EDX para la muestra de SnO<sub>2</sub> como preparada.
- Figura 18** a) Espectro de EDS para las nanopartículas de Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>. b) se muestra la ampliación del pico posicionado en ~5.42 keV que corresponde al Cr. c) En la grafica muestra los resultados de EDS que describe los valores nominales y calculados obtenidos.
- Figura 19** a) Difractogramas de rayos-X de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr de 0 hasta 20%. b) Refinamiento de difractograma de la muestra dopadas con 3%, los círculos de color azul representan los datos experimentales, la línea roja el ajuste y la línea verde, la diferencia entre los datos experimentales y la curva de ajuste. c) Volumen y parámetros de redes *a* y *c* en función de la concentración de Cr para las nanopartículas de Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>.
- Figura 20** Se muestra la variación de tamaño medio realizado por los dos métodos. En interior de la figura se muestra la variación de la microdeformación (estrés) ambos en función con la concentración de (Cr).
- Figura 21** Difractogramas de rayos X de nanopartículas de Sn<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> como preparada, 650, 800, 900 y 1050 °C.(función de la temperatura).
- Figura 22** (a) Micrografia de las nanopartículas de Sn<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub>. (b) Distribución histográfica de tamaño de las nanopartículas de cassiterita. La línea sólida (roja) representa la curva de ajuste log-normal.
- Figura 23** (a) Difractogramas de rayos X de nanopartículas de Sn<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> tratadas a s.t., 650, 800, 900 y 1050 °C los símbolos azul representan los datos experimentales, la línea roja es el ajuste y la línea verde es la diferencia entre las dos líneas. b) evolución del volumen. c) dependencia de tamaño medio y en la figura inserida el estrés residual en función de la temperatura.
- Figura 24** Espectros de FTIR obtenidos a temperatura ambiente. El espectro de KBr usado en la preparación de las pastillas también es incluido.
- Figura 25** Ajuste de los espectros FTIR de las muestras Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (x = 0.01; 0.03; 0.05; 0.07; 0.10 y 0.20). Los puntos verdes representan los datos experimentales y la

línea roja representa el ajuste con funciones Lorentzianas.

- Figura 26** Espectro Raman de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sin dopaje obtenido a temperatura ambiente.
- Figura 27** Espectros Raman obtenidos a la temperatura ambiente de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr.
- Figura 28** (a) Largura de línea (FWHM) en función de la concentración de Cr. (b) Posición del modo A<sub>1g</sub> en función de la concentración de Cr.
- Figura 29** Espectros Raman para las nanopartículas de Sn<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> las cuales fueron tratadas térmicamente s.t., 650, 800, 900 y 1050 °C por 2 horas. Los puntos azules representan los datos experimentales y las líneas en rojo representan los ajustes. Los modos desconvuélidos también se muestran en la parte inferior de cada espectro.
- Figura 30** M vs. H a 2 K de las muestras de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr. Este mismo gráfico fue insertado en la figura para la visualización de bajos campo magnético.
- Figura 31** Gráficos de M(1/H) para uno de los lazo terminales de histéresis para el Sn<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> (observe que la línea morada no es un ajuste más bien es una línea de ayuda para los ojos).
- Figura 32** Medidas de M( H) a 300 K de las muestras de SnO<sub>2</sub> dopadas con 1, 3, 7, 10 y 20 de Cr, evidenciando la ocurrencia de ferromagnetismo en las muestras con 1 y 3% de Cr.
- Figura 33** Curvas de  $\chi$  vs. T para serie, Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>, en un campo aplicado de 2 kOe. En el gráfico insertado se presenta las curvas de  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  vs. T.
- Figura 34** Evolución del momento magnético efectivo en función de la concentración de Cr.
- Figura 35** a) Ajuste con dos funciones de Brillouin de la curva M vs. H a 2 K para muestra de Sn<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>. b) evolución del parámetro  $\delta$  con la concentración de Cr para la serie Sn<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub>O<sub>2</sub>
- Figura 36** Curvas de  $\chi$  vs. T para la muestra de Sn<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> tratadas a s.t., 650, 800, 900 °C en un campo aplicado de 1 kOe en el gráfico inserido se representa las curvas  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  vs. T.
- Figura 37** Curvas de M vs. H para la muestra de 10mol% tratadas térmicamente a una temperatura de 300K.
- Figura 38** Curvas de M vs. H para la muestra de 10 mol% tratadas termicamente a una temperatura de 5 K.

## LISTA DE TABLAS

- Tabla 1:** Relación de número de cationes ( $\nu_c$ ) en algunas matrices semiconductoras.
- Tabla 2:** Datos de  $\delta_p$  y  $x_p$  en la formación de BMPs con ferromagnetismo en algunos semiconductores.
- Tabla 3:** Lista de parámetros obtenidos de los refinamientos estructurales (tamaño medio cristalino  $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ , parámetros de redes  $a$  y  $c$ , parámetro interno  $u$ , volumen y estrés residual  $\varepsilon$ ) obtenido vía refinamiento de los difractogramas usando el método de Rietveld. La calidad de los refinamientos es representada por  $S=R_{\text{wp}}/R$ .
- Tabla 4:** Tamaño, parámetros de red  $a$ ,  $c$  y la razón  $c/a$ , parámetro interno de la red ( $u$ ), densidad y volumen obtenidos a través del refinamiento por el método de Rietveld (GSAS) para el sistema  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ . Parámetros ( $S$ ) que cuantifican la calidad de los refinamientos también están incluidos.
- Tabla 5:** Comparación entre el diámetro medio de las nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  por difracción de rayos-X ( $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ ) y por microscopía electrónica de transmisión ( $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ ).
- Tabla 6:** Muestra los parámetros obtenidos del refinamiento de Rietveld de los difractogramas. Tamaño medio ( $\langle D \rangle_{\text{GSAS}}$ ), parámetros de red y volumen. Para la muestra de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  tratadas a s.t., 650, 800, 900 y 1050 °C en el tiempo de 2 horas.
- Tabla 7:** Principales bandas observadas en los espectros FTIR en la región entre 1000 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ .
- Tabla 8:** Lista de los valores de las posiciones de los modos infrarrojos activos obtenidos por el ajuste de los espectros medidos a temperatura ambiente.
- Tabla 9:** Posiciones de los modos vibracionales determinadas del espectro Raman de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ .
- Tabla 10:** Se muestran las posiciones de los picos y áreas espectrales relativas obtenidas de los ajustes de los espectros Raman de las muestras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ .
- Tabla 11:** Posiciones de los modos obtenidas de los ajustes de los espectros Raman de las nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  las cuales fueron tratadas térmicamente a s.t., 650, 800, 900 y 1050 °C.
- Tabla 12:** Magnetización de saturación ( $M_{\text{sat}}$ ) a  $T = 2$  K para las serie de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Cr.
- Tabla 13:** Resultados de  $\mu_{\text{eff}}$  y  $\theta_{\text{CW}}$  para la serie de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Cr, obtenidos a partir de los ajustes de  $\chi(T)$  a 2 kOe.
- Tabla 14:** Resultados de los ajustes con las dos funciones de Brillouin: número de polarones ( $N_{\text{pol}}$ ) y la concentración de electrones donadores (electrón donador -

$\delta$ ) para las muestras de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr.

**Tabla 15:** Valores de los parámetros obtenidos a través de los ajustes de las curvas  $\chi(T)$  la ley de Curie-Weiss para la muestra de 10 mol% tratadas térmicamente.

# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1 Motivación del trabajo

Actualmente, el uso es cada vez mayor de gases contaminantes en procesos industriales y domésticos, la creciente preocupación relacionada a factores como economía energética, control de procesos industriales y degradación del medio ambiente demandan que sean desarrollado nuevos sensores de detección de gases<sup>1,2</sup>. Dentro de los diversos tipos de sensores, los sensores de gas basados en compuestos de SnO<sub>2</sub>, ZnO, CeO<sub>2</sub>, WO<sub>3</sub>, entre otros, son atractivos y están siendo bastante estudiados porque ofrecen ventajas sobre otros tipos de sensores más caros y menos sensibles<sup>3</sup>. En los sensores de estado sólido, el mecanismo responsable de la detección del gas es la variación de la conductividad del material sensor. Las moléculas de un gas oxidante o reductor que pasan por el ambiente del sensor interactúan con su superficie y producen una variación relativa de la conductividad eléctrica, la cual está directamente relacionada al flujo del gas a ser detectado<sup>4</sup>. Los recientes avances en la producción de nanomateriales ofrecen la oportunidad de mejorar la respuesta de estos materiales cuando se comparan con materiales a base de granos micrométricos, ya que con el aumento del área superficial se gana la sensibilidad de los sensores. Se sabe que la sensibilidad está directamente relacionada a la mayor concentración de vacantes de oxígeno ( $V_{O-}$ ) que se producen principalmente en la superficie de las nanopartículas<sup>1;5</sup>.

Esto significa que la razón de área superficial / volumen debe ser maximizada para tener un sistema más sensible. Se cree, si es posible alcanzar un tamaño de partícula del orden de magnitud nanométrica de la capa de depleción de los oxígenos adsorbidos<sup>6</sup>, la sensibilidad del sistema aumentará significativamente, ya que los fenómenos volumétricos (“*bulk*”) serán prácticamente anulados. Una de las formas de reducir el tamaño de las nanopartículas es mediante dopaje. Se sabe que el dopaje de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> con iones de metales de transición o tierras raras, reduce el tamaño de las nanopartículas en el orden de algunos nanómetros con el aumento del contenido de dopante, lo que posibilita el aumento de área

superficial y mejora la respuesta del sensor cuando se somete a un flujo de gas oxidante o reductor<sup>7</sup>. Sin embargo, la reducción del tamaño en la escala nanométrica trae consigo otras dificultades asociadas con los contactos eléctricos (películas finas) necesarios para medir la variación de conductividad del material, especialmente cuando el sensor está expuesto a ambientes químicamente reactivos que degradan la superficie o en aplicaciones del material como sensor. En este sentido, la posibilidad de utilizar la respuesta magnética (ferromagnetismo) de compuestos de óxidos dopados con elementos magnéticos, que presenten ordenación magnética por encima de la temperatura ambiente para la detección de gases es sin duda una alternativa prometedora, principalmente cuando se trata de sensores basados en partículas nanométricas. Las ventajas de los sensores magnéticos de gas sobre los sensores convencionales son la mayor estabilidad y sensibilidad con menor tiempo de respuesta. Un menor tiempo de respuesta permite tomar acciones de prevención rápidas, como por ejemplo, cuando ocurre una fuga de un gas explosivo o de un gas extremadamente tóxico.

Por otro lado se informa que los efectos del dopaje en una matriz mejora las propiedades magnéticas y eléctricas, por ejemplo el SnO<sub>2</sub> dopado con Cr, con el aumento de la magnetización de saturación (MS)<sup>8; 9</sup> de la contribución ferromagnética muestra una mayor sensibilidad. *Nomura et al. 2009* muestra que en el SnO<sub>2</sub> el co-dopaje con Fe y Sb en bajas concentraciones trae un aumento de número portadores (electrones) lo que induce el ferromagnetismo en ese sistema<sup>10</sup>, sin duda mejoraría la eficiencia de los sensores con respuesta eléctrica y magnética. Para lo cual las posibles aplicaciones mencionadas de los materiales nanoestructurados deben tener conocimiento de las propiedades de esos materiales. En ese sentido, la caracterización por técnicas analíticas para obtener mayor área superficial específica será corroborada usando el refinamiento Rietveld, el cual proporciona más informaciones acerca de las condiciones adecuadas para el aprovechamiento de esas propiedades diferenciadas.

### 1.2 Formulación del Problema

En la actualidad, los dispositivos como sensores de gases contaminantes para estado sólido, con tamaño de grano en la orden de  $\mu m$ , son muy utilizados para la detección de diferentes tipos de gases, donde presenta un mejoramiento de detección cuando dopamos con metales de transición en diferentes concentraciones. Las propiedades de óxidos semiconductores como  $\text{SnO}_2$ , están siendo estudiados en relación con la búsqueda de nuevos materiales para sensores de gases reductores de estado sólido, al dopar con un metal de transición estos son más sensibles, cuando el tamaño de grano promedio es menor a 30 nm, atrayendo considerablemente el interés científico debido a las mejoras en rapidez y sensibilidad relacionadas con el tamaño de grano.

### 1.3 Objetivos del problema

#### 1.3.1. Objetivo general

- ✓ Estudiar las propiedades estructurales, morfológicas y magnéticas de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Cr en concentraciones de 0 hasta 20 mol%.

#### 1.3.2 *Objetivos específicos*

- ✓ Determinar las propiedades estructurales de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Cr;
- ✓ Estudiar las propiedades vibracionales a través de la técnica de espectroscopia Raman y su dependencia en la concentración de Cr;
- ✓ Estudiar la dependencia de las propiedades morfológicas y magnéticas con el dopante, la distribución de este dopante en todo el volumen de la nanopartícula;
- ✓ Estudiar las propiedades magnéticas y determinar su naturaleza por medio de las medidas de magnetización en amplios valores de temperaturas y campos magnéticos aplicados.

# Capítulo 2

## Revisión Teórica

### 2.1 Propiedades magnéticas

La interacción de campo molecular propuesta por Pierre Weiss provocó una instigante curiosidad en los científicos de la época, pues, desde entonces la magnitud del magnetismo establecido para el hierro (elemento estudiado por el autor mencionado) todavía era desconocida. No en tanto, fue difundido el concepto de Hamiltoniano de espín, intentando cuantificar la interacción entre los espines de los átomos del material, siendo también llamado como *interacción de canje* debido al efecto columbiano de los electrones. Inicialmente tomamos como ejemplo a un átomo con  $Z$  electrones, cuyo Hamiltoniano está sin perturbación (sin el campo magnético aplicado) es dado por<sup>11</sup>:

$$\hat{\mathcal{H}}_0 = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m_e} + V_i \right) \quad (2.1)$$

donde:

$$E_K = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{p_i^2}{2m_e} \right) \quad (2.2)$$

es la energía cinética y  $V_i$  es la energía potencial respectivamente para el electrón  $i$ , con momento  $p_i$  y masa  $m_e$ .

Definimos un término de perturbación en el sistema con aplicación de un campo magnético  $\vec{B}$ , observando el estudio de la dinámica descrita por el orden magnética de los  $Z$  electrones del átomo por:

$$\vec{B} = \vec{\nabla} \times \vec{A} \quad (2.3)$$

en la ecuación 2.3 el vector  $\vec{A}$  es el llamado potencial vector, dado por:

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{A} = 0 \quad (2.4)$$

Este potencial vector es descrito de la siguiente forma:

$$\vec{A}(\vec{r}) = \frac{(\vec{B} \times \vec{r})}{2} \quad (2.5)$$

entonces la energía cinética (ecuación 2.2) debe ser reescrita, pues el término perturbativo torna el momento, siendo generalizado:

$$E_K = \frac{1}{2m} (\vec{p} + e\vec{A})^2 \quad (2.6)$$

sabemos que:

$$\vec{p} \cdot \vec{A} = \vec{p} \cdot \vec{A} \quad (2.7)$$

luego, la ecuación 2.6 se torna igual:

$$E_K = \frac{1}{2m} \vec{p}^2 + \frac{e}{m} \vec{A} \cdot \vec{p} + \frac{e^2}{2m} \vec{A} \cdot \vec{A} \quad (2.8)$$

substituyendo a la ecuación 2.8 en la ecuación 2.1, dará como resultado:

$$\hat{\mathcal{H}} = \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} \right) + V_i + \frac{e\vec{A} \cdot \vec{p}}{m} + \frac{e^2 \vec{A} \cdot \vec{A}}{2m} \quad (2.9)$$

a partir de la ecuación 2.5, reescribimos el producto escalar de  $\vec{A} \cdot \vec{p}$  de la siguiente forma:

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} (\vec{B} \times \vec{r}) \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} (\vec{r} \times \vec{p}) \cdot \vec{B} \quad (2.10)$$

Si la posición de electrón  $i$  con momento  $\vec{p}_i$  en el átomo es  $\vec{r}_i$ , entonces el momento angular orbital total es dado por<sup>12</sup>:

$$\hbar \vec{L} = \sum_{i=1}^Z \vec{r}_i \times \vec{p}_i \quad (2.11)$$

la ecuación 2.10 resulta así:

$$\vec{A} \cdot \vec{p} = \frac{1}{2} \hbar \vec{L} \cdot \vec{B} \quad (2.12)$$

Substituyendo las ecuación 2.5 y 2.12 en la ecuación 2.9, resulta:

$$\begin{aligned}\hat{\mathcal{H}} &= \sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_i \right) + \frac{e}{m} \left( \frac{1}{2} \hbar \vec{L} \cdot \vec{B} \right) + \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{e^2}{2m} \left( \frac{1}{2} (\vec{B} x \vec{r}_i) \right)^2 \right] \\ &= \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_i \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_0} + \underbrace{\mu_B \vec{L} \cdot \vec{B} + \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{e^2}{8m} (\vec{B} x \vec{r}_i)^2 \right]}_{\hat{\mathcal{H}}_1}\end{aligned}\quad (2.13)$$

donde

$$\mu_B = \frac{e\hbar}{2m} \quad (2.14)$$

representa el valor de magnetón de Bohr, con  $\hbar$  es el valor de la constante de *Planck* y  $m$  la masa del electrón.

El termino designado por  $\hat{\mathcal{H}}_1$  en la ecuación 2.13 describe la interacción del sistema con el campo  $\vec{B}$  externo aplicado. En este escenario, un término adicional debe ser introducido en la ecuación, para representar el momento angular de espín  $\vec{S}$  del electrón, escrito en la forma  $\mu_B g_s \vec{S} \cdot \vec{B}$ , donde  $g_s$  es llamado como el factor de Landé que para un electrón asume valor aproximado a 2 <sup>12</sup>. Luego, el Hamiltoniano reescrito en esta consideración es:

$$\hat{\mathcal{H}} = \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left( \frac{\vec{p}_i^2}{2m} + V_i \right)}_{\hat{\mathcal{H}}_0} + \underbrace{\mu_B (\vec{L} + g_s \vec{S}) \cdot \vec{B}}_{\hat{\mathcal{H}}_1^{PA}} + \underbrace{\sum_{i=1}^Z \left[ \frac{e^2}{8m} (\vec{B} x \vec{r}_i)^2 \right]}_{\hat{\mathcal{H}}_1^{DI}} \quad (2.15)$$

el termino  $\hat{\mathcal{H}}_1^{PA}$  es conocido como termino paramagnético y  $\hat{\mathcal{H}}_1^{DI}$  como termino diamagnético <sup>11</sup>, los cuales serán brevemente discutidos más adelante.

### 2.1.1 Diamagnetismo

La primera evidencia del fenómeno diamagnético fue descubierta por Michael Faraday en 1845, cuando él verifico que una porción de bismuto (*Bi*) se repelía con el imán ambos polos <sup>13</sup>. La formulación clásica viene a ser desarrollada en 1905 por el físico francés Paul Langevin <sup>14</sup>.

El diamagnetismo está presente en grados de magnitud en todos los materiales <sup>12; 15</sup>. El fenómeno es caracterizado por una susceptibilidad magnética negativa (como descrito por la

ecuación 2.14) y de orden aproximadamente  $10^{-5}$  <sup>14</sup>. Clásicamente, presentara un valor negativo que entendido semejante a la ley de Lenz, donde un magnetismo contrario es inducido al frente de un campo externo aplicado en el cuerpos diamagnético<sup>14</sup>. Es estudiada como herramientas de la mecánica cuántica, pues, el diamagnetismo es más bien observado en materiales que contienen átomos de capas electrónicas completas, las cuales producen momento angular total nulo, o sea,

$$\vec{L} = \vec{S} = 0 \quad (2.16)$$

y por lo tanto en la ecuación 2.15

$$\mu_B(\vec{L} + g_s\vec{S}) = 0 \quad (2.17)$$

que, por consecuencia lleva el correspondiente termino perturbado ( $\hat{\mathcal{H}}_1$ ) de la ecuación 2.15 tener en cuenta solamente de la parte paramagnética ( $\hat{\mathcal{H}}_1^{PA}$ ) y restando apenas la parte diamagnética,

$$\hat{\mathcal{H}}_1^{DI} = \sum_{i=1}^Z \left[ \frac{e^2}{8m} \frac{(\vec{B}x\vec{r}_i)^2}{\delta} \right] \quad (2.18)$$

Asumiendo que el campo magnético  $\vec{B}$  es paralelo al eje z,  $\vec{B} = (0,0,B)$ , la expresión  $\delta$  de la ecuación 2.18 se torna:

$$\begin{aligned} (\vec{B}x\vec{r}_i)^2 &= \left( \begin{vmatrix} \hat{x} & \hat{y} & \hat{z} \\ 0 & 0 & B \\ x_i & y_i & z_i \end{vmatrix} \right)^2 \\ &= (-By_i\hat{x} + Bx_i\hat{y}).(-By_i\hat{x} + Bx_i\hat{y}) \\ &= B^2(x_i^2 + y_i^2) \end{aligned} \quad (2.19)$$

substituyendo a la ecuación 2.19 en el término  $I$  de la ecuación 2.18, obtenemos:

$$\hat{\mathcal{H}}_1^{DI} = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z (x_i^2 + y_i^2) \quad (2.20)$$

en estado fundamental el valor esperado de la energía del átomo se relaciona con el termino diamagnético ( $\hat{\mathcal{H}}_1^{DI}$ ) por <sup>11 12</sup>:

$$E_0 = \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | \underbrace{(x_i^2 + y_i^2)}_{\beta} | 0 \rangle \quad (2.21)$$

donde  $|0\rangle$  es la función de onda que representa el estado fundamental.

Si tratamos la densidad electrónica del átomo distribuida esféricamente y simétricamente, debemos hacer la siguiente consideración en el término  $\beta$  de la ecuación 2.21:

$$\langle x_i^2 \rangle = \langle y_i^2 \rangle = \langle z_i^2 \rangle = \frac{1}{3} \langle r_i^2 \rangle \quad (2.22)$$

substituyendo la ecuación 2.22 en la expresión  $II$  de la ecuación 2.21, obtenemos:

$$\begin{aligned} E_0 &= \frac{e^2 B^2}{8m} \sum_{i=1}^Z \frac{2}{3} \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \\ &= \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \end{aligned} \quad (2.23)$$

por definición, la energía libre de Helmholtz es dada por:

$$F = E - TS \quad (2.24)$$

donde  $S$  es la entropía del sistema y  $T$  la temperatura, substituyendo la ecuación 2.23 en la ecuación 2.24, obtenemos:

$$F = \frac{e^2 B^2}{12m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle - TS \quad (2.25)$$

Sabemos de la mecánica estadística que la magnetización y la susceptibilidad magnética son descritas por:

$$M = -\frac{N}{V} \frac{\partial F}{\partial B} \quad (2.26)$$

$$\chi = -\frac{N}{V} \frac{\partial^2 F}{\partial B^2} \quad (2.27)$$

donde  $\frac{N}{V}$  es la razón que representa el número de átomos en un determinado volumen.

Substituyendo la ecuación 2.25 en las ecuación 2.26 y 2.27, respectivamente obtenemos:

$$M = -\frac{N e^2 B}{V 6m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.28)$$

$$\chi = -\frac{N e^2}{V 6m} \sum_{i=1}^Z \langle 0 | r_i^2 | 0 \rangle \quad (2.29)$$

Como mencionado en el inicio de la discusión sobre el diamagnetismo en los materiales, la susceptibilidad magnética asume negativos, visto en la ecuación 2.29 por la indicación de incertidumbre negativa. Además de eso, podemos concluir que el fenómeno no depende del parámetro temperatura.

### 2.1.2 Paramagnetismo

Materiales clasificados como paramagnéticos son aquellos en los cuales los momentos magnéticos intrínsecos no interactúan entre si, o sea, en la ausencia de un campo magnético externo esos materiales no presentan magnetización espontanea. En este contexto, el orden paramagnético expresa valores positivos para la susceptibilidad magnética de esa forma los dipolos magnéticos están orientados en la misma dirección de  $\vec{B}$  aplicado<sup>11; 12</sup>. Comúnmente, el paramagnetismo es caracterizado por valores típicos de  $\chi$  entre  $10^{-3} < \chi < 10^{-5}$ .

Habiendo visto el término paramagnético en el hamiltoniano del sistema como:

$$\hat{\mathcal{H}}_1^{PA} = \mu_B (\vec{L} + g_S \vec{S}) \cdot \vec{B} \quad (2.30)$$

que, al contrario de la consideración hecho para el diamagnetismo, en el paramagnetismo  $\vec{L}$  y  $\vec{S}$  son diferentes de cero. La energía total asociada de la interacción del electrón  $i$  con el campo magnético (H) inserido puede ser determinada a partir de  $\hat{\mathcal{H}}_1^{PA}$  en la base  $|jls\rangle$  de la siguiente forma:

$$E = \langle \hat{\mathcal{H}}_1^{PA} \rangle = \langle jls | \hat{\mathcal{H}}_1^{PA} | jls \rangle \quad (2.31)$$

o sea,

$$E = \mu_B \langle \vec{L} + g_S \vec{S} \rangle \cdot \vec{B} \quad (2.32)$$

Utilizando el teorema de la proyección <sup>16</sup> en la dirección de  $\vec{J}$  en la ec. 2.32, tenemos:

$$\begin{aligned}
 E &= \mu_B \langle (\vec{L} + g_s \vec{S}) \cdot \frac{\vec{J}}{\hbar^2 j(j+1)} \rangle \cdot \vec{B} \\
 &= \mu_B \langle \overset{III}{\vec{L} \cdot \vec{J}} + 2 \overset{IV}{\vec{S} \cdot \vec{J}} \rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}
 \end{aligned} \tag{2.33}$$

sabiendo, por definición, que el momento angular total es dado por:

$$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} \tag{2.34}$$

podemos escribir:

$$\vec{L} = \vec{J} - \vec{S} \quad \Rightarrow \quad \vec{S} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2) \tag{2.35}$$

$$\vec{S} = \vec{J} - \vec{L} \quad \Rightarrow \quad \vec{L} \cdot \vec{J} = \frac{1}{2} (\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2) \tag{2.36}$$

Substituyendo las ecuación 2.35 e 2.36 en los términos *III* y *IV* de la ec. 2.33, respectivamente, obtenemos:

$$\begin{aligned}
 E &= \mu_B \left\langle \frac{\frac{1}{2} (\vec{J}^2 + \vec{L}^2 - \vec{S}^2) + 2 \cdot \frac{1}{2} (\vec{J}^2 + \vec{S}^2 - \vec{L}^2)}{\hbar^2 j(j+1)} \right\rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \\
 E &= \mu_B \left\langle \frac{(3\vec{J}^2 - \vec{L}^2 + \vec{S}^2)}{2\hbar^2 j(j+1)} \right\rangle \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Los autovalores de  $\vec{S}^2$ ,  $\vec{L}^2$  y  $\vec{J}^2$  son respectivamente dados por <sup>11</sup>:

$$\vec{S}^2 \Rightarrow s(s+1) \tag{2.38}$$

$$\vec{L}^2 \Rightarrow l(l+1) \tag{2.39}$$

$$\vec{J}^2 \Rightarrow j(j+1) \tag{2.40}$$

substituyendo las ecuación 2.38, 2.39 y 2.40 en la ecuación 2.37, obtenemos:

$$E = \mu_B \left[ \frac{3j(j+1) - l(l+1) + s(s+1)}{2j(j+1)} \right] \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B}$$

$$= \mu_B \underbrace{\left[ \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \right]}_V \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \quad (2.41)$$

el termino representado por  $V$  en la ec. 2.41 es conocido factor  $g$  de Landé<sup>11</sup>,

$$g = \frac{3}{2} + \frac{s(s+1) - l(l+1)}{2j(j+1)} \quad (2.42)$$

en este escenario, la ecuación 2.41 es rescrita de la siguiente forma:

$$E = \mu_B g \langle \vec{J} \rangle \cdot \vec{B} \quad (2.43)$$

Por otro lado, la proyección del momento angular total  $\vec{J}$  al longo del eje  $\hat{z}$  es  $j_z$ , el que lleva la ec. 2.43 ser rescrita de la siguiente forma:

$$E = \mu_B g B j_z \quad (2.44)$$

como tenemos que determinar el comportamiento térmico de electrones de los niveles dados por la ecuación 2.44, debemos evaluar la función de partición la cual es dada por<sup>17</sup>:

$$Z = \sum_j e^{-\beta E_j} \quad (2.45)$$

donde  $\beta = \frac{1}{K_B T}$ , con  $K_B$  siendo la constante de Boltzman y  $T$  la temperatura. Substituyendo la ecuación 2.44 en la ecuación 2.45, obtenemos:

$$Z = \sum_{j_z=-j}^j e^{\beta \mu_B g B j_z} \quad (2.46)$$

aplicando la expresión matemática<sup>18 19</sup> [10,11]

$$\sum_{k=-n}^n x^k = \frac{x^{n+\frac{1}{2}} - x^{-n-\frac{1}{2}}}{x^{\frac{1}{2}} - x^{-\frac{1}{2}}} \quad (2.47)$$

en la ecuación 2.46, obtenemos:

$$Z = \frac{e^{\beta \mu_B g B \frac{2j+1}{2}} - e^{\beta \mu_B g B \frac{-2j-1}{2}}}{e^{\frac{1}{2} \beta \mu_B g B} - e^{-\frac{1}{2} \beta \mu_B g B}} \quad (2.48)$$

$$\text{Senh } x = \frac{e^x - e^{-x}}{2} \quad (2.49)$$

que, aplicado en la ecuación 2.48 para  $N$  átomos, obtenemos:

$$Z_N = \left[ \frac{\text{senh} \left( \frac{2j+1}{2} \beta \mu_B g B \right)}{\text{senh} \left( \frac{1}{2} \beta \mu_B g B \right)} \right]^N \quad (2.50)$$

Aplicando el logaritmo en esta ecuación, obtenemos:

$$\log Z_N = \frac{N}{V} \log \left[ \frac{\text{senh} \left( \frac{2j+1}{2} \beta \mu_B g B \right)}{\text{senh} \left( \frac{1}{2} \beta \mu_B g B \right)} \right] \quad (2.51)$$

La magnetización es calculada por<sup>11</sup>:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{\partial (\log Z_N)}{\partial B} \quad (2.52)$$

substituyendo la ecuación 2.51 en la ecuación 2.52, obtenemos:

$$M = \frac{1}{\beta} \frac{N}{V} \beta g \mu_B \left[ \frac{2j+1}{2} \coth \left( \frac{2j+1}{2} \beta g \mu_B B \right) - \frac{1}{2} \coth \left( \frac{1}{2} \beta g \mu_B B \right) \right] \quad (2.53)$$

Haciendo  $y = \beta g \mu_B J B$ , con  $j = J$ , obtenemos de la ecuación encima:

$$M = \frac{N}{V} g \mu_B J B_J(y) \quad (2.54)$$

donde

$$B_J(y) = \frac{2J+1}{2J} \coth \left( \frac{2J+1}{2J} y \right) - \frac{1}{2J} \coth \left( \frac{1}{2J} y \right) \quad (2.55)$$

Esa expresión es conocida como la función de Brillouin<sup>11</sup>. Haciendo  $y \ll 1$  en la ecuación 2.55, obtenemos:

$$B_J(y) = \frac{J+1}{3J} y \quad (2.56)$$

Substituyendo la ecuación 2.56 en la ecuación 2.54 y sabiendo que  $y = \beta g \mu_B J B$ , tenemos:

$$M = \frac{N}{V} g \mu_B J \left( \frac{J+1}{3J} y \right)$$

$$\begin{aligned}
 &= \frac{N}{V} g \mu_B J \left( \frac{J+1}{3J} \beta g \mu_B J B \right) \\
 &= \frac{N \mu_0 J(J+1) g^2 \mu_B^2 B}{V 3K_B T} \tag{2.57}
 \end{aligned}$$

Sabiendo que la susceptibilidad magnética también puede ser calculada por<sup>20</sup>:

$$\chi = \frac{\partial M}{\partial B} \tag{2.58}$$

tenemos:

$$\begin{aligned}
 \chi &= \frac{\partial}{\partial B} \left( \frac{N \mu_0 J(J+1) g^2 \mu_B^2 B}{V 3K_B T} \right) \\
 &= \frac{N \mu_0 g^2 \mu_B^2}{V 3K_B T} J(J+1) \tag{2.59}
 \end{aligned}$$

$$= \frac{N \mu_0 \mu_{eff}^2}{V 3K_B T} \tag{2.60}$$

$$= \frac{C_{Curie}}{T} \tag{2.61}$$

donde

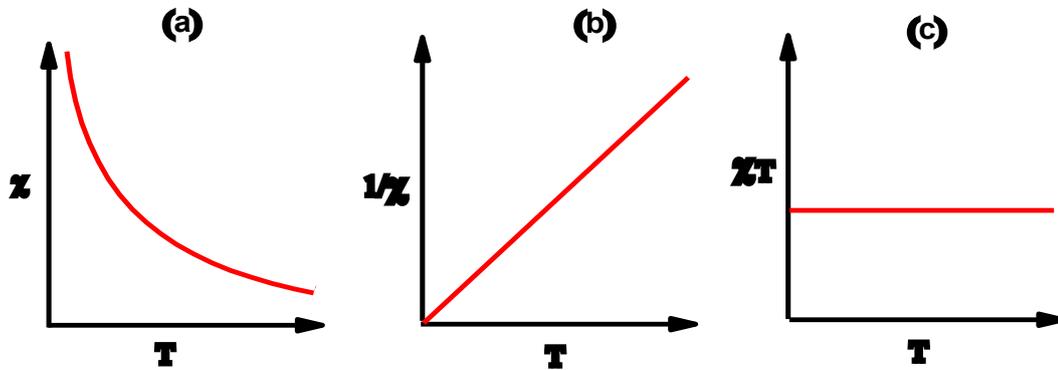
$$\mu_{eff} = \sqrt{J(J+1)} \cdot g \mu_B \tag{2.62}$$

$$C_{Curie} = \frac{N \mu_0 \mu_{eff}^2}{V 3K_B} \tag{2.63}$$

son el momento magnético efectivo y la constante de Curie, respectivamente<sup>11 12</sup>.

La ecuación 2.61 es llamada ley de Curie<sup>12</sup> que, como explícito por la propiamente dicha, describe la dependencia de la susceptibilidad magnética de un material con la temperatura, siendo ambas inversamente proporcional entre sí. La tendencia de los dipolos magnéticos encuentra la oposición al alineamiento favorable al (H) frente del parámetro temperatura. El paramagnetismo puede ser reconocido por la magnitud de la susceptibilidad y su valor en función de la temperatura, como observado en la Figura 1. Podemos reescribir la ecuación 2.60 utilizando en la ecuación 2.61 y obtener nuevamente  $\mu_{eff}$

$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3K_B}{N\mu_0\mu_B^2} C_{Curie}} \cdot \mu_B \quad (2.64)$$



**Figura 1.** Gráficos para diferentes comportamientos de  $\chi$  vs.  $T$  con la aplicación de la ley de Curie: En (a) tenemos el comportamiento típico que representa la ley; En (b) dependencia de  $1/\chi$  a la  $T$  con comportamiento lineal; En (c) el producto de  $\chi$  y  $T$  es constante<sup>12</sup>.

Es más interesante trabajar con la nueva configuración para el  $\mu_{eff}$  debido a la facilidad de trabajar en ajustes de datos experimentales, que será explicado detalladamente en los resultados experimentales. Un primer análisis es observado en la Figura 1(a), en el comportamiento de  $\chi(T)$  podemos utilizar la ecuación 2.64.

### 2.1.3 Ferromagnetismo

El científico Pierre Weiss elabora una primera explicación para el ferromagnetismo en los materiales<sup>12</sup>. La orden ferromagnética explicada por él es basada en una magnetización espontanea compuesta por momentos que interaccionan entre mismo que en la ausencia de un H (campo magnético)<sup>18</sup>.

Para estudiar el ferromagnetismo en los materiales con un campo  $\vec{H}$  aplicado, utilizamos un hamiltoniano apropiado, el cual es descrito de la siguiente forma<sup>12</sup>:

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j + g\mu_B \sum_j \vec{S}_j \vec{H} \quad (2.65)$$

El primer término de la derecha representa la energía de canje (*Heisenberg*), y el segundo la energía de *Zeeman*<sup>12</sup>. Además sumiendo, por simplicidad, que no existe momento angular orbital en sistema,  $L = 0$  y  $J = S$ . La solución de la ecuación 2.65, Pierre Weiss elaboro una

aproximación de campo molecular medio ( $B_m$ ), el cual describe la interacción de un ion magnético con los sus vecinos. Esta aproximación es caracterizada por la siguiente ecuación<sup>12</sup>:

$$\vec{B}_m = -\frac{2}{g\mu_B} \sum_j J_{ij} \vec{S}_j \quad (2.66)$$

La energía del i-ésimo espín es dada por una parte de la energía de Zeeman ( $g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}$ ) y otra parte de la energía de canje<sup>12</sup>. La interacción total de canje entre el i-ésimo espín y sus vecinos es  $-2 \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$ , donde el factor de 2 es un término usado para un doble conteo<sup>12</sup>. Ese término puede ser reescrito a partir de la ecuación 2.66 de la siguiente forma:

$$-2\vec{S}_i \cdot \sum_j J_{ij} \vec{S}_j = -g\mu_B \vec{S}_i \cdot \vec{B}_m \quad (2.67)$$

En este caso, la interacción de canje fue substituida por un campo molecular medio efectivo, siendo producido por los espines vecinos. Una nova configuración para el Hamiltoniano efectivo es reescrita a partir de la reconsideración la expresión de canje (ecuación 2.67) en la ecuación 2.65, donde obtenemos:

$$\hat{H} = g\mu_B \sum_i S_i (\vec{H} + \vec{B}_m) \quad (2.68)$$

Una vez que el campo molecular  $\vec{B}_m$  mide el efecto del ordenamiento del sistema, puede asumir que<sup>11; 12</sup>:

$$\vec{B}_m = \lambda M \quad (2.69)$$

con  $\lambda$  siendo el campo molecular constante  $\lambda$  es positivo para materiales ferromagnéticos y muestra frecuentemente de valores elevados debido a la influencia de la interacción de Coulomb sobre la interacción de canje.

Como observado en la ecuación 2.69, la aproximación de campo medio es proporcional a la magnetización, o sea, la interacción magnética presentes entre átomos de un muestra es directamente proporcional a  $\lambda M$  sumando el campo magnético. Esa relación es descrita por el término  $\vec{H} + \vec{B}_m$  en la ecuación 2.68.

Por definición en la ecuación 2.58, podemos reescribiendo teniendo en cuenta la interacción del campo magnético externo y el campo medio por:

$$M = \chi_p(\vec{H} + \lambda M) \quad (2.70)$$

$$\frac{M}{\vec{H}} = \frac{\chi_p}{1 - \chi_p \lambda} \quad (2.71)$$

donde  $\chi_p$  es la susceptibilidad paramagnética. Utilizando la definición descrita por la ecuación 2.58 en la ecuación 2.70, obtenemos:

$$\chi = \frac{\chi_p}{1 - \chi_p \lambda} \quad (2.72)$$

Aplicando la ley de Curie ( $\chi_p = \frac{C_{Curie}}{T}$ ) en la ecuación arriba, obtenemos:

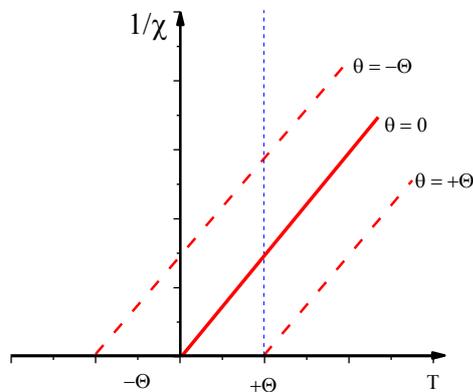
$$\begin{aligned} \chi &= \frac{\frac{C_{Curie}}{T}}{1 - \frac{C_{Curie} \lambda}{T}} \\ &= \frac{C_{Curie}}{T - \theta_{CW}} \end{aligned} \quad (2.73)$$

con  $\theta_{CW} = C_{Curie} \cdot \lambda$  describiendo la llamada temperatura de Curie-Weiss, la cual cuantifica a intensidad de la interacción entre los momentos de dipolo magnético<sup>21</sup>.

A partir de  $\theta_{CW}$  es posible determinar la interacción de canje  $J$  a través de la siguiente ecuación<sup>18</sup>:

$$\theta_{CW} = \lambda C_{Curie} = \frac{zJS(S+1)}{3K_B} \quad (2.74)$$

donde  $z$  el número de primeros vecinos.



**Figura 2.** Se muestra  $1/\chi(T)$  las fases magnéticas con respecto a la temperatura de Curie-Weiss  $\theta_{CW}$ <sup>22</sup>

A través de la temperatura de Curie-Weiss podemos clasificar el orden magnético en los materiales a partir de la magnitud de la misma. En este caso, si  $\theta_{CW}$  fuera positivo, tenemos ferromagnetismo caracterizado con valores de  $\lambda$  mayores que cero. Por otro lado, si  $\theta_{CW}$  fuera negativo, tenemos antiferromagnetismo con  $\lambda < 0$  (Figura 2). Cuando  $\theta = 0$  tenemos paramagnetismo<sup>11</sup>. El gráfico de  $1/\chi$  vs.  $T$  expuesto en la Figura muestra la magnitud de orden magnética caracterizada a partir del comportamiento de la susceptibilidad magnética en función temperatura.

Como observado en todas las discusiones con respecto al orden magnético de largo alcance, este fenómeno está directamente enlazados a las interacciones de los momentos magnéticos de los  $e^-$  que componen los materiales. Este efecto de interacción es puramente cuántico. En este contexto, las interacciones entre los momentos magnéticos de los espines son llamadas de interacciones de canje, siendo nada más que interacciones electrostáticas de corrientes de cargas de mismo señal estarán en un estado de mayor energía cuando están próximas (ordenadas con un campo magnético aplicado, por ejemplo), y estarán en un estado de menor energía cuando no estará interaccionando<sup>12</sup>. La interacción de canje es generalmente descrita por el Hamiltoniano de Heisenberg, o cual es descrito por el primera expresión de la ecuación 2.65 por:

$$\widehat{\mathcal{H}} = -\sum_{ij} J_{ij} \vec{S}_i \vec{S}_j \quad (2.75)$$

La ecuación 2.75 sugiere la siguiente interpretación: Si  $J_{ij}$  fuera negativo, el Hamiltoniano de espines será positivo<sup>12</sup>. Eso implica que la interacción es antiferromagnética, debido a los espines interactuantes debe ser del mismo ión. Por otro lado, si  $J_{ij}$  fuera positivo, por consiguiente  $\widehat{\mathcal{H}}$  será negativo, o que implica un ordenamiento, generando orden magnética de largo alcance<sup>11; 12</sup>.

### ***2.2 Semiconductores Magnéticos Diluidos***

Los Semiconductores Magnéticos Diluidos o también llamados DMSs (Diluted Magnetic Semiconductors), como su nombre dice, es una clase de materiales donde átomos del sistema semiconductor son substituidos por átomos magnéticos. En el caso de este presente trabajo, el ión magnético Cr substituye el ión Sn en la matriz semiconductor SnO<sub>2</sub>. Generalmente la partícula magnética substituida en el sistema además de los metales de transición o de los elementos tierras raras.

En años recientes, los DMS tuvieron mucho interés debido a su gran potencial de aplicación en espintrónica<sup>22</sup>. Por cuanto, investigaciones en DMS fueron originalmente inspiradas por lo descubierto del ferromagnetismo arriba de la temperatura ambiente en GaAs dopado con Mn, exhibiendo a temperatura de Curie ( $T_c$ ) de 110 K<sup>22</sup>. En este sentido, la primera publicación relacionada en trabajo experimental referente a DMSs con ferromagnetismo arriba de la temperatura ambiente, fue en el 2003 por Ogale<sup>23</sup>.

En otro contexto, un DMS es un semiconductor dopado con espines que posibilitan un control magnético, el que hace un candidato promisor para la próxima generación de dispositivos de la espintrónica, así utilizando electrónicamente u ópticamente el magnetismo controlado<sup>24</sup>.

Estudios extensivos en DMS fueron iniciados en Varsóvia (ciudad de Polonia) en el año 1970 por el grupo de Robert R. Galazka<sup>25</sup>. Con eso los DMS fueron nombrados por la comunidad científica, como semiconductores semimagnéticos<sup>26</sup>.

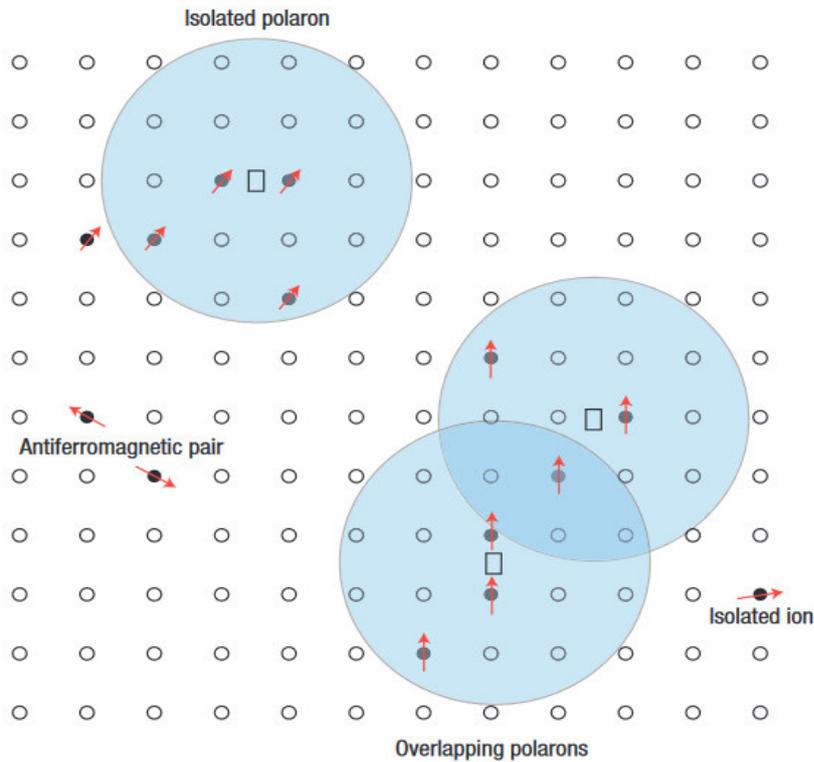
Recientemente, una gama de impurezas han sido diluidas en los semiconductores, como Mn y elementos de los grupos II-VI, IV-VI e II-V<sup>26</sup>, elevando esa clase de materiales a una variedad de nuevos fenómenos, debido al efectos asociados a la formación de bandas de energía corto y transformaciones de fase magnética<sup>25</sup>.

### ***2.3 Modelo de polarones magnéticos ligados***

Los Polarones magnéticos ligados son regiones limitadas por aglomerados de espines orientados de acuerdo con propiedades intrínsecas de los materiales<sup>27</sup>. Estos polarones fueron estudiados en semiconductores magnéticos y recientemente en semiconductores magnéticos diluidos<sup>27</sup>. Particularmente, en DMS los polarones magnéticos han sido clasificados en dos modelos, siendo uno de ellos llamados de BMP (polarones magnéticos). Los BMPs son característicos por tener regiones electrones itinerantes son atrapados localmente en defectos en la estructura del material, tales como vacancias de oxígeno<sup>27</sup>.

El espín de los electrones, a través de movimiento de su orbital en un determinado material semiconductor, puede interaccionar (interacción de canje) con los momentos magnéticos de las impurezas magnéticas introducidas en el semiconductor. Esta interacción lleva el acoplamiento ferromagnético de los momentos magnéticos de las impurezas<sup>28</sup>. Como ejemplo, en la Figura 3 muestra o acoplamiento ferromagnético de los espines de

impurezas magnéticas. Analizando un polaron magnético aislado, haciendo la siguiente discusión: El comportamiento ferromagnético observado es debido a la polarización inducida del espín de electrones de conducción en los espines de los iones magnéticos vecinos, luego la ocurrencia de ese fenómeno produce el acoplamiento entre los espines.



**Figura 3.** Acoplamiento de polarones induciendo y el orden ferromagnético por la interacción de canje entre los espines de iones de Mn en el compuesto  $\text{Ga}_{1-x}\text{Mn}_x\text{As}$ . Flechas rojas indican la ocupación de iones de Mn en los sitios encontrados en la red. Círculos en negros limitan la región de un BMP<sup>28</sup>.

Dependiendo de la concentración de BMPs, o sea, arriba de una concentración crítica, puede ser la percolación de los BMPs y se observa un ordenamiento ferromagnético de largo alcance de los momentos magnéticos de los iones magnéticos. Por otro lado, para concentraciones de BMPs abajo del límite de percolación, no se observará ordenamiento ferromagnético y las propiedades magnéticas del material dopado con iones magnéticos serán determinadas por las interacciones de corto alcance, tales como super canje o doble canje. En este caso, el sistema resultara como un paramagnetismo. Duan *et al*<sup>29</sup> la cantidad de iones en la matriz semiconductor  $\text{Zn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}$  proporcionalmente la cantidad de BMPs formados para caracterizar las diferentes fases. El análisis es hecho gráficamente a partir de ajustes de curvas de  $M(H)$  a temperatura de 2 K justamente con la ayuda de la doble función de Brillouin<sup>29</sup>:

$M$

$$= N_{eff} S_{eff} g \mu_B \left\{ \left( \frac{2S_{eff} + 1}{2S_{eff}} \right) \coth \left[ \frac{(2S_{eff} + 1)y_1}{2S_{eff} + 1} \right] - \left( \frac{1}{2S_{eff}} \right) \coth \left( \frac{y_1}{2S_{eff}} \right) \right\} \\ + N_{pol} S_{pol} \mu_B \left\{ \left( \frac{2S_{pol} + 1}{2S_{pol}} \right) \coth \left[ \frac{(2S_{pol} + 1)y_2}{2S_{pol} + 1} \right] - \left( \frac{1}{2S_{pol}} \right) \coth \left( \frac{y_2}{2S_{pol}} \right) \right\} \quad (2.76)$$

donde

$$y_1 = \frac{g \mu_B S_{eff} \vec{H}}{K_B T} \quad (2.77)$$

$$y_2 = \frac{\mu_B S_{pol} \vec{H}}{K_B T} \quad (2.78)$$

Se muestra las ecuaciones 2.77 y 2.78 donde  $\mu_B$ ,  $K_B$ ,  $T$ ,  $\vec{H}$  y  $g$  denotan magnetón de Bohr, constante de Boltzman, temperatura, campo magnético y el factor de Landé (este valor dependiente del tipo de iones magnético) respectivamente. Donde  $N_{eff}$  = número de especies magnéticas efectivas;  $S_{eff}$  = media del momento angular de espín y  $N_{pol}$  = número de polarones por mol, son las variables ajustadas por la ec. 2.76 en el gráfico de  $M$  vs.  $\vec{H}$ .

**Tabla 1.** Relación de número de cationes ( $\nu_c$ ) en la matriz semiconductor<sup>30</sup>.

Matriz Semiconductor	$\nu_c$
SnO <sub>2</sub>	75

El término  $S_{pol}$  representa el número de sitios ocupados de la impureza magnética en la órbita de un BMP<sup>29</sup>:

$$S_{pol} = S \cdot \nu \quad (2.79)$$

donde  $S$  es el momento magnético de espín del ión magnético ( $x$ ) y  $\nu$  obteniendo en la siguiente expresión<sup>31</sup>:

$$\nu = x \cdot \nu_c \quad (2.80)$$

con  $\nu_c$  representando el número de cations en un BMP específicamente para la matriz semiconductor utilizada como semiconductor magnético diluido. La Tabla 1, muestra el valor de  $\nu_c$  referente al SnO<sub>2</sub>.

De acuerdo con *Duan et al.*<sup>29</sup> el electrón que ocupa una vacancia de oxígeno en el material, un BMP, estará confinado en un orbital llamado de hidrogenoide, ese electrón es llamado de

electrón donador (donador electrón), y su concentración en un DMS puede ser calculada de la siguiente forma<sup>29</sup>:

$$\delta = \frac{N_{pol}}{N_A} \quad (2.81)$$

donde  $N_A = 6.02214129 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$  es la constante de Avogadro.

Dentro del modelo de BMP, existe un límite de percolación de polarones magnéticos ( $\delta_p$ ) para la formación de orden ferromagnética de largo alcance, bien como un límite en el número de cationes ( $x_p$ ) incorporados en la matriz semiconductor<sup>28; 29</sup>. La Tabla 2 muestra algunos valores de  $\delta_p$  y  $x_p$  que llevan al ordenamiento ferromagnético de los espines en algunos semiconductores.

**Tabla 2.** Datos de  $\delta_p$  y  $x_p$  en la formación de BMPs con ferromagnetismo en algunos semiconductores<sup>28</sup>.

Matriz semiconductor	$\delta_p$ ( $10^{-3}$ )	$x_p$
SnO <sub>2</sub>	1.0	0.25

Coey *et al.*<sup>28</sup> y Duan *et al.*<sup>29</sup> afirman que se  $\nu$  es un valor grande, el ferromagnetismo ocurre cuando  $\delta > \delta_p$  y  $x < x_p$ . En este contexto, obviamente el antiferromagnetismo aparece solamente además de  $x_p$ . Eso se debe a la existencia de caminos de percolación de los cations a lo largo del cristal con los cationes magnéticos de sus vecinos más próximos<sup>28</sup><sup>29</sup>. Por otro lado, la observación de interacciones antiferromagnéticas cuando  $x < x_p$  puede ser explicada de la siguiente forma: El magnetismo de supertroca (mediado por átomos de oxígeno) no puede crear orden de largo alcance, pues los cationes magnéticos se hallan en grupos de cationes vecinos generando regiones aglomerados con acoplamiento antiferromagnético.

## 2.4 Sistema cristalino y redes de Bravais

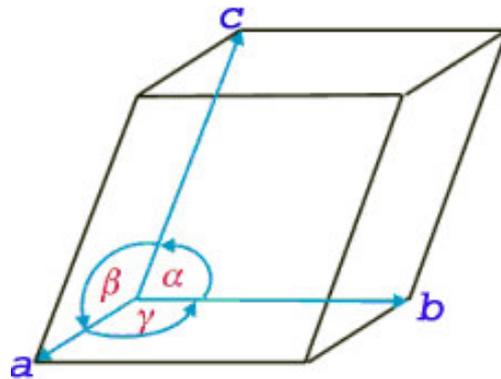
Un cristal va ser definido como un agrupamiento de átomos o iones donde se encuentran en posiciones de equilibrio (con fuerza resultante cero y energía mínima) constituyendo una estructura ordenada, regular y repetitiva, que se extiende en tres direcciones espaciales generando un orden de largo alcance. Algunos materiales pueden

presentarse en estado cristalino o amorfo, dependiendo principalmente como se forma el estado sólido<sup>32</sup>.

Para representar de forma simple la estructura interna de los cristales es típicamente utilizado el concepto de red espacial. En esta red espacial la posición de cada átomo, molécula o grupo de iones es descrito a través de la posición de un punto, denominado punto reticular. Estos puntos pueden ser unidos para visualizar la forma tridimensional. Esta representación es llamada red espacial el retículo cristalino la cual ayuda a visualizar las leyes de ordenamiento y simetría que existen en el cristal perfecto.

La red cristalina de orden en todas las tres direcciones espaciales es el resultado de la translación de una unidad de repetición estructural (base). El cristal puede ser obtenido por el espacio tridimensional de paralelepípedos idénticos en forma y tamaño cada uno de esos paralelepípedos es llamado de celda unitaria.

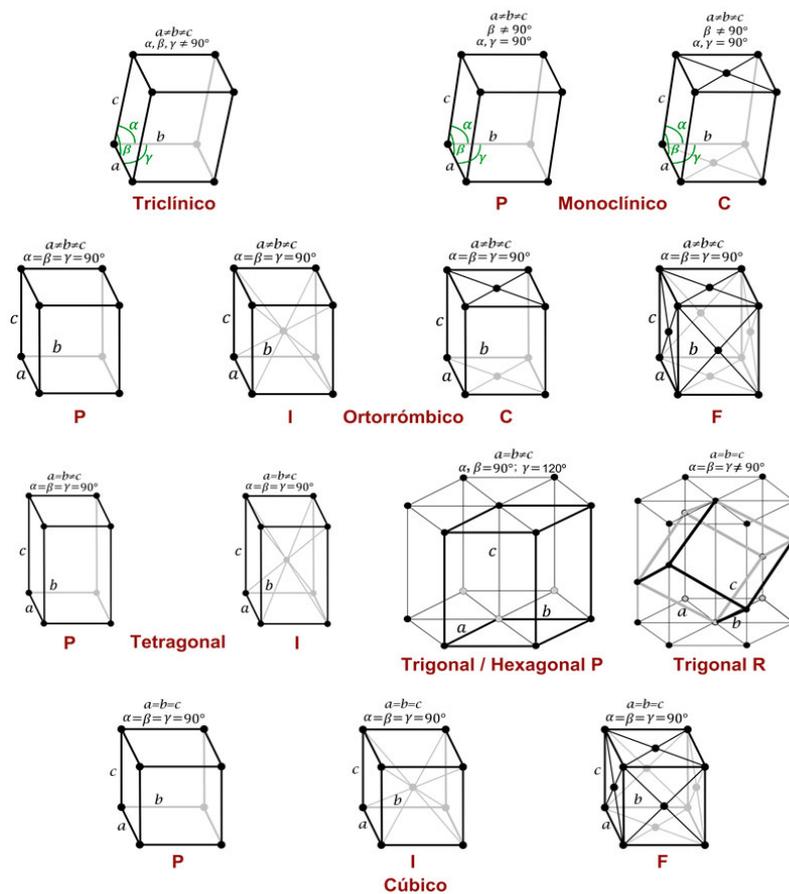
El tamaño de la celda unitaria es determinado por las longitudes de sus tres aristas  $a$ ,  $b$  y  $c$  (parámetros de red) la forma de la celda fijada por los ángulos entre las aristas  $a$ ,  $b$  y  $c$  como mostrado en la Figura 4. Todos ellos  $a$ ,  $b$ ,  $c$ ,  $\alpha$ ,  $\beta$ , y  $\gamma$  son llamados parámetros cristalinos<sup>32</sup>;  
<sup>33</sup>.



**Figura 4.** Esquema representativo de una celda unitaria, se muestra los parámetros cristalinos<sup>34</sup>.

La estructura tridimensional será generada por el esparcimiento (o translación) de la celda unitaria, implica que existan apenas siete combinaciones posibles de parámetros de redes que satisfacen esa condición; o sea, existen siete tipos de paralelepípedos capaces de reproducir, por completo, el espacio tridimensional de todos los tipos de las estructuras cristalinas que se conocen. Son los siete sistemas cristalinos: cúbico, tetragonal,

ortorrómbica, romboédrica (o trigonal), hexagonal, monoclínico y triclínico, que están presentados en la Tabla 5. Teniendo en cuenta que la base de la red debe situarse en posiciones determinadas de la celda unitaria, aparecerán, en general, para cada sistema, cuatro tipos básicos de celda unitaria: si la base de la red se sitúa apenas ocupando los vértices de la celda unitaria, es llamada simple o primitiva; además de los vértices se ocupa el centro de la celda es llamado de cuerpo centrado; se ocupan los vértices y los centros de las fases, es llamada de celda unitaria de fase centrada y por último, ocupando los vértices y los centros de las dos bases principales de la celda se obtiene la celda unitaria de base centrada. No en tanto, todos los sistemas cristalinos presentan todos los tipos de celdas<sup>34</sup>.



**Figura 5.** Tipos de redes cristalinas: los 14 tipos de redes convencionalmente agrupado en 7 sistemas de acuerdo con los 7 tipos convencionales de celdas unitaria: triclínico, monoclínico, ortorrómbico, tetragonal, cúbica y hexagonal<sup>34</sup>.

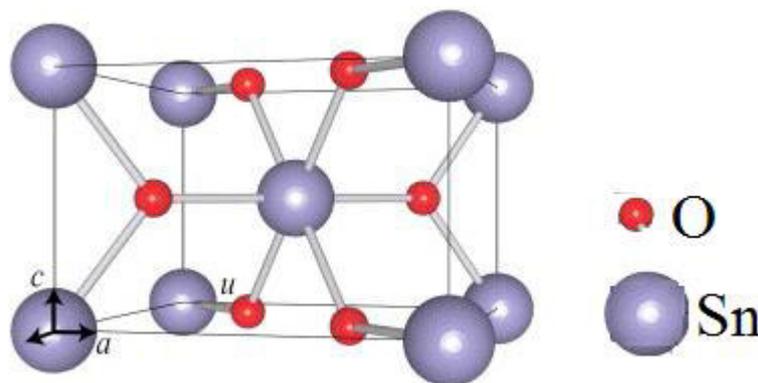
El especialista cristalográfico Francés A. Bravais demostró, en 1848, que son apenas 14 redes de translación tridimensional que son compatibles con las características de simetría de cada sistema cristalino: las 14 redes de Bravais. En el sistema cúbico existen tres tipos de celda unitaria y por consiguiente, dará origen las tres redes de Bravais, cúbica simple, cúbica de fase centrada (FCC, cúbica centrada en la cara) y cúbica de cuerpo centrado (BCC,

cúbica centrada en el cuerpo). El sistema tetragonal produce dos redes de Bravais (tetragonal simple y tetragonal de cuerpo centrado); el ortorrómbico genera cuatro redes de Bravais (simples, cuerpo centrado, base centrada y fase centrada). “El sistema monoclinico resulta en dos redes de Bravais”<sup>35</sup> (monoclinica simple y monoclinica de base centrada). El sistema hexagonal solo genera una red de Bravais. Finalmente, en el sistema romboédrico y en el triclínico solo existe una red simple de Bravais<sup>35</sup>.

### 2.5 Estructura y Propiedades del Dióxido de Estaño ( $\text{SnO}_2$ )

El dióxido de estaño ( $\text{SnO}_2$ ) conocido en mineralogía como casiterita este es un importante semiconductor de conductividad tipo  $n$  con un amplio gap de energía ( $E_g \approx 3.65 \text{ eV}$ )<sup>36</sup>.

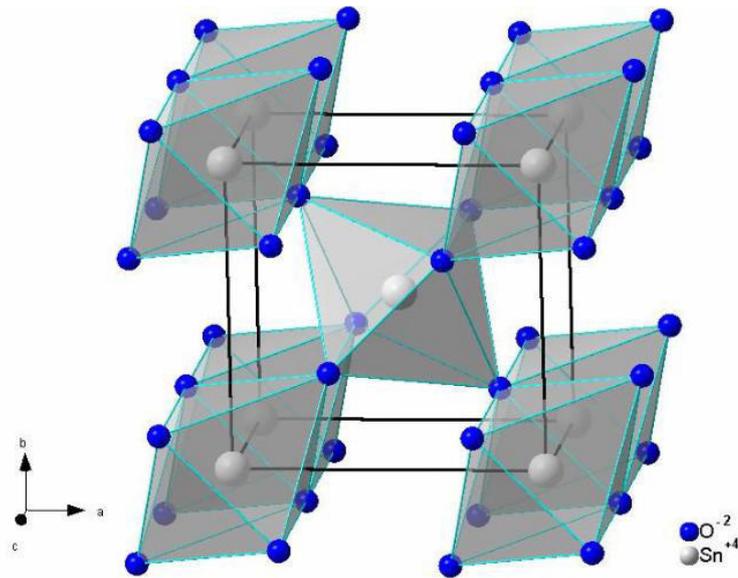
El  $\text{SnO}_2$  posee celda primitiva clasificada en el grupo  $D_{4h}^{14}$  y formada por una estructura tetragonal de tipo rutilo con:  $(a,0,0)$ ;  $(0,b,0)$  e  $(0,0,c)$  siendo los vectores con sus parámetros de redes  $a = b = 4.737 \text{ \AA}$ ,  $c = 3.186 \text{ \AA}$ , con  $c/a = 0.673$ , para el compuesto “bulk”<sup>37; 38</sup>. El radio iónico de átomos de  $\text{Sn}^{4+}$  y  $\text{O}^{2-}$  son respectivamente:  $0.71 \text{ \AA}$  y  $1.40 \text{ \AA}$ . La célula unitaria es compuesta de seis átomos, siendo dos estaños y cuatro oxígenos.



**Figura 6.** La grafica muestra la célula unitaria tetragonal de  $\text{SnO}_2$  con la descripción de sus respectivos parámetros de red  $a$ ,  $b$  y  $c$ <sup>39</sup>.

La Figura 6 representa un esquema de la celda unitaria del compuesto  $\text{SnO}_2$ , donde en el centro es observado que un átomo de estaño y está rodeado por 6 átomos de oxígeno formando gráficamente un octaedro, se puede observar que todo átomo de oxígeno tiene enlaces con 3 átomos de Sn que producen puntos en los vértices para la formación de un triángulo equilátero<sup>39</sup>. En la Figura 7 se observa los octaedros que son formados a lo largo de la red cristalina a partir de la celda unitaria.

El dióxido de estaño es también muy conocido por estar clasificado en la familia de los óxidos conductores transparentes o TCO (*Transparent Conducting Oxides*) debido a su grande utilidad en la fabricación de diversos dispositivos opto-electrónicos y espintrónicos<sup>40</sup>. Se confirma que este compuesto presenta conductividad de tipo *n* debido a la existencia de defectos en la red cristalina por vacancias de oxígeno<sup>41</sup>, átomos de estaño intersticiales o presencia de átomos de hidrógeno<sup>40</sup>. Es interesante en estos materiales cuando dopado con metales de transición o tierras raras, pues en este contexto el SnO<sub>2</sub> pasa a ser un DMS, pudiendo exhibir ferromagnetismo a la temperatura ambiente y así también visto como un sistema promisor<sup>42</sup>.



**Figura 7.** Se observa los octaedros a partir del enlace de 1 átomo de Sn e 6 átomos de O para la formación distinta<sup>43</sup>.

# Capítulo 3

## Síntesis de las nanopartículas y técnicas de caracterización

En esta parte del trabajo son descritos los materiales, el proceso de síntesis de las nanopartículas, las técnicas y los equipamientos que fueron usados en las caracterizaciones de las muestras. Fueron sintetizadas nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  con ( $x=0.00, 0.01; 0.03; 0.05; 0.07; 0.10$  e  $0.20$ ) por el método de precursores poliméricos.

### 3.1 Técnicas para la obtención del óxido de estaño ( $\text{SnO}$ y $\text{SnO}_2$ )

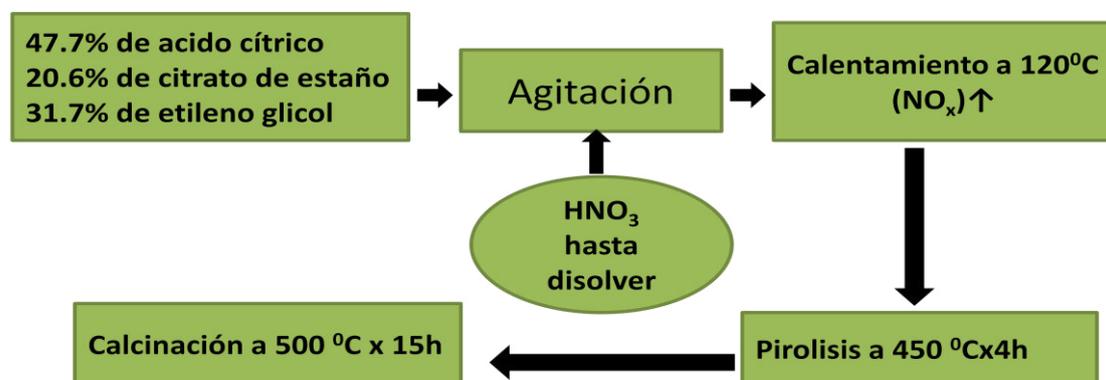
Trabajos previos se han realizado con el objetivo de optimizar algunas de las propiedades del óxido de estaño, tales como tamaño de partícula y pureza química, se han utilizado varios métodos para sintetizar este material *Pires et al.* obtuvieron polvos de óxido de estaño, como  $\text{SnO}$  (romarchita), por medio del método de microondas hidrotermales, las partículas del material sintetizado presentaron tamaños micrométricos e/o nanométricos que variaban con la temperatura y el tiempo de tratamiento. *Majumdar et al.*<sup>44</sup> utiliza el método de precipitación con ayuda sónica y determinó que una potencia de sonicación de 450 W se podría inducir la cristalización y la formación de  $\text{SnO}$ .

Por otro lado, *Zhi-jie Jia*, sintetizó polvos de  $\text{SnO}$ <sup>45</sup> utilizando un método húmedo, sus resultados mostraron que el diámetro y la longitud de las partículas fueron 10-30 nm y 200-400 nm, respectivamente. *Khakpash et al.*<sup>46</sup> sintetizó nanopartículas de óxido de estaño con un tamaño medio entre 4 y 80 nm por el método de condensación en fase gaseosa, se observa que las partículas se transformaron en  $\text{SnO}_2$  tetragonal después del tratamiento térmico a 350°C. La fase casiterita ( $\text{SnO}_2$ ) se ha obtenido por diferentes métodos de síntesis, entre ellos el denominado, precursor polimérico (método de Pechini), sintetizaron este óxido por este método y obtuvieron nanopartículas con tamaño de grano de 110 nm, lo que permitió conformar nano-estructuras bidimensionales. *Billik et al.*<sup>47</sup> utilizando el método de mecanoquímica, obtuvo partículas con tamaño del cristalito entre 2-48 nm, al tratarlas a temperaturas de 300 a 700 K. Mediante el método de Sol-gel, *Liu et al.*<sup>48</sup> obtuvieron

nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, oxidando los iones Sn<sup>2+</sup> en la interface; las partículas obtenidas presentaron un tamaño de cristalito de 12 nm. *He et al.*<sup>49</sup> mediante reacción hidrotérmal, sintetizó polvos de SnO<sub>2</sub> cuyo tamaño de cristalito fue de 2.9 nm. *Chappel et al.*<sup>50</sup> sintetizaron nanopartículas de SnO<sub>2</sub>, por el método de suspensión coloidal, obteniendo partículas con un tamaño de 18 nm; esta suspensión permitió fabricar electrodos de una manera homogénea. *Pavelko et al.*<sup>51</sup> utilizó el método de combustión para obtener polvos de SnO<sub>2</sub>, con un tamaño de cristalito de 10.5 nm. En continuación la parte más importante es la caracterización de las muestras que son utilizadas en el presente trabajo.

#### 3.1.1 Método de Precursores Poliméricos

Las muestras de SnO<sub>2</sub> fueron sintetizadas en colaboración del Dr. Fermín Aragón del Instituto de Física de CDTN (MG). Los reactivos químicos utilizados son: etilenglicol (C<sub>2</sub>H<sub>6</sub>O<sub>2</sub>), ácido cítrico (C<sub>6</sub>H<sub>8</sub>O<sub>7</sub>), dicloruro de estaño dihidratado (SnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O), solución de amonio (NH<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O) y ácido nítrico (HNO<sub>3</sub>). La síntesis comienza con la preparación de citrato de estaño escogido como precursor catiónico ya que el anión correspondiente puede ser fácilmente pirolizado y eliminado durante la calcinación



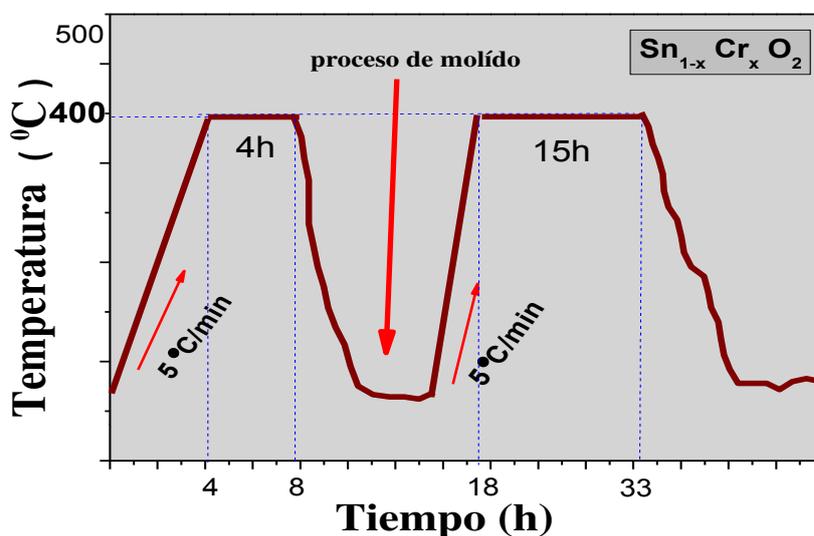
**Figura 8.** Ruta de preparación de los polvos nanoparticulados de SnO<sub>2</sub> por el método de precursores poliméricos, método utilizado para la síntesis de los polvos nanoparticulados de SnO<sub>2</sub> utilizados en el presente trabajo.

En la Figura 8 muestra un esquema de los principales pasos para la obtención de SnO<sub>2</sub>, donde a 100cm<sup>3</sup> de una solución de ácido cítrico más citrato de estaño más etileno glicol se le añadió una solución de amonio (2mol/L) gota a gota a temperatura ambiente, cuando el PH de la solución alcanza el valor de 3 se precipita el citrato de estaño, este fue lavado abundantemente con agua destilada y secada a 60°C, el citrato de estaño fue diluido nuevamente en ácido cítrico y etileno glicol y añadido HNO<sub>3</sub> hasta su completa disolución,

luego esta solución fue calentada a 120 °C donde se observa la emisión de vapores de gas NO<sub>2</sub> siendo esta emisión asociada a la oxidación de estaño (II) y estaño (IV). La reacción continúa hasta la formación de un polímero viscoso y transparente. En el presente trabajo el proceso de síntesis antes mencionado fue reportado en la literatura<sup>52</sup>.

#### 3.1.2 Síntesis de SnO<sub>2</sub> dopado con Cr

El proceso de síntesis de nanopartículas dopadas con iones de Cr es hecho a partir de la adición de nitrato de cromo en la resina desarrollando en seguida el mismo tratamiento de pirólisis y calcinación hecho para la obtención del compuesto SnO<sub>2</sub>. Vale resaltar que primero debe determinar el rendimiento de la resina, donde es utilizado el método gravimétrico de pérdida de peso<sup>52</sup>. Este método verifica la diferencia de peso entre una cantidad de resina y la cantidad de SnO<sub>2</sub> que la misma produce, o sea, el rendimiento es la diferencia entre la resina y proceso final SnO<sub>2</sub>. Con ese resultado es calculados los volúmenes de solución acuosa de nitrato de cromo a ser introducido la resina para dar procedimiento al tratamiento térmico por pirólisis y calcinación y así obtener el compuesto nanoparticulado SnO<sub>2</sub> dopado con Cr (Figura 9).



**Figura 9.** Tratamiento térmico realizado a diferentes temperaturas las nanoparticulados de SnO<sub>2</sub> dopado con Cr sintetizadas por el método de precursores poliméricos con la finalidad de disminuir su tamaño.

Uno de los parámetros más importantes para poder controlar el tamaño del grano es el tratamiento térmico respecto al tiempo<sup>53</sup> o como también el aumento de la concentración de Cr. El tamaño del grano es un factor que determina la sensibilidad de un material

semiconductor y la variación de la altura del potencial de barrera para el transporte entre los granos vecinos, tal como fue estudiado para el sistema  $\text{SnO}_2(\text{CuO})$ <sup>25</sup>.

## 3.2 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

### 3.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

El fotón interactúa con la materia de varias maneras, pudiendo modificar las propiedades del radio incidente del cuerpo afectado para ambos. Ese esparcimiento puede ser coherente (tiene dirección definida, misma fase y misma energía en relación a la onda incidente) o incoherente (la onda esparcida no tiene dirección definida, no mantiene la fase en una energía inicial). El análisis de la respuesta del esparcimiento ayuda a la información de la materia básicamente se puede distinguir entre tres tipos de respuestas: absorción, difracción y reflexión.

La difracción de rayos X es una consecuencia del esparcimiento del haz de rayos X por la estructura cristalina de una muestra. Por tanto, esta técnica es la más indicada en la determinación y estudio de fases cristalinas presentes en materiales y es muy común pues en la mayor parte de los sólidos de los átomos se ordenan de manera periódica, formando planos cristalinos separados entre sí por distancias de la misma orden de grandeza de longitudes de onda de rayos X. Nunca podría esperar que dos materiales formen cristales en que todas las distancias interplanares sean idénticas. Así, un estudio completo por rayos X debe fornecer un único resultado para cada tipo de material.

La difracción de rayos X (XRD) ocurre siempre que un haz de rayos X incide en un cristal, interactúa con los átomos presentes y originando el fenómeno de difracción que ocurre según la *Ley de Bragg*, la cual establece a relación entre el ángulo de difracción y la distancia entre los planos que la originaran<sup>54</sup>:

$$n\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.1)$$

En esta ecuación (3.1),  $\lambda$  es la longitud de onda del haz incidente,  $\theta$  es el ángulo de difracción,  $d_{hkl}$  es la distancia interplanar. Físicamente, el valor entero  $n$  (número entero) representa la orden de difracción, note que  $n$  puede crecer hasta el límite de  $n\lambda = 2d_{hkl}$ . La Figura 10 ilustra la difracción de rayos X por una estructura cristalina.

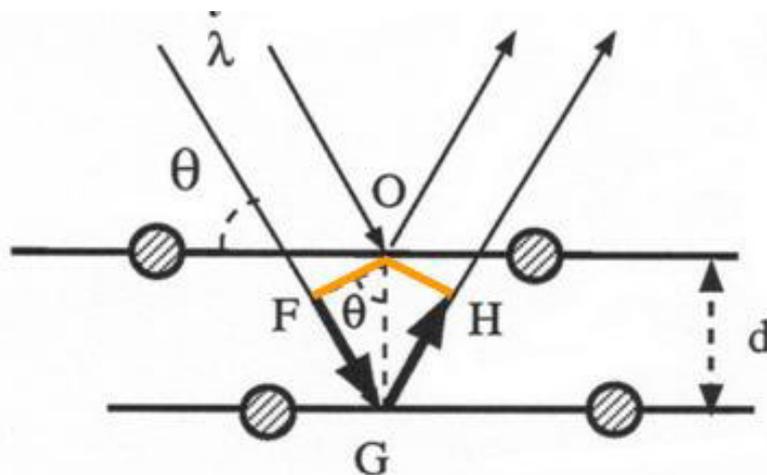


Figura 10. Representación de la difracción de rayos X por un cristal<sup>55</sup>.

#### *Determinación del Tamaño medio de las partículas por XRD*

Existen varias metodologías para estimar el tamaño de los cristalitas las dos principales son *Scherrer* y *Williamson-Hall*. Estas dos se basan en el alargamiento de los picos de difracción de rayos X.

##### *a) Método de Scherrer*

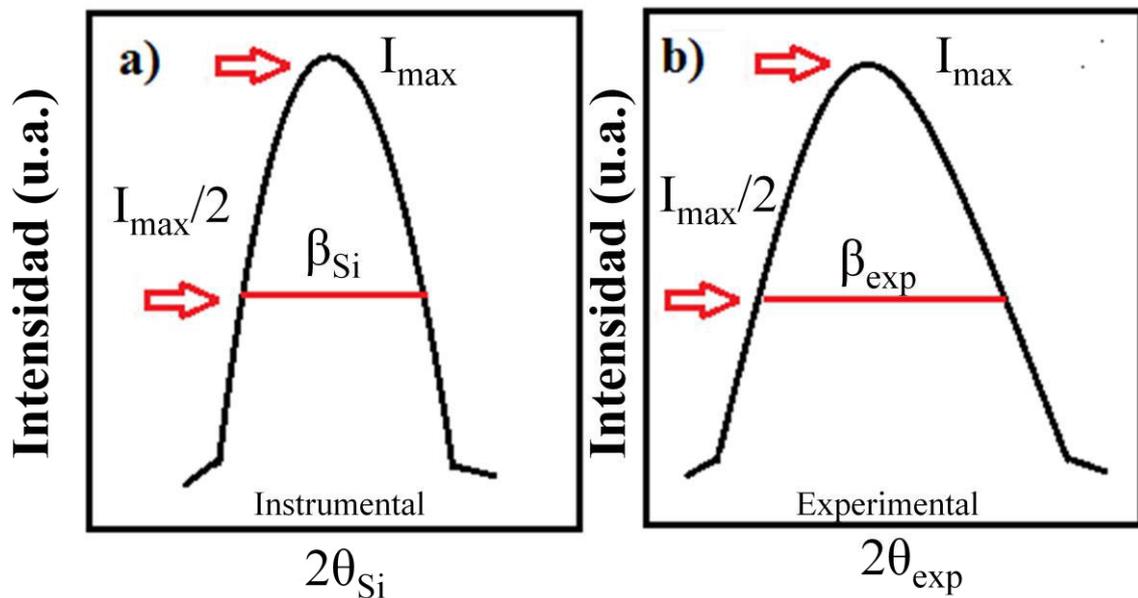
Un estudio matemático de la largura de los picos de difracción como producto del tamaño de la partícula es debido al análisis de *Scherrer*<sup>56</sup>. Es el primero en estudiar la relación entre el tamaño de un cristallito y la largura del pico de difracción. En este método se supone que la presencia de imperfecciones en el cristallito es casi despreciable y que el alargamiento de los picos de difracción se debe exclusivamente al tamaño del cristallito. La manera más conocida para el cálculo del tamaño del cristallito  $D_{Sch}$  es através de la conocida ecuación de *Scherrer*,

$$\beta_{Sch} = \frac{k\lambda}{D_{Sch} \cdot \cos\theta_{\beta}} \quad (3.2)$$

siendo,  $\beta_{Sch}$  la largura de media altura del pico de difracción experimental ( $\beta_{exp}$ ) presente en el ángulo  $\theta_\beta$  ya restada el alargamiento instrumental ( $\beta_{ins}$ ) y  $k=0.9$  es una constante de la placa de Rayos -X, siendo

$$\beta_{Sch} = \sqrt{\beta_{exp}^2 - \beta_{ins}^2} \quad (3.3)$$

La Figura 11(a) muestra la largura instrumental  $\beta_{ins}$  (dependiente del ángulo de difracción) que debe ser obtenida a través de la medida de patrones y restada la largura de los picos de difracción experimental  $\beta_{exp}$ <sup>57</sup>, como se muestra en la Figura 11(b).



**Figura 11.** Representación hecho del tamaño de los cristalitas en el ancho de línea de un difractograma de rayos X. (a) Ancho de línea de un pico del patrón (sílicio) externo de calibración y (b) Ancho de línea de un pico de la muestra.

b) *Método de Williamson-Hall*

En este método se toma en cuenta la existencia de microdeformaciones o distorsiones de la red cristalina en el interior de los dominios, ya que también origina alargamiento de los picos de difracción. Estas microdeformaciones consisten en el desplazamiento aleatorio de celdas o grupos de celdas unitarias de sus posiciones ideales<sup>54</sup>.

La microdeformación es definida como una relación entre la variación media de la distancia interplanar que el cristalito debería tener se fuese perfecto. Esta relación es un porcentaje de cuanto el cristalito esta deformado

$$\xi = \frac{\delta d}{d} \quad (3.4)$$

Una forma de encontrar esta variación de la distancia interplanar, es diferenciando la Ley de *Bragg*, donde conseguimos:

$$2\text{sen}\theta(\delta d) + 2d\text{cos}(\delta\theta) = 0 \quad (3.5)$$

despejando, se obtiene

$$\left| \frac{\delta d}{d} \right| = \Delta\theta \cot\theta \quad (3.6)$$

Ahora, cambiando algunos términos de posición y multiplicando por dos, vamos a obtener el ancho de línea provocada por la microdeformación de los cristalitos, dada por:

$$\delta(2\theta) = 2 \left| \frac{\delta d}{d} \right| \tan\theta \quad (3.7)$$

Si la variación  $\delta(2\theta)$  es el ancho medio del pico de difracción provocada por la microdeformación y será representada como  $\beta_\epsilon$ . Por tanto, retornando a la ecuación (3.7) con esta última, vamos a obtener una relación directa de la deformación con el ancho provocado por la deformación:

$$\beta_\epsilon = 2\xi \tan\theta \quad (3.8)$$

De los métodos ya estudiados, fue citado que el método de *Scherrer* considera el ancho de los picos de difracción causados por la microdeformación. Este es uno de los motivos de que el cálculo del tamaño de la partícula por difracción de rayos X sea diferente de lo obtenido por otras técnicas. Por tanto, es necesario otro tipo de análisis que considere la ecuación (3.1) para obtener el tamaño de la partícula con un valor real.

El método aquí utilizado es el método de *Williamson-Hall*, tanto el tamaño de la partícula como la microdeformación contribuyen para el alargamiento de los picos de difracción<sup>56</sup>, en este caso:

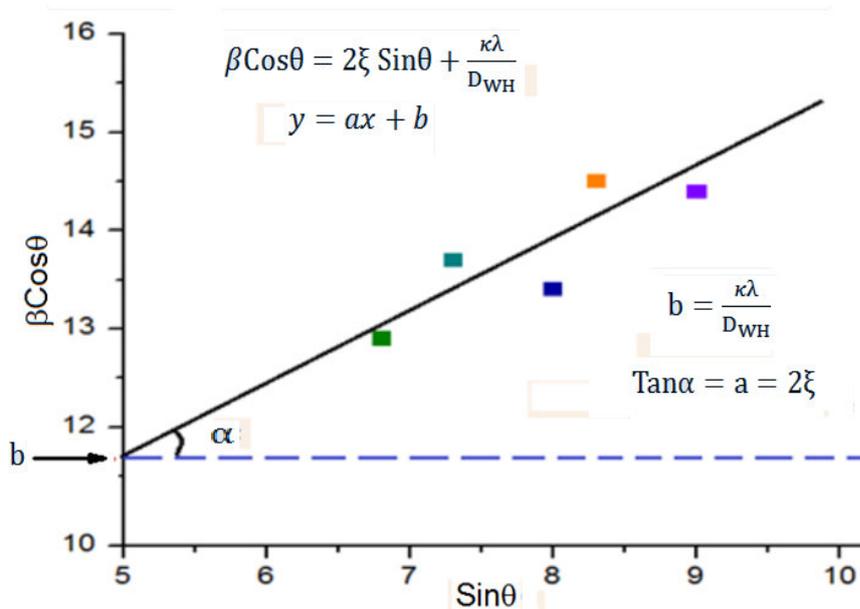
$$\beta_{WH} = \beta_{Sch} + \beta_{\epsilon} \quad (3.9)$$

$$\beta_{WH} = \frac{\kappa\lambda}{D_{WH} \cdot \cos\theta_{\beta}} + 2\xi \frac{\sin\theta}{\cos\theta} \quad (3.10)$$

donde,  $D_{WH}$  es el tamaño de la partícula obtenido por este método de donde llegamos a la llamada ecuación (3.11) de *Williamson-Hall*:

$$\beta_{WH} \cos\theta = 2\xi \sin\theta + \frac{\kappa\lambda}{D_{WH}} \quad (3.11)$$

Esta ecuación tiene la forma de una ecuación lineal oblicua  $y = ax + b$ , donde  $a = 2\xi$  (coeficiente angular de la recta) y  $b = \kappa\lambda/D_{WH}$  (constante en el caso de una estructura cristalina cúbica). De la ecuación (3.11) de arriba, si graficamos  $\beta_{WH} \cos\theta$  vs  $\sin\theta$  se obtiene una línea recta, como ilustrada en la Figura 12.



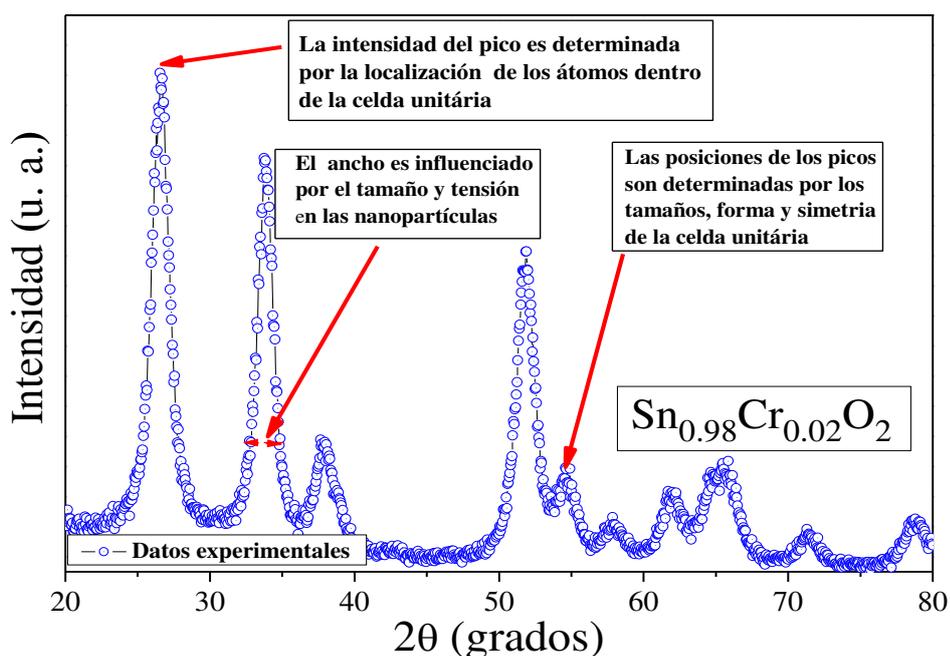
**Figura 12.** Extrapolación de los puntos (obtenidos de los anchos de los picos de difracción) permitiendo el cálculo del tamaño del cristalito y la microdeformación.

A sí, el valor de la microdeformación es conocido a partir del coeficiente angular de la recta extrapolada y el tamaño de la partícula será determinado el punto de intersección de

la recta extrapolada con el eje  $y$  ( $\beta_{WH} \cos \theta$ ). Haciendo un resumen de este método, la inclinación de la recta puede ser positiva, negativa o nula: para valores positivos se dice que hay una expansión de la red; valores negativos indican compresión de la red e inclinación nula que no existe microdeformación ( $\beta_{WH} = \beta_{Sch}$ ), o sea, cristales perfectos, con todo esto se puede decir que el tamaño de la partícula calculado por *Scherrer* es un caso especial del método de *Willianson-Hall*.

#### 3.2.2 Análisis cuantitativo utilizando el método de Rietveld

Este método fue desarrollado en 1969 por el científico Hugo M. Rietveld, con la finalidad de refinar (simular computacionalmente) difractogramas (datos experimentales) a partir de datos estructurales teóricos del material estudiado, visando determinar cuantitativamente parámetros estructurales refinados a través de la técnica de mínimos cuadrados.



**Figura 13.** Difractograma del compuesto  $\text{SnO}_2$  evidenciando las informaciones por análisis de Rietveld vía DRX.

En este trabajo de tesis de licenciatura utilizamos el software *GSAS*<sup>54</sup> es libre y además de ser utilizado por los científicos. El análisis computacional proporciona informaciones con respecto al comportamiento cuantitativo de los parámetros de red, densidad, volumen, tamaño medio y la microdeformación del cristalito en las muestras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ . El software extrae las informaciones de los difractogramas a través de la

intensidad de los picos, ancho y posición. Específicamente en la Figura 13 trae una perspectiva de los principales parámetros de los difractograma de compuesto  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  en que el programa lleva en consideración.

El refinamiento Rietveld de las muestras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  utilizando el programa GSAS + EXPGUI<sup>54</sup> fue hecho de la siguiente forma:

- Inicialmente fueron refinados datos del difractograma de la muestra de silicio (*Si*) padrón, los cuales contienen informaciones de operación y detalles físicos del difractómetro el cual fue utilizado en la tomada de datos de las muestras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ . El silicio posee estructura cúbica con grupo espacial  $FD\bar{3}M$  y parámetros de red  $a = b = c = 5.4064 \text{ \AA}$ <sup>58</sup>;
- Con el desenvolvimiento del ítem anterior, fue creado un paquete de datos del refinamiento Rietveld del elemento *Si*. Ese paquete de datos fue inserido como base de informaciones del difractómetro en el refinamiento de las muestras.

La función *Pseudo-Voigt* modificada por Thompson-Cox-Hastings (TCHZ) es conformada por una combinación de funciones Gaussiana (G) y Lorentziana (L), siendo escrita de la siguiente forma<sup>54; 55</sup>:

$$TCHZ = \eta L + (1 - \eta)G \quad (3.12)$$

Analizamos la ecuación de arriba de la siguiente forma:

- ❖ Si  $\eta = 0$ : *TCHZ* describe la forma de los picos del difractograma solamente por la función gaussiana;
- ❖ Si  $\eta = 1$ : *TCHZ* describe la forma de los picos solamente por la función lorentziana;
- ❖ Si  $0 \leq \eta \leq 1$ : *TCHZ* describe la forma de los picos por una combinación de funciones lorentziana y gaussiana.

En la ec. 3.12, el término  $\eta$  es descrito por<sup>55</sup>:

$$\eta = 1.36603q - 0.47719q^2 + 0.1116q^3 \quad (3.13)$$

con

$$q = \frac{\Gamma_L}{\Gamma} \quad (3.14)$$

donde:

$$\Gamma = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{0.2} \quad (3.15)$$

es la largura a media altura de la combinación (FWHM - *Full Width at Half maximum*) gaussiana y lorentziana, cuyas larguras son escritas, respectivamente, de la siguiente forma<sup>53; 56</sup>:

$$\Gamma_G^2 = U \tan^2 \theta + V \tan \theta + W + \frac{Z}{\cos^2 \theta} \quad (3.16)$$

$$\Gamma_L = Y \tan \theta + \frac{X}{\cos \theta} \quad (3.17)$$

donde en la ec. (3.16),  $U$ ,  $V$  y  $W$  son coeficientes refinables descritos por Cagliotti, Pauletti y Ricci,  $Z$  es el FWHM de la función gaussiana<sup>54</sup>. Por otro lado, en la ec. (3.17), el primer termino describe el alargamiento de los picos debido a las tensiones y el segundo termino la largura media de altura para la función lorentziana<sup>54</sup>. Los términos  $A = 2.69269$ ,  $B = 2.42843$ ,  $C = 4.47163$  y  $D = 0.07842$  en la ec. (3.15) son constantes de normalización, respectivamente dados por<sup>55</sup>:

De acuerdo con el trabajo de *Anandan y Rajendran*<sup>59</sup> sobre la caracterización estructural de nanopartículas de  $\text{SnO}_2$ , el cual utiliza la difracción de rayos X para una de las caracterizaciones, la ecuación de *Sherrer* es capaz de calcular el diámetro ( $P$ ), el diámetro es dado por:

$$P = \frac{0.89 \lambda}{\beta_{hkl}} \frac{1}{\cos \theta} \quad (3.18)$$

#### 3.2.3 Caracterización por microscopia electrónica de transmisión (MET)

En un microscopio electrónico de transmisión (MET / TEM – *Transmission Electron Microscopy*), una muestra es irradiada por electrones acelerados através de una densidad de corriente uniforme, los cuales son absorbidos o esparcidos por la muestra estudiada. El voltaje de aceleración es de 100-200 kV. Instrumentos de media tensión trabajan en 250-500

kV para resulta una mejor transmisión y resolución en microscopia electrónica de alta tensión la tensión de aceleración llega a 500 kV-3 MV.

En la MET puede ser revelado en imágenes de diferentes tipos de formación, clasificadas por tres tipos de electrones que interactúan con la muestra: los transmitidos, los inelásticamente esparcidos y los elásticamente esparcidos. Por consiguiente, la absorción y el esparcimiento de los electrones por la muestra formaran una imagen en un dispositivo que detecta los electrones en el equipamiento de MET.

La técnica por MET ha sido útil para las investigación, por ejemplo, el análisis de plantas y tejido de animales y también en la ciencia de los materiales. En general las medidas de MET busca la obtención de informaciones de alta resolución a partir de pequeñas áreas de una pequeña porción. En el presente trabajo, fue utilizado un microscopio electrónico de transmisión de la marca JOEL, modelo 1011 con un potencial de operación de 80 kV. Este equipamiento pertenece al Laboratorio de Microscopia Electrónica del Instituto de Ciencias Biológicas de la Universidad de Brasilia.

Las imágenes de MET fueron extraídas de la muestra de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ , siendo una preparación que fue sometida en polvo nanoparticulado, vigilando obtener imágenes de excelente calidad, el compuesto fue preparado de la siguiente forma:

- Una pequeña porción de las nanopartículas fue dispersa en agua destilada;
- Para una mejor dispersión, las mismas fueron agitadas con la utilización de un ultra-sum por un tiempo de 15 minutos;
- Rejillas de cobre de 100 mallas fueron preparadas con una delgada capa de película de “formivar”<sup>60</sup>;

Fue utilizado el programa *Imag-J* utilizada para cuantificar nanopartículas descrito en las imágenes. Por consiguiente, una estadística fue desenvolvida utilizando este mismo programa computacional para contar y medir las  $n$  partículas con sus respectivos diámetros descritos en las micrografías. Por consiguiente, otra estadística utilizando el *método de Sturges*<sup>60</sup> fue realizada a partir de los diámetros. El ancho de cada pico ( $W$ ) del histograma es dado por<sup>60</sup>:

$$W = \frac{D_{\text{máx}} - D_{\text{mín}}}{k} \quad (3.19)$$

donde  $D_{m\acute{a}x}$  y  $D_{m\acute{i}n}$  son el mayor y el menor diámetro de las nanopartículas medidas respectivamente,  $k$  representando el número de particiones de la distribución estadística, siendo dado por<sup>60</sup>:

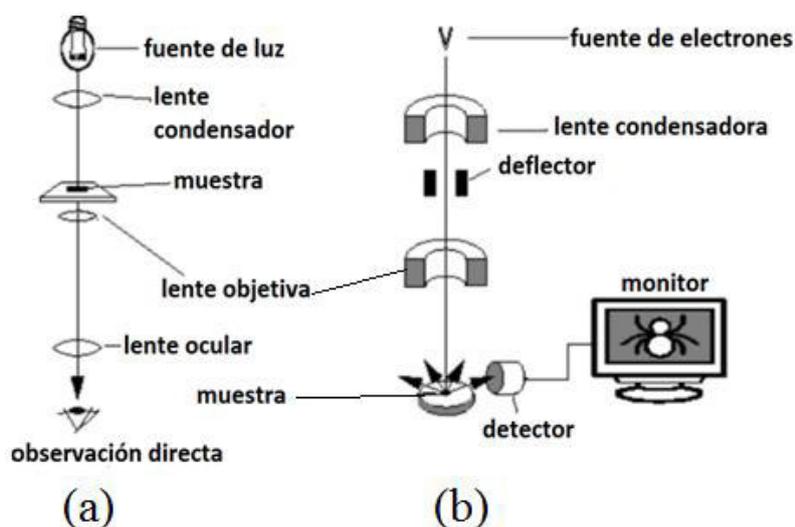
$$k = 1 + 3.322 \log(n) \quad (3.20)$$

los parámetros  $D_{m\acute{a}x}$ ,  $D_{m\acute{i}n}$  y  $n$  respectivamente descritos en las ecuaciones 3.23 y 3.24, son los parámetros ajustados por la ecuación de *Sturges*.

#### 3.2.4 Caracterización por microscopía electrónica de barrido (MEB) con detector EDS

La microscopía electrónica de barrido (MEB) favorece informaciones sobre la morfología y principalmente la identificación de elementos químicos contenidos en una muestra, siendo comúnmente utilizada en varias áreas. La técnica basada en la formación de imágenes a partir de la incidencia de un haz de electrones de pequeño diámetro direccionado en el material de estudio. La interacción de los electrones con la muestra genera la emisión de electrones provenientes del compuesto, los cuales son detectados por diferentes dispositivos situados en el equipamiento de MEB.

En este proceso de emisión, la muestra emite varios electrones con energías distintas, dentro de esas las más utilizadas para la obtención de imágenes son las energías de electrones secundarios de baja energía ( $< 60$  eV), e/o retrodispersados que poseen energía que varía entre 60 eV hasta el valor de la energía de otra clase<sup>60</sup>.



**Figura 14.** Esquema a) microscopio óptico b) microscopio electrónica de barrido (MEB)<sup>61</sup>

Así como en la difracción por rayos-X, los detectores de EDS también generan picos característicos de cada material, mas en este caso los picos identifican los elementos químicos contenidos en el compuesto analizando, posibilitando determinar cualitativamente y cuantitativamente la composición de la muestra estudiada.

En este trabajo de licenciatura fueron hechas medidas de EDS en un microscopio electrónico de barrido de la marca *JEOL*, del Instituto de Ciencias Biológicas de la Universidad de Brasilia. Se relaciona como la frecuencia electromagnética por la relación  $E = h\nu$ , donde  $h$  es la constante de Planck.

La Figura 14 se idealiza el mecanismo de operación que describe la técnica de MEB. El detector MEB tiene la capacidad de determinar la energía de los fotones por la muestra que informa al sistema computacional los elementos químicos que componen el material a través de un histograma visualizado por el monitor del computador. Este histograma (intensidad vs. energía de los fotones) contienen picos característicos de cada elemento químico, relacionando las energías de los fotones característicos.

#### 3.2.5 Caracterización Vibracional por Espectroscopía Raman

La espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. “El análisis mediante espectroscopia Raman se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre el un haz de luz monocromático”<sup>74</sup>. “Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material y analiza sin necesitar ningún tipo de preparación especial y que no conlleva a ninguna alteración en la superficie cuando se realiza el análisis, es decir, no es destructivo”<sup>74</sup>.

Cuando un haz de luz monocromático incide en un determinado material, la luz dispersada puede tener la misma frecuencia de luz incidente (dispersión elástica) o diferente (dispersión inelástica). Para comprender clásicamente, consideramos un fluido de moléculas poliatómicas de polarizabilidad  $\alpha$ , creando un momento de dipolo inducido  $P$ , también oscilante como es descrito por las ecuaciones (3.25) e (3.26).

$$E = E_0 \cos(\omega_E t) \quad (3.21)$$

$$P = \alpha E = \alpha E_0 \cos(\omega_E t) \quad (3.22)$$

La frecuencia del dipolo inducido es la misma que la luz incidente, siendo así, la luz dispersada tendrá frecuencia  $\omega_E$ <sup>74</sup>. Con todo, la polarizabilidad eléctrica puede ser afectada por excitaciones elementales del material como, por ejemplo, vibraciones moleculares. En este caso, sería conveniente escribir  $\alpha$  en función de las coordenadas normales de vibración ( $Q$ ).

$$\alpha = \alpha_0 + \left[ \frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q + \dots \quad (3.23)$$

Escribiendo  $Q \equiv Q_V$  como una vibración de frecuencia  $\omega_v$ , teniéndose que

$$Q_V = Q \cos(\omega_v t) \quad (3.24)$$

Sustituyendo la ecuación 3.27 en 3.28, se encuentra una relación entre la polarizabilidad y la frecuencia de vibración de la molécula para pequeñas amplitudes:

$$\alpha = \alpha_0 + \left[ \frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q_0 \cos(\omega_v t) \quad (3.25)$$

La expresión final para el momento de dipolo inducido es obtenida substituyendo la ecuación 3.29 en 3.26 resultando:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_E t) + \left[ \frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q_0 E_0 \cos(\omega_E t) \cos(\omega_v t) \quad (3.26)$$

Utilizando una relación trigonométrica para los cosenos, la ecuación puede ser reescrita:

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(\omega_E t) + \frac{1}{2} \left[ \frac{\delta\alpha}{\delta Q} \right]_0 Q_0 E_0 \{ \cos[(\omega_E + \omega_v)t] + \cos[(\omega_E - \omega_v)t] \} \quad (3.27)$$

El primer término del lado derecho de la igualdad es la dispersión Rayleigh. Los dos siguientes términos son la dispersión anti-Stokes y Stokes con frecuencias  $(\omega_E + \omega_v)$  y  $(\omega_E - \omega_v)$ , respectivamente (ver Figura 15).

Cuando un fotón de energía  $\hbar\omega_E$  incide sobre un material, las moléculas que lo componen, pueden absorber esta energía y ser excitadas para un nivel de energía virtual<sup>75</sup>. Este exceso de energía puede ser perdido de dos formas distintas. En la primera de ellas, la molécula retorna al nivel de energía inicial emitiendo un fotón de energía  $\hbar\omega_E$  y en este caso la dispersión es elástico (Rayleigh)<sup>75</sup>. En la segunda, la molécula retorna a un estado vibracional de energía mayor que el fundamental, emitiendo un fotón de energía  $\hbar(\omega_E -$

$\omega_v$ ) (Stokes), o la molécula puede ya encontrarse en un estado de energía  $\hbar\omega_1$  y emitir un fotón de energía  $\hbar(\omega_E + \omega_v)$  retornando a un nivel de energía inferior al inicial (Anti-Stokes).

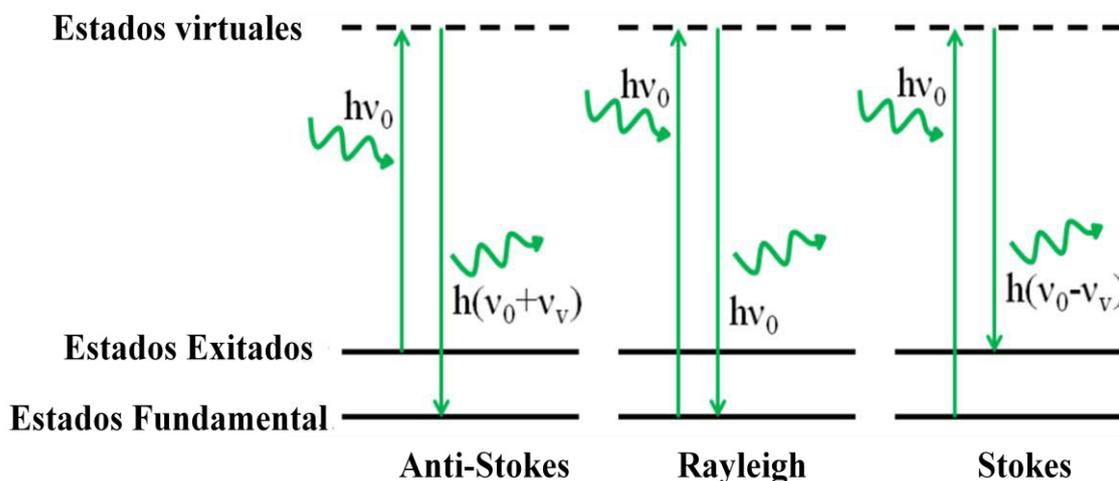


Figura 15. Esquema de las transiciones vibracionales de los esparramientos Raman.

El procesos tipo Stokes es significativamente mayor que el anti-Stokes cuando el espectro es medido a temperatura ambiente. En este trabajo serán realizadas la dispersión Raman de tipo Stokes donde las vibraciones de la red cristalina (los fonones) son los agentes que posibilitan el proceso.

Se sabe que SnO<sub>2</sub> tiene una estructura cristalina tetragonal tipo rutilo con grupo espacial  $D_{4h}^{14}$  (P4<sub>2</sub>/mm) y en su celda unitaria está compuesta por dos átomos de Sn y cuatro átomos de O teniendo en total seis átomos en su celda unitaria que darían 18 modos vibracionales en la primera zona de Brillouin. La representación mecánica de los modos normales de vibración es dada por la siguiente ecuación (3.32), donde el principal modo es A<sub>1g</sub>.

$$\Gamma = \Gamma_1^+(A_{1g}) + \Gamma_2^+(A_{2g}) + \Gamma_3^+(B_{1g}) + \Gamma_4^+(B_{2g}) + \Gamma_5^-(E_g) + 2\Gamma_1^-(A_{2u}) + 2\Gamma_4^-(B_{1u}) + 4\Gamma_5^+(E_u) \quad (3.28)$$

De los 18 modos, 2 son activados por radiación infrarroja (el simple modo A<sub>2u</sub> y el modo triplemente degenerado E<sub>u</sub>), cuatro modos son activados por Raman (tres modos no degenerados A<sub>1g</sub>, B<sub>1g</sub>, B<sub>2g</sub> y el modo doblemente degenerado E<sub>g</sub>) y dos son silenciosos (A<sub>2g</sub> y B<sub>1u</sub>).

Los espectros Raman serán obtenidos en el Laboratorio de Espectroscopia Raman del Instituto de Física de la Universidad de Brasíla, que cuenta con un espectrómetro triplo

Jobin – Yvon modelo T6400 con rejillas de 1800 líneas/mm y con una CCD de 2048x512 pixels que es enfriada con nitrógeno líquido, teniendo como fuente de excitación un laser de argónio.

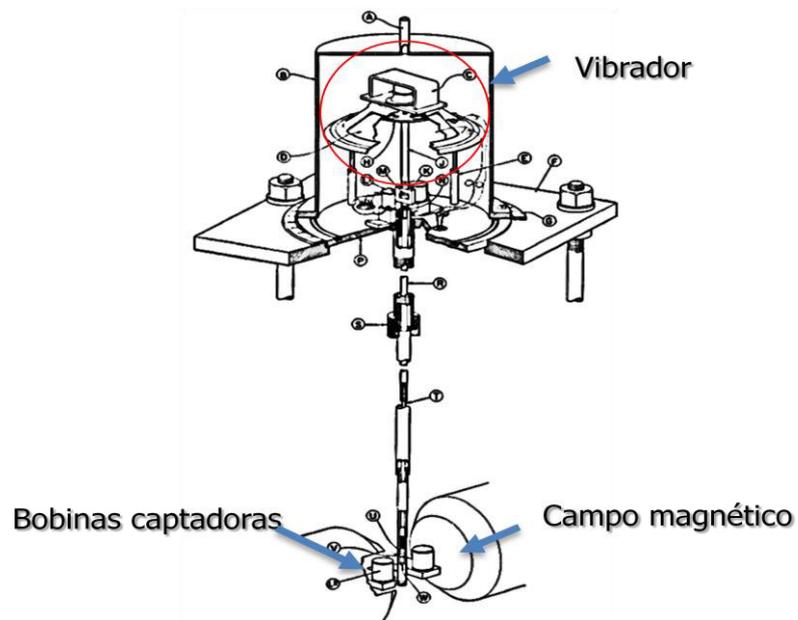
#### 3.2.6 Caracterización por magnetómetro de muestra vibrante (VSM).

El equipo VSM creado por S. Foner<sup>62</sup> por la formidable idealización de este instrumento que es referido como magnetómetro Foner. Además, la idea también fue publicada por Osterhout y Flanders<sup>62</sup>. El magnetómetro VSM tiene como principio de operación, la inducción magnética, donde la muestra es posicionada de acuerdo con un campo magnético ajustable por el equipamiento, la cual es fijada en el extremo de un punto fijo que sufre oscilaciones inducida por un motor lineal (ver Figura 16) con frecuencia de  $\approx 43$  Hz. En esta configuración, la muestra produce un flujo magnético el cual es detectado por bobinas que registran un voltaje que es proporcionada a la magnetización. La relación entre el diferencial de flujo magnético  $\left(\frac{d\phi}{dt}\right)$  de la muestra y la diferencia de potencial ( $V$ ) generada en las bobinas puede ser representada por la ley de Faraday:

$$V = -\frac{d\phi}{dt} \propto \mu \text{sen}(\omega t) \quad (3.29)$$

donde  $\mu$  es el momento magnético de la muestra y  $\text{sen}(\omega t)$  es el termino de oscilación con frecuencia angular  $\omega$ .

Las medidas magnéticas en las muestras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  fueron producidas a través de un sistema comercial usando el dispositivo de magnetometría VSM (*Vibrating Sample Magnetometer*). Este equipamiento está ubicado en el laboratorio multiusuario del Instituto de Física de la Universidad de São Paulo (USP). Las medidas fueron de 2 - 300 K de temperatura con campos magnéticos entre ( $\pm 65$  kOe).



**Figura 16.** Esquema del módulo VSM (magnetómetro de la muestra vibrante) de la estación PPMS<sup>14</sup>.

Las partes principales (bobinas captadoras, sensor de temperatura, motor) para la realización de las medidas magnéticas fueron utilizando la estación de un PPMS, donde es observada en la Figura 16.

# Capítulo 4

## Resultados y discusión

En este trabajo es presentado el estudio de las propiedades estructurales, morfológicas, vibracionales e magnéticas de SnO<sub>2</sub> puro y dopadas con iones de Cr sintetizadas por el método de precursores poliméricos.

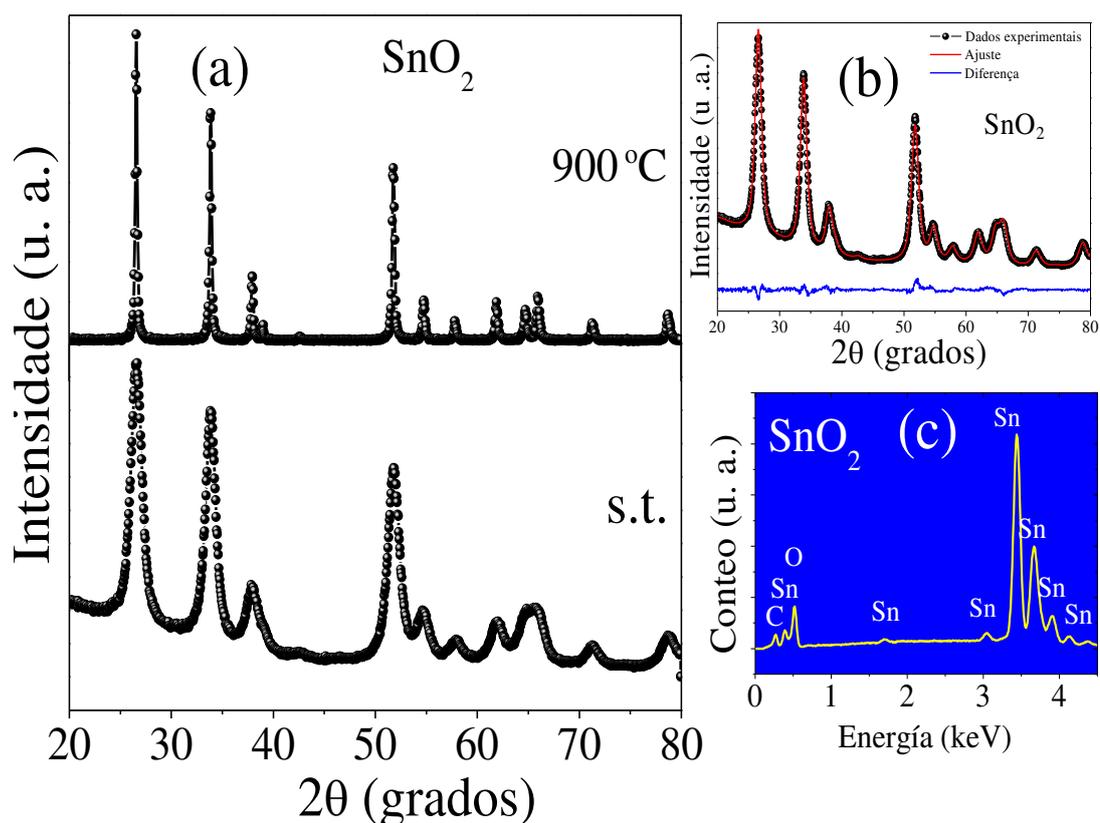
### 4.1 Estudio de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sintetizada pelo método de precursores poliméricos

#### 4.1.1 Propiedades estructurales

La Figura 17 (a) muestra el padrón de difracción de rayos-X de la muestra en polvo de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> como preparada y tratadas térmicamente a 900 °C sintetizada por precursores poliméricos. Todos los picos de difracción corresponden a la estructura cristalina tetragonal de tipo rutilo, con grupo puntual  $D_{4h}^{14}$  y espacial (P4<sub>2</sub>/mnm) con nombre comercial de cassiterita. No fueron revelados otros picos además de los picos de esta fase. Además, el padrón de difracción fue refinado usando el método de Rietveld y la forma de los picos fue modelada con la función *Pseudo-Voig*. Este refinamiento es mostrado en la Figura 17 (b), donde los parámetros de redes obtenidos del refinamiento fueron listados en la Tabla 3. Estos resultados son coherentes comparado con lo reportado en la literatura<sup>38</sup>. Todos os picos de difracción refinados fueron utilizados para estimar el tamaño medio de cristalitas usando a ecuación de *Scherrer*.

**Tabla 3.** Lista de parámetros obtenidos de los refinamientos estructurales (tamaño medio cristalino  $\langle D \rangle_{DRX}$ , parámetros de redes  $a$  y  $c$ , parámetro interno  $u$ , volumen y estrés residual  $\varepsilon$ ) obtenido vía refinamiento de los difractogramas de rayos-X usando el método de Rietveld. La calidad de los refinamientos es representada por  $S=Rwp/R$ .

Muestra	T	$\langle D \rangle$	$a$	$c$	$a/c$	$u$	volumen	estrés ( $\varepsilon$ )	$S$
	(°C)	(nm)	Å	Å		-	(Å <sup>3</sup> )	(%)	-
SnO <sub>2</sub>	s.t.	11,02 (1,5)	4,7363	3,1881	1,4856	0,3045	71,519	0,7665	1,30
	900	35,73 (1,5)	4,7374	3,1869	1,4865	0,3030	71,523	0,0581	1,30



**Figura 17.** a) Evolución de los difractogramas de rayos-X de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> como preparada y tratada térmicamente a 900 °C. b) Refinamiento de difractograma de la muestra como preparada, los círculos de color negro representan los datos experimentales, la línea de color rojo el ajuste y línea azul la diferencia entre las dos. c) Espectros de EDX para la muestra de SnO<sub>2</sub> como preparada.

Con el intuito de corroborar exclusivamente la presencia de átomos de Sn en las muestras, fueron hechas medidas de *espectroscopia de energía dispersa de rayos-X* (EDX). Na Figura 17(c) se muestran el espectro para la muestra como preparada, en los cuales se puede observar claramente los picos pertenecientes a los iones Sn. Fueron hechas varias medidas en partes distintas de la muestra para verificar la no presencia de alguna contaminación en la síntesis.

## 4.2 Síntesis y caracterización de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopado con Cr

### 4.2.1 Caracterización EDS de las muestras dopadas

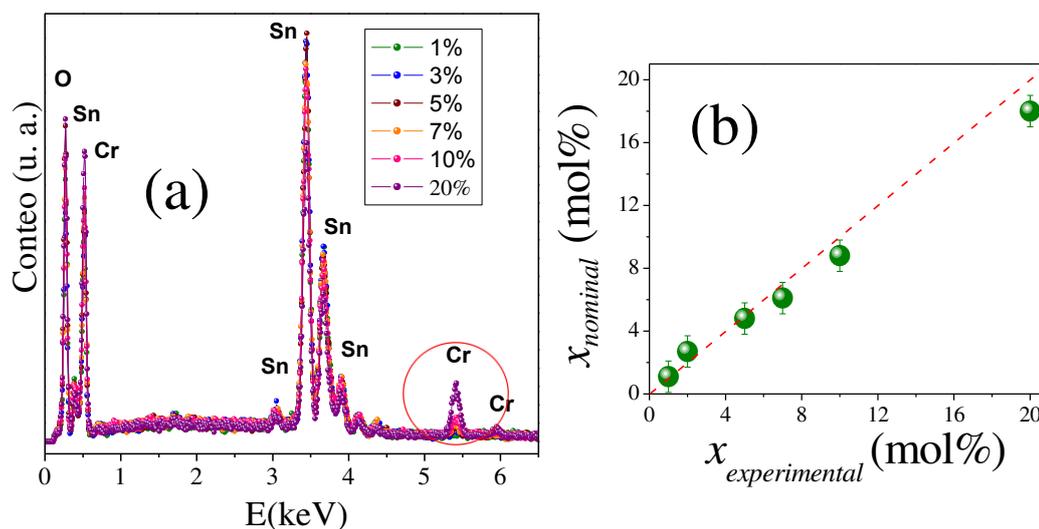
El análisis de composición química por EDS fue el equipo de microscópico electrónico de barrido posibilitó calcular una aproximación de los elementos químicos como también sus respectivas cantidades en cada muestra estudiada. Un promedio entre los

resultados de cada elemento químico respectivamente de las muestras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  hecha a partir de quince medidas en diferentes regiones para cada compuesto que están descritas en la Figura 18(a).

Por otro lado, fueron hechos algunos cálculos para determinar porcentualmente la proporción de Sn y Cr buscando comparar los valores cuantitativos de Cr por EDS con el valor nominal almacenado en la síntesis de las muestras, los cálculos fueron desarrollados de la siguiente forma son sumados los valores de Sn y Cr para cada muestra después consideramos esa suma proporcional a un 100%; por regla de tres el porcentual de los elementos son determinados por la ecuación 4.1, la cual relaciona el cálculo para el elemento cromo en relación al Sn (ver Figura 18(b)). Para calcular el porcentual del elemento Sn en relación al Cr, hace apenas necesario substituir los datos experimentales para los elemento en la siguiente ecuación.

$$\left\{ \begin{array}{l} (\text{Sn} + \text{Cr})\% \text{ ————— } 100\% \\ \text{Cr}\% (\text{EDS}) \text{ ————— } x_{\text{Cr}}(\%) \end{array} \right. \quad (4.1)$$

Una relación de resultados experimentales para el elemento dopante (Cr) es presentada en comparación con los valores nominales de la síntesis (ver Figura 18b).

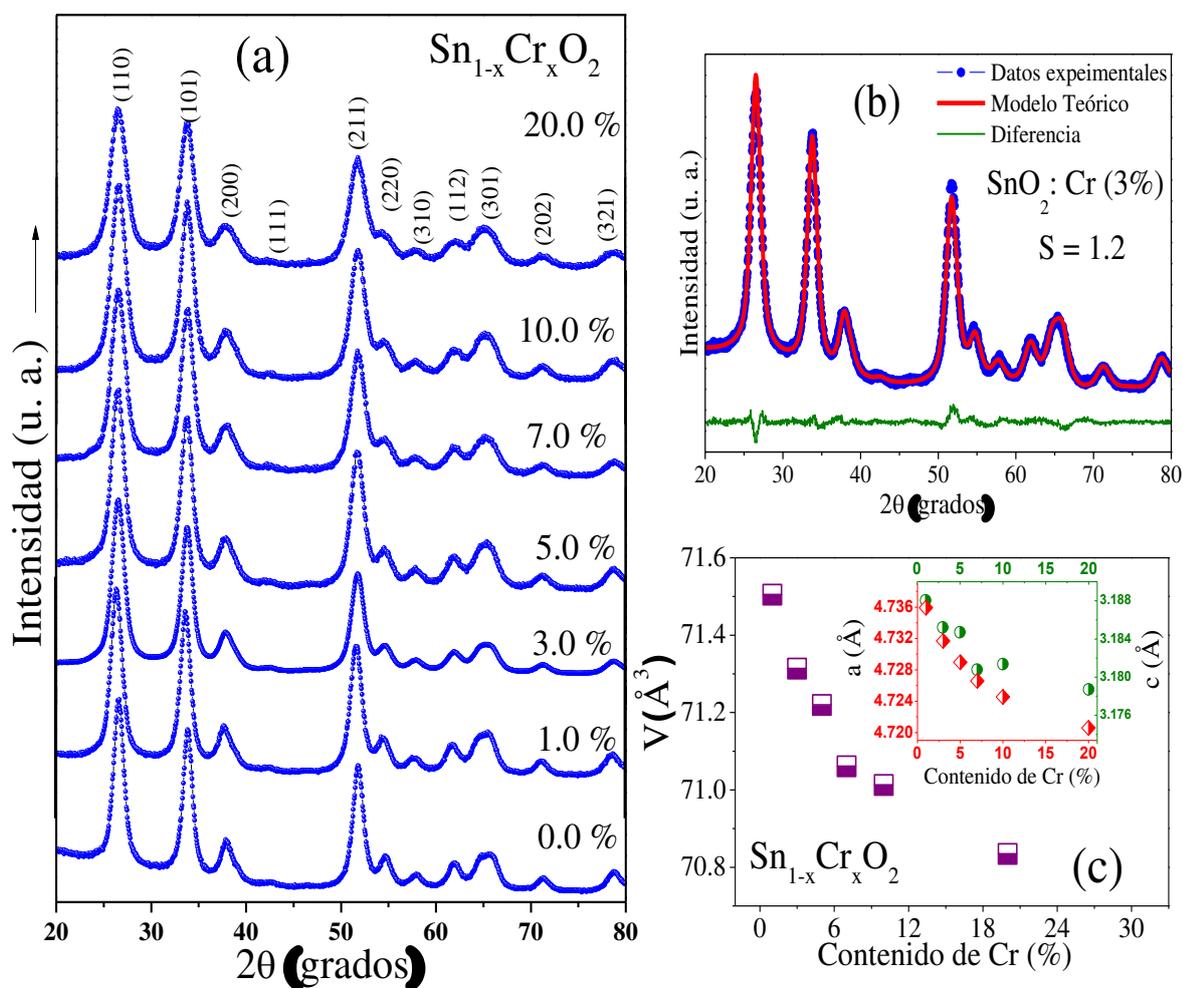


**Figura 18.** a) Espectro de EDS para las nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ . b) se muestra la ampliación del pico posicionado en  $\sim 5.42$  keV que corresponde a los iones de Cr. c) En la grafica muestra los resultados de EDS que describe los valores nominales y calculados obtenidos.

Estos resultados de EDS indican que el dopaje fue obtenido con suceso, a pesar de las diferencias en relación a la concentración nominal, que se acredita estar relacionado con la incertidumbre en las medidas. Esto garantiza que cualquier variación en las propiedades estructurales, vibracionales y magnéticas deben estar relacionada directamente con la presencia del dopante en la estructura.

#### 4.2.2 Caracterización estructural por difracción de rayos-X

Los resultados de las medidas de difracción de rayos-X, en un primer instante, sugiere la formación de fase única en todas las muestras estudiadas, correspondiendo a la fase tetragonal de tipo rutilo. Esto fue obtenido a través de la comparación de los padrones de difracción con la base de datos ICSD<sup>63</sup>.



**Figura 19.** a) Difractogramas de rayos-X de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Cr de 0 hasta 20%. b) Refinamiento de difractograma de la muestra dopadas con 3%, los círculos de color azul representan los datos experimentales, la línea roja el ajuste y la línea verde, la diferencia entre los datos experimentales y la curva de

#### 4. Resultados y discusión

ajuste. c) Evolución de volumen y los parámetros de redes ( $a$  y  $c$ ) en función de la concentración de Cr para las nanopartículas de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ .

La Figura 19(a) muestra los difractogramas obtenidos para todas las muestras se incluyo, en la parte inferior, el difractograma calculado para el compuesto  $\text{SnO}_2$ <sup>63</sup>. Como se observa en la figura, los padrones de difracción de las muestras estudiadas muestran dos variaciones: i) el ancho de los picos se incrementan con el aumento de la concentración del dopante. ii) los picos de difracción sufren un desplazamiento de los para ángulos menores en relación a la muestra sin dopaje. Esto sugiere fuertemente que la región de coherencia estructural disminuyendo (reducción de tamaño) y que los iones de Cr entrando en la matriz substituyendo a los iones de Sn.

Fue realizada un análisis más detallado en los difractogramas para confirmar los resultados preliminares. Los difractogramas fueron refinados utilizando el método Rietveld con la ayuda del software GSAS, los resultados confirmaran la formación de apenas una fase cristalina, tipo rutilo, los refinamientos de los difractogramas están dispuestos en la Figura 19(b).

**Tabla 4.** Tamaño, parámetros de red  $a$ ,  $c$  y la razón  $c/a$ , parámetro interno de la red ( $u$ ), densidad y volumen obtenidos através del refinamiento por el método de Rietveld para la serie de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ . Parámetros ( $S$ ) que cuantifican la calidad de los refinamientos también están incluidos.

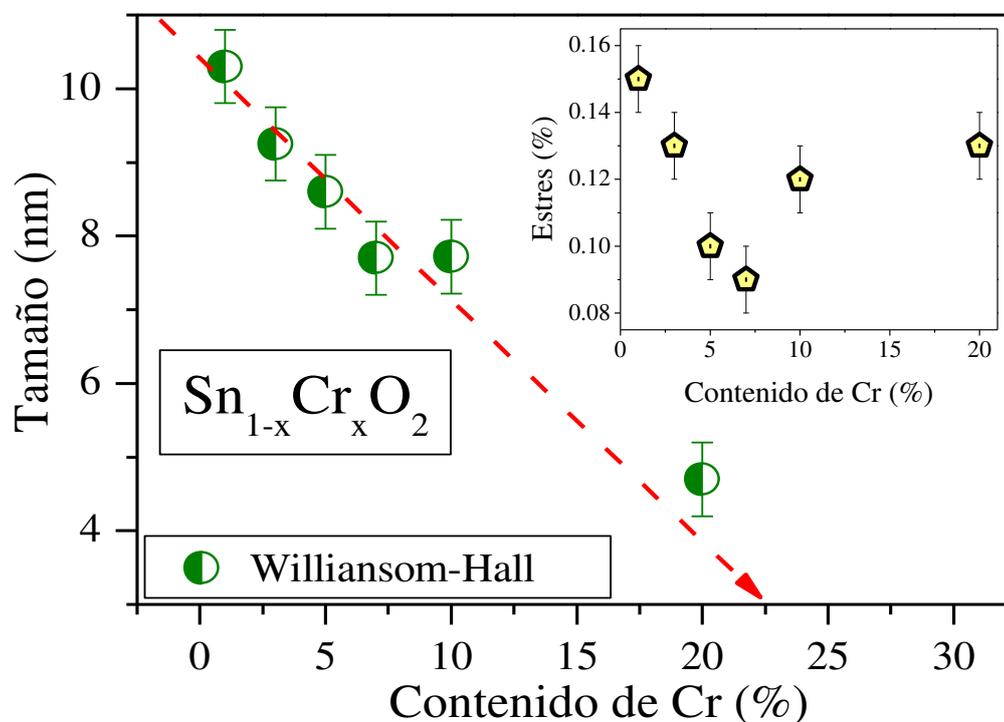
Cr (%)	$\langle D \rangle_{\pm 0.1}$ (nm)	$a$ (Å)	$c$ (Å)	$c/a$ (Å)	$u$ -	$\langle \epsilon \rangle$ (%)	Volumen (Å <sup>3</sup> )	$S$ -
1	10.3	4.736	3.188	0.673	0.301	0.15	71.505	1.5
3	9.25	4.732	3.185	0.673	0.301	0.13	71.314	1.2
5	8.60	4.729	3.185	0.674	0.299	0.10	71.219	1.5
7	7.70	4.727	3.181	0.673	0.297	0.09	71.062	1.8
10	7.72	4.722	3.180	0.673	0.307	0.12	70.924	1.8
20	4.70	4.721	3.179	0.673	0.281	0.13	70.858	1.5

Una lista de los parámetros estructurales y otros parámetros obtenidos de los refinamientos es mostrada en la Tabla 4. Como se puede observar, los parámetros de red  $a$  y  $c$  decrecen al aumentar el porcentaje de dopante. Esto confirma la suposición inicial e indica que los iones de  $\text{Cr}^{4+}$  de radio iónico = 0.56 Å (*Acta Cryst.*A32-751-767 (1976)), entran en la estructura substituyendo a los iones  $\text{Sn}^{4+}$  de tamaño mayor (radio iónico = 0.71 Å), la posibilidad de que los iones dopantes de Cr entran en sitios intersticiales, es poco probable que eso suceda ya que se observo una variación tan notoria en los parámetros de red. Para eso debe hacerse un estudio más detallado para verificar esa posibilidad.

Otro resultado interesante es la variación de la razón  $c/a$  con la concentración de dopante Cr. Esa variación casi lineal indica que la celda unitaria queda mayor con la concentración de dopante, mas de forma asimétrica; o sea, mas alargada en el eje  $c$  del que en el plano. Esto sugiere que el octaedro queda más achatado en su plano basal a medida que más iones de Cr son colocados en la red cristalina.

Por otro lado fueron estimados los tamaños medios de los cristalitas. Para tal fin fue usada la ec. 3.10, descrita en el capítulo 3. En la Tabla 4 son listados los valores estimados, la dependencia con la concentración de Cr es más claramente vista en la Figura 20, donde se observa que el tamaño medio de las nanopartículas decrece con el aumento de la concentración de Cr.

De acuerdo con Aragón *et al.*<sup>64</sup> el decrecimiento en el diámetro de las nanopartículas está asociado a la posible segregación de iones dopantes en la superficie de las partículas. Esa segregación puede ser estabilizada por la disminución progresiva de la energía de superficie al aumentar la concentración de dopante y puede establecer una barrera para la difusión de los iones durante el decrecimiento de los cristalitas<sup>65</sup>.



**Figura 20.** Se muestra la variación de tamaño medio con respecto al contenido de Cr. En interior de la figura se muestra la variación de la microdeformación (estrés) en función con la concentración de Cr.

Para determinar el tamaño y la microdeformación de los cristalitos fueron refinados vía el software (GSAS) y método gráfico Williamson-Hall, se determinó una disminución de tamaño con el aumento de la concentración de Cr en consistencia con lo reportado en la literatura<sup>65</sup>. Por otro lado la microdeformación de las nanopartículas no muestra un comportamiento claro, el que hace suponer que el Cr ingresa dentro de la matriz SnO<sub>2</sub> aparte de los datos mostrados se puede suponer que el Cr entra sustitucional o intersticial. Para poder confirmar esa suposición analizaremos cual es el comportamiento de los parámetros de red como se muestra en el interior de la Figura 19(c).

Como existe una disminución en los parámetros de red, eso trae como consecuencia una disminución del volumen de la célula unitaria tal como presenta en la Figura 19 (c). Entonces se puede confirmar que el cromo entra en la estructura de la matriz SnO<sub>2</sub> como solución sólida.

#### 4.2.3 Resultados obtenidos por microscopía electrónica de transmisión (MET)

La caracterización morfológica por microscopía electrónica de transmisión permitió estimar de forma directa el tamaño físico de los granos. Además de eso, la técnica también proporciona información auténtica sobre la distribución de tamaño de partícula. Fueron obtenidas varias micrografías y en la Figura 21(a) se muestra una de las micrografías para las nanopartículas de Sn<sub>0.97</sub>Cr<sub>0.03</sub>O<sub>2</sub>.

Con la finalidad de confirmar los resultados de DRX (Figura 19) donde con este equipo se puede estimar de forma rápida información de los granos de las nanopartículas. Además de eso esta técnica también proporciona información sobre la distribución de tamaño medio de las partículas.

Estas micrografías fueron usadas para determinar el tamaño medio de las nanopartículas y un histograma de distribución de conteo de partículas con respecto al tamaño. Utilizando el programa computacional *Imag-J* se contaron  $n = 937$  nanopartículas para encontrar los tamaños de partículas en las micrografías y se utilizó el *método de Sturges*<sup>60</sup>, descrito en el capítulo 3, para levantar el histograma de los tamaños. Ese histograma es mostrado en la Figura 21(b) y fue satisfactoriamente modelado con la distribución Log-normal<sup>60</sup>:

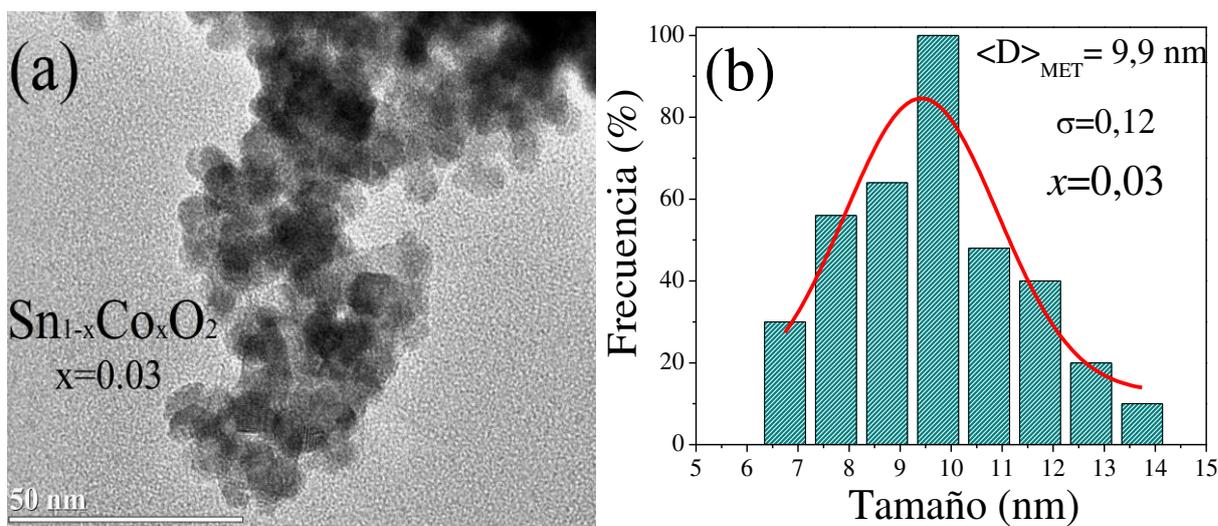
$$f(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma D} \exp \left[ -\frac{\ln^2 \left( \frac{D}{D_0} \right)}{2\sigma^2} \right] \quad (4.2)$$

donde  $D_0$  es el diámetro mediano de la distribución y  $\sigma$  representa el grado de polidispersión de la distribución de tamaños<sup>60</sup>.

El diámetro medio de las partículas fue calculado usando la relación:

$$\langle D \rangle = D_0 \exp\left(\frac{\sigma^2}{2}\right) \quad (4.3)$$

donde el desvío estándar puede ser calculado usando la relación:  $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{\sigma^2} - 1}$ .



**Figura 21.** (a) Micrografía de las nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ . (b) Distribución histográfica de tamaño de las nanopartículas de cassiterita. La línea sólida (roja) representa la curva de ajuste log-normal.

Los resultados del ajuste proporcionan el tamaño medio presentado en la Tabla 5. Como se puede observar el valor obtenido es consistente con el tamaño medio del cristalito obtenido por difracción de rayos X, indicando que el tamaño cristalográfico obtenido por rayos-X representan bien los tamaños físicos de las partículas.

**Tabla 5.** Comparación entre el diámetro medio de las nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$  por difracción de rayos-X ( $\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ ) y por microscopía electrónica de transmisión ( $\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ ).

Técnicas	Diámetro medio
$\langle D \rangle_{\text{DRX}}$ (nm)	$8.90 \pm 3.2$
$\langle D \rangle_{\text{TEM}}$ (nm)	$9.90 \pm 0.5$

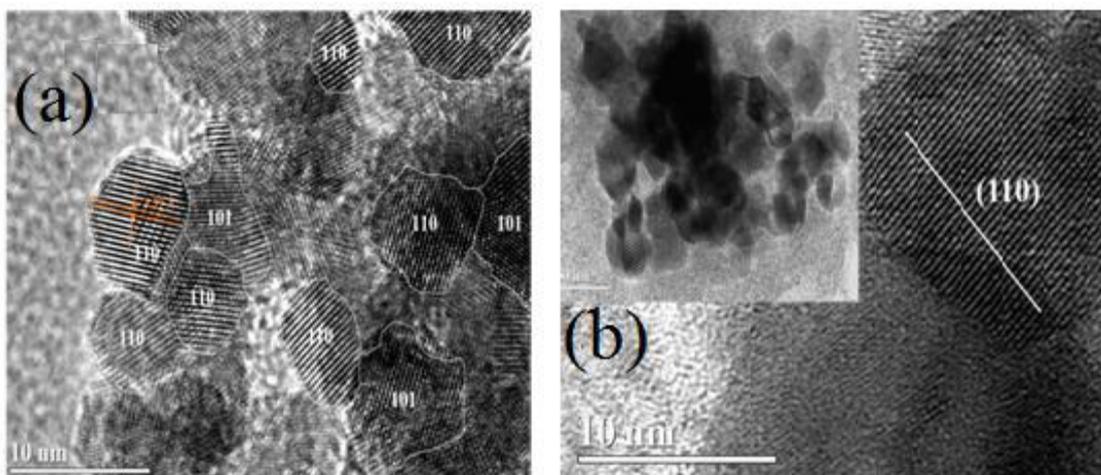
Resultados de MET y DRX también comparados con otros resultados que son coherentes por Aragón *et al.*<sup>69</sup> para el compuesto  $\text{SnO}_2$  dopado con Er. Este trabajo el autor atribuyo el

mayor diámetro obtenido en las medidas de MET en relación al tamaño obtenido por DRX en la muestra con 1mol% de Er, la ocurrencia de desorden estructural localizada en la superficie de las nanopartículas. Igualando los valores de tamaños medios, muestra una diferencia lo que puede explicar el desorden superficial parece acontecer en el sistema estudiado en este trabajo; no en tanto, debido a la incertidumbre de las medidas no podemos excluir esa posibilidad.

##### 4.2.4 Estudio de la morfología de nanopartícula por HRTEM de SnO<sub>2</sub> dopado con Cr

Fueron obtenidas imágenes de Microscopia Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) para las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con 3% Cr sin tratamiento térmico y tratadas a 900 °C. La Figura 22(a) muestra la imagen obtenida para nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopada con 3% de Cr. Fueron analizados las distancias interplanares observadas en micrográficas. Los valores obtenidos en varias partes de las imágenes fueron de ~3.31 y ~2.63 Å. Estas distancias corresponden a los planos interatómicos (110) y (101), respectivamente. Esto confirma la ausencia de otras posibles fases cristalinas e indica que estas son las superficies terminales más favorecidas en el proceso de formación de las nanopartículas. Esto está de acuerdo con lo reportado en la literatura<sup>41</sup> lo que indica que del punto de vista termodinámico la terminación en estos planos es favorecida.

En la Figura 22 (b), presenta la micrografía obtenidas por HRTEM de la muestra de SnO<sub>2</sub> dopado con 3% de Cr tratada térmicamente a 900 °C. En esta imagen se observa que algunas nanopartículas presentan defectos o discordancias. Además de eso, fue posible calcular únicamente la distancia interplanar de ~3.3Å que corresponden al plano (110).



**Figura 22.** (a) Imágen de alta resolución de las nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$  sin tratamiento. (b) Imágen de alta resolución de las nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$  tratadas a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . Los números representan los planos.

Entonces como se observa podemos decir que mismo con tratamiento a  $900\text{ }^\circ\text{C}$  se observa solo la fase tetragonal cristalina de tipo rutilo y el único efecto es el crecimiento de tamaño de las partículas.

#### 4.2.5 Influencia de tratamientos térmicos en las propiedades estructurales

Para este estudio fue usada la muestra con 10% de Cr fueron tratadas en temperaturas de como preparada, 650, 800, 900 y  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ . También se muestra en la parte superior de la Figura 23 el cambio de tonalidad con la diferencia de tonalidad, eso posiblemente puede ser relacionado al límite de solubilidad. Los difractogramas obtenidos después de los tratamientos térmicos fueron refinados usando el método de Rietveld. Estos refinamientos son mostrados en la Figuras 23. En esta figura se muestra las posiciones de los picos de difracción de la estructura tipo rutilo de  $\text{SnO}_2$  (líneas discontinuas de color negro) para esta muestra de 10% de Cr. Fue posible observar la presencia de la fase óxido de Cr ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) en las muestras tratadas térmicamente a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ . Se nota que en la Figura 23, que la muestra de 10 mol% de Cr y tratada a  $1050\text{ }^\circ\text{C}$ , es difícil de observar a fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  debido al poco porcentaje de esta fase.

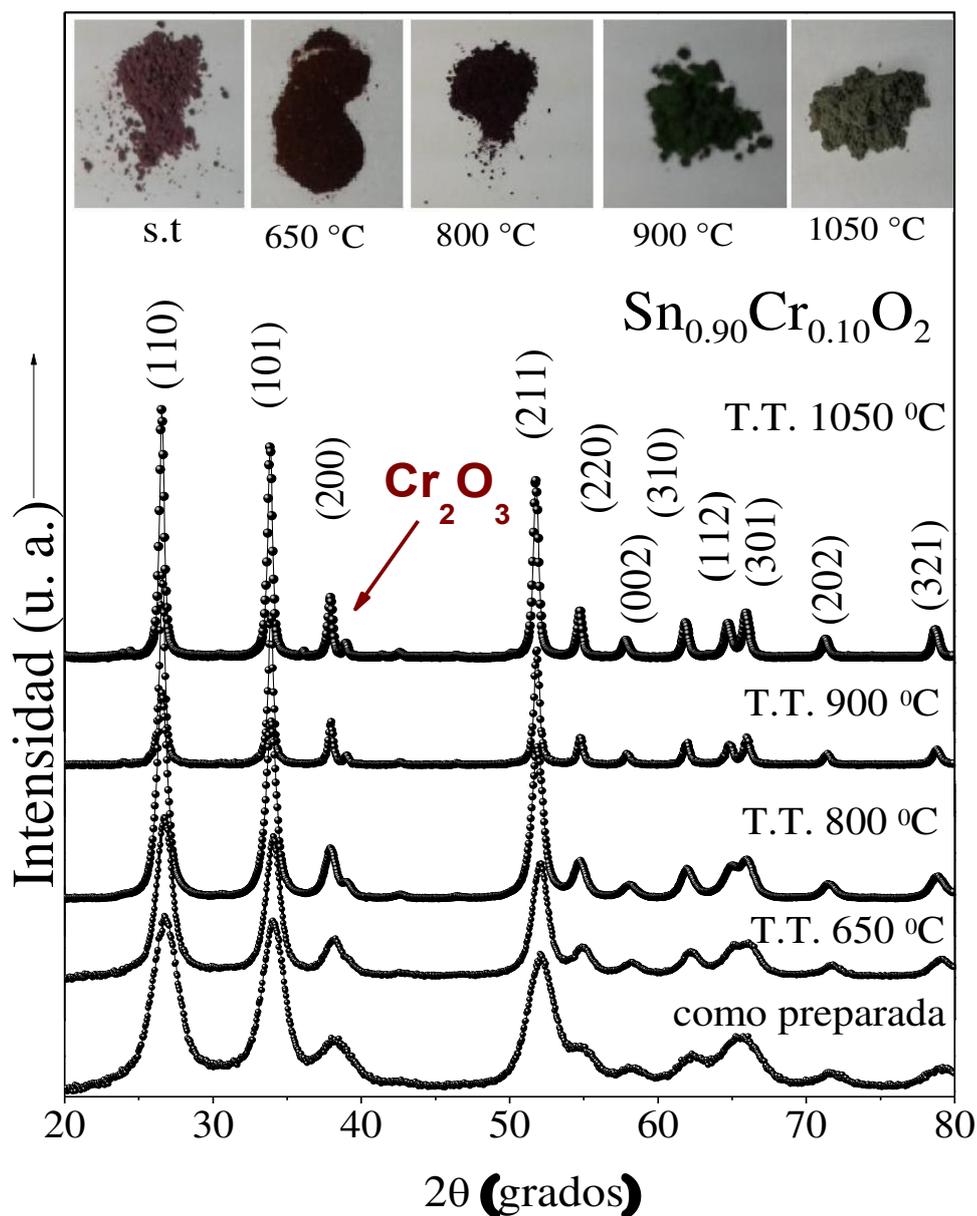
**Tabla 6.** Los parámetros obtenidos del refinamiento de Rietveld de los difractogramas. Tamaño medio ( $\langle D \rangle_{\text{GSAS}}$ ), parámetros de redes y volumen. Para la muestra  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  como preparada, 650, 800, 900 y  $1050\text{ }^\circ\text{C}$  en el tiempo de 2 horas.

Contenido Cr (%)	T. ( $^\circ\text{C}$ )	$\langle D \rangle_{\text{GSAS}}$ (nm)	a ( $\text{Å}$ )	c ( $\text{Å}$ )	c/a	volumen ( $\text{Å}^3$ )
	s.t.	8.4	4.7245	3.1813	0.6737	71.01
10.0 %	650	11.4	4.7242	3.1765	0.6724	70.89
	800	14.0	4.7311	3.1751	0.6711	71.07
	900	30.3	4.7325	3.1770	0.6713	71.33
Fase-1	1050	35.6	4.7325	3.1770	0.6713	71.14
(*) Fase-2	1050	17.4	4.9530	13.5880	2.7433	333.35

s.t.= como preparado

Los parámetros estructurales obtenidos del refinamiento a si como el tamaño del cristalito son listados en la Tabla 6. La disminución del volumen es observada en altas temperaturas para la muestra con 10% de Cr que fue asociada con la formación de la segunda fase ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Se confirma también que esa disminución se debe a la salida de los iones de Cr de

la estructura rutilo para formar la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  dejando menos iones de Cr en la estructura rutilo lo que implica una recuperación del tamaño de la celda unitaria en la dirección al  $\text{SnO}_2$  con menos contenido de Cr. Otra característica interesante es que la formación de la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  sucede a temperaturas menores en muestras con mayores contenidos Cr<sup>66</sup>. En la muestra de 10% de Cr la segunda fase se forma solamente a 1050 °C.



**Figura 23.** Difractogramas de rayos X de nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  como preparada, 650, 800, 900 y 1050 °C.(función de la temperatura).

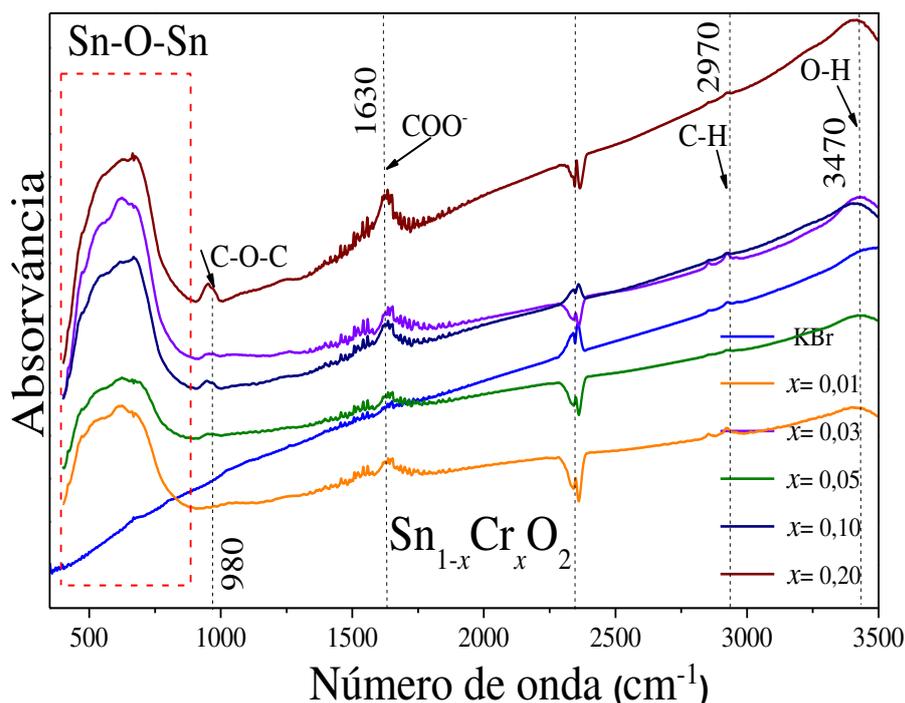
Se observa los difractogramas en la Figura 23, a la medida que se aumenta la temperatura de tratamiento se observa una disminución del ancho de línea de los picos de reflexión. Esta disminución fue asociada con el aumento de tamaño de los cristalitos y con el estrés residual. Estos parámetros es analizada por la via Williamson-Hall mostrada en la sección 3. En la Tabla 6 muestran los resultados obtenidos de este análisis.

Como se observa en la Tabla 6, o tamaño medio dos cristalitos aumenta con a temperatura de calcinación. El aumento del tamaño con la temperatura de tratamiento térmico puede estar asociado con la relajación estructural de las componentes de las interfaces<sup>67</sup>. En este caso se tendrá un reajuste de los comprimientos de enlaces Sn-O y los ángulos O-Sn-O. Otro mecanismo de crecimiento también puede explicar el crecimiento de grano es el modelo de coalescencia en el cual las partículas menores coalescen con las mayores debido a una fuerza inversamente proporcional al tamaño<sup>68</sup>.

### 4.2.6 Estudios de las propiedades vibracionales

#### 4.2.6.1 Espectroscopia en el Infrarrojo con Transformada de Fourier (FTIR).

Las muestras de  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  fueron caracterizadas con la técnica de FTIR. El análisis fueron preparadas en forma de pastillas de KBr conteniendo  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01; 0.03; 0.05; 0.07; 0.1$  y  $0.2$ ) y los espectros obtenidos son presentados en la Figura 24.



**Figura 24.** Evolución de los espectros de FTIR. El espectro de KBr usado en la preparación de las pastillas también es incluido todos obtenidos a temperatura ambiente.

Los espectros FTIR evidencian la presencia de bandas características de absorción en la región de 950 a 3500  $\text{cm}^{-1}$  para toda la serie (Figura 24). La indexación de estas bandas es presentada en la Tabla 7.

**Tabla 7.** Principales bandas observadas en los espectros FTIR en la región entre 950 y 3500  $\text{cm}^{-1}$ .

Tipo de vibración → Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ )
• Estiramiento O-H de la molécula de agua → (~3470)
• Estiramiento C-H → (~2970)
• Estiramiento asimétrico $\text{COO}^-$ del carboxilato ácido. (C=O do lasser) → (~1630)
• Estiramiento C-O-C → (~980)

Los espectros evidencian la existencia de algunas bandas de absorción comunes en toda la serie asociadas a trazos residuales de materia orgánica resultante de la misma síntesis, que permanecen en el material siguiente del dopaje y la calcinación. Algunas de estas bandas también fueron asociadas a las impurezas presentes de KBr (bromuro de potasio) que fueron utilizados para obtener las muestras prensadas en forma de pastillas. “La banda en 2970  $\text{cm}^{-1}$  es atribuida a la vibración C-H”<sup>70</sup>. Segundo *Harrison et al.* el surgimiento de bandas de absorción en todas las muestras en torno de 1630  $\text{cm}^{-1}$  y 3400  $\text{cm}^{-1}$  es atribuido a los

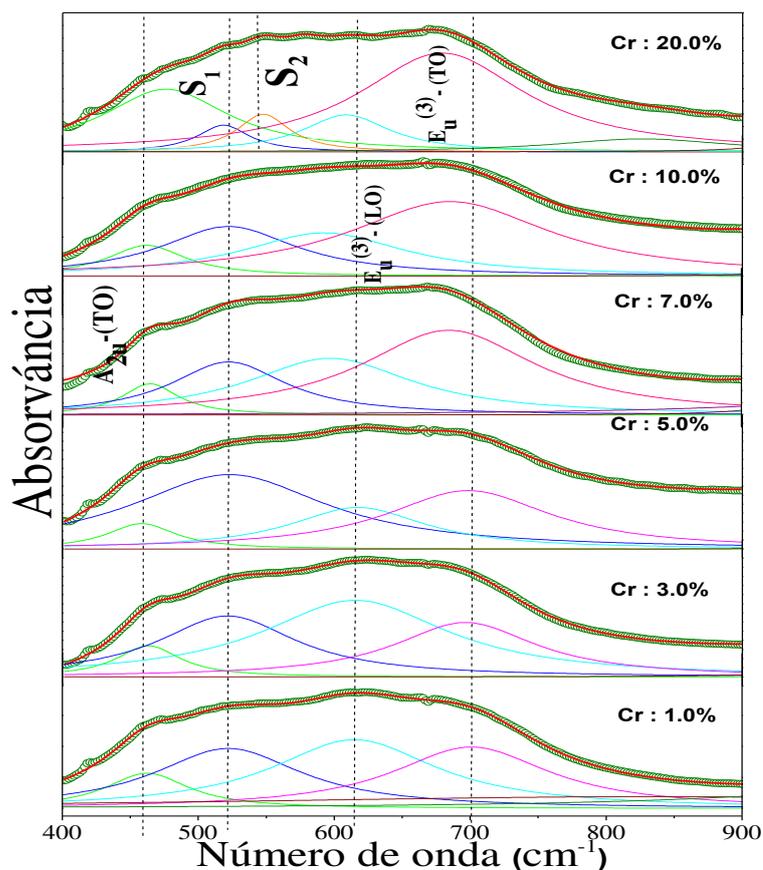
modos de vibración de las ligaciones O–H<sup>64; 70</sup>, debido a la vibración del agua absorbida en el material. La banda en aproximadamente 2350 cm<sup>-1</sup> resulta de la absorción y interacción del CO<sub>2</sub> atmosférico<sup>64</sup>.

**Tabla 8.** Lista de los valores de las posiciones de los modos infrarrojos activos obtenidos por el ajuste de los espectros.

Cr	(%)	1.0	3.0	5.0	7.0	10.0	20.0
A <sub>2u</sub> -(TO)	(cm <sup>-1</sup> )	461.1	462.0	461.4	463.1	463.0	475.2
S <sub>1</sub>	(cm <sup>-1</sup> )	521.7	519.2	523.5	522.5	521.1	518.2
S <sub>2</sub>	(cm <sup>-1</sup> )	-	-	-	-	-	547.5
E <sub>u</sub> <sup>(3)</sup> -(TO)	(cm <sup>-1</sup> )	614.6	620.9	608.6	593.6	592.3	608.1
E <sub>u</sub> <sup>(3)</sup> -(LO)	(cm <sup>-1</sup> )	700.7	700.5	694.1	685.1	683.2	678.8

Como se observa en la Tabla 7, es posible hacer las atribuciones para las bandas. Las bandas en torno de 3694–3820 cm<sup>-1</sup> corresponden al modo  $\delta_{OH}$ (Sn-OH, T), 3435-3449 cm<sup>-1</sup> corresponden al modo  $\nu_{OH}$ (Sn-OH, B) que está sobrepuesta a la banda de agua, 2917-2932 cm<sup>-1</sup> referente al modo  $\nu$ (OH..O, B) y 1630-1639 cm<sup>-1</sup> corresponden al modo de enlaces O-H del agua.

Las bandas en torno de 1425 -1433 cm<sup>-1</sup> corresponden al modo  $2\nu_{as}$ (Sn-O-Sn). La región de nuestro interés es de 400 a 900 cm<sup>-1</sup> y el análisis de los espectros en esa región son mostradas en la Figura 25. Para efectos de comparación, los espectros fueron normalizados y las posiciones de las bandas identificadas en las muestras son presentadas en la Tabla 8. Estos análisis fueron realizados ajustando los picos con funciones Lorentzianas con la ayuda del software *PeakFit*, v. 4.12. Los ajustes y la desconvolución de los picos son mostrados en la Figura 25.



**Figura 25.** Ajuste de los espectros FTIR de las muestras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$  ( $x = 0.01; 0.03; 0.05; 0.07; 0.10$  y  $0.20$ ). Los puntos verdes representan los datos experimentales y la línea roja representa el ajuste con funciones Lorentzianas.

Según trabajos de la literatura<sup>64</sup>, las bandas están asociadas a vibraciones de las ligaciones (Sn-O) propio de la estructura rutilo. Estos modos activados en el infrarrojo fueron identificados como los modos  $E_u$ -(TO) posicionado en  $(592\text{—}621\text{ cm}^{-1})$ ,  $E_u^{(3)}$ -(LO), ubicado en  $(678\text{—}700\text{ cm}^{-1})$  y  $A_{2u}$ -(TO) en  $(459\text{—}476\text{ cm}^{-1})$ <sup>71</sup>. Se determinó que la localización de estos modos no muestra una dependencia bien definida con la concentración de dopante. También fueron determinadas dos bandas ( $S_1$  y  $S_2$ ), las que fueron asociadas con los modos vibracionales activados por el desorden superficial según sugerido con la literatura<sup>72</sup>.

#### 4.2.6.2 Modos vibracionales de las nanopartículas de $\text{SnO}_2$

El espectro vibracional Raman obtenido a temperatura ambiente de las NPs SnO<sub>2</sub> sin dopaje y usando una línea de laser de 488 nm es mostrado en la Figura 26. El espectro rebela la presencia de los modos vibracionales canónicos de la estructura rutilo. Las posiciones de estos modos son listadas en las Tabla 9. Los picos del espectro Raman fueron ajustados usando funciones Lorentzianas con la ayuda del programa *PeakFit v. 4.12*.

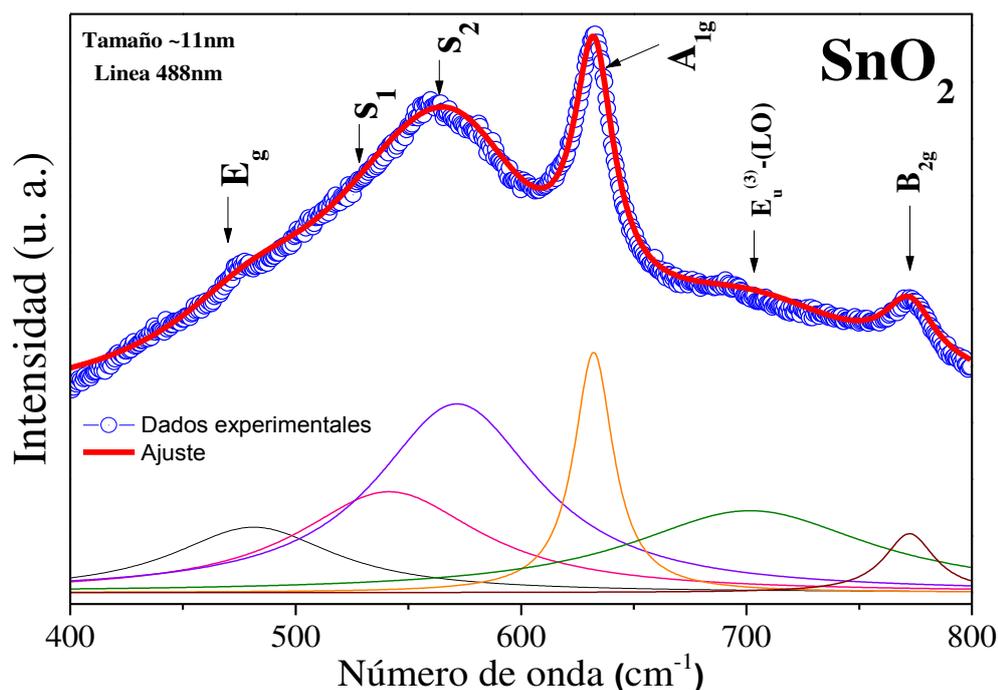


Figura 26. Espectro Raman de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> sin dopaje obtenido a temperatura ambiente.

El modo localizado en 632.2 cm<sup>-1</sup> fue identificado como siendo el modo A<sub>1g</sub> es el pico más pronunciado del espectro Raman de la estructura rutilo. La fuerte intensidad de este modo sugiere que las nanopartículas presentan una buena calidad cristalina<sup>73; 74</sup>. El pico localizado en 772.3 cm<sup>-1</sup> fue identificado como el modo B<sub>2g</sub> y el pico posicionado en 481.4 cm<sup>-1</sup> como el modo E<sub>g</sub>, los cuales son comúnmente observados en el sistema SnO<sub>2</sub><sup>70</sup>.

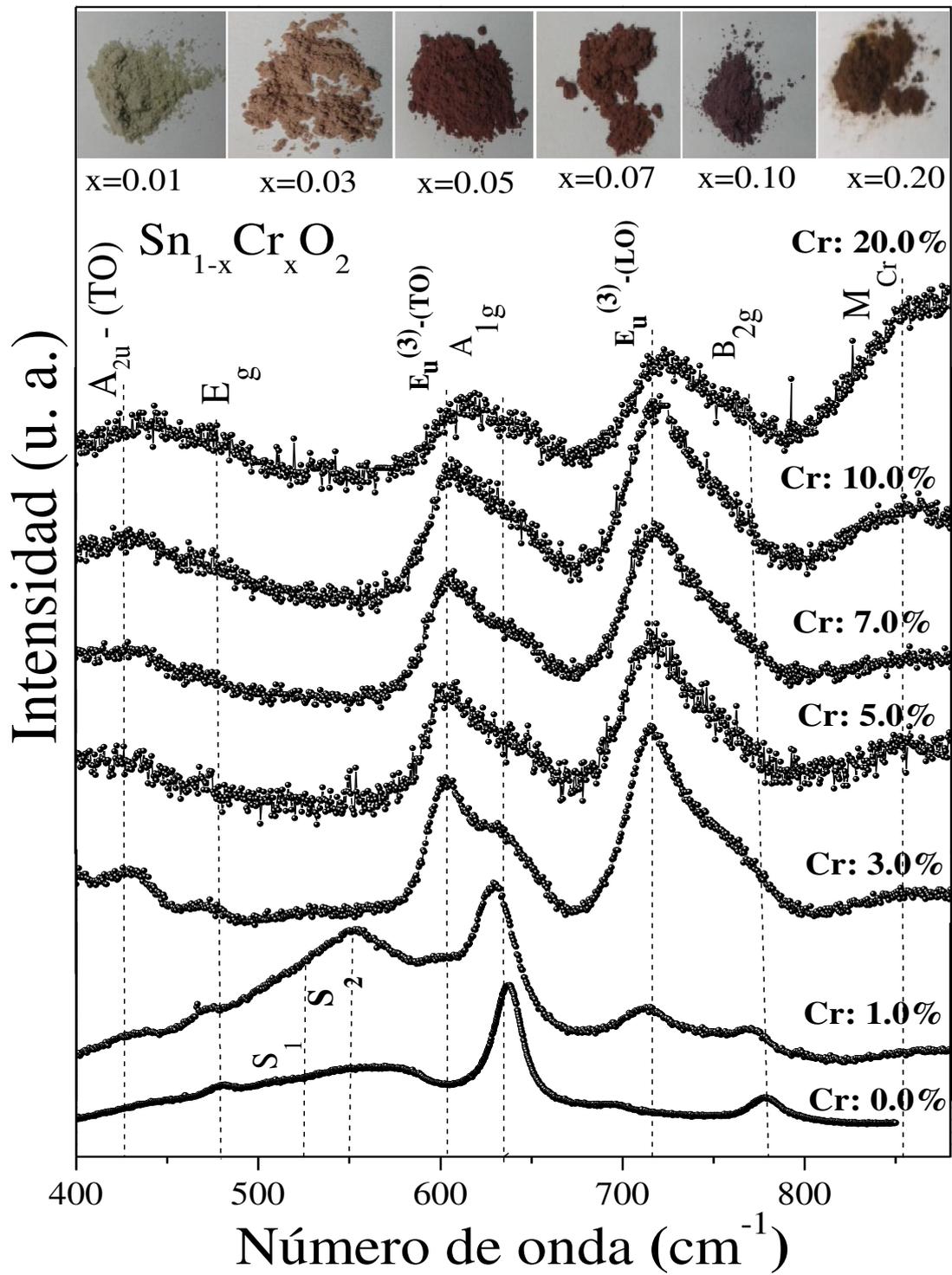
Tabla 9. Posiciones de los modos vibracionales determinadas para el espectro Raman de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub>.

E <sub>g</sub>	S <sub>1</sub>	S <sub>2</sub>	A <sub>1g</sub>	E <sub>u</sub> <sup>(3)</sup> -(LO)	B <sub>2g</sub>
(cm <sup>-1</sup> )	(cm <sup>-1</sup> )				
481.4	541.5	571.6	632.2	701.5	772.3

También fue identificado el modo no canónicos  $E_u^{(3)}-(LO)$ , localizado en  $701.5 \text{ cm}^{-1}$  llamados de modos activos en el infrarrojo<sup>75</sup>. Se acredita que estos modos lleguen a ser activados debido a los efectos del tamaño nanométrico de las partículas, los cuales también pueden ser inducidos por desorden estructural. También fueron observados dos picos llamados de  $S_1$  y  $S_2$  posicionados en  $541.5$  y  $571.6 \text{ cm}^{-1}$  las cuales fueron asociados a los modos vibracionales activado por el desorden en la superficie de las nanopartículas en consistencia con lo reportado en la literatura<sup>74</sup>. Este modo es observado debido al desorden introducido por la quiebra de ligaciones químicas de los átomos en la superficie de las nanopartículas, cuya influencia es mayor cuanto menor fuera la nanopartícula.

##### 4.2.6.3 Efecto del dopaje con Cr

Espectros obtenidos por microscopia Raman posibilitaran desenvolver un análisis estructural en las muestras de  $\text{SnO}_2$  dopadas con cromo. Los espectros obtenidos están comprendidos en una región que va de  $400$  a  $880 \text{ cm}^{-1}$ , como es observado en las Figuras 27. Los mismos fueron ajustados utilizando funciones Lorentzianas con la ayuda del software *Peakfit* estos ajustes, bien como los resultados y las posiciones de los picos principales son condensadas en la Tabla 10. Con los ajustes fue posible comparar la posición de los modos vibracionales típicos,  $E_g$ ,  $A_{1g}$  y  $B_{2g}$  que son propios de la estructura rutilo (destacados en la Figura 26) con los respectivos modos obtenidos para las muestras sin dopaje. Esto corrobora la fase única de tipo rutilo. Estos modos sufren pequeños desplazamientos para mayores números de onda a la medida que se aumenta la concentración de dopaje en este caso el Cr.



**Figura 27.** Evolucion Raman obtenidos a la temperatura ambiente de las nanopartículas de  $\text{SnO}_2$  dopados con Cr.

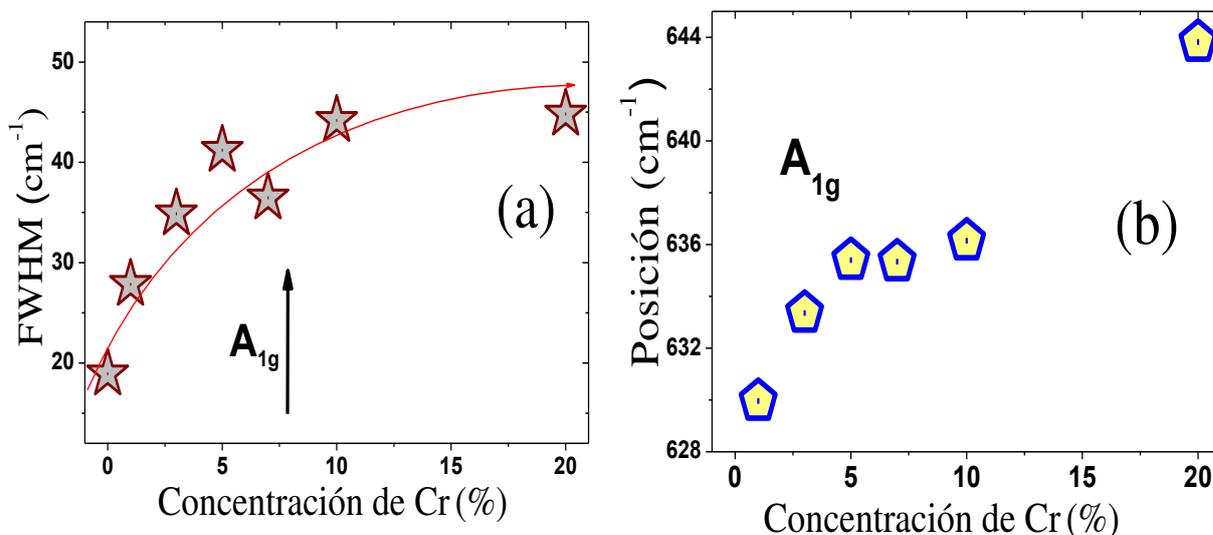
#### 4. Resultados y discusión

**Tabla 10.** Se muestran las posiciones de los picos y las áreas espectrales relativas obtenidas de los ajustes de los espectros Raman de las muestras  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ .

<b>X</b>	$A_{2u}(\text{TO})$	$\frac{A_{2u}(\text{TO})}{A_{1g}}$	$E_g$	$\frac{E_g}{A_{1g}}$	$S_1$	$S_2$	$E_u^{(3)}(\text{TO})$	$\frac{E_u^{(3)}(\text{TO})}{A_{1g}}$	$A_{1g}$	$E_u^{(3)}(\text{LO})$	$\frac{E_u^{(3)}(\text{LO})}{A_{1g}}$	$B_{2g}$	$\frac{B_{2g}}{A_{1g}}$	Radicales cromato ( $M_{Cr}$ )	$\frac{M_{Cr}}{A_{1g}}$
(%)	( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )	
0.0	-	-	481.4	0.505	541.5	571.6	-	-	632.2	701.5	0.232	772.3	0.227	-	-
1.0	428.7	0.091	482.6	0.549	542.7	572.5	599.3	0.240	629.9	714.2	0.530	766.6	0.225	870.7	0.128
3.0	430.2	0.827	471.9	0.226	545.7	578.7	603.2	1.234	633.4	715.2	1.726	748.8	1.644	863.2	1.065
5.0	420.8	1.222	457.1	1.125	-	-	604.4	1.413	635.4	714.4	2.041	745.3	1.744	859.7	2.538
7.0	432.2	0.751	464.8	0.378	-	-	605.3	1.547	635.3	716.0	2.444	746.2	1.678	867.5	1.741
10.0	434.6	0.457	472.6	0.772	-	-	605.9	0.943	636.2	718.4	1.869	754.0	0.989	858.1	2.309
20.0	433.0	7.050	476.7	0.382	-	-	613.3	3.180	643.8	721.2	5.076	752.8	1.395	873.6	21.68

La dependencia de los modos canónicos fue determinada a través del análisis del comportamiento del modo principal de la estructura rutilo el modo  $A_{1g}$ . El modo  $A_{1g}$  muestra un desplazamiento para mayores números de onda Figura 28(b) y el ancho de línea queda mayor a medida que la concentración de Cr es incrementada como se puede observar en la Figura 28(a). Por un lado el desplazamiento para mayores números de ondas del modo canónico  $A_{1g}$ , está relacionado con el efecto producido por el dopaje (efecto de enlace). “En un cristal perfecto y debido a la conservación de momento, apenas fonones en el centro de Brillouin ( $q=0$ ) pueden sufrir dispersión Raman”<sup>76</sup>. Cuando los iones de Cr son substituidos por iones de Sn en el cristal, los fonones pueden sufrir un confinamiento local debido a posibles fluctuaciones del potencial cristalino que dará origen a una quiebra parcial de las reglas de selección de dispersión Raman cerca del centro de la zona de Brillouin<sup>76</sup>. Por otro lado, el aumento en el valor del ancho de línea indica una pérdida de cristalinidad en las muestras con el aumento de iones de Cr. Esa pérdida de cristalinidad puede ser causada por la generación de defectos como vacancia de oxígenos y vacancias de estaños o la presencia de estas vacancias en sitios intersticiales en la estructura<sup>77</sup>. Arriba de 10% es difícil obtener una conclusión definitiva.

Además también fue analizada la evolución de las áreas espectrales de los modos canónicos  $E_g$  y  $B_{2g}$  con relación al área espectral del modo  $A_{1g}$  en función de la concentración del Cr. A partir de los datos se concluye que estos modos no muestran una tendencia clara al variar la inserción de iones de Cr.



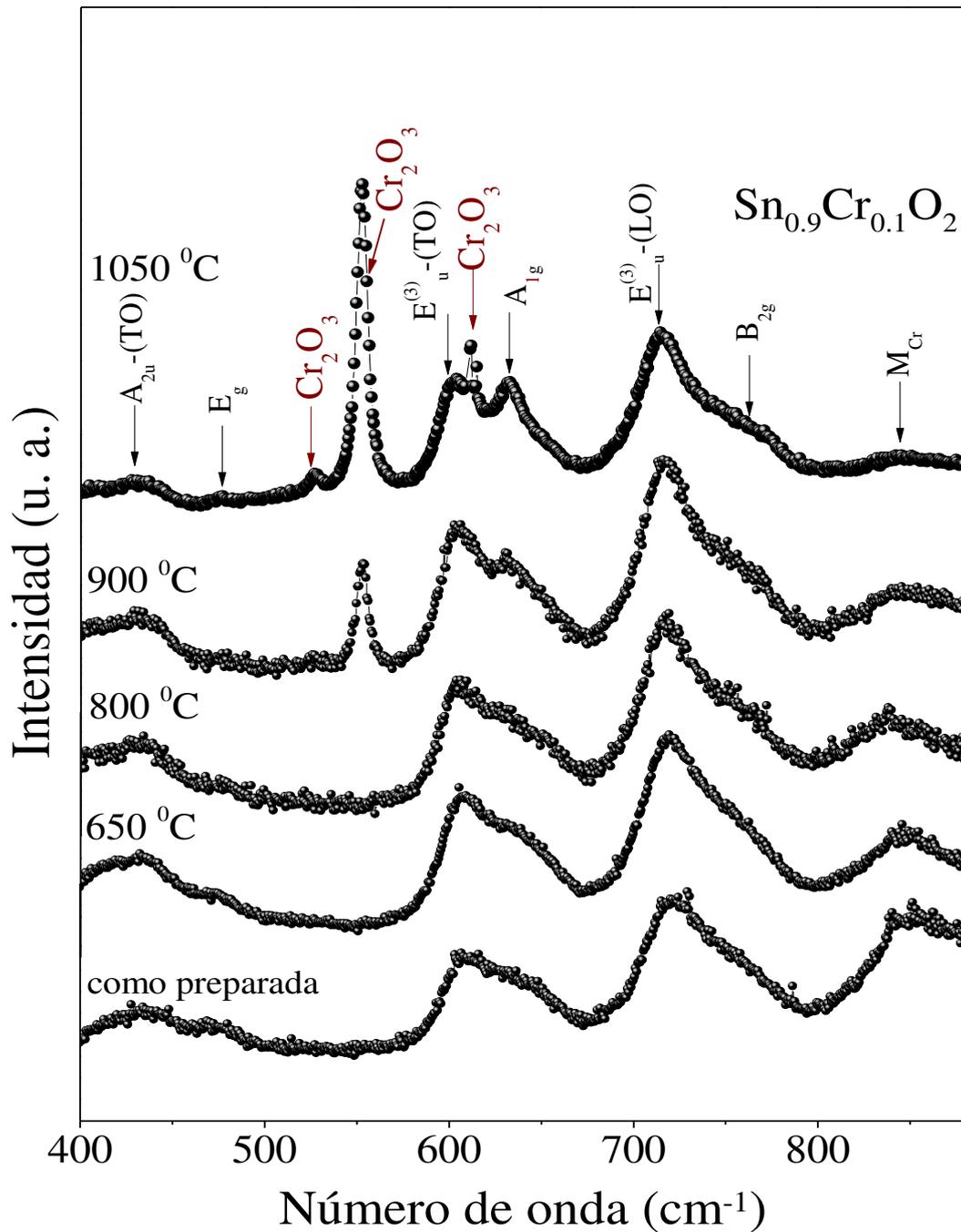
**Figura 28.** (a) Ancho de línea (FWHM) en función de la concentración de Cr. (b) Posición del modo  $A_{1g}$  versus contenido de Cr.

La Tabla 10, se muestra el comportamiento de las áreas espectrales relativas de los modos  $A_{2u}-(TO)$ ,  $E_u^{(3)}-(TO)$  y  $E_u^{(3)}-(LO)$  con relación al área espectral del modo  $A_{1g}$  como se observa, las áreas espectrales de estos modos muestran un comportamiento muy parecido. Estas áreas aumentan linealmente hasta el 5% de Cr. A mayores iones de Cr se observa un comportamiento casi constante afectado por fuertes fluctuaciones relacionadas con la incertidumbre. A medida que se aumenta la concentración de Cr, la posición de los tres modos se desplaza para mayores números de onda como puede inferir los datos listadas en la Tabla 10. Este resultado indica que a medida que se aumenta el dopaje en la estructura rutilo, mayor es la activación de estos modos observados en las muestras “bulk”. Nosotros acreditamos que debido al dopaje con iones de  $Cr^{4+}$  de tamaño menor que iones de  $Sn^{4+}$ , la substitución produce tensiones locales en la red y junto con defectos para compensar carga o complejos de defectos que pueden crear un escenario adecuado para la activación Raman de estos modos que en muestra “bulk” son silencios Raman y activos en el infrarrojo<sup>78</sup>.

La Tabla 10, se muestra la dependencia del área espectral del modo  $M_{Cr}$  sobre los iones de Cr. Como se observa, el área espectral crece casi linealmente para concentraciones inferiores a 10% y muestra una aceleración para concentraciones mayores. El origen de este modo parece estar fuertemente relacionado con la presencia de iones Cr en la estructura de  $SnO_2$ . Asumiendo que el origen de este modo es el modo local de iones de Cr en la estructura rutilo, en bajas concentraciones (<10%) la entrada de iones de Cr en sitios substitucionales, produciría un aumento linear de las ligaciones O-Cr-O. Arriba de 10 mol% la inserción de iones Cr en lugares substitucionales e intersticiales probaría un aumento en la población de estos modos produciendo una pendiente de crecimiento del área espectral mayor<sup>79</sup>. Esto sugeriría que estas unidades darían origen a los modos  $M_{Cr}$ , los iones de Cr tendrían un estado de valencia 3+ o 4+. Estas unidades poden ser estabilizadas debido a la absorción de iones de oxígeno o grupos oxidrilos del ambiente en el cual las nanopartículas se encuentran. Para determinar el origen de este modo, fueron hechos estudios sometidos a las muestras a tratamientos térmicos y medidas magnéticas que será discutido a continuación.

##### 4.2.6.4 Efectos de tratamientos térmicos sobre las propiedades vibracionales.

Muestra en la Figura 29, los espectros Raman obtenidos para las nanopartículas de  $SnO_2$  dopadas con 10% de Cr tratadas térmicamente a diferentes temperaturas.



**Figura 29.** Espectros Raman para las nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  las cuales fueron tratadas térmicamente s.t., 650, 800, 900 y 1050 °C por 2 horas. Los puntos azules representan los datos experimentales y las líneas en rojo representan los ajustes. Los modos desconvoluidos también se muestran en la parte inferior de cada espectro.

#### 4. Resultados y discusiones

**Tabla 11.** Posiciones de los modos obtenidas de los ajustes de los espectros Raman de las nanopartículas de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  las cuales fueron tratadas térmicamente a como prepara, 650, 800, 900 y 1050 °C.

Contenido 10% Cr	$E_u^{(2)}$ (LO)	$\frac{E_u}{A_{1g}}$	$S_1$	$\frac{S_1}{A_{1g}}$	$A_{2u}$ (TO)	$\frac{A_{2u}}{A_{1g}}$	$E_g$	$\frac{E_g}{A_{1g}}$	$\text{Cr}_2\text{O}_3$	$\frac{\text{Cr}_2\text{O}_3}{A_{1g}}$	$E_u^{(3)}$ (TO)	$\frac{E_u}{A_{1g}}$	$A_{1g}$	$E_u^{(3)}$ (LO)	$\frac{E_u}{A_{1g}}$	$B_{2g}$	$\frac{B_{2g}}{A_{1g}}$	Radicales cromato ( $M_{Cr}$ )	$\frac{R_{Cr}}{A_{1g}}$
°C	( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )	( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )		( $\text{cm}^{-1}$ )	
s.t.	348.3	0.123	-	-	426.62	1.289	477.08	1.10	-	-	606.65	0.287	632.29	720.78	1.050	758.00	0.536	854.07	1.557
650	352.59	0.114	408.20	0.593	437.64	0.312	473.28	0.217	-	-	606.05	0.350	636.74	718.83	0.955	755.27	0.582	854.4	1.321
800	355.23	0.064	403.11	0.273	435.42	0.432	477.07	0.082	-	-	604.55	0.203	633.68	717.69	0.657	755.94	0.649	839.8	0.642
900	352.61	0.101	400.00	0.254	433.47	0.504	-	-	553.11	0.102	604.37	0.334	635.2	717.02	0.867	755.59	0.819	848.24	0.896
1050	351.74	0.124	400.02	0.333	431.74	0.454	496.48	0.706	552.95	0.744	606.24	1.026	636.1	715.72	1.481	753.25	1.203	848.11	0.303

En la Tabla 11 son listadas las posiciones y áreas espectrales relativas de los modos Raman identificados. En estas muestras también se observa la presencia de modos canónicos correspondientes a la estructura rutilo. La posición del modo más intenso muestra un desplazamiento para menores números de onda. Después de los tratamientos térmicos de 900 y 1050 °C, se observa el surgimiento de un modo que corresponde a la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  de acuerdo con la literatura<sup>70</sup>. El área espectral de este modo crece al aumentar la temperatura de tratamiento térmico lo que indica que el grado de dopaje de esta muestra es inestable, o sea el tratamiento térmico induce a la difusión de iones de Cr para formar la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , y esta difusión es mayor cuanto mayor es la temperatura de tratamiento térmico. La observación de esta fase está de acuerdo con los resultados obtenidos por DRX.

Por otro lado, el área espectral del modo  $M_{\text{Cr}}$  es cada vez menor al aumentar la temperatura de tratamiento térmico como se puede ver en la Tabla 11. La disminución de la intensidad de este modo ( $A_{1g}$ ) también fue determinada para la muestra con 10% de Cr<sup>64</sup> en la cual se determinó que el grado de dopaje no cambia con el tratamiento térmico. Esto excluye que el origen de este modo esté en las vibraciones del modo local de Cr en la estructura rutilo y sugiere que el origen esté en los complejos de Cr a base de  $\text{CrO}_4^{2-}$ <sup>79</sup>, donde se espera un estado de valencia 4+ o 6+ de los iones de Cr. La pérdida de intensidad de este modo  $M_{\text{Cr}}$  al aplicar tratamientos térmicos indica que estos modos están localizados en la región superficial de las partículas, está expuesto al ambiente exterior. Al aplicar el tratamiento térmico, el área superficial de las partículas disminuye lo que también disminuye la densidad de estos grupos a base de Cr. No en tanto, para corroborar lo observado son necesarios estudios adicionales (medidas magnéticas) que posibiliten calcular el estado de valencia de Cr.

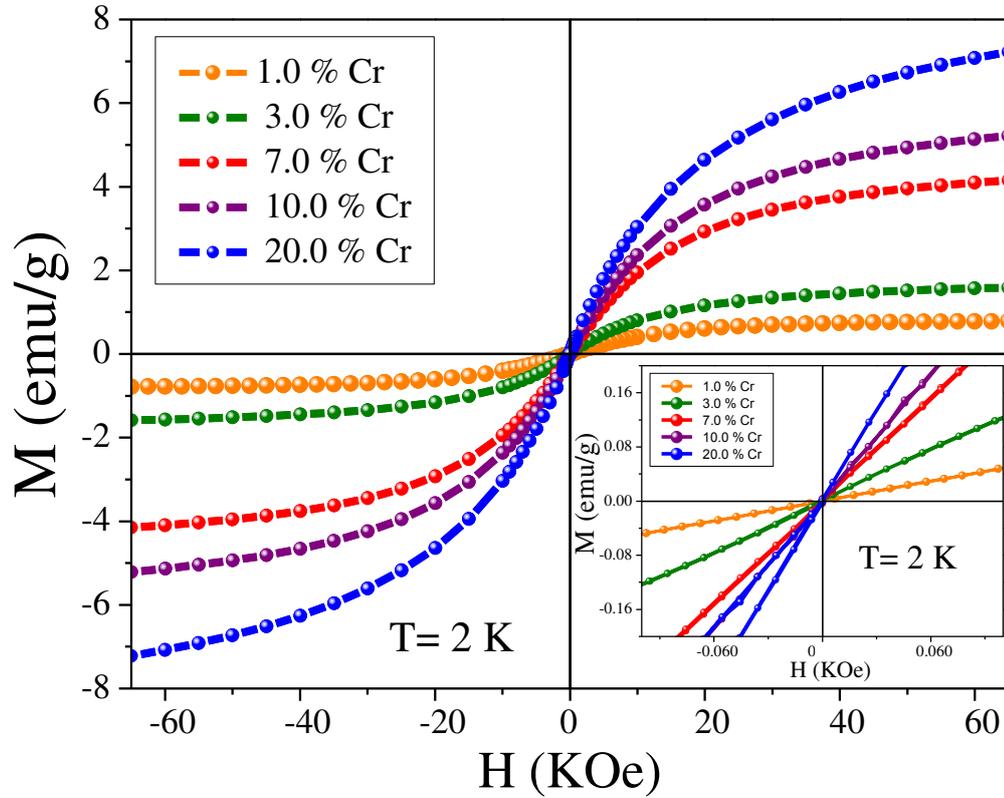
#### 4.2.7 Estudio del magnetismo en el sistema $\text{SnO}_2$ dopado con Cr.

Teniendo como objetivo de mejorar el entendimiento de las propiedades magnéticas y en concordancia con el límite de solubilidad obtenido por espectroscopia Raman, los resultados de la presente sección con concentraciones de 1, 3, 7, 10 y 20% de Cr.

##### 4.2.7.1 Medidas de magnetización en función del campo magnético aplicado a 2 K y 300K

Medidas de  $M(H)$  aplicado a  $\pm 65$  kOe obtenidas a 2 K en las muestras dopadas con Cr que es visto en la Figura 30. Para evaluar el comportamiento de la magnetización en función

de la concentración de dopante en la matriz semiconductor, utilizaremos la ley de aproximación de saturación expresada por la ec. (4.4)<sup>18</sup>:



**Figura 30.** M vs. H a 2 K de las muestras de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr. En la misma figura insertada es visualizada a bajos campo magnético.

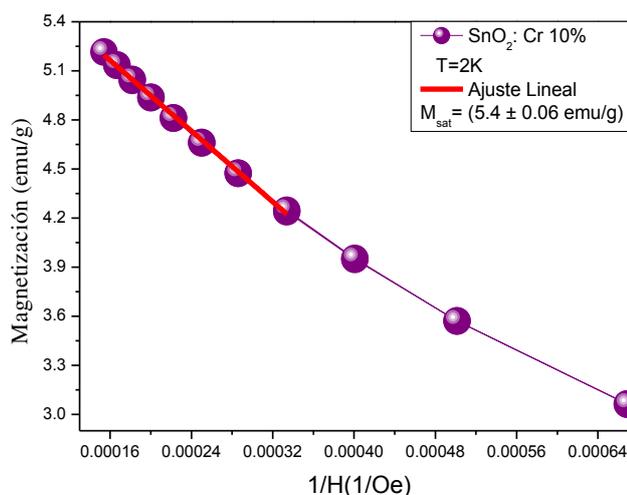
$$M = M_{sat}^{exp} \left( 1 - \frac{\alpha}{H} - \frac{\beta}{H^2} \right) + \chi H \quad (4.4)$$

donde,  $M_{sat}^{exp}$  es la magnetización de saturación experimental,  $\alpha$  es un parámetro que representa las inclusiones no magnéticas y  $\beta$  es dado por<sup>18</sup>:

$$\beta = \frac{8K_1^2}{105 (M_{sat}^{exp})^2} \quad (4.5)$$

con  $K_1$  siendo la constante de anisotropía de 1<sup>a</sup> orden<sup>18</sup>. Considerando apenas las inclusiones no magnéticas la ecuación 4.5 se torna:

$$M = M_{sat}^{exp} - \alpha M_{sat}^{exp} \frac{1}{H} \quad (4.6)$$



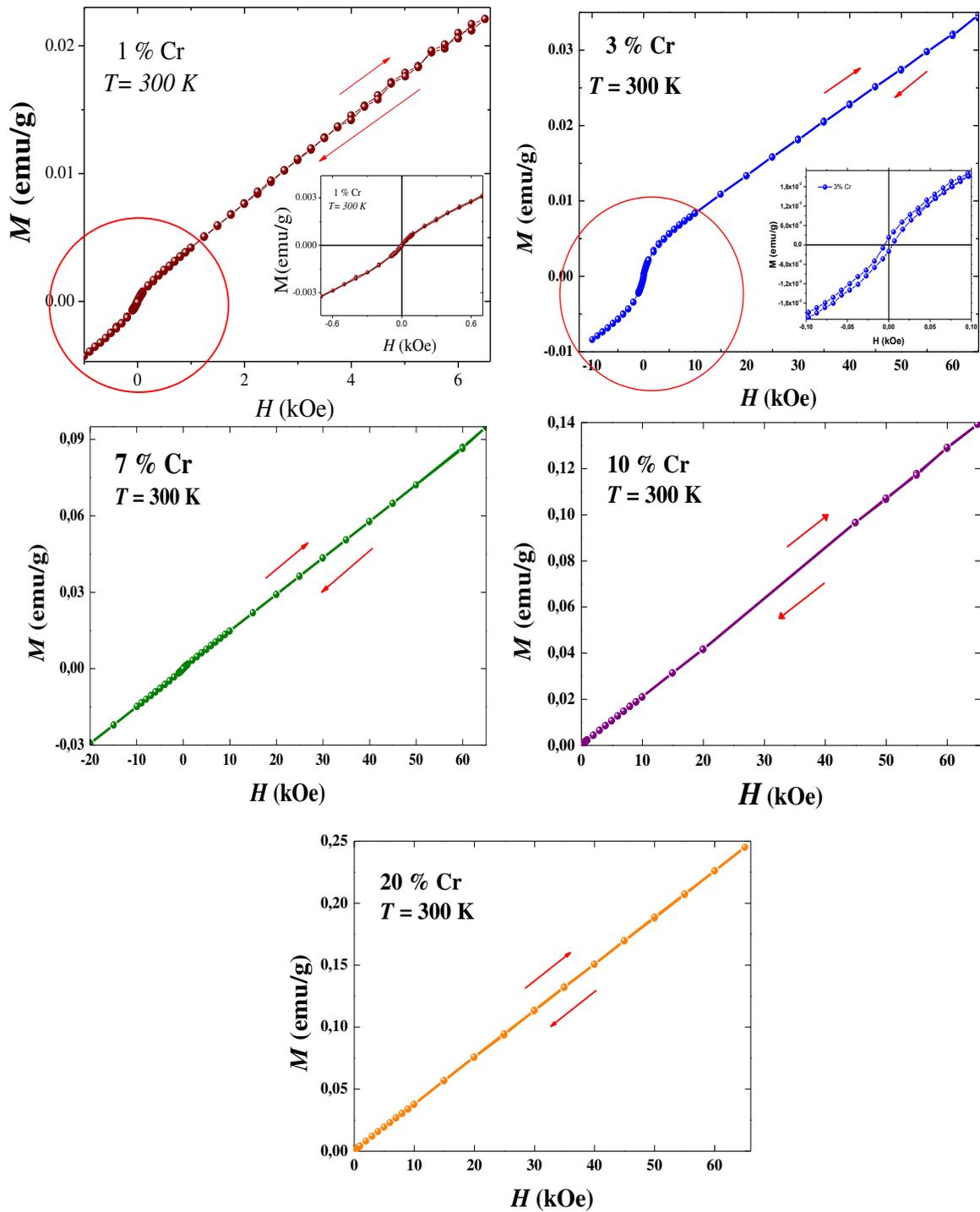
**Figura 31.** Se muestra  $M(1/H)$  para la parte final del lazo de histéresis de la muestra de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  (observe que la línea morada no es un ajuste más bien es una línea de ayuda para los ojos).

La ecuación 4.6 es análoga a la ecuación de una recta, la cual sugiere que haríamos un gráfico de  $M$  vs.  $1/H$  en la parte que describe aproximadamente el comportamiento de una recta. La Figura 31 muestra el ajuste lineal en los extremos del lazo de histéresis para la muestra de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$ , donde del coeficiente lineal obtenemos la magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) para cada muestra de  $\text{SnO}_2$  dopada con Cr. los resultados del ajuste lineal de algunas muestras están descritos en la Tabla 12.

**Tabla 12.** Magnetización de saturación ( $M_{sat}$ ) a  $T = 2$  K para las muestras de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Cr.

Cr (%)	$M_{sat}$ (emu/g)
1	$0.81 \pm 0.012$
3	$1.52 \pm 0.012$
7	$4.20 \pm 0.021$
10	$5.40 \pm 0.061$
20	$7.85 \pm 0.029$

Los resultados de  $M_{sat}$  observados en la Tabla 12 evidencian la contribución de Cr en la matriz semiconductora pues es observado un crecimiento lineal de la magnetización en función de la concentración de Cr. Esto corrobora la entrada de Cr en la matriz  $\text{SnO}_2$ , una vez que las propiedades magnéticas son determinadas por los iones Cr. el comportamiento de la magnetización en función del campo magnético aplicado hasta  $\pm 65$  kOe a la temperatura de 300 K en muestras de  $\text{SnO}_2$  dopadas con Cr que esta descritas por la Figura 32.



**Figura 32.** Muestra las curvas de  $M(H)$  a 300 K de las muestras de  $\text{SnO}_2$  dopados con 1, 3, 7, 10 y 20 de Cr, evidenciando la ocurrencia de ferromagnetismo en las muestras con 1 y 3% de Cr.

Podemos percibir a partir de la Figura 32, en las muestras de 1 y 3% de Cr presentan un comportamiento magnético, el comportamiento lineal de las curvas  $M(H)$  obtenidas a 300 K afirma ese comportamiento. Estas afirmaciones fueron corroborados con lo reportado<sup>80</sup> para un sistema similar.

La Figura 32 se muestran las curvas  $M(H)$  obtenidas a 300K. Como se puede mostrar en la concentraciones de 1 y 3% de Cr, las muestras exhiben la coexistencia de ferromagnetismo junto con el paramagnetismo. Como se observa llega a ser con mayor intensidad en la muestra con 3%, cuya magnetización de saturación de  $\sim 35.9 \times 10^{-3}$  emu/g, como se muestra en la que esta insertada en la figura 32 para 3% de Cr. Un comportamiento similar en el sistema dopados con Cr es reportado por *Lanvanya et al.*<sup>8</sup>, que observo una magnetización de saturación de  $\sim 14.4 \times 10^{-3}$  emu/g en 7% de Cr, relacionados con la generación de vacancias de oxígeno debido a la sustitución de  $Cr^{4+}$  por  $Sn^{4+}$ . El ordenamiento ferromagnético observado en la muestra de  $Sn_{0.99}Cr_{0.01}O_2$  y  $Sn_{0.97}Cr_{0.03}O_2$  será mejor entendido en la sección 4.5.3.

#### 4.2.7.2 Momento magnético efectivo ( $\mu_{eff}$ ) y propiedades paramagnéticas de las nanopartículas de $SnO_2$ dopadas con Cr

La región paramagnética con momento magnético efectivo fue analizada utilizando la ley de Curie-Weiss, el cual es mostrada en la siguiente ecuación:

$$\chi = \chi_0 + \frac{C_{Curie}}{T - \theta_{CW}} \quad (4.7)$$

Las curvas de susceptibilidad magnética en función de la temperatura obtenidas a 2 kOe fueron ajustadas con esta ecuación en toda la serie de  $SnO_2$  dopadas con Cr. Ajustes fueron analizados la serie del  $SnO_2$  dopadas con 1; 3; 7; 10 y 20% de Cr como muestra en la Figura 33.

El momento magnético efectivo es calculado usando la siguiente relación:

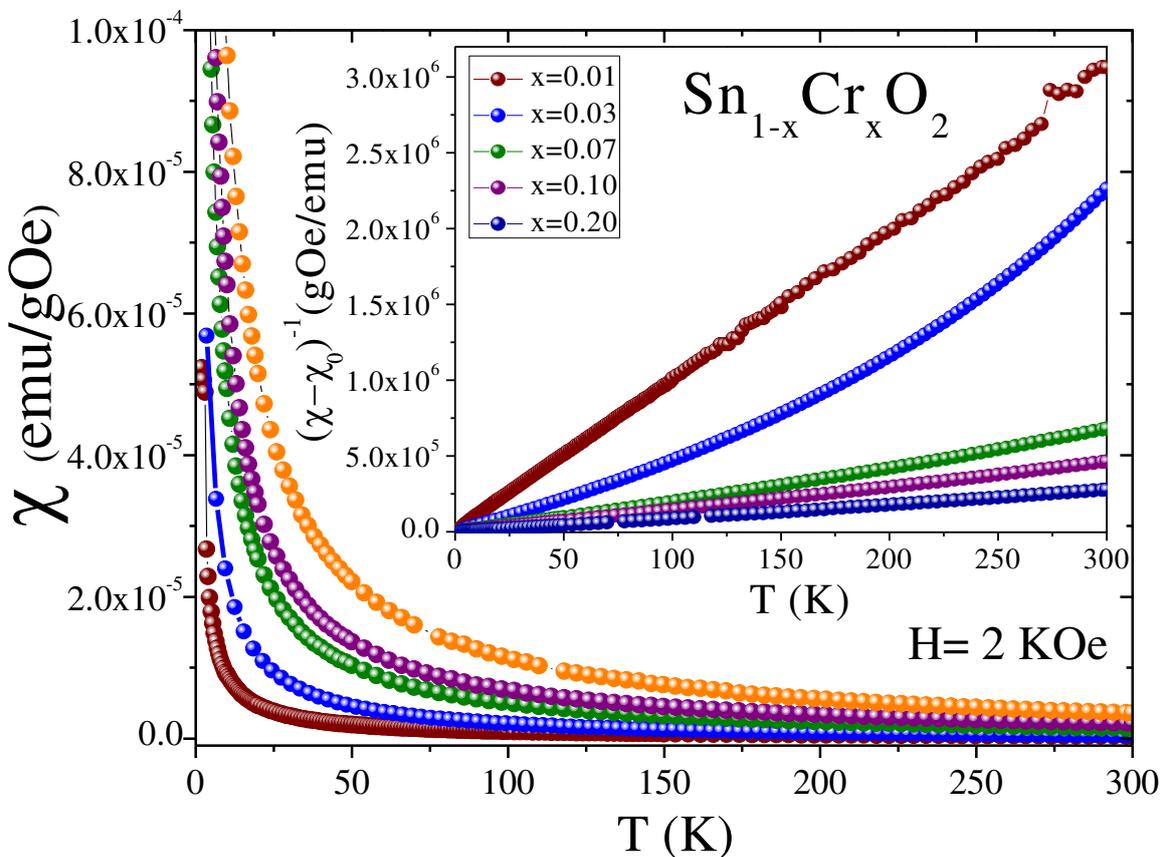
$$\mu_{eff} = \sqrt{\frac{3K_B C_{Curie}}{N_A \mu_0 \mu_B^2}} \cdot \mu_B \quad (4.8)$$

Calculando la operación entre las constantes ( $3K_B$ ,  $N_A$ ,  $\mu_0$  e  $\mu_B^2$ ) en esta ec. (4.8), se puede determinar el número efectivo de magnetones de Bohr (Cr) de la siguiente forma<sup>14; 41</sup>:

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\frac{A}{\chi} C_{Curie}} \cdot \mu_B \quad (4.9)$$

donde  $x$  representa la concentración nominal de Cr en la matriz semiconductora y  $A$  la masa molecular del compuesto  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ .

Medidas de susceptibilidad  $\chi(T)$  fueron obtenidas en un campo magnético de  $H=2$  kOe. En la Figura 33 se muestran las curvas de  $\chi$  vs.  $T$ . La dependencia térmica de la susceptibilidad es bien descrita por la ley de Curie-Weiss (ecuación 4.7). Este hecho se encuentra evidenciado por la linealidad observada en la  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  vs.  $T$ , que esta insertada en la Figura 33. En concentración de 3% de Cr tiene una curvatura en la región de altas temperaturas, lo que podría ser originado por la presencia de otra contribución magnética además de la paramagnética.



**Figura 33.** Curvas de  $\chi$  vs.  $T$  para serie,  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$ , en un campo aplicado de 2 kOe. En el gráfico insertado se presenta las curvas de  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  vs.  $T$ .

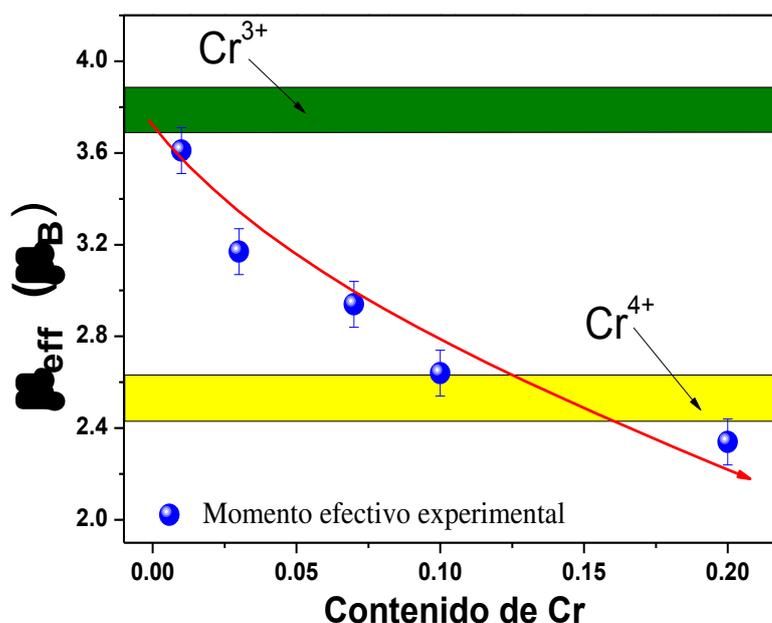
En la Tabla 13 se presenta los resultados de análisis de las curvas de  $\chi(T)$  con la ley de Curie-Weiss. Resultando el valor de la constante  $C$  crece con la concentración de Cr lo que es coherente con el aumento de Cr en la matriz; los valores de  $\theta_{CW}$  son listados en la Tabla 13, son valores pequeños y muestran valores negativos al incrementar la concentración de Cr en

la matriz SnO<sub>2</sub>, el valor negativo sugiere la ocurrencia de interacciones antiferromagnéticas débiles entre los momentos magnéticos. Estas interacciones quedaran ligeramente más fuertes al aumentar la población de Cr, debido al aumento en la probabilidad de términos magnéticos próximos. La constante de Curie-Weiss negativos ( $\theta_{CW}$ ) también fueron vistos en los científicos para el compuesto Sn<sub>1-x</sub>Ni<sub>x</sub>O<sub>2</sub><sup>64</sup>. *Duan et al.*<sup>29</sup> también verificaran el mismo comportamiento de  $\theta_{CW}$  en nanopartículas de Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O. Por otro lado, el valor de  $\chi_0$  muestra valores inestables con la entrada de iones de Cr dentro de la matriz SnO<sub>2</sub>.

**Tabla 13.** Resultados de  $\mu_{eff}$  y  $\theta_{CW}$  para el SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr, resultados a partir de los ajustes en las curvas de  $\chi(T)$  a 2 kOe.

Cr (%)	C (x10 <sup>-4</sup> emuK/gOe)	$\theta_{CW}$ (K)	$\chi_0$ (x10 <sup>-7</sup> emu/gOe)	$\mu_{eff}$ ( $\mu_B$ )
1	1.08	-0.33 ± 0.002	-2.001	3.61 ± 0.002
3	2.54	-0.95 ± 0.004	-4.043	3.17 ± 0.004
7	5.18	-0.24 ± 0.003	-5.866	2.94 ± 0.004
10	6.05	-0.12 ± 0.004	-8.517	2.64 ± 0.004
20	9.97	-3.72 ± 0.003	-3.718	2.34 ± 0.004

El momento magnético efectivo obtenido a partir de la constante de Curie (C)<sup>29</sup> muestra un valor razonable con el valor esperado de Cr<sup>4+</sup> (2.8 $\mu_B$ ) y sugiere una presencia mayor de Cr<sup>4+</sup> en las muestras Figura 34.



**Figura 34.** Evolución del momento magnético efectivo en función de la concentración de Cr.

4.2.7.3 Análisis de las curvas  $M(H)$  obtenidas a 2 K

La finalidad es determinar el origen de la fase ferromagnética y su evolución con la concentración de dopaje, fue usado el modelo propuesto por *Duan et al.*<sup>29</sup>. Para esto, las curvas de  $M(H)$  obtenidas a 2 K fueron ajustadas con dos funciones de Brillouin (ecuación 4.10) entonces,

$$M = N_{eff} S_{eff} g \mu_B \left\{ \left( \frac{2S_{eff} + 1}{2S_{eff}} \right) \coth \left[ \frac{(2S_{eff} + 1)y_1}{2S_{eff} + 1} \right] - \left( \frac{1}{2S_{eff}} \right) \coth \left( \frac{y_1}{2S_{eff}} \right) \right\} + N_{pol} S_{pol} \mu_B \left\{ \left( \frac{2S_{pol} + 1}{2S_{pol}} \right) \coth \left[ \frac{(2S_{pol} + 1)y_2}{2S_{pol} + 1} \right] - \left( \frac{1}{2S_{pol}} \right) \coth \left( \frac{y_2}{2S_{pol}} \right) \right\} \quad (4.10)$$

El primero termino de esta ecuación relaciona los iones de Cr actuando individualmente dentro de la matriz semiconductora juntamente con la contribución de posibles aglomerados de Cr el segundo término relaciona la contribución de BMPs formados por iones de Cr. Uno de los ajustes hechos por la ecuación. 4.10, es observado en la Figura 35(a) para la muestra de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ .

Para identificar la interacción magnética existente en cada muestra, fue utilizada la ecuación. 4.11, la cual es expresa de la siguiente forma:

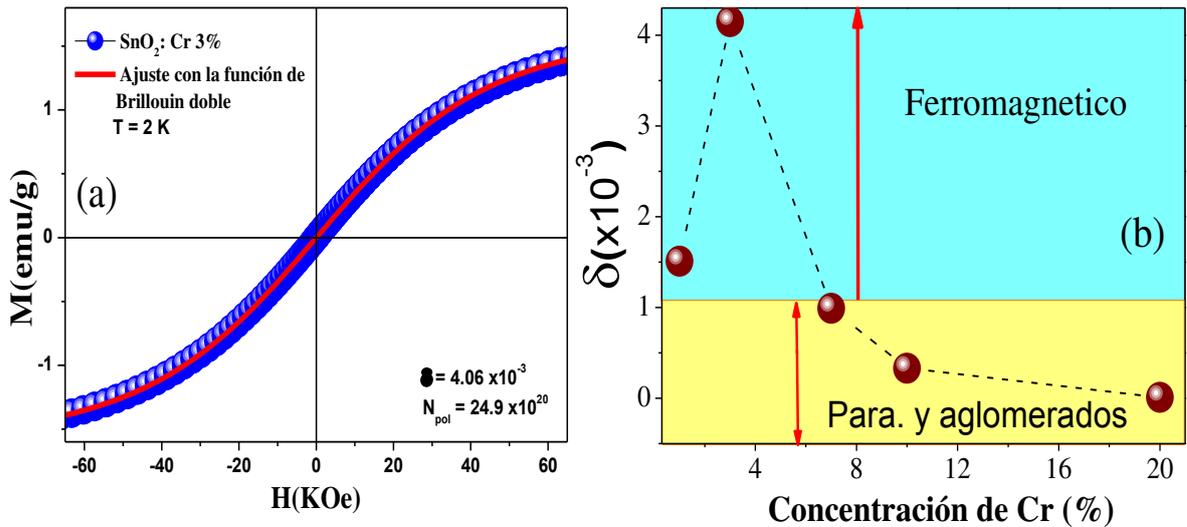


Figura 35. a) Ajuste con dos funciones de Brillouin de la curva  $M$  vs.  $H$  a 2 K para muestra de  $\text{Sn}_{0.97}\text{Cr}_{0.03}\text{O}_2$ . b) evolución del parámetro  $\delta$  con la concentración de Cr para la serie  $\text{Sn}_{1-x}\text{Cr}_x\text{O}_2$

$$\delta = \frac{N_{pol}}{N_A} \quad (4.11)$$

Este valor está relacionado con el número de BMP localizados en la matriz. El término  $N_{pol}$  fue obtenido através de los ajustes como descrito en la Figura 35. Los resultados para el restante de las muestras referentes a  $N_{pol}$  y  $\delta$  están dispuestos en la Tabla 14. De acuerdo con el modelo de polarones descrito en la sección 2, el ferromagnetismo previsto por BMP solamente es manifestado con la condición de  $\delta > \delta_p$  ( $\delta_p^{SnO_2} = 1.0 \times 10^{-3}$ , dado en la Tabla 2) y la concentración (x) debe ser menos que el límite de percolación de cationes ( $X_p$ ) previsto para la matriz semiconductor; o sea,  $\beta < X_p$  ( $X_p^{SnO_2} = 0.25$ , dato en la Tabla 2)<sup>28</sup>. Como observado en la Tabla 14, los valores de  $\delta$  indican que la muestra  $Sn_{0.97}Cr_{0.03}O_2$  presenta, además de la fase paramagnética, una contribución ferromagnética cuya naturaleza tiene origen en la formación de BMPs, y el restante de las muestras de acuerdo con el modelo, presentan solamente un comportamiento paramagnético.

**Tabla 14.** Resultados de los ajustes con las dos funciones de Brillouin que sobre salen: número de polarones por mol ( $N_{pol}$ ) y la concentración de electrones donadores (electrón donador -  $\delta$ ) para las muestras de  $SnO_2$  dopadas con Cr.

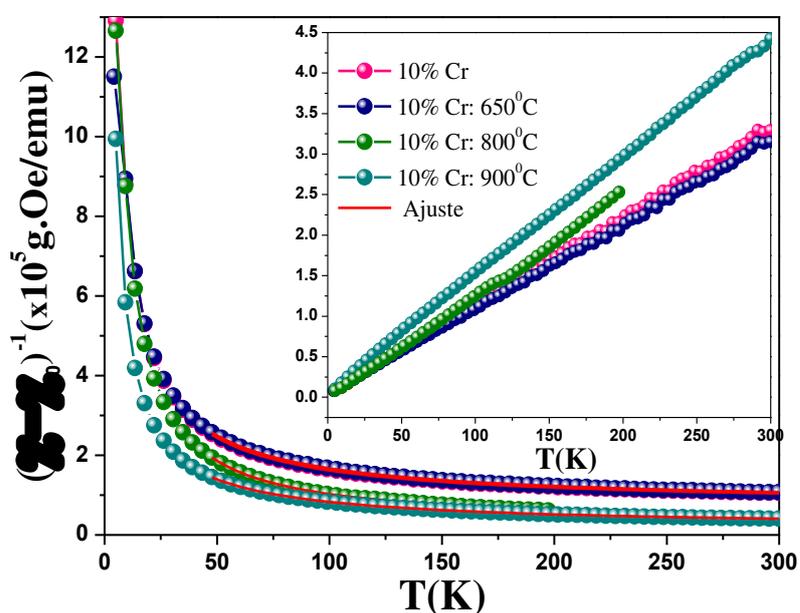
Cr	$N_{eff}$	$S_{eff}$	$N_{pol}$	$\delta$
%	( $\times 10^{22}$ )		( $\times 10^{20}/mol$ )	( $\times 10^{-3}$ )
1	$0.31 \pm 0.1$	$0.5 \pm 0.1$	$9.09 \pm 0.01$	$1.51 \pm 0.01$
3	$0.70 \pm 0.1$	$0.7 \pm 0.1$	$24.99 \pm 0.01$	$4.15 \pm 0.01$
7	$2.67 \pm 0.8$	$0.7 \pm 0.1$	$5.96 \pm 0.01$	$0.99 \pm 0.01$
10	$2.98 \pm 0.1$	$0.8 \pm 0.1$	$1.98 \pm 0.02$	$0.33 \pm 0.01$
20	$3.99 \pm 0.2$	$1.2 \pm 0.1$	$0.06 \pm 0.01$	$0.01 \pm 0.01$

Debemos recordar que los BMPs están ligados a las vacancias de oxígeno que surgen debido a la sustitución de iones Cr por Sn para compensar la carga local y mantener la neutralidad del sistema. En este sentido, un BMP está asociado a un defecto particular (vacancia de oxígeno), en el cual un electrón donador queda confinado en un orbital hidrogenoide.

#### 4.2.7.4 Medidas magnéticas para la muestra de $Sn_{0.9}Cr_{0.1}O_2$ tratadas térmicamente

Fueron medidas con un campo de  $H = 1$  kOe para las muestras tratadas térmicamente observado en la Figura 36, la  $\chi$  vs. T estas curvas son típicos de un comportamiento paramagnético.

Para estas muestras tratadas térmicamente, también presentan un comportamiento hiperbólico perteneciente a las propiedades paramagnéticas. La dependencia térmica de la susceptibilidad de las muestras tratadas pueden ser bien modelada por la ley de Curie-Weiss dado por la ecuación:  $\chi = \chi_0 + C/(T - \theta)$  y el momento magnético efectivo  $\mu_{eff}$ . No entanto, la ley de Curie Weiss está totalmente coherente para las muestras a la temperatura ambiente, mostrando una curvatura en la región de altas temperaturas, entonces no podemos decir que existe una presencia de otra contribución magnética. Con el intuito de comparar los resultados de las muestras sin tratar y tratadas térmicamente, los ajustes son restringidas de 50 a 300 K (región paramagnética de la muestra).



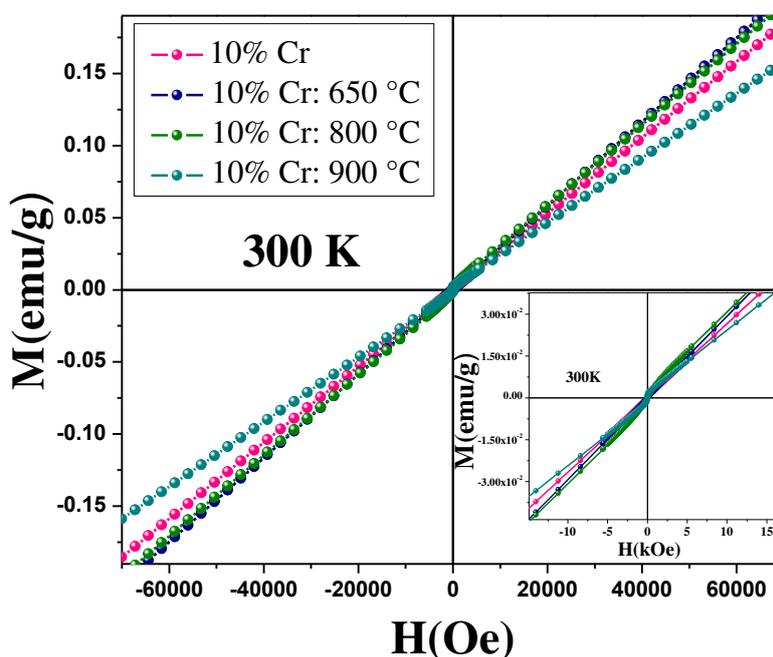
**Figura 36.** Curvas de  $\chi$  vs. T para la muestra de  $\text{Sn}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{O}_2$  tratadas a s.t., 650, 800, 900 °C en un campo aplicado de 1 kOe en el gráfico inserido se representa las curvas  $(\chi - \chi_0)^{-1}$  vs. T.

**Tabla 15.** Valores de los parámetros obtenidos a través de los ajustes de las curvas  $\chi(T)$  la ley de Curie-Weiss para la muestra con concentración de 10 mol% tratadas térmicamente.

Cr	T	C	$\theta_{cw}$	$\chi_0$	$\mu_{eff}$
(%)	(°C)	( $\times 10^{-4} \text{ emuK/gOe}$ )	(K)	( $\times 10^{-7} \text{ emu/gOe}$ )	( $\mu_B$ )
	s.t.	$6.1 \pm 0.01$	$-0.12 \pm 0.1$	$-8.57 \pm 0.01$	$2.64 \pm 0.01$
10	650	$6.3 \pm 0.01$	$-3.88 \pm 0.1$	$-0.75 \pm 0.01$	$2.69 \pm 0.01$
	800	$6.5 \pm 0.01$	$-4.63 \pm 0.1$	$-0.04 \pm 0.01$	$2.74 \pm 0.01$
	900	$6.9 \pm 0.01$	$-7.30 \pm 0.1$	$18.01 \pm 0.01$	$2.82 \pm 0.01$

Los resultados obtenidos a partir de los análisis son condensados en la Tabla 15. Se muestra un comportamiento casi constante, C casi no cambia después de los tratamientos térmicos, eso

quiere decir que el momento magnético efectivo por iones de Cr puede ser calculada utilizando a relación  $\mu_{eff} = 2.828\sqrt{CA/x}$  (A es el peso molecular). Los resultados de los ajustes muestran que los momentos magnéticos efectivos son  $2.64 \mu_B$  y  $2.84 \mu_B$  sin tratar e tratada térmicamente, respectivamente. Estos resultados calculados son bien próximos al momento efectivo de iones Cr ( $2.8 \mu_B$  para  $Cr^{4+}$ ) con estado de oxidación 4+. Después de los análisis de los datos de DRX sugiere la ocurrencia principalmente de iones  $Cr^{4+}$  que substituyen los iones de  $Sn^{4+}$  y eso trae como consecuencia una señal paramagnética. La temperatura de Curie presenta un signo negativo eso es una evidencia de interacciones antiferromagnéticas entre los momentos magnéticos. No entanto, los próximos vecinos  $Cr^{4+}$  se acoplan entre si antiferromagnetismo a través de la interacción de súper cambio en la cual precisa ser considera. Los resultados Raman (ver Figura 29) muestra que para el 10% Cr su estructura permanece constante y para la muestra tratada térmicamente arriba de  $900 \text{ }^\circ\text{C}$  muestran evidencias claras de una segunda fase ( $Cr_2O_3$ ), con respecto a las medidas magnéticas de esta segunda fase no se puede diferenciar ya que esta segunda fase presentan propiedades antiferromagneticas.

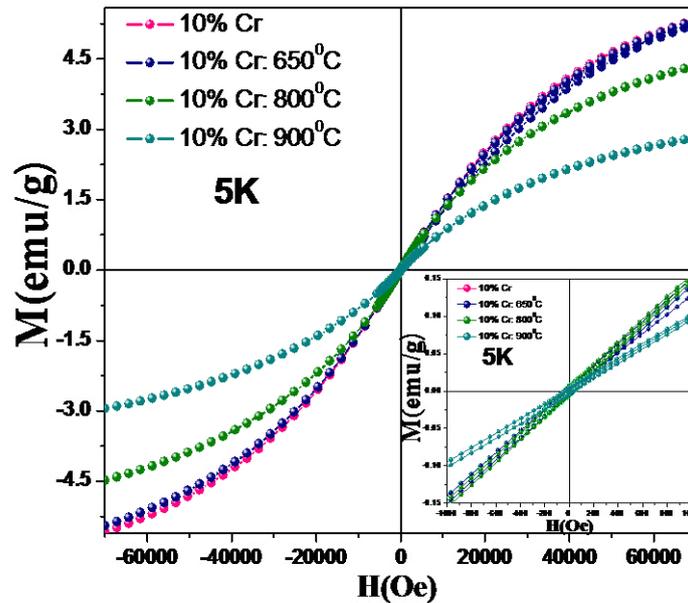


**Figura 37.** Curvas de  $M(H)$  para las muestras de 10mol% tratadas térmicamente y medidas a temperatura de 300K.

En la Figura 37 es presentada la magnetización  $M(H)$  obtenida a 300 K. Se observa una dependencia lineal de  $M(H)$ , lo que fue asociado al comportamiento mayoritariamente paramagnético. Con el intuito de determinar el comportamiento a bajos valores de campo

magnético aplicado, fueron obtenidas curvas de  $M(H)$  mejor resueltas en la tasa  $-10 \text{ kOe} < H < 10 \text{ kOe}$ . Como es observado predomina la contribución paramagnética.

Se muestra en la Figura 38, se muestran las curvas de  $M(H)$  obtenidas a 5 K no fueron ajustadas con las dos funciones de Brillouin ya que solo representa una clara contribución paramagnética. El análisis de las curvas  $\chi(T)$ , donde fue observado que el cromo se encuentra en el estado de oxidación  $\text{Cr}^{4+}$ .



**Figura 38.** Curvas de  $M(H)$  para la muestra de 10 mol% tratadas térmicamente a una temperatura de 5 K..

# Capítulo 5

## Conclusiones

Nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr fueron sintetizadas por el método de precursores poliméricos. A través del análisis de los datos de difracción de rayos-X se determinó la formación de fase única con estructura tetragonal de tipo rutilo. Los parámetros de redes concuerdan bien con el volumen de la célula unitaria donde muestran un comportamiento decreciente al aumentar la concentración de dopaje. La disminución de los parámetros de red y el volumen de la celda unitaria evidencian la sustitución de átomos de Sn por átomos de Cr. Una comparación entre el difractograma de la muestra no dopada y los difractogramas de las muestras dopadas con Cr evidencia un alargamiento de los picos de difracción en función del porcentual de dopante, el cual fue asociado a la disminución del tamaño de las nanopartículas a medida que aumenta la concentración del dopante. Después de tratamiento térmico, permanece la misma fase a temperaturas inferiores de 900 °C y el tamaño de los cristalitas crece proporcionalmente al valor de temperatura de tratamiento. Para la muestra dopada con 10% de Cr se observó la formación de una segunda fase (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) después de tratamiento en temperaturas arriba de 1050 °C. El tamaño del cristallito obtenido por medidas de DRX para muestra de Sn<sub>0.9</sub>Cr<sub>0.1</sub>O<sub>2</sub> fue de 8.40±3.2 nm, el cual fue corroborado con el diámetro de 8.7± 0.5 nm obtenido por microscopia electrónica de transmisión.

Medidas vibracionales indican la formación de la fase casiterita, caracterizada por la presencia de los principales modos vibracionales de la fase estructura rutilo ( $E_g \approx 476.1 \text{ cm}^{-1}$ ,  $A_{1g} \approx 634.7 \text{ cm}^{-1}$  y  $B_{2g} \approx 776.3 \text{ cm}^{-1}$  para la muestra no dopada). Además de eso, fueron determinados modos adicionales relacionados con la entrada de dopante en la estructura: los modos  $E_u$ -(TO) y  $A_{2u}$ -(TO), conocidos por ser activos en el infrarrojo, llegan a ser activos Raman debido a los efectos introducidos por el dopaje. La intensidad del modo  $A_{1g}$  muestra un desplazamiento para menores frecuencias en función de la concentración de Cr, el que fue asociado con el efecto de confinamiento de fonones debido al decrecimiento del tamaño de las nanopartículas. En el proceso de ajuste fue necesario incluir un modo posicionado en  $\sim 860 \text{ cm}^{-1}$ . Debido al aumento de su área espectral al aumentarse la concentración de dopante,

este modo fue asociado al modo de complejos de Cr a base de  $\text{CrO}_4^{2-}$  nombrado como ( $M_{\text{Cr}}$ ). En tratamientos térmicos para la muestra de 10% de Cr, a temperaturas de 900 y 1050 °C provocan el surgimiento de nuevos modos consistentes con la presencia de la fase  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Medidas de magnetización  $M(H)$  fueron usadas para determinar la magnetización de saturación a 2 K. El incremento de la magnetización de aproximadamente 20 órdenes de grandeza (1.52 emu/g para la muestra con 3% y de 7.85 emu/g, para la muestra con 20%) con el aumento graduado de concentración de Cr en la matriz  $\text{SnO}_2$  es consistente con los resultados obtenidos por EDS y por DRX. Además, a través del ajuste con la ley de Curie-Weiss de las curvas de  $\chi$  vs.  $T$ , esperado para Cr con de valencia ( $\text{Cr}^{4+}$ ). Medidas de  $M(H)$  obtenidas a 2 y 300 K, fue observada la coexistencia del PM y FM. Para la muestra con concentración a 3% de Cr, las medidas a 300 K muestran la coexistencia de dos fases magnéticas como PM y FM. En las muestras con concentraciones superiores se observo la presencia solamente del PM. Debido a la contribución PM crece rápidamente al disminuir la temperatura, las curvas obtenidas a 2K son completamente paramagnéticas. La contribución FM fue asociada a la formación de polarones es magnéticos enlazados a la vacancia de oxígeno. A partir de los ajustes de las curvas  $M(H)$  a 2 K, se determino que la muestra con concentración de 1 y 3% de Cr presentan una concentración de electrones donadores ( $\delta$ ) superior a la concentración máxima ( $\delta_p = 1.0 \times 10^{-3}$ ), que separa el ordenamiento FM y PM. Para las muestras con concentraciones mayores de Cr, presentan  $\delta < \delta_p$ , por consiguiente, se comportan paramagnéticamente.

# Capítulo 6

## Trabajos a futuros

- Estudiar sistemáticamente la caracterización estructural y magnética de las nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas con Cr, es instigante dar continuidad en los trabajos con estos materiales. En este sentido, es necesario sintetizar nuevas muestras con mayores concentraciones de Cr pre-establecidas para evaluar el límite de solución sólida de Cr en la matriz SnO<sub>2</sub> nanoparticulada. Con eso, hacer tratamiento térmico y evaluar que acontece con el tamaño de las nanopartículas y por consiguiente, estudiar la posible ocurrencia de desorden superficial. Tal desorden puede ser evaluada mediante un estudio de la región central y de la cascara de la partícula.
- Además de eso necesitaremos estudiar las propiedades magnéticas aplicando corriente eléctrica todo esto con la ayuda del equipo *‘Efecto hall’* que pueden proporcionar informaciones importantes como su sensibilidad de estos sensores compuestos de átomos de Cr en la matriz semiconductor.

## Referencias Bibliográficas

- <sup>1</sup> SATYANARAYANA, L.; MADHUSUDAN REDDY, K.; MANORAMA, S. V. Synthesis of nanocrystalline  $Ni_{1-x}Co_xMn_xFe_{2-x}O_4$ : a material for liquefied petroleum gas sensing. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 89, n. 1, p. 62-67, 2003.
- <sup>2</sup> ANSARI, S. G. et al. Characterization of SnO<sub>2</sub>-based H<sub>2</sub> gas sensors fabricated by different deposition techniques. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 8, n. 1, p. 23-27, 1997/02/01 1997.
- <sup>3</sup> TIMM, R. A. et al. Vanadium oxide-porphyrin nanocomposites as gas sensor interfaces for probing low water content in ethanol. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 146, n. 1, p. 61-68, 2010/04/08/ 2010.
- <sup>4</sup> GÖPEL, W.; SCHIERBAUM, K. D. SnO<sub>2</sub> sensors: current status and future prospects. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 26, n. 1, p. 1-12, 1995.
- <sup>5</sup> GARDESHZADEH, A. R. et al. Fabrication of resistive CO gas sensor based on SnO<sub>2</sub> nanopowders via low frequency AC electrophoretic deposition. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 20, n. 2, p. 127-131, 2009/02/01 2009.
- <sup>6</sup> FLIEGEL, W. et al. Preparation, development of microstructure, electrical and gas-sensitive properties of pure and doped SnO<sub>2</sub> powders. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 19, n. 1, p. 474-477, 1994/04/01/ 1994.
- <sup>7</sup> HIDALGO, P. et al. Surface Segregation and Consequent SO<sub>2</sub> Sensor Response in SnO<sub>2</sub>-NiO. **Chemistry of Materials**, v. 17, n. 16, p. 4149-4153, 2005/08/01 2005.
- <sup>8</sup> LAVANYA, N. et al. Fabrication of Cr doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles based biosensor for the selective determination of riboflavin in pharmaceuticals. **Analyst**, v. 138, n. 7, p. 2061-2067, 2013.
- <sup>9</sup> KIM, D. H. et al. Effect of Co/Fe co-doping in TiO<sub>2</sub> rutile prepared by solid state reaction. **Solid State Communications**, v. 136, n. 9, p. 554-558, 2005.
- <sup>10</sup> NOMURA, K. et al. **<sup>57</sup>Fe Mössbauer study of sol-gel synthesized Sn<sub>1-x-y</sub>Fe<sub>x</sub>Sb<sub>y</sub>O<sub>2-δ</sub> powders**. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- <sup>11</sup> GETZLAFF, M. **Fundamentals of magnetism**. Springer Science & Business Media, 2007.
- <sup>12</sup> BLUNDELL, S. **Magnetism in Condensed Matter (Oxford master series in condensed matter physics)**. Oxford University Press, 2001.
- <sup>13</sup> MOSCA, G.; TIPLER, P. **Física, V 2 Eletricidade e Magnetismo, Ótica**: LTC 2006.

- <sup>14</sup> CULLITY, B. **CD Graham Introduction to Magnetic Materials**: New Jersey, IEEE Press & Wiley 2009.
- <sup>15</sup> PARKER, D. R. et al. Control of the competition between a magnetic phase and a superconducting phase in cobalt-doped and nickel-doped NaFeAs using electron count. **Physical review letters**, v. 104, n. 5, p. 057007, 2010.
- <sup>16</sup> SHAPIRO, M.; BRUMER, P. Principles of the quantum control of molecular processes. **Principles of the Quantum Control of Molecular Processes**, by Moshe Shapiro, Paul Brumer, pp. 250. ISBN 0-471-24184-9. Wiley-VCH, February 2003.
- <sup>17</sup> REIF, F. **Statistical thermal physics**. McGraw-Hill Kogakusha, 1965.
- <sup>18</sup> ANDRÉ FILHO, J. Preparação e caracterização do composto intermetálico GdNiIn e as modificações introduzidas após a absorção de hidrogênio.
- <sup>19</sup> SPIEGEL, M. R.; STEPHENS, L. J. **Estatística: Coleção Schaum**. Bookman, 2000. ISBN 8577805204.
- <sup>20</sup> ASHCROFT, N.; MERMIN, N. Solid State Physics Harcourt College Publishers. **New York**, 1976.
- <sup>21</sup> HERRERA ARAGÓN, F. F. Estudo das propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Ni, Co e Cr. 2010.
- <sup>22</sup> SHARMA, A. et al. Structural, electronic, and magnetic properties of Co doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 107, n. 9, p. 093918, 2010.
- <sup>23</sup> OGALE, S. B. et al. High Temperature Ferromagnetism with a Giant Magnetic Moment in Transparent Co-doped  $\text{S}_{\text{n}}\text{O}_{\text{2}}-\delta$ . **Physical Review Letters**, v. 91, n. 7, p. 077205, 08/15/ 2003.
- <sup>24</sup> FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. Magnetic oxide semiconductors. **Semiconductor Science and Technology**, v. 20, n. 4, p. S103, 2005. ISSN 0268-1242.
- <sup>25</sup> PEARTON, S. et al. Dilute magnetic semiconducting oxides. **Semiconductor Science and Technology**, v. 19, n. 10, p. R59, 2004.
- <sup>26</sup> OGAWA, S. et al. Oxygenation-sensitive contrast in magnetic resonance image of rodent brain at high magnetic fields. **Magnetic resonance in medicine**, v. 14, n. 1, p. 68-78, 1990.
- <sup>27</sup> AGGARWAL, R. L.; FURDYNA, J. K.; VON MOLNAR, S. **Diluted Magnetic (Semimagnetic) Semiconductors. Materials Research Society Smposia Proceedings. Volume 89**. MATERIALS RESEARCH SOCIETY PITTSBURGH PA. 1987

- 28 COEY, J.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature materials**, v. 4, n. 2, p. 173, 2005.
- 29 DUAN, L. B. et al. **Structural and magnetic properties of Zn<sub>1-x</sub>Co<sub>x</sub>O (0 < x ≤ 0.30) nanoparticles.** 2008.
- 30 COEY, J. M. D.; VENKATESAN, M.; FITZGERALD, C. B. Donor impurity band exchange in dilute ferromagnetic oxides. **Nature Materials**, v. 4, p. 173, 01/16/online 2005.
- 31 ASHCROFT, N. Mermin. ND, 1976. **Solid state physics**, p. 462-465, 1976.
- 32 KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. **Introduction to solid state physics.** Wiley New York, 1996.
- 33 ASHCROFT, N.; MERMIN, D. **Solid State Physics, quarta edi:** Harcourt College Publishers, Nova York 1976.
- 34 KITTEL, C. Introduction to solid state physics. **University of Pennsylvania Law Review**, v. 154, n. 3, p. 477, 2005.
- 35 ALTLAND, A.; SIMONS, B. **Concepts of theoretical solid state physics:** Wiley, New York. Chapter six 2001.
- 36 ZHANG, J.; GAO, L. Synthesis and characterization of nanocrystalline tin oxide by sol-gel method. **Journal of solid state chemistry**, v. 177, n. 4-5, p. 1425-1430, 2004.
- 37 FITZGERALD, C. et al. SnO<sub>2</sub> doped with Mn, Fe or Co: room temperature dilute magnetic semiconductors. **Journal of applied physics**, v. 95, n. 11, p. 7390-7392, 2004.
- 38 OLIVEIRA, M. **Estudio de la influencia de los óxidos de Al, Pr, Ce y La en las propiedades varistoras del sistema SnO<sub>2</sub>. CoO. Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub> y un nuevo modelo de degradación.** 2002. Tesis de Doctorado., Centro de Ciencias Exactas y de la Tecnología ...
- 39 MUNNIX, S.; SCHMEITS, M. Electronic structure of tin dioxide surfaces. **Physical Review B**, v. 27, n. 12, p. 7624, 1983.
- 40 BORGES, P. D. **Propriedades físicas do SnO<sub>2</sub>: defeitos, impurezas, ligas e superredes.** 2011. Universidade de São Paulo
- 41 ARAGÓN, F. et al. Thermal-annealing effects on the structural and magnetic properties of 10% Fe-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles synthesized by a polymer precursor method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 375, p. 74-79, 2015.
- 42 ALANKO, G. A. et al. Size, surface structure, and doping effects on ferromagnetism in SnO<sub>2</sub>. **Journal of Applied Physics**, v. 111, n. 7, p. 07C321, 2012.

- 43 IRION, H. S. Cerâmica varistora a base de SnO<sub>2</sub> dopada com Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>. 2006.
- 44 MAJUMDAR, S. et al. **Room temperature synthesis of nanocrystalline SnO through sonochemical route.** 2008.
- 45 JIA, Z.-J. et al. Preparation and characterization of SnO nanowhiskers. **Solid State Communications**, v. 132, n. 2, p. 79-82, 2004/10/01/ 2004.
- 46 KHAKPASH, N.; SIMCHI, A.; KOHI, P. Gas phase synthesis of SnO<sub>x</sub> nanoparticles and characterization. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 470, n. 1, p. 289-293, 2009/02/20/ 2009.
- 47 BILLIK, P.; ČAPLOVIČOVÁ, M. Synthesis of nanocrystalline SnO<sub>2</sub> powder from SnCl<sub>4</sub> by mechanochemical processing. **Powder Technology**, v. 191, n. 3, p. 235-239, 2009/04/24/ 2009.
- 48 LIU, T. et al. Preparation and Process Chemistry of SnO<sub>2</sub> Films Derived from SnC<sub>2</sub>O<sub>4</sub> by the Aqueous Sol–Gel Method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 6, p. 1939-1944, 2008.
- 49 HE, Y. et al. **Chemical Control Synthesis of Nanocrystalline SnO<sub>2</sub> by Hydrothermal Reaction.** 1999.
- 50 CHAPPEL, S.; ZABAN, A. Nanoporous SnO<sub>2</sub> electrodes for dye-sensitized solar cells: improved cell performance by the synthesis of 18nm SnO<sub>2</sub> colloids. **Solar Energy Materials and Solar Cells**, v. 71, n. 2, p. 141-152, 2002/02/01/ 2002.
- 51 PAVELKO, R. et al. **Tin Oxide from Organo-Metallic Compounds: Material'S Properties and Sensor Characteristics.** Dordrecht: Springer Netherlands, 2009.
- 52 EL FALLAH, J. et al. Effect of surface treatments, photon and electron impacts on the ceria 3d core level. **Journal of electron spectroscopy and related phenomena**, v. 73, n. 1, p. 89-103, 1995.
- 53 ROMERO AQUINO, J. C. Estudo da estabilidade das propriedades estruturais, vibracionais e hiperfinas de nanopartículas de SnO<sub>2</sub> dopadas com Cr após tratamento térmico. 2014.
- 54 LARSON, A. C.; VON DREELE, R. B. Gsas. **Report IAUR**, p. 86-748, 1994.
- 55 YOUNG, R. A. **The Rietveld method.** [Chester, England]; Oxford; New York: International Union of Crystallography ; Oxford University Press, 1993.
- 56 WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. **X-Ray Line Broadening from Filled Aluminum and Wolfram.** 1953. 22-31
- 58 ANSARI, S. et al. A novel method for preparing stoichiometric SnO<sub>2</sub> thin films at low temperature. **Review of Scientific Instruments**, v. 80, n. 4, p. 045112, 2009.

- 59 SUHAIL, A. et al. **Synthesis and Characterization of SnO<sub>2</sub> Nanoparticles UV-Photoconductive Detector**. 2014.
- 60 STURGES, H. A. The choice of a class interval. **Journal of the american statistical association**, v. 21, n. 153, p. 65-66, 1926.
- 61 PRIN, J. L.; HERNÁNDEZ, G.; DE GÁSCUE, B. R. Operando el microscopio electronico como herramienta para el estudio de los polimeros y otros materiales: Parte II: El Microscopio Electrónico de Trasmisión (MET). **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 11, n. 1, p. 58-72, 2010.
- 62 FONER, S. Versatile and Sensitive Vibrating-Sample Magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 30, n. 7, p. 548-557, 1959.
- 63 BAUR, W. H.; KHAN, A. A. Rutile-type compounds. IV. SiO<sub>2</sub>, GeO<sub>2</sub> and a comparison with other rutile-type structures. **Acta Crystallographica Section B**, v. 27, n. 11, p. 2133-2139, 1971.
- 64 ARAGÓN, F. et al. Evidences of the evolution from solid solution to surface segregation in Ni-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles using Raman spectroscopy. **Journal of Raman Spectroscopy**, v. 42, n. 5, p. 1081-1086, 2011.
- 65 ARAGÓN, F. et al. Fe doping effect on the structural, magnetic and surface properties of SnO<sub>2</sub> nanoparticles prepared by a polymer precursor method. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 15, p. 155002, 2016.
- 66 ARAGÓN, F. et al. **Structural and hyperfine properties of Cr-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles**. Journal of Physics: Conference Series: IOP Publishing, 2010.
- 67 ZHANG, L. et al. Structure and Bond Properties of Compacted and Heat-Treated Silicon Nitride Particles. **physica status solidi (a)**, v. 136, n. 2, p. 291-300, 1993.
- 68 CHEN, L.; SPAEPEN, F. Analysis of calorimetric measurements of grain growth. **Journal of applied physics**, v. 69, n. 2, p. 679-688, 1991.
- 69 ARAGÓN, F. et al. Long-range ferromagnetic order induced by a donor impurity band exchange in SnO<sub>2</sub>: Er<sup>3+</sup> nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 114, n. 20, p. 203902, 2013.
- 70 BATZILL, M.; DIEBOLD, U. The surface and materials science of tin oxide. **Progress in Surface Science**, v. 79, n. 2, p. 47-154, 2005/01/01/ 2005.
- 71 The surface and materials science of tin oxide. **Progress in surface science**, v. 79, n. 2-4, p. 47-154, 2005.
- 72 DIÉGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles. **Journal of Applied Physics**, v. 90, n. 3, p. 1550-1557, 2001.

- <sup>73</sup> HIRATA, T. et al. Concentration dependence of optical phonons in the TiO<sub>2</sub>-SnO<sub>2</sub> system. **Physical Review B**, v. 53, n. 13, p. 8442, 1996.
- <sup>74</sup> DIEGUEZ, A. et al. The complete Raman spectrum of nanometric SnO<sub>2</sub> particles. **Journal of Applied Physics**, v. 90, , p. 1550-1557, 2001.
- <sup>75</sup> PEERCY, P.; MOROSIN, B. Pressure and Temperature Dependences of the Raman-Active Phonons in SnO<sub>2</sub>. **Physical Review B**, v. 7, n. 6, p. 2779, 1973.
- <sup>76</sup> LIN, L. et al. Raman investigation of anharmonicity and disorder-induced effects in Zn<sub>1-x</sub>Be<sub>x</sub>Se<sub>2</sub> epilayers. **Physical Review B**, v. 69, n. 7, p. 075204, 2004.
- <sup>77</sup> WANG, J. et al. Raman scattering and high temperature ferromagnetism of Mn-doped ZnO nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 88, n. 25, p. 252502, 2006.
- <sup>78</sup> ZHANG, X. et al. **Surface-enhanced Raman spectroscopy biosensors: excitation spectroscopy for optimisation of substrates fabricated by nanosphere lithography**. IEE Proceedings-Nanobiotechnology: IET, 2005.
- <sup>79</sup> GAQUERE-PARKER, A. C. et al. Pigment Synthesis for the Exploration of Binding Media Using a Lead-Free Alternative to Chrome Yellow. **Journal of Chemical Education**, v. 94, n. 2, p. 235-239, 2017/02/14 2017.
- <sup>80</sup> ADHIKARI, R. et al. Gd-doped SnO<sub>2</sub> nanoparticles: Structure and magnetism. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 322, n. 22, p. 3631-3637, 2010/11/01/ 2010.