

Universidade Federal de Alagoas
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Física

**Estudo Teórico-Experimental das Propriedades Ópticas e Estruturais
de Nanocristais de Dióxido de Titânio Puros e Dopados com Íons de
Manganês**

Amanda Ingrid dos Santos Barbosa

Maceió

03 de março de 2022

Amanda Ingrid dos Santos Barbosa

**Estudo Teórico-Experimental das Propriedades Ópticas e Estruturais
de Nanocristais de Dióxido de Titânio Puros e Dopados com Íons de
Manganês**

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade Federal de Alagoas como parte dos
requisitos para a obtenção do Título de Mestre em
Ciência.

Orientadora: Dra. Anielle Christine Almeida Silva

Maceió

03 de março de 2022

Catálogo na Fonte
Universidade Federal de Alagoas
Biblioteca Central
Divisão de Tratamento Técnico

Bibliotecário: Marcelino de Carvalho Freitas Neto – CRB-4 – 1767

B238e Barbosa, Amanda Ingrid dos Santos.

Estudo teórico-experimental das propriedades ópticas estruturais de nanocristais de dióxido de titânio puros e dopados com íons de manganês / Amanda Ingrid dos Santos Barbosa. – 2022.

69 f. : il. color.

Orientadora: Anielle Christine Almeida Silva.

Dissertação (Mestrado em Física) – Universidade Federal de Alagoas. Instituto de Física. Maceió, 2022.

Bibliografia: f. 57-69.

1. Nanopartículas. 2. Dióxido de titânio. 3. Metais de transição. 4. Manganês. 5. Semicondutores - Dopagem - Concentração. 6. Difração de raios x. 7. Espectroscopia Raman. 8. Absorção óptica. 9. Teoria do campo cristalino. I. Título.

CDU: 543.424.2

*Dedico esta dissertação à minha mãe,
Valdilene Mota dos Santos Barbosa
e ao meu pai,
Samuel Santos Barbosa
(In Memoriam).*

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus, por me proporciona mais uma conquista.

Aos meus pais Samuel (in memoria) e Valdilene por está ao meu lado e não larga a minha mão em nada, e por isso conseguir chegar até aqui, obrigada mainha!

Ao meu namorado Antônio Jorge, por todo apoio, companhia, atenção e por fim compreensão a exigência que a pós-graduação e este trabalho demanda.

À toda minha família, por se mostrarem presente no dia-a-dia.

À minha orientadora Prof^a. Dr^a. Anielle Christine Almeida Silva por me ajudar a construir este trabalho e apoio durante este período. Obrigada pelos ensinamentos, paciência, atenção e orientação durante o curso.

Aos professores Dr. Marcos Vinicius Dias Vermelho e Dr. Ricardo Souza da Silva pelo tempo dedicado a leitura e ao debate do projeto.

Ao grupo de pesquisa.

A MSc. Thaís Karine de Lima pela colaboração científica.

Ao Dr. Éder Vinícius Guimarães pela paciência, pelo tempo e por toda ajuda prestada para a compreensão de alguns conteúdos, sua ajuda foi essencial em todo o processo.

Ao Guilherme, técnico responsável pelas medidas de Raman, sua ajuda foi indispensável.

Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia, pela disponibilidade do equipamento.

Ao meu amigo de coração, José Napoleão, pelas palavras de apoio e pelo incentivo de nunca desistir.

A minha amiga Keila, que esteve comigo grande parte do curso de graduação e que ainda permanece, assim partilhando dos bons e piores momentos, dando conselhos e me

ouvindo nas horas de desespero. E a seu noivo, Nicolas. Obrigada pelo carinho! Aos meus amigos, Polliana, Helaine, Márcio pelas noites de distrações, pelas palavras amigas e pelo carinho. E também ao meu amigo Emerson pelo apoio.

Aos professores, doutores da pós-graduação de física da UFAL, em especial ao Paulo, Ítalo e Vinicius pelos conhecimentos transmitidos nas disciplinas.

A capes pela bolsa concedida.

Ao CNPq pelo apoio financeiro.

Resumo

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor que apresenta absorção e emissão na região do ultravioleta, fotoestabilidade, propriedades catalíticas e osseointegradoras, podendo ter utilizado em diversas aplicações tecnológicas e médicas, tais como, catalisadores, dispositivos fotovoltaicos e agentes osseointegradores. A incorporação de íons de metais de transição (MT) em semicondutores gera propriedades magneto-ópticas que podem ser sintonizadas em função da concentração de dopante. Poucos trabalhos na literatura estudam as propriedades estruturais e ópticas de TiO_2 dopado com MT. Portanto, a fim de entender como as propriedades físicas e químicas podem ser influenciadas em função da concentração de dopante, neste trabalho foram sintetizados e caracterizados nanocristais (NCs) de TiO_2 dopado com concentrações crescentes de íons de manganês (Mn^{2+}) pelo método de precipitação química. As propriedades estruturais foram investigadas utilizando Difração de Raios-X (DRX) e Espectroscopia Raman. As propriedades ópticas foram investigadas utilizando Espectroscopia de Absorção Óptica (AO) e aplicação do modelo da Teoria do Campo Cristalino (TCC). Nos difratogramas de DRX e espectros Raman observou-se, respectivamente os padrões de difração de DRX e as bandas correspondentes aos modos vibracionais característicos de NCs de TiO_2 na fase anatase, não sendo alterada com a concentração de dopagem. Nos espectros de AO observou-se a banda de absorção característica de NCs de TiO_2 e que com o aumento da dopagem ocorreu um deslocamento para o vermelho, sendo relaciona com à forte interação de troca sp-d, confirmando a incorporação de íons Mn^{2+} nos NCs de TiO_2 . Na aplicação da TCC e com o auxílio dos diagramas de Tanabe-Sugano evidenciou-se que íons de Mn^{2+} foram incorporados substitucionalmente aos de Ti^{4+} em sítios tetraédricos e octaédricos dos NCs de TiO_2 , a depender da concentração de dopagem. Portanto, com base nesses resultados confirmou-se o crescimento com sucesso de NCs de TiO_2 puros e dopados com Mn^{2+} na fase anatase e que a depender da concentração é possível sintonizar o sítio em que os íons de Mn^{2+} se encontram, alterando fortemente as propriedades ópticas.

PALAVRAS-CHAVE

Nanocristais, Dióxido de Titânio, Metais de Transição, Manganês, Efeito da Concentração, Dopagem, Difração de Raios-X, Espectroscopia Raman, Absorção Óptica, Teoria do Campo Cristalino.

ABSTRACT

Titanium dioxide (TiO_2) is a semiconductor that presents absorption and emission in the ultraviolet region, photostability, catalytic and osseointegrating properties that allow its use in various technological and medical applications, such as catalysts, photovoltaic devices and osseointegrating agents. The incorporation of transition metal ions (MT) in semiconductors generates magneto-optical properties that can be tuned as a function of the dopant concentration. Few works in the literature study the structural and optical properties of MT-doped TiO_2 . Therefore, in order to understand how the physical and chemical properties can be influenced as a function of the dopant concentration, in this work we synthesized and characterized nanocrystals (NCs) of TiO_2 doped with increasing concentrations of manganese ions (Mn^{2+}) by the method of chemical precipitation. Structural properties were investigated using X-Ray Diffraction (XRD) and Raman Spectroscopy. Optical properties were investigated using Optical Absorption Spectroscopy (AO) and application of the Crystal Field Theory (CCT) model. In the XRD and Raman spectra diffraction patterns, the XRD diffraction patterns and the bands corresponding to the characteristic vibrational modes of TiO_2 NCs in the anatase phase were observed, respectively, not being altered with the doping concentration. In the AO spectra, the absorption band characteristic of TiO_2 NCs was observed and that with increasing doping there was a red shift, which is related to the strong sp-d exchange interaction, confirming the incorporation of Mn^{2+} ions in the NCs. of TiO_2 . In the application of TCC and with the aid of Tanabe-Sugano diagrams, it was shown that Mn^{2+} ions were substituted for those of Ti^{4+} in tetrahedral and octahedral sites of TiO_2 nanocrystals, depending on the doping concentration. Therefore, based on these results, the successful growth of pure and Mn^{2+} -doped TiO_2 NCs in the anatase phase was confirmed and that, depending on the concentration, it is possible to tune the site where the Mn^{2+} ions are, strongly altering the optical properties.

KEYWORDS

Nanocrystals, Titanium Dioxide, Transition Metals, Manganese, Concentration Effect, Doping, X-Ray Diffraction, Raman Spectroscopy, Optical Absorption, Crystal Field Theory.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3-1: Estrutura cristalina de TiO_2 na fase anatase. FONTE: O AUTOR.	8
Figura 3-2: Estruturas cristalinas do TiO_2 nas fases: anatase, rutilo e broquita. Fonte: [SANTOS, L. M., 2017].	9
Figura 3-3: Padrão de Raio-X em pó de amostras de TiO_2 em fases cristalinas: (a) anatase, (b) rutilo, (c) broquita. [VERMA, RAJNI., 2017].	11
Figura 3-4: Padrão de Raio-X por pó de amostras de TiO_2 em diferentes diâmetros: (a) 5nm; (b) 7nm; (c) 13nm. [R. VERMA, 2015].	12
Figura 3-5: Espectros Raman de nanopartículas de TiO_2 nas fases: anatase, broquita e rutilo -. FONTE: [VERMA, RAJNI., 2017].	14
Figura 3-6: Espectro Raman da fase anatase com tamanho médio de (A) $4\pm 1\text{nm}$. (B) $8\pm 2\text{nm}$. (C) $20\pm 8\text{nm}$. (D) $34\pm 5\text{nm}$. O espectro E está na forma "bulk". FONTE: [SWAMY, KUZNETSOV, ET AL 2005].	15
Figura 3-7: Características ópticas: (a) espectros de refletância UV-Vis, (b) avaliação de banda óptica de nanopartículas multifásicas de TiO_2 , onde os símbolos A, B e R correspondem a anatase, broquita e rutilo TiO_2	16
Figura 3-8: Espectro de absorção UV-VIS dos espectros nanométricos (linhas tracejadas) e micrométricos (linhas sólidas) do TiO_2 . As inserções representam seus gráficos correspondentes da função de Kubelka-Munk transformada versus a energia da luz. FONTE: [JULIÁN JUMÉNEZ REINOSA, 2016].	18
Figura 3-9: Estrutura cristalina anatase de nanocristais de TiO_2 dopados com íons de manganês (2+) em sítios de coordenação: (a) octaédrica (Oh) e (b) tetraédrica (Td). FONTE: O AUTOR.	21
Figura 3-10: Esquema de três tipos de semicondutores: (a) Semicondutor não magnético, (b) semicondutor magnético e (c) semicondutor magnético diluído.	22
Figura 3-11: Físicos representantes da formulação da Teoria do Campo Cristalino [UBIRAJARA, 2017].	24
Figura 3-12: Estrutura do sítio octaédrico. estrutura-cristalina [BARBOSA, LEANDRO., 2013].	26
Figura 3-13: Orbitais d nos conjuntos e_g e t_{2g} na arrumação octaédrica. campo-cristalino [SOUZA, 2012].	27
Figura 3-14: O diagrama dos níveis de energia para o sítio octaédrico [NASCIMENTO, PAULA., 2013].	28
Figura 3-15: Estrutura do sítio tetraédrico. estrutura-cristalina [BARBOSA, LEANDRO., 2013].	28
Figura 3-16: O diagrama dos níveis de energia para o sítio tetraédrico [NASCIMENTO, PAULA., 2013].	29
Figura 3-17: Representação dos orbitais d. [Fonte adaptado por: SILVA, G. R., 2017]	30
Figura 3-18: Diagrama de Tanabe-Sugano que representa a configuração eletrônica d_5 . [MARFUNIN, A. S., 1979].	32

- Figura 5-1:** Difrátogramas de Raios-X das amostras puras e com concentração crescente de Mn durante a síntese. O inset mostra uma ampliação do pico de difração (101). 37
- Figura 5-2:** Espectros Raman dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com concentrações crescentes de Mn. O inset mostra uma ampliação da banda Raman localizada em 144 cm^{-1} 39
- Figura 5-3:** Espectros de absorção óptica dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com concentrações crescentes de Mn. O inset mostra o diagrama de energia e as absorções do íon de Mn^{2+} 40
- Figura 5-4:** O espectro de AO da matriz TiO_2 e TiO_2 dopado com 1.0 e 5.0 de Mn na faixa de 300-800nm. 41
- Figura 5-5:** O diagrama dos desdobramentos dos níveis de energia de Tanabe-Sugano para a configuração d5 do íon Mn^{2+} 42
- Figura 5-6:** Estrutura cristalina anatase de nanocristais de TiO_2 : (a) puros, e dopados com íons de manganês (2+) em sítios de coordenação (b) octaédrica (Oh) e (c) tetraédrica (Td). FONTE: O AUTOR. 44

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Propriedades físicas e cristalográficas das fases rutilo, anatase e broquita [D' ALESIO, 2013].....	9
--	---

SUMÁRIO

CAPÍTULO I.....	1
1. INTRODUÇÃO.....	1
CAPÍTULO II.....	6
2. OBJETIVO GERAL.....	6
2.1 Objetivo específicos	6
CAPÍTULO III	7
3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS	7
3.1 Dióxido De Titânio (TiO ₂)	7
3.1.1 Propriedades Estruturais	8
3.1.2 Propriedades Vibracionais	13
3.1.3 Propriedades Ópticas	16
3.2 Dopagem com Manganês	19
3.3 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)	22
3.4 Teoria do Campo Cristalino (TCC).....	24
CAPÍTULO IV.....	33
4 METODOLOGIAS.....	33
4.1 Síntese dos Nanocristais de TiO ₂ Puros e Dopados	33
4.2 Técnicas de Caracterização	33
4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)	34
4.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman	34
4.2.3 Espectroscopia de Absorção Óptica (AO)	35
CAPÍTULO V	36
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	36
5.1 Propriedades Estruturais	36
5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)	36
5.1.2 Espectroscopia Raman (Raman)	38
5.2 Propriedades Ópticas	40
5.2.1 Espectros de Absorção Óptica (AO).....	40
5.2.2 Aplicação da Teoria do Campo Cristalino.....	41
CAPÍTULO VI.....	45
6 CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS.....	45
6.1 Conclusões.....	45
6.2 Futuros Trabalhos.....	46
CAPÍTULO VII.....	47
7 REFERÊNCIAS.....	47

CAPÍTULO I

1. INTRODUÇÃO

Nos últimos anos a nanociência e a nanotecnologia vêm se tornando cada vez mais frequentes nos meios de comunicação, seja em meio eletrônico, digital, em periódicos ou mesmo em revistas e jornais populares, isso porque elas atraem muito interesse nos meios científicos, diante das diversas aplicações inovadoras industriais e médicas [SANTOS, W. J., 2010]. A nanociência é o estudo das propriedades da matéria em escala nanométrica. Já a nanotecnologia, é o desenvolvimento de nanomateriais com propriedades específicas para o uso em aplicações tecnológicas [MULVANEY, P., 2015; GRIENEISEN, M. L., 2011].

A nanociência não é um campo inteiramente novo, na natureza existem muitos objetos e processos que funcionam de nano para microescala e oposto, assim, o entendimento dessas funções pode nos guiar a produzir nanomateriais em laboratórios e desenvolver novos dispositivos e agentes terapêuticos [SANTOS, W. J., 2010]. O grupo tem-se comprovado que a depender da organização dos átomos (fases cristalinas), tamanho, forma e composição dos nanomateriais é possível controlar propriedades físicas, químicas, biológicas e até mesmo toxicidade [ALVIN, E. A., 2021; ALMEIDA, A. C., 2021; SOUSA, ELLEN QUIRINO DE., 2019; SILVA, ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA., 2018; SILVA, A. C. A., 2017; PILLA, VIVIANE., 2017].

A partir do século XX, os nanomateriais (NM) ganharam destaque, aprimorando e consolidando um conhecimento denominado como “Nanociência e Nanotecnologia (N&N)” no qual os materiais apresentam uma de suas dimensões na escala nanométrica, sendo que corresponde a bilionésima parte do metro (10^{-9} m), o que gera novas e

interessantes propriedades possibilitando o desenvolvimento de nanomateriais para diversos segmentos, tais como, na eletrônica, farmacêutica, agrícola, segurança, cosméticos, entre outros [HE,Y., 2007].

O dióxido de titânio (TiO_2) é um dos materiais mais amplamente utilizado, suas aplicações variam da área médica, tecnológicas, agrícolas, meio-ambiente, farmacêutica, têxtil, cosméticos, alimentícia, dentre outras [HAIDER, AJ, 2019; RAJARAMAN, TS, 2019; LETTIERI, S., 2021; JONGPRATEEP, ORATAI, ET AL, 2022; ZHANG, WANLI, 2022]. O seu amplo uso é devido apresentar propriedades únicas, tais como, alta fotossensibilidade, natureza não tóxica, valor de "band-gap" ideal para utilização com radiação UV, opacidade, elevada estabilidade química, propriedades catalíticas, bactericidas e osseointegradoras [ROBERT, D.,2007; SHIMIZU, N. et al., 2007; GEOCITES, 2015; ZIENTAL, D.; 2020; BERMUDEZ, P. RIVERA. 2021; HAIDER, AJ, 2019].

Materiais semicondutores nanoestruturados tornaram-se estudo de várias áreas dentro da ciência nos últimos anos [SILVA, A. C. ET AL., 2021; FREITAS NETO, E. S., 2015; PRELLIER, W., 2003; G Q ZHAO, 2019; DANTAS, N. O., 2010].

Os semicondutores magnéticos diluídos (SMD) são materiais que apresentam propriedade semicondutora e ferromagnetismo simultaneamente. Isso é conseguido por meio de dopagem de matrizes semicondutoras adequadas, com íons que possuam momento magnético não nulo (metais de transição ou terras raras) [C.A. SILVA, ANIELLE., 2021].

O principal campo de aplicação para esses materiais é a spintrônica. Spintrônica pode ser definida como uma ciência baseada em manipulação do spin dos elétrons, adicionando o controle de spin em aplicações que se baseiam em cargas elétricas ou com aplicações que se considere apenas o spin [WOLF et al., 2001]. A spintrônica oferece muitas vantagens em relação à atual eletrônica, como maiores capacidades de

armazenamento de informações [BAIBICHI et al 1988], memórias não voláteis [WANG CHENG, 2021], spin-LED [BATEN, M.Z., 2021], sensores [C.A. SILVA, ANIELLE., 2021] entre outras. As aplicações da spintrônica requerem um controle preciso do spin eletrônico. Para isso, é necessário um material com resposta ferromagnética, permitindo o controle dos spins, e semicondutividade, permitindo o controle dos elétrons [MORAIS, ARTUR DE., 2018].

Os semicondutores mais usados (Si, Ge e GaAs) não possuem ferromagnetismo, devido à falta de íons com momento magnético não nulo na sua composição. Para criar os semicondutores magnéticos diluídos, é necessário inserir íons magnéticos na rede cristalina semicondutora. Os íons usados são metais de transição (Fe, Cr, V, Co, Mn, Ni) e terras raras (Eu, Gd, Nd). Esses íons possuem elétrons desemparelhados em subníveis de sua estrutura eletrônica e apresentam ferromagnetismo intrínseco [MORAIS, ARTUR DE., 2018].

A pesquisa de materiais nessa área é extensa, e diversas matrizes semicondutoras adequadas já são conhecidas, tais como: sulfeto de zinco (ZnS) [ZHAO et al., 2017], óxido de zinco (ZnO) [BATISTA, ELISSON ANDRADE., 2020], ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A}=\text{Mn}^{2+}$ e Co^{2+}) [SILVA, ALESSANDRA DOS SANTOS, 2015], e $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ [GUIMARÃES, ÉDER VINÍCIUS, 2017] e mais amplamente, compostos dos grupos III-V e II-VI [DIETL et al., 2010].

Introduzir íons magnéticos em um semicondutor é de suma importância para controlar as suas propriedades físicas, ópticas, estruturais e magnéticas. E estas podem ser melhoradas, reduzindo os SMD da forma bulk, igualmente ao que se faz com os NCs semicondutores [GUIMARÃES, ÉDER V., 2020; SILVA, ALESSANDRA S., 2018; SILVA, R. S., 2017].

Por conseguinte, essas nanoestruturas dopadas com pequenas quantidades de impurezas magnéticas podem ser produzidas de uma maneira controlada através da difusão térmica de íons precursores, que formam os NCs em condições de equilíbrio termodinâmico [VLASKIN et al 2013; NORRIS et al 2008]. Dessa forma, a dopagem de sistemas nanoestruturados realizados de forma controlada é importante para o desenvolvimento de novos materiais magnéticos. Por exemplo, temos o uso de MT (Mn^{2+} ; Co^{2+}), dopados com CdS [DANTAS, N. O., 2012; ERNESTO S. FREITAS NETO., 2011], Bi_2Te_3 [SILVA, R.S., 2017], Sb_2S_3 [SILVA, R. S., 2019], ZnO [BATISTA, ELISSON ANDRADE., 2021], CdTe [DANTAS, NOELIO OLIVEIRA., 2015], ZnTe [SILVA, ALESSANDRA S., 2015; SILVA, ALESSANDRA SANTOS., 2016]. Enfim, a dopagem de NCs semicondutores com íons Mn^{2+} têm sido preparados com sucesso, visando aplicações em dispositivos spintrônicos [NEUMANN, T., 2021] e [PRADHAN, NARAYAN., 2019]. Com isso, é de suma interesse científico o avanço de novas metodologias de sínteses para esses materiais, já que conseguimos conter a concentração do íon manganês.

A Teoria do Campo Cristalino (TCC) também ajudou na comprovação da incorporação do íon de manganês em sítios Tetraédrico e Octaédrico relacionados a fração molar do íon. Portanto, de acordo com a variedade nas aplicações em dispositivos ligados a nanociência e a nanotecnologia, onde mostra a importância dos NCs de $\text{TiO}_2\text{:Mn}$, promovendo o desenvolvimento deste trabalho. Quanto este material atinge uma escala nanométrica, novas propriedades surgem para agregar valor na área da nanociência e nanotecnologia.

O tamanho e a geometria do TiO_2 alteram a velocidade de transporte dos fótons e o movimento de elétrons e lacunas geradas pelo material semicondutor [CIRERA, 2000; JAIN, ABHILASHA., 2017]. Por consequência de sua ampla disponibilidade,

biocompatibilidade, baixo custo e não toxicidade e alta estabilidade química o dióxido de titânio é um dos materiais nanométricos mais populares e disponíveis comercialmente [JAFARI, S., 2020].

O primeiro SMDs a base de óxido a ser estudado experimentalmente foi o composto $Ti_{1-x}Co_xO_2$ na fase anatase [Y. MATSUMOTO, 2001]. A utilização mais comum do TiO_2 para descontaminação fotocatalítica é a exclusão de bactérias em sistemas aquosos [XU et al., 2020]. O radical hidroxila ($\bullet OH$) decompõe poluentes orgânicos em pequenas moléculas não tóxicas a partir do tratamento fotocatalítico e também elimina os íons de metais pesados. Outra aplicação ecológica é o revestimento de TiO_2 , com a técnica sol-gel, em materiais têxteis (algodão, poliéster, etc), que limpam e removem microorganismos patogênicos [MAHMOOD, A., 2021].

Esta dissertação é composta por sete capítulos. No **CAPÍTULO I**, exibimos uma leve introdução sobre as motivações para o estudo. No **CAPÍTULO II**, falamos do objetivo geral do trabalho. No **CAPÍTULO III**, elaboramos uma revisão dos assuntos usados neste trabalho. No **CAPÍTULO IV**, abordamos a síntese dos materiais e as técnicas de caracterização empregadas para o estudo de suas características estruturais e magnéticas. No **CAPÍTULO V**, exibimos os resultados e discussões de acordo com todas as caracterizações. No **CAPÍTULO VI**, encontramos a conclusão e as considerações finais. E finalmente, no **CAPÍTULO VII**, são colocadas as referências.

CAPÍTULO II

2. OBJETIVO GERAL

Sintetizar, caracterizar e investigar como as propriedades estruturais e ópticas são influenciadas com a incorporação de íons de manganês em nanocristais de TiO_2 .

2.1 Objetivo específicos

- Sintetizar nanocristais de TiO_2 puros e dopados com concentrações crescentes em porcentagem de peso de manganês pelo método de coprecipitação química via solução aquosa e realizar tratamento térmico a 100°C por 1h.
- Caracterizar os nanocristais sintetizados utilizando as seguintes técnicas:
 - Realizar medidas de Difração de Raios-X (DRX).
 - Realizar medidas de espectroscopia Raman (Raman).
 - Realizar medidas de espectroscopia de absorção óptica (AO).
- Aplicar a Teoria do Campo Cristalino (TCC) nos espectros de absorção óptica.

CAPÍTULO III

3 FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Neste capítulo vamos abordar a revisão bibliográfica sobre os assuntos desenvolvidos neste trabalho: Dióxido de Titânio (TiO_2) e suas Propriedades Estruturais, Vibracionais, Ópticas, Dopagem com Manganês, Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD) e Teoria do Campo Cristalino (TCC).

3.1 Dióxido De Titânio (TiO_2)

O dióxido de titânio (TiO_2) é um semicondutor com band gap de 3,0 eV (rutilo) e 3,2 eV (anatase) e com alta estabilidade fotoquímica. Este material é muito utilizado em diversas aplicações tecnológicas, tais como, células solares sensibilizadas por corante [MAHMOUD SAWSAN A., 2021; ANUPAM AGRAWAL., 2021], baterias de íons de lítio [CHOWDHURY, R., 2021; WEI, J., 2013], degradação de poluentes no ar ou na água [MUHAMMAD IKRAM, 2021; PASCARIU, PETRONELA., 2019], geração de H_2 [MOHAMMED ISMAEL., 2021; ZHENG D, 2021], células solares de membrana [UBANIN., 2020; FUKUMURA., 2004], catálise [TAKAYUKI KOJIMA., 2021; HE, T., 2022], Protetores solares [JERNEJ ŠTREMELJ., 2021; SAN-DONG GUO., 2015], aditivo alimentar [MUSIAL, J., 2020; MARTA KINGA BRUSKA ., 2009], têxtil [MOHAMMAD MAMUNUR RASHID., 2021; KHAN MKR, HASSAN MN., 2021] e ingrediente cosmético [MÉLANIE AUFFAN., 2010; DI SIA, PAOLO., 2014].

A **Figura 3-1** mostra a estrutura cristalina de TiO_2 na fase anatase, que foi sintetizado neste trabalho.

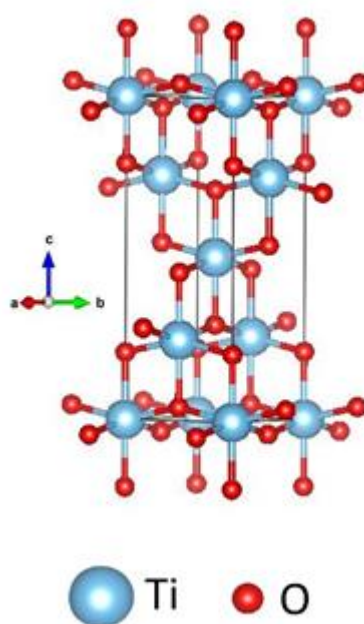


Figura 3-1: Estrutura cristalina de TiO_2 na fase anatase. FONTE: O AUTOR.

3.1.1 Propriedades Estruturais

TiO_2 é um material polimórfico com três fases cristalinas: anatase (tetragonal, $I4_1/amd$), rutilo (tetragonal, $P4_2/mnm$) e broquita (ortorrômbica, $Pbca$), como mostra na **Figura 3-2**.

Na fase anatase apresenta-se a maior mobilidade eletrônica, baixa constante dielétrica, menor densidade, menor capacidade de adsorção de oxigênio e maior grau de hidroxilação, possibilitando o seu uso em células solares [REYES-CORONADO, 2008]. A fase de rutilo é mais estável termodinamicamente à temperatura ambiente, e mais fácil de sofrer redução [CARP, O., 2004; TANAKA, K., 1991]. Já a fase broquita é a menos estudada devido às dificuldades de obtê-la como fase pura [CHENG, H. Z., 2009]. Esta fase é observada muitas vezes como um subproduto quando a precipitação é realizada em

meio ácido [POTTIER, A.,2001; ABBAS, Z., 2011]. Recentemente alguns pesquisadores vem desenvolvendo métodos de síntese de TiO_2 com a fase pura broquita e verificaram a sua utilização em fotocatalise [DI PAOLA, A., 2013].

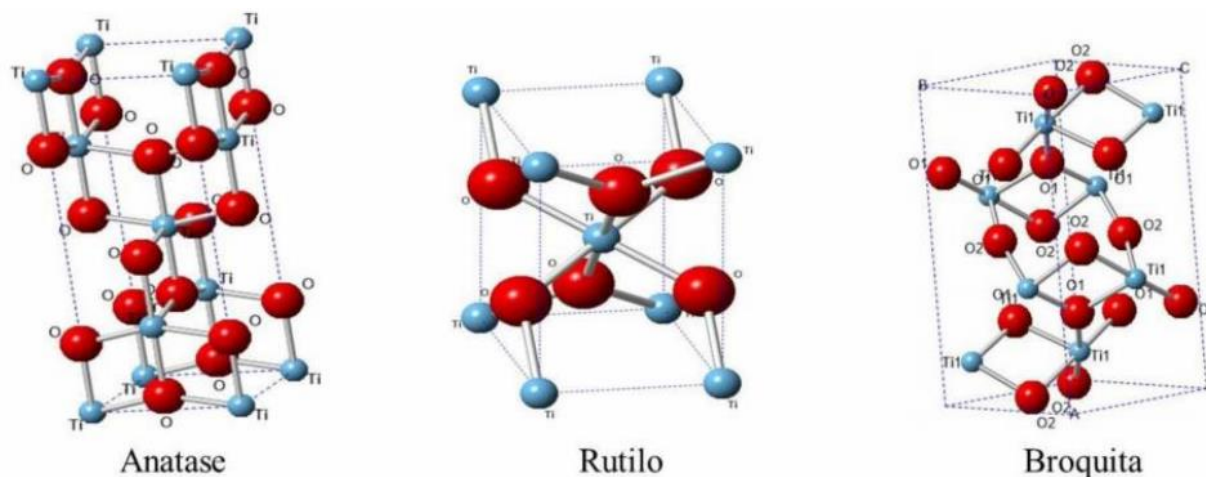


Figura 3-2: Estruturas cristalinas do TiO_2 nas fases: anatase, rutilo e broquita. Fonte: [SANTOS, L. M., 2017].

Tabela 1: Propriedades físicas e cristalográficas das fases rutilo, anatase e broquita [D' ALESIO, 2013].

Fase	Rutilo	Anatase	Brookita
Densidade (g/cm^3)	4,23 - 5,5	3,82 - 3,97	4,08 - 4,18
Estrutura cristalina	Tetragonal	Tetragonal	Ortorrômbica
Grupo espacial	P42/mnm	I41/amd	Pbca
Parâmetros de rede ($\text{\AA}$)	a = 4,594	a = 3,785	a = 9,184
	c = 2,959	c = 9,514	b = 5,447
			c = 5,145

A fase anatase transforma-se irreversivelmente para a fase rutilo em temperaturas elevadas, da ordem de 820°C , envolvendo quebra e formação de novas ligações, além de promover a contração do eixo c e a diminuição do volume da cela em $\sim 8\%$

[FABREGUETTE, F. 2000; BATZIL, M., 2006]. Isso explica o fato de haver uma contração no volume e maior densidade para a fase rutilo que a fase anatase. No entanto, essa transformação de fase anatase-rutilo, não apresenta uma única temperatura e é dependente dos processos envolvidos na sua síntese e outras características como forma e tamanho da partícula [HANAOR, D. A. H., 2011].

A estrutura rutilo do TiO_2 é a forma mais densa do dióxido de titânio, estável a temperaturas superiores a 850°C e a altas pressões. Como essa estrutura, o rutilo é isolante, mas torna-se um semicondutor tipo N quando se formam lacunas de oxigênio [GOPEL, W.; 1984]. Além disso, o rutilo apresenta uma constante dielétrica muito maior que a do dióxido de silício, o que torna muito utilizado em dispositivos para microeletrônica [ZHANG, H., 2000].

A fase broquita é composta de octaédricos, cada um com um átomo de titânio em seu centro e átomos de oxigênio nos vértices. As bordas e os vértices octaédricos são compartilhados entre si até que o cristal atinja sua composição química correta. Os octaedros são distorcidos e apresentam átomos de oxigênio em duas posições diferentes [DI PAOLA et Al., 2013].

A identificação da fase cristalina do TiO_2 pode ser realizada por Difração de Raio-X (DRX) ou espectroscopia Raman. Comentaremos a seguir sobre os resultados de DRX.

As medidas de difração de raios-X são comumente utilizadas para comprovar a presença de fase das fases cristalinas na amostra. A **Figura 3.3** mostra os difratogramas de DRX das fases cristalinas do TiO_2 em (a) anatase, (b) rutilo e (c) broquita, bem como as estruturas cristalinas ao lado direito. Na interpretação do difratograma de DRX é necessário observar alguns detalhes, por exemplo, o principal pico de difração da anatase em $2\theta=25,28$ sobrepõe-se com os picos de broquita em $2\theta=25,34$ e $25,69$ de forma que

amostras de broquita pura podem ser uma mistura de anatase e broquita [DI PAOLA, A., 2013].

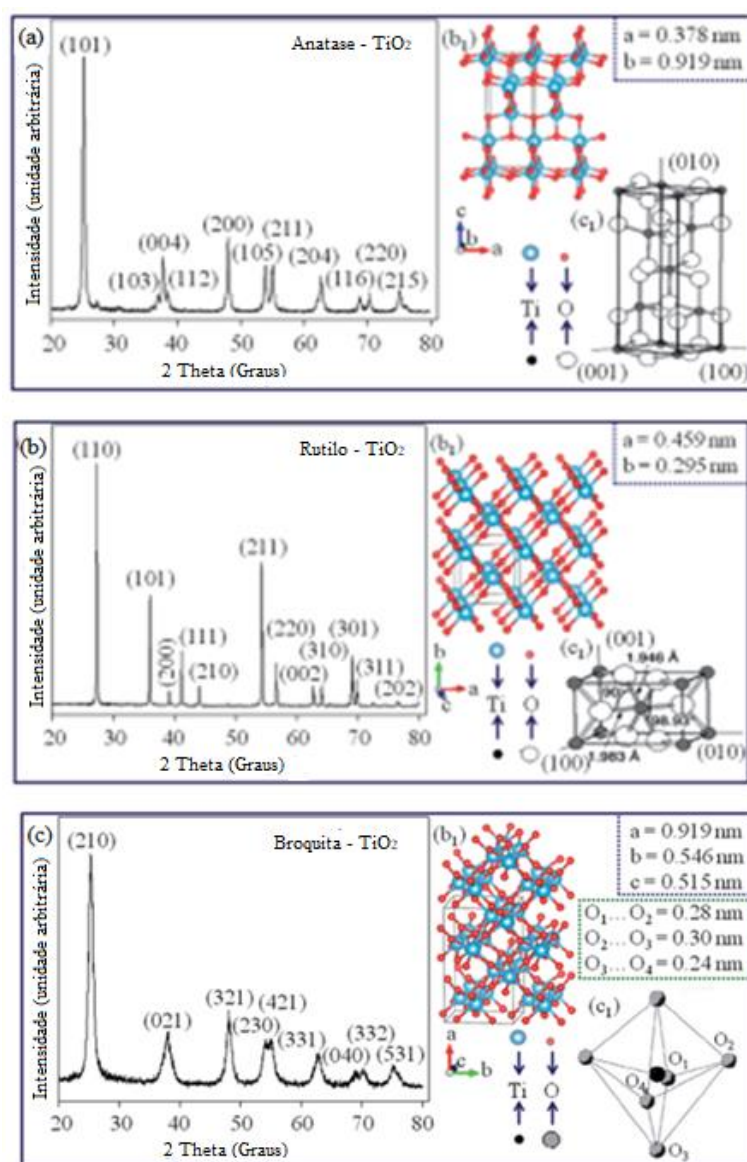


Figura 3-3: Padrão de Raio-X em pó de amostras de TiO_2 em fases cristalinas: (a) anatase, (b) rutilo, (c) broquita. [VERMA, RAJNI., 2017].

O tamanho da partícula do TiO_2 é um dos fatores que influencia no processo termodinâmico e cinético de transição de fase entre anatase para rutilo, o qual trata-se de um processo de nucleação e crescimento [HANAOR, D. A.H., 2011]. Quando o tamanho da partícula atinge escalas nanométricas, com valores suficientemente baixos, a energia livre total do rutilo é maior do que a fase anatase. Devido à contribuição de volume e

superfície, a estabilidade destas se inverte sendo a fase anatase mais estável que a fase rutilo [ZHANG, H., 1998].

A **Figura 3-4** mostra um padrão de difração de raios-X por pó da literatura para nanopartículas de TiO_2 de diferentes tamanhos. Com o aumento do tamanho das nanopartículas os picos de difração tornam-se mais estreitos, como observado para o pico (c) em relação ao pico (a) onde a partícula apresenta em média 5nm [CHEN, X., 2007; SWAMY, et al. 2005].

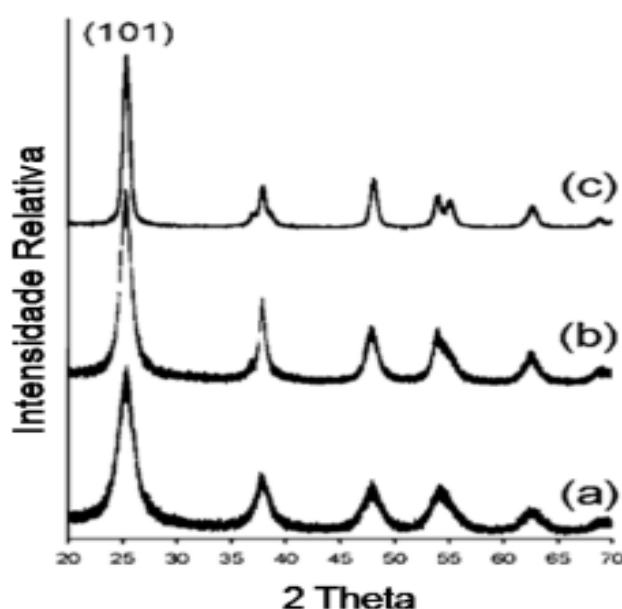


Figura 3-4: Padrão de Raio-X por pó de amostras de TiO_2 em diferentes diâmetros: (a) 5nm; (b) 7nm; (c) 13nm. [R. VERMA, 2015].

Além do tamanho da partícula, outros fatores também interferem nessa transição de fase, como área superficial da amostra, atmosfera e taxa de aquecimento, presença ou não de impurezas, entre outros. Tais fatores são influenciados pelos parâmetros temperatura e tempo, os quais normalmente variam de acordo com os diferentes tipos de síntese e os processos envolvidos nestas para obtenção de TiO_2 anatase/rutilo, [HANAOR, D. A. H., 2011]. A presença de íons metálicos como dopantes no TiO_2 , além de afetar suas propriedades de fotoreatividade e catálise, também afeta drasticamente as

temperaturas de transição de fase anatase-rutilo, assim como as condições de preparação destes sistemas [ARROYO, et al. 2002].

3.1.2 Propriedades Vibracionais

As propriedades vibracionais podem ser investigadas pela técnica de espectroscopia Raman. A **Figura 3-5** mostra os espectros Raman das fases anatase, broquita e rutilo do TiO_2 [VERMA, RAJNI., 2017; BETSCH, R. J., 1991; SWAMY, et al., 2005].

Os modos fundamentais ativos no Raman, para a fase anatase são: três modos E_g centrados em 144, 197 e 693 cm^{-1} (designados $E_{g(1)}$, $E_{g(2)}$ e $E_{g(3)}$, respectivamente), dois modos B_{1g} em 399 e 519 cm^{-1} (designados $B_{1g(1)}$ e $B_{1g(2)}$) e um modo A_{1g} em 513 cm^{-1} [SWAMY, et al. 2005]. Na fase broquita os modos fundamentais ativos no Raman estão localizados em: 125, 152, 194, 246, 324, 412, 492, 545 e 640 cm^{-1} [TOMPSETT ET AL., 1995; SE ET AL., 2008; ILIEV, M., 2013; G.A. TOMPSETT., 1995]. Para o rutilo, o modo $E_{g(1)}$ corresponde a vibração angular simétrica da rede, característico também da fase anatase. Já os modos B_{1g} é detectado próximo à frequência de 143 cm^{-1} , E_g 447 cm^{-1} , A_{1g} em 612 cm^{-1} e B_{2g} em 826 cm^{-1} [PORTO, S. P. S., 1967; NAGASE ET AL., 1999].

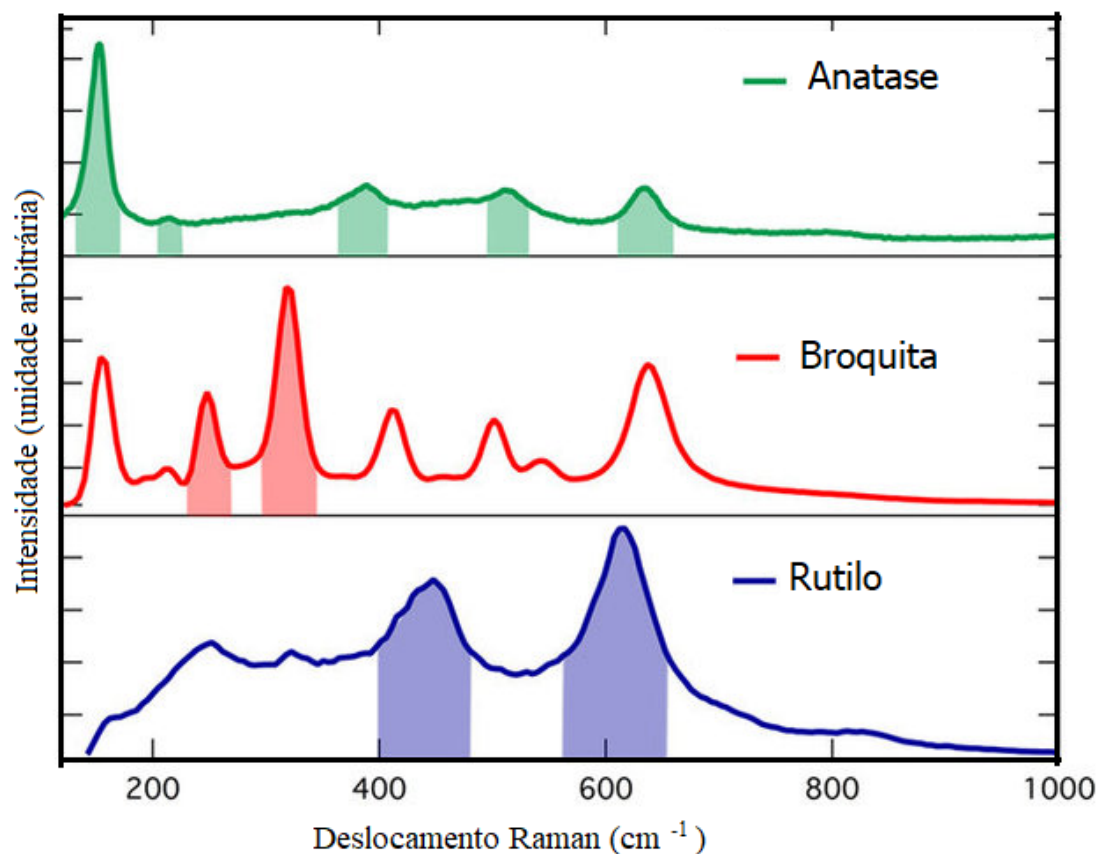


Figura 3-5: Espectros Raman de nanopartículas de TiO_2 nas fases: anatase, broquita e rutilo -. FONTE: [VERMA, RAJNI., 2017].

A relação ao tamanho da partícula, quando a matriz de TiO_2 é reduzida a tamanhos da ordem de nanômetros, esta tem suas propriedades físicas e químicas alteradas. A razão da superfície-volume aumentam drasticamente de acordo com a diminuição do tamanho da partícula.

A elevada área superficial provocada por partículas de pequenas dimensões é benéfica para muitas aplicações de dispositivos baseados em TiO_2 . Essa vantagem ocorre, pois, se facilita a reação e interação entre os dispositivos e os meios de contato, que ocorrem principalmente na superfície ou na interface e depende fortemente da área superficial do material. Assim, o desempenho de dispositivos baseados em TiO_2 é

largamente influenciado pelas dimensões de TiO_2 , aparentemente sendo melhorados quando em escala nanométrica [CHEN, X., 2007].

À medida que o tamanho da partícula diminui, os picos Raman apresentam certo alargamento e a frequência se desloca sistematicamente [SWAMY, et al. 2005], como mostrado na **Figura 3-6**. O pico de mais intenso modo, $E_{g(1)}$, mostra o máximo deslocamento e um alargamento significativo com diminuição do tamanho do cristalito. Um pequeno deslocamento do modo $E_{g(2)}$, enquanto que o modo $B_{1g(1)}$ e os modos $B_{1g(2)} + A_{1g}$ apresentam deslocamento mínimo. Considerando que a frequência se desloca para os modos A_{1g} e B_{1g} , estes não são tão pronunciados, aumentando-se o alargamento do pico com a diminuição do tamanho do cristalito, como visto na **Figura 3-6**. O modo $E_{g(3)}$ apresenta significativo alargamento com a redução do tamanho da partícula [CHEN, X., 2007].

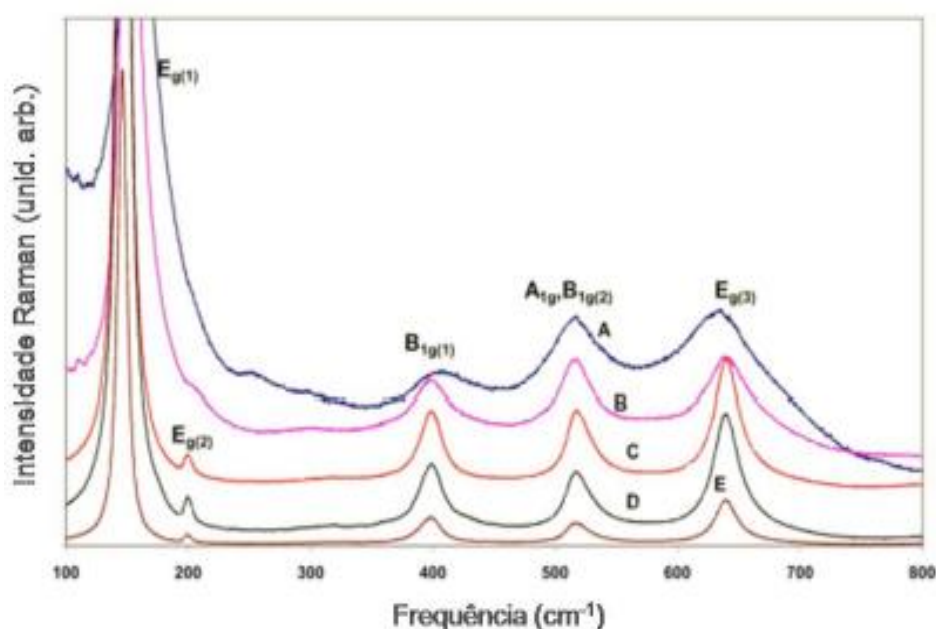


Figura 3-6: Espectro Raman da fase anatase com tamanho médio de (A) $4\pm 1\text{nm}$. (B) $8\pm 2\text{nm}$. (C) $20\pm 8\text{nm}$. (D) $34\pm 5\text{nm}$. O espectro E está na forma "bulk". FONTE: [SWAMY, KUZNETSOV, ET AL 2005].

3.1.3 Propriedades Ópticas

O TiO_2 é um semicondutor do tipo N, com energia de band gap do (bulk) na região do ultravioleta, em aproximadamente 3.20, 3.02 e 3.14 eV, respectivamente para fases anatase, rutilo e broquita [GRÄTZEL, M., 1985]. Os orbitais 3d dos átomos de titânio contribuem quase que exclusivamente para a banda de condução (B_C) do TiO_2 , enquanto que os orbitais 2s e 2p dos átomos de oxigênio estão predominantemente associados à banda de valência (B_V) [KHAN ET AL., 2014]. Quando incide uma radiação com energia igual ou superior à energia de band gap, o elétron da B_V é excitado para a B_C gerando uma região com alta densidade eletrônica (e^-), enquanto que na B_V ficam os buracos (h^+) [BANERJEE ET AL., 2006; MACHADO ET AL., 2012].

A **Figura 3-7** mostra os espectros de absorção óptica de TiO_2 na fase anatase (A), broquita (B) e rutilo (R). Nesses espectros observam-se bandas de absorção na região do ultravioleta e que cada fase apresenta um bandgap diferente, como comentado anteriormente.

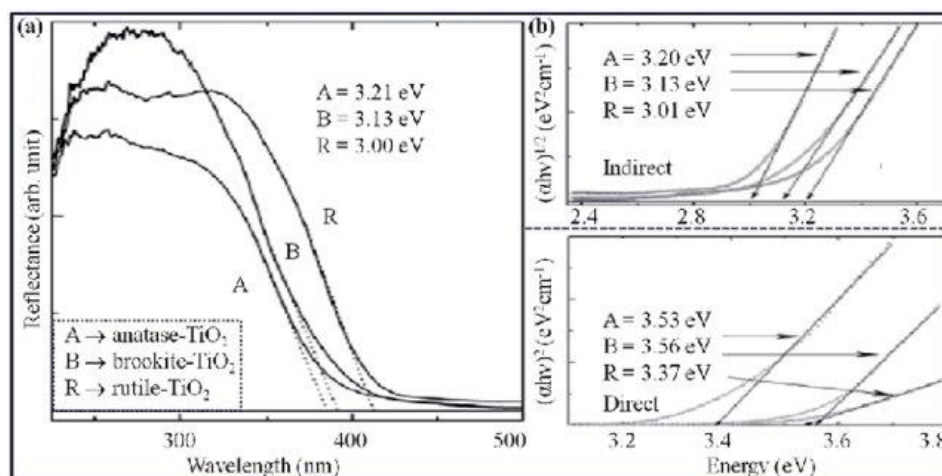


Figura 3-7: Características ópticas: (a) espectros de refletância UV-Vis, (b) avaliação de banda óptica de nanopartículas multifásicas de TiO_2 , onde os símbolos A, B e R correspondem a anatase, broquita e rutilo TiO_2 .

As aplicações do TiO_2 variam de acordo com a fase cristalina em que ele se encontra, uma vez que suas propriedades são fortemente influenciadas pela fase cristalina [PEREIRA, É. A., 2014; GALANTE, A. G. M., 2014]. Tanto anatase quanto o rutilo podem ser utilizadas em aplicações fotocatalíticas [JIA, C., 2018], contudo a anatase é a mais fotoativa, uma vez que sua estrutura pode apresentar zonas com deficiência de oxigênio, baseadas em centro de Ti^{3+} , atuando como armadilhas de elétrons, reduzindo a velocidade de recombinação elétron/buraco [SANTOS, L. M., 2017; FELTRIN, J., 2013].

Algumas características interessantes do TiO_2 faz com que possa ser utilizado em diversas áreas. Por exemplo, por apresentar alta opacidade, estabilidade e abundância, é utilizado em tintas, plásticos e papéis desde o início de sua produção [WONGWANWATTANA et al., 2012]. Por causa de sua alta estabilidade química e mecânica, é utilizado na produção de revestimentos anticorrosivos. A elevada absorção no ultravioleta possibilita ser empregado em filtros absorvedores de radiação ultravioleta [JANES et al., 2001].

Filmes finos de TiO_2 rutilo, por exemplo, têm sido utilizados como revestimentos ópticos em espelhos multicamadas, espelho antinebuloso e revestimentos de vidros [FUJISHIMA, A., 1999]. A fase TiO_2 anatase é bem conhecida por suas aplicações químicas no campo de fotoquímica em células solares [CHEN, et al. 2001], células fotovoltaicas e processos fotocatalíticos que utilizam materiais semicondutores para decomposição de materiais orgânicos em água ou ar [O'REGAN, B., 1991].

A **Figura 3-8** exemplifica o espectro de absorção de uma nanopartícula e uma micropartícula de TiO_2 em que se observasse uma variação do band gap com o tamanho. Quando o tamanho da partícula de TiO_2 é reduzido a escala nanométrica, a razão superfície volume aumenta e variação no band gap ocorre gerando novas e interessantes propriedades. Por exemplo, o aumento na razão superfície volume é de fundamental

importância em processos de catálise, pois está diretamente relacionada à eficiência do catalisador [AHMED, S., 2011].

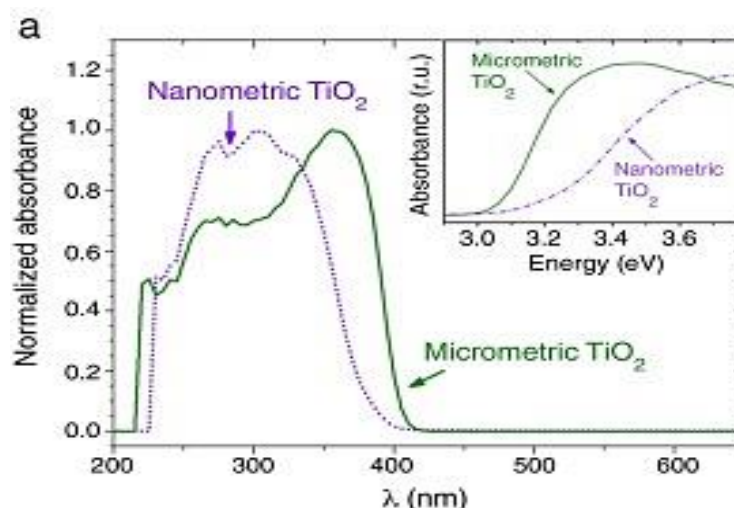


Figura 3-8: Espectro de absorção UV-VIS dos espectros nanométricos (linhas tracejadas) e micrométricos (linhas sólidas) do TiO_2 . As inserções representam seus gráficos correspondentes da função de Kubelka-Munk transformada versus a energia da luz. FONTE: [JULIÁN JUMÉNEZ REINOSA, 2016].

Já os efeitos de variação de band gap possibilita sintonizar os comprimentos de absorção e emissão do material. Desta forma, os deslocamentos azuis da borda de absorção com a diminuição do tamanho das partículas aumentaram os potenciais redox dos elétrons e buracos fotogerados, aumentando a fotoatividade [ANDREW MILLS., 1997]. Estes efeitos são extremamente importantes quando visa a utilização de nanopartículas de TiO_2 em células solares e fotocatalise [ANDREW MILLS., 1997; HOFFMANN, M. R., 1995].

Pesquisadores têm investigado emissões a partir de estados característicos de MT no interior do gap de nanocristais (NCs) semicondutores, como $\text{Cd}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [DANTAS, NOELIO OLIVEIRA., 2015], $\text{Pb}_{1-x}\text{Co}_x\text{Se}$ [LOURENÇO, SIDNEY A., 2016], $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ [SILVA, A. S., 2016] e $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_3$ [LIU, HUIWEN et al., 2017]. Os estados

eletrônicos dos íons MT^{2+} , parcialmente ocupados, comportam-se como centros ativos de luminescência enquanto interagem com os elétrons do NC semiconductor hospedeiro [BEAULAC, R., 2008; VAN DER STAM et al., 2018], devido a processos de transferência de energia [DANTAS, N. O., 2012; LIU, HUIWEN et al., 2017; PENG Y. et al., 2019].

Neste trabalho, sintetizamos nanocristais de dióxido de titânio dopados com íons de manganês e investigamos as propriedades estruturais, vibracionais, ópticas e morfologias com a concentração. Na próxima seção comentaremos as vantagens e as propriedades de nanocristais de dióxido de titânio.

3.2 Dopagem com Manganês

O manganês é o elemento químico pertencente ao grupo 7 da tabela periódica, no grupo metais de transição, com número atômico 25. É o 12º elemento mais abundante na crosta terrestre, sendo o Brasil o segundo país com a maior reserva mundial de jazidas de manganês. O manganês é encontrado na forma de compostos com outros elementos, como óxidos, carbonatos e silicatos [ROCHA, R. A., 2012].

A química do manganês é notável por ser um elemento que apresenta 11 números de oxidação (alguns bastante incomuns), de -3 até +7 [VOGEL, A. I., 1981]. O mais estável deles é o +2, correspondendo ao íon Mn^{2+} . O manganês possui configuração $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^5$, e a remoção dos elétrons do orbital 4s produz um íon com configuração final $3d^5$ (orbital preenchido pela metade) de grande estabilidade [DISMUKES, G. C. 2006].

O manganês é semelhante ao ferro em suas propriedades físico-químicas, a principal diferença é que ele é mais duro e frágil e menos refratário. Possui ponto de fusão e ebulição de 1244 e 2060°C, respectivamente e densidade de 7,43 g.cm⁻³. É bastante eletropositivo, é lentamente atacado pela água e dissolve facilmente em ácidos diluídos

não oxidantes. O metal pulverizado é pirofórico no ar, mas o metal maciço não reage se não for aquecido. Não é muito reativo com os não-metais a temperatura ambiente, mas a temperaturas elevadas reage vigorosamente com muitos deles. Assim, queima-se em cloro formando MnCl_2 , reage com flúor para formar MnF_2 e MnF_3 , acima de 1200°C reage com nitrogênio formando Mn_3N_2 . Reage diretamente com boro, carbono, enxofre, silício e fósforo, mas não reage com hidrogênio [COTTON, F. A., 1980; HOUSECROFT, C. E., 2005].

Os compostos de manganês apresentam cores diferentes a depender do estado de oxidação. Por exemplo, o íon Mn^{2+} é rosa pálido e o MnO_2 é preto, devido a transições d-d. Os íons no estado (+7), os permanganatos (MnO_4^-), que deveriam ser incolores por causa da configuração d^0 , são intensamente coloridos e a cor púrpura destes compostos é devido a transições de transferência de carga [LEE, 1999].

A aplicação do manganês é diversificada. Ele é utilizado na fabricação de ligas metálicas, na fabricação de pilhas, utilizado como pigmento na indústria cerâmica e também como material luminescente [ROCHA, R. A., 2012]. Dessa forma, a dopagem de sistemas nanoestruturados realizados de forma controlada é importante para o desenvolvimento de novos materiais magnéticos. Por exemplo, temos o uso de MT (Mn^{2+} ; Co^{2+}), dopados com CdS [DANTAS, N. O., 2012; ERNESTO S. FREITAS NETO., 2011], Bi_2Te_3 [SILVA, R.S., 2017], Sb_2S_3 [SILVA, R. S., 2019], ZnO [BATISTA, ELISSON ANDRADE., 2021; BATISTA, ELISSON A., 2021], CdTe [DANTAS, NOELIO OLIVEIRA., 2015], ZnTe [SILVA, ALESSANDRA S., 2015; SILVA, ALESSANDRA SANTOS., 2016]. Enfim, a dopagem de NCs semicondutores com íons Mn^{2+} têm sido preparados com sucesso, visando aplicações em dispositivos spintrônicos [NEUMANN, T., 2021; PRADHAN, NARAYAN., 2019]. Com isso, é de suma interesse científico o avanço de novas metodologias de sínteses para esses materiais, já que

conseguimos conter a concentração do íon manganês. A incorporação de íons de manganês em materiais semicondutores possibilita novas e interessantes propriedades ópticas e magnéticas, e diluídos na rede cristalina faz parte dos SMD, como comentado na [Seção 3-3](#).

Poucos trabalhos na literatura estudam as propriedades estruturais, ópticas e morfológicas de TiO_2 dopado com metais de transição. Portanto, a fim de entender como as propriedades físicas e químicas podem ser influenciadas em função da concentração de dopante, neste trabalho foram sintetizados e caracterizamos nanocristais (NCs) de TiO_2 dopado com concentrações crescentes de íons de Mn^{+2} pelo método de precipitação química.

A [Figura 3-9](#) mostra a representação da estrutura cristalina anatase de nanocristais de TiO_2 dopados com íons de manganês ($2+$) em sítios de coordenação octaédrica (O_h) e tetraédrica (T_d). O assunto sobre sítios de coordenação será abordado na [Seção 3-4](#).

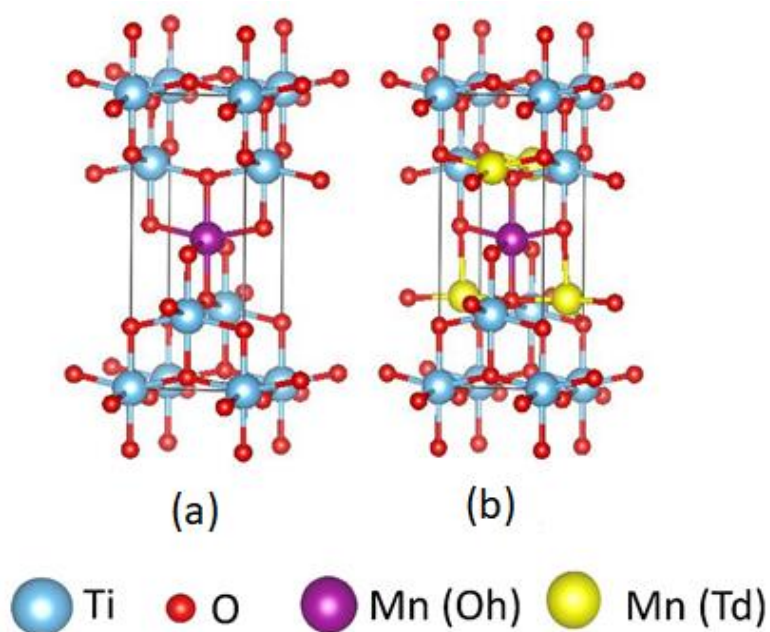


Figura 3-9: Estrutura cristalina anatase de nanocristais de TiO_2 dopados com íons de manganês ($2+$) em sítios de coordenação: (a) octaédrica (O_h) e (b) tetraédrica (T_d).

FONTE: O AUTOR.

Os nanocristais semicondutores dopados com metais de transição são denominados Semicondutor Magnético Diluído que será abordado em maiores detalhes na próxima seção.

3.3 Semicondutores Magnéticos Diluídos (SMD)

Semicondutor Magnético Diluído (SMD) é um semicondutor que contém uma concentração diluída de íons de metais de transição (MT) que possuem momento magnético em sua matriz.

A **Figura 3-10** mostra um esquema ilustrativo dos íons magnéticos substituindo os íons não magnéticos na rede do material semicondutor de forma aleatória, onde mostra três tipos de semicondutores classificados como não magnético, magnético e magnético diluído [WOLF, S. A., 2001]. As esferas verdes e vermelhas representam os átomos não magnéticos, já as esferas azuis representam átomos magnéticos.

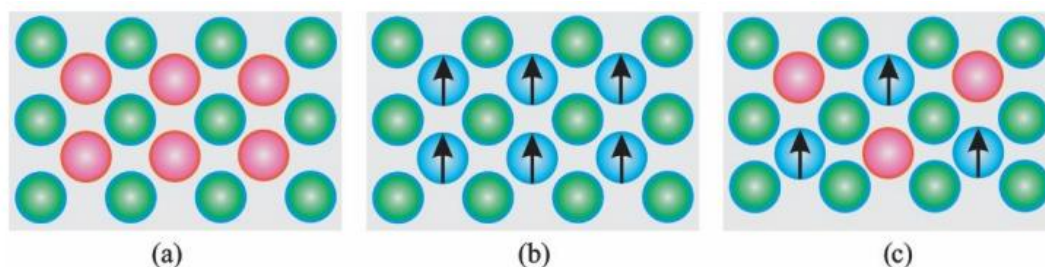


Figura 3-10: Esquema de três tipos de semicondutores: (a) Semicondutor não magnético, (b) semicondutor magnético e (c) semicondutor magnético diluído.

A introdução de pequenas concentrações de elementos magnéticos, como MT, na matriz semicondutora (por isso o termo “diluídos”) leva a uma modificação das propriedades magnéticas e de transporte destes semicondutores. A matriz semicondutora da família II-VI pode acomodar grande quantidade de dopantes magnéticos sem a adição de portadores ao sistema, uma vez que a valência do cátion ($2+$) é a mesma dos íons magnéticos incorporados [OHNO, H., 1998]. Já em SMDs a base de semicondutores da

família III-V quando um MT bivalente substitui o cátion trivalente na matriz III-V os buracos são introduzidos ao sistema [FUKUMURA, T., 2005; PEARTON, et al. 2004]. Os primeiros SMDs estudados a partir de semicondutores da família II-VI foram os CdTe e ZnSe dopados com Mn [OHNO, H., 1998]. Estes materiais possuem interessantes propriedades magneto-óptica, entretanto, a interação magnética nestes materiais é dominada por uma interação de troca antiferromagnética entre os spins dos íons de manganês (Mn).

A redução do tamanho dos dispositivos eletrônicos faz com que novos nanomateriais sejam desenvolvidos. O interesse em estudar os SMDs vem do fato de que suas propriedades eletrônicas, químicas e magnéticas são únicas, apresentando potencial de uso nos campos da spintrônica [K. SATO., 2010; J. STANKIEWICZ., 1987; J. K. FURDYNA, 1982.], na conversão de energia solar em eletricidade [J. A. ANTA., 2012], na óptica eletrônica [V. AGRAHARI, M.C., 2015; P. CHETRI, 2013] entre outras áreas. Assim, o desenvolvimento de novos SMDs em escala nanométrica é de suma importância em aplicações miniaturizadas.

Em aplicação na spintrônica, podemos citar alguns materiais, tais como, arseneto de índio dopado com manganês (In,Mn)As [OHNO et al., 1992], arseneto de gálio (Ga,Mn)As [OHNO et al., 1996] e alguns semicondutores II-VI como óxido de titânio [MATSUMOTO et al., 2001], sulfeto de zinco [ZHAO et al., 2017] e óxido de zinco [MHANDI et al., 2014].

Os materiais SMD's não são encontrados de forma natural, com isso é necessário fazer a dopagem de matrizes semicondutoras apropriadas com íons magnéticos, metais de transição (MT) e os terras-raras, fazendo com que essas matrizes virem magnéticas.

Os SMD's são fortes candidatos para confecção de dispositivos a serem utilizados em spintrônica. A característica mais relevante desses compostos é a presença de uma

interação de troca entre o subsistema eletrônico e os momentos magnéticos dos íons (magnéticos) que dopam os SMD's. Essa interação de troca possibilita o controle de propriedades elétricas e ópticas por meio de campos magnéticos externos, em regimes dificilmente alcançados em outros materiais [D.H. RODRIGUES., 2006].

A depender da posição em que esses íons dopantes de MT se encontram na estrutura cristalina dos semicondutores as propriedades ópticas e magnéticas são alteradas. Assim, é essencial avaliar com base em resultados experimentais e modelos teóricos em quais sítios os íons de MT se encontram na estrutura cristalina do semicondutor em estudo. Portanto, neste trabalho estaremos realizando medidas de espectroscopia óptica e aplicando a Teoria do Campo Cristalino para obter essas informações.

3.4 Teoria do Campo Cristalino (TCC)

A formulação da Teoria do Campo Cristalino (TCC) foi feita por Bethe em 1929 e aprofundada por Van Vleck a fim de explicar as propriedades de íons de metais de transição em cristais, como mostra a **Figura 3-11**.



**John Hasbrouck
Van Vleck, 1899–
1980, EUA**



**Hans
Albrecht Bethe,
1906-? . França**

Figura 3-11: Físicos representantes da formulação da Teoria do Campo Cristalino [UBIRAJARA, 2017].

Na Teoria do Campo Cristalino considera-se a interação entre o cátion dopante e os ligantes puramente eletrostática, por possuírem cargas opostas existe atração entre as cargas. Os ligantes produzem um potencial eletrostático no ponto onde está o íon dopante, e esse potencial eletrostático é denominado campo cristalino. O campo cristalino é responsável pelo desdobramento dos níveis de energia do íon livre quando imerso na rede cristalina e a teoria do campo cristalino baseia-se no desdobramento dos orbitais d em grupos com energias diferentes e usa este desdobramento para justificar e correlacionar o espectro óptico e as propriedades magnéticas dos complexos [MARFUNIN, A. S., 1979].

Íons com camadas incompletas – particularmente d e f, que corresponde aos metais de transição e terras-raras – apresentam desdobramento em seus níveis de energia, devido à ação do campo cristalino que atua sobre os mesmos quando inseridos em uma rede cristalina, este desdobramento depende fortemente da simetria do sítio ocupado pelo metal [SHRIVER, D.F., 2006].

De acordo com os metais do grupo d da tabela periódica exibe cinco orbitais – onde: d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} estão no eixo cartesiano e $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} nos outros eixos. Com a existência desses orbitais diferentes, na presença dos ligantes, acontecem desdobramentos em dois agrupamentos: um triplamente degenerado – identificado como orbitais do tipo *t* – e outro duplamente degenerado – identificado como orbitais do tipo *e*. Tais orbitais recebem um índice que é composto pelos algarismos 1 ou 2 e das letras g ou u [FARIAS, R. F., 2009]. Os orbitais indicados como 1 ou 2 são respectivamente simétricos ou antissimétricos em relação a uma rotação de 180° perpendicular ao eixo de rotação principal. Logo, a letra g denota que a função de onda dos elétrons é par e u se a função é ímpar. Denota a paridade de um orbital se o sistema possuir um centro de inversão [FARIAS, R. F., 2009].

Os números de coordenação de maior importância responsáveis pela maioria plena dos compostos de coordenação são 4 e 6. Assim, o número de coordenação igual a 4

correspondem à geometria tetraédrica (T_d) e quadrática plana e o número 35 de coordenação igual a 6 diz respeito à geometria octaédrica (O_h) [FARIAS, R. F., 2009] e [HOUSECROFT, C. E., 2013].

Para compostos de coordenação, no caso dos ligantes formam um campo cristalino esférico a volta do átomo central terá as energias de seus orbitais aumenta por igual. Todavia os ligantes crescem exclusivamente algumas posições em torno desse átomo, então o campo formado agirá sobre alguns orbitais mais intensamente do que outros [SHRIVER, D. F., 2008].

Para essa simetria O_h se descreve através da arrumação dos íons da seguinte forma: 6 íons ligantes – ânions – em torno do íon dopante central – cátion – no sítio cúbico, gerando uma estrutura octaédrica, conforme mostra a **Figura 3-12**.

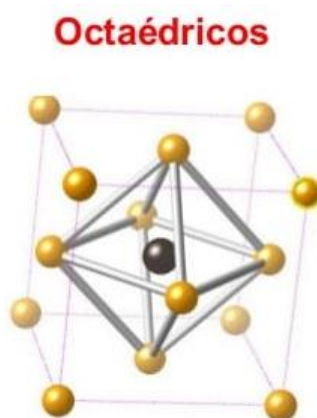


Figura 3-12: Estrutura do sítio octaédrico.estrutura-cristalina [BARBOSA, LEANDRO., 2013].

Os ligantes possuem uma interação maior com os orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} , pois eles têm uma densidade maior sobre os eixos cartesianos, e uma densidade menor com os orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} que ficam entre esses eixos, através da **Figura 3-13** podemos ver a direção dos orbitais d com seus ligantes num complexo O_h . Contudo, isso promove a separação dos orbitais d em dois grupos que representam por e_g ($d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2}) – com níveis de energia maior – e t_{2g} (d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}) – com níveis de energia menor – cujo a mudança de

energia depende da força de interação metal-ligante [SHRIVER, D. F., 2008; FARIAS, R. F., 2009; HOUSECROFT, C. E., 2013].

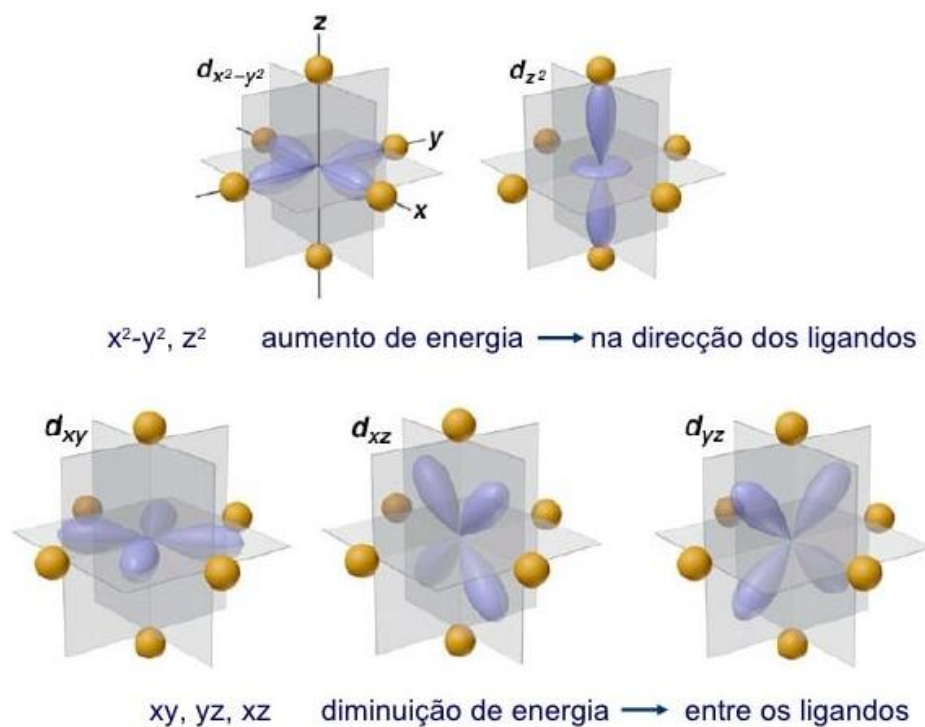


Figura 3-13: Orbitais d nos conjuntos e_g e t_{2g} na arrumação octaédrica. campo-cristalino [SOUZA, 2012].

A fragmentação desses dois grupos de orbitais é conhecida como parâmetro de desdobramento do campo cristalino representado por: Δ_O , onde o índice O simula um campo cristalino octaédrico, é análogo ao valor de $10Dq$ [MARFUNIN, A. S., 1979].

De acordo com a **Figura 3-14**, observamos que o desdobramento dos grupos t_{2g} são menores a energia do íon livre em $4Dq$ e dos grupos e_g são maiores em energia do estado de íon livre em $6Dq$.

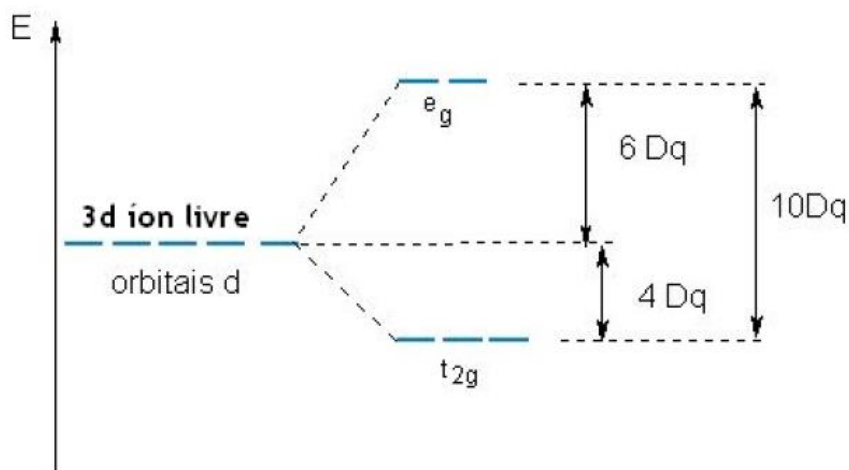


Figura 3-14: O diagrama dos níveis de energia para o sítio octaédrico [NASCIMENTO, PAULA., 2013].

Para a simetria (T_d) é bem análogo, a alteração ocorre nas quantidades de íons ligantes em torno do íon dopante, ou seja, temos 4 íons ligante em torno do íon dopante central no sítio cúbico, e gerando uma estrutura tetraedro, conforme a **Figura 3-15**.

Tetraédricos

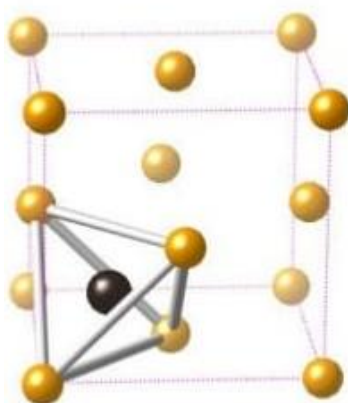


Figura 3-15: Estrutura do sítio tetraédrico.estrutura-cristalina [BARBOSA, LEANDRO., 2013].

Para este campo observamos que o desdobramento dos grupos t_2 são maiores a energia do íon livre em $4Dq$ e dos grupos e são menores em energia do estado de íon livre em $6Dq$. Essa situação pode estar ocorrendo devido os orbitais e estarem sinalizando na

direção do meio das posições dos ligantes, com isso obtendo uma energia menor como mostra a **Figura 3-16**.

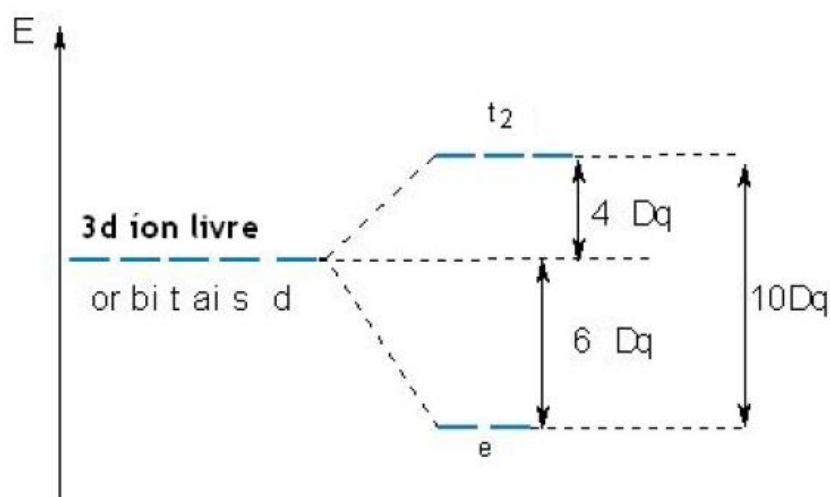


Figura 3-16: O diagrama dos níveis de energia para o sítio tetraédrico [NASCIMENTO, PAULA., 2013].

Para a coordenação tetraédrica podemos observar que para este caso temos apenas quatro ligantes interagindo mais diretamente com os elétrons dos orbitais d_{xy} , d_{xz} e d_{yz} como mostra a **Figura 3-17**, caso contrário do que acontece no grupo dos octaédricos, onde são seis ligantes que interagem de frente com os elétrons dos orbitais $d_{x^2-y^2}$ e d_{z^2} .

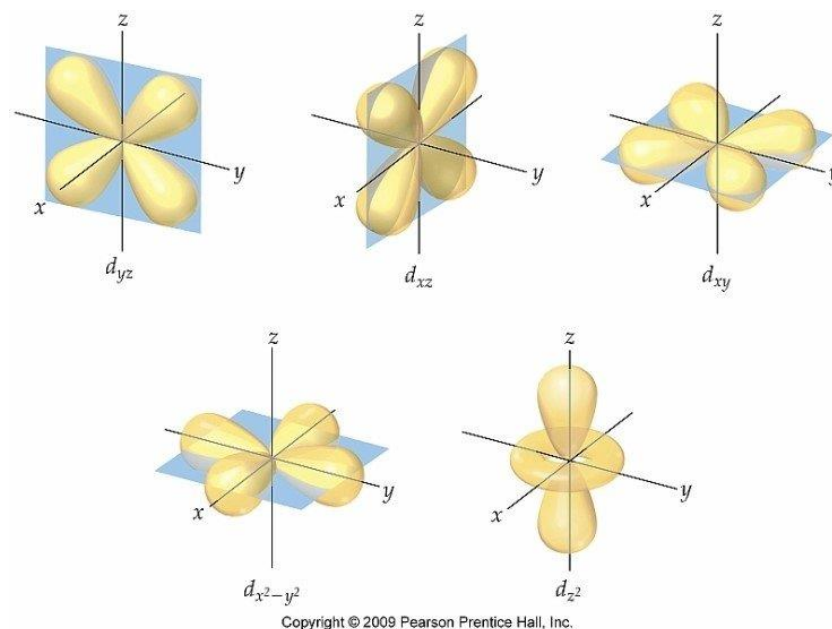


Figura 3-17: Representação dos orbitais d. [Fonte adaptado por: SILVA, G. R., 2017]

O parâmetro de desdobramento do campo ligante em um complexo tetraédrico (Δ_T) é menor do que o Δ_O , como se espera para os complexos com menos ligantes, com nenhum deles orientado diretamente para os orbitais das **Figuras 3-14 e 3-16**. Dessa forma o parâmetro é dado por:

$$Dq_{tetraédrico} = \frac{4}{9} Dq_{octaédrico}$$

No campo cristalino podemos identificar os níveis de energias – em unidades E/B – em função da intensidade do parâmetro do campo cristalino $10 Dq$ – em unidades de Dq/B – através dos gráficos feito com o diagrama de Tanabe-Sugano [TANABE, Y.; SUGANO, S.; 1954]. Usando o diagrama de Tanabe-Sugano pode-se encontrar um valor para $\Delta = 10Dq$ de um complexo com configuração – d^2 , d^3 , d^4 , d^5 , d^6 , d^7 e d^8 . A expressão Dq fornece o termo de desdobramento cúbico, caracterizando assim o sítio de ocupação do dopante como octaédrico ou tetraédrico [MARFUNIN, A. S., 1979].

Os níveis de energias são expressos também de forma adimensional, ou seja, em unidades arbitrárias – E/B e Dq/B – pois tanto a energias quanto os parâmetros B e Dq possuem a mesma unidade de medida – cm^{-1} [SHRIVER, D.F., 2006].

A relação entre os sítios é expressada por d^{N-n} (octaédrico) = d^n (tetraédrico) onde N é o número máximo de elétrons na camada d e n é o número de elétrons na camada d do dopante. A distribuição dos níveis de energia para a configuração d^n em campo tetraédrico é igual à distribuição para a configuração d^{N-n} em campo cristalino octaédrico. No caso Mn^{+2} , que tem configuração d^5 , $N=10$, e $n=5$. Portanto $d^5(\text{octaédrico}) = d^5(\text{tetraédrico})$, e todos os espectros obtidos serão então analisados tomando como base o diagrama de Tanabe-Sugano para a configuração d^5 [MARFUNIN, A. S., 1979].

De acordo com o diagrama de níveis de energia para a configuração d^5 os estados energéticos são 6S , 4G , 4P e 4D que estão situados na esquerda da **Figura 3-18** onde mostram os níveis de energia do íon livre. Na atuação do campo cristalino, os valores dos parâmetros Racah B e C sofrem uma redução e os termos de energia são comprimidos, portanto existe uma abaixa no valor dos níveis de energia comparados ao do íon livre, isto é, a desigualdade entre os termos diminui.

Conforme as regras de Hund [HENDERSON, B., 1989], o estado fundamental do íon livre Mn^{+2} é representado por 6S . Quando esse estado está situado no campo cristalino é denominado 6a_1 . Para os estados excitados do íon livre 4G , 4P e 4D quando na companhia do campo cristalino desdobram-se na devida ordem 4T_1 , 4T_2 , $^4E+^4a(^4G)$; $^4T_{1g}(^4P)$; 4T_2 , $^4E(^4D)$. Os termos t^m em situados à direita da **Figura 3-18** propõem o número m de elétrons no orbital t somados a n elétrons no orbital e , da qual a soma $(m+n)$ é igual a 5, de acordo com a configuração eletrônica estudada (d^5) [SHRIVER, D.F., 2006], cada arranjo indica um estado de energia.

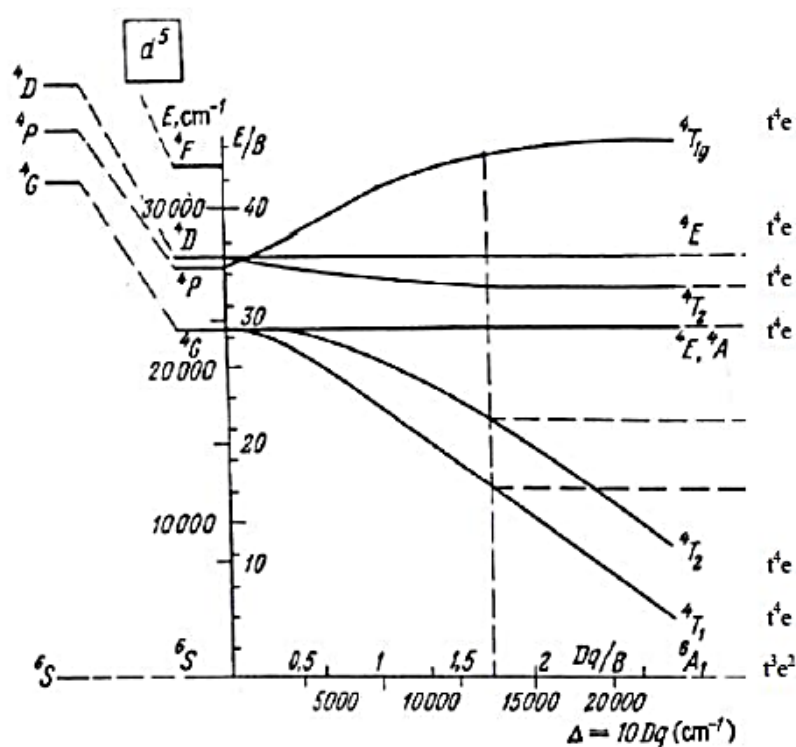


Figura 3-18:Diagrama de Tanabe-Sugano que representa a configuração eletrônica d^5 . [MARFUNIN, A. S., 1979].

Através das estruturas desenvolvidas – tetraédrica ou octaédrica – com a ajuda dos diagramas de Tanabe-Sugano podemos considerar a influência do campo cristalino nos orbitais d do íon dopante e entendemos o tipo de ligação íon-dopante [MARFUNIN, A. S., 1979]. E também podemos encontrar os valores de Δ , B e C e encontrar dados do ambiente simétrico dos íons dopantes em nanocristais semicondutores, com geometria e tipo de desdobramentos [HOUSECROFT, C. E., 2013]. Neste trabalho, sintetizamos nanocristais de dióxido de titânio dopados com íons de manganês e a Teoria do Campo Cristalino foi empregada para investigar as propriedades ópticas.

CAPÍTULO IV

4 METODOLOGIAS

Neste capítulo abordaremos o preparo das amostras, e também uma breve apresentação dos métodos de caracterizações, como: Difração de raio X (DRX), Espectroscopia Raman e Absorção Óptica (AO).

4.1 Síntese dos Nanocristais de TiO_2 Puros e Dopados

Foram sintetizados nanocristais de TiO_2 pelo método de precipitação química via solução aquosa – metodologia que foi desenvolvida pelo grupo [REIS *et al.*, 2016] e está sendo patenteada. No qual os nanocristais são puros e dopados com Mn^{2+} em uma proporção de 1% e 5% em relação a fração de massa (wt%) do Ti.

4.2 Técnicas de Caracterização

As propriedades estruturais, vibracionais e ópticas das amostras sintetizadas foram investigadas utilizando as técnicas de Difração de Raios-X, espectroscopia Raman e espectroscopia de absorção óptica, respectivamente. Os equipamentos estão localizados nos Laboratórios Multiusuário do Instituto de Física, Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia e Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas.

4.2.1 Difração de Raios-X (DRX)

As propriedades estruturais das amostras podem ser investigadas com base na técnica de Difração de Raios-X, identificando o tipo de cristal e fase cristalina do material sintetizado a partir dos padrões de difração de Raios-X das amostras, como mostrado na [Seção 3.1.1](#), pág. 8 (*Propriedades Estruturais de TiO₂*). A depender da concentração e tipo de dopante essas propriedades estruturais podem ser alteradas. Os padrões de difração de Raios-X das amostras foram obtidos utilizando um Difratorômetro XRD- 6000 Shimadzu, com radiação monocromática Cu-K α 1 ($\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$) e passo angular de 0.02° , à temperatura ambiente, localizado no *Laboratório Multiusuário do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia*. Para obter o tipo de cristal e fase cristalina dos materiais foram identificados com base no banco de dados ICDD (*International Centre for Diffraction Data*).

4.2.2 Espectroscopia de Espalhamento Raman

As propriedades vibracionais das amostras podem ser investigadas com base na espectroscopia Raman para reforçar o tipo de cristal e fase cristalina, como mostrado na [Seção 3.1.2](#), pág. 13 (*Propriedades Vibracionais de TiO₂*), com base nos espectros Raman do TiO₂ as bandas correspondem aos modos de vibração característicos de cada fase cristalina. A depender da concentração e tipo de dopante essas propriedades vibracionais podem ser alteradas. Os espectros de Raman foram obtidos utilizando o espectrômetro LabRAM HR Evolution – HORIBA com linha de excitação 633 nm, à temperatura ambiente, localizado no *Laboratório Multiusuário do Instituto de Física da Universidade Federal de Uberlândia*. As bandas de absorção observadas nos espectros Raman correspondem aos modos vibracionais dos materiais, possibilitando identificar o tipo do material formado e fase cristalina.

4.2.3 Espectroscopia de Absorção Óptica (AO)

As propriedades ópticas dos materiais podem ser sintonizadas em função do tamanho, fase cristalina e incorporação de dopantes. As propriedades óptica dos nanocristais de TiO_2 foram comentadas na [Seção 3.1.3](#), pág. 16. Os espectros de absorção óptica foram registrados por um Espectrofotômetro UV-VIS-NIR da marca Shimadzu, modelo UV-3600 que opera entre 190-3300nm (6,53 - 0,38 eV), usando o modo de refletância, à temperatura ambiente, localizado no *Laboratório de Novos Materiais Nanoestruturados e Funcionais do Instituto de Física da Universidade Federal de Alagoas*.

CAPÍTULO V

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nesse capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos a partir das caracterizações das amostras de nanopós de TiO_2 sintetizados a 100°C puros e dopados com Mn^{2+} em uma proporção de 1% e 5% em relação a fração de massa (wt%) do Ti.

5.1 Propriedades Estruturais

5.1.1 Difração de Raios-X (DRX)

As propriedades estruturais das amostras puras e contendo concentração crescentes de Mn foram investigadas utilizando a técnica de Difração de Raios-X. Na **Figura 5-1** mostra os difratogramas de Raios-X das amostras puras e contendo concentrações crescentes de Mn (1,0 e 5,0 wt%), em que se observa os padrões de difração característicos de nanocristais de TiO_2 na fase anatase (cartão JCPDS nº 01-084-1285), enquanto o pico de baixa intensidade representado pelo asterisco ($2\theta = 30,8^\circ$) corresponde a (121) da fase broquita (cartão JCPDS nº 00-016-0617) [SRIDEVI DV, 2020]. Portanto, todas as amostras apresentam a formação de nanocristais de TiO_2 na fase anatase altamente cristalinos juntamente com uma pequena quantidade de fase de broquita. Essa porcentagem de fase broquita é devido a metodologia de síntese em meio ácido, como demonstrado pelo grupo em outros trabalhos [REIS *et al.*, 2016]. A ausência de picos adicionais dá indícios de que a concentração de Mn durante a síntese não favoreceu fases cristalinas adicionais e outros óxidos. Assim, tem-se indícios de que os íons de Mn se encontram na rede cristalina dos nanocristais de TiO_2 .

A incorporação de íons de Mn nos nanocristais de TiO_2 podem causar distorções na rede cristalina, podendo ser investigada com base na ampliação do pico principal,

como mostrado no inset da **Figura 5-1**. As amostras foram anexadas no suporte de silício para calibração, em que se observa os picos de difração do silício (Si) nos difratogramas. No inset observa-se que o aumento na concentração de dopagem de Mn causou um deslocamento para menores ângulos, um alargamento e uma diminuição da intensidade do pico principal. O deslocamento para menores ângulos é atribuído à presença de tensão causada pela dopagem devido aumento nos parâmetros de rede por consequência do raio iônico do íon de Ti^{4+} ($0,61\text{\AA}$) ser menor que o do íon de Mn^{2+} ($0,66\text{\AA}$). O alargamento e a intensidade, também, são consequência da substituição de íons Mn^{2+} por Ti^{4+} nos nanocristais de TiO_2 , uma vez que é gerada uma vacância de oxigênio para equilíbrio de carga local, criando defeitos na rede cristalina do TiO_2 . Portanto, com base nesses resultados confirmamos a formação de nanocristais de TiO_2 puros e dopados com íons de Mn.

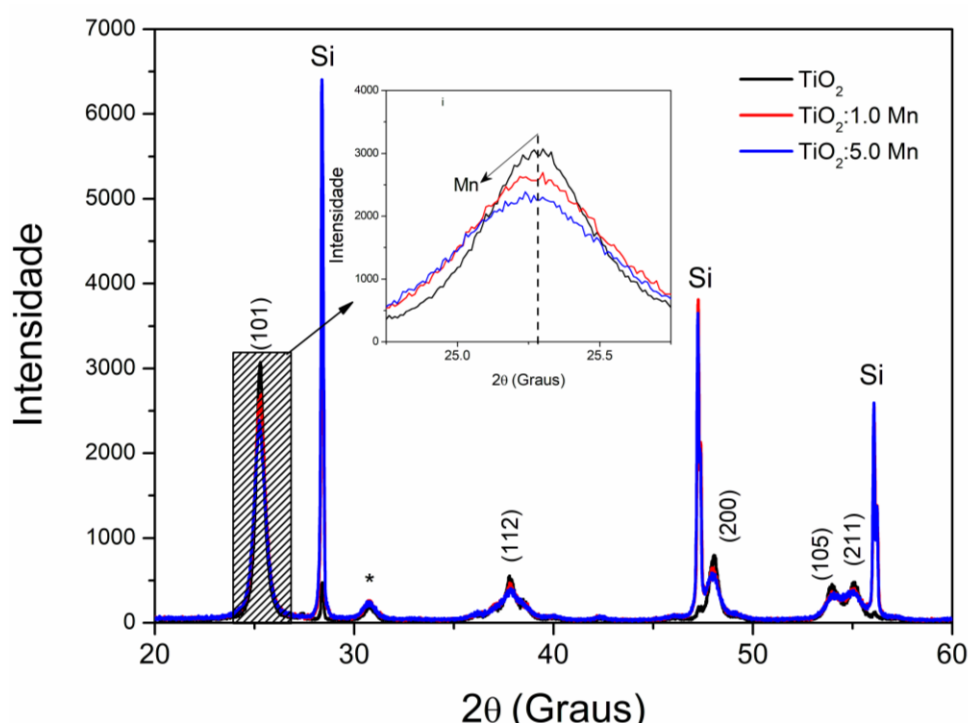


Figura 5-1: Difratogramas de Raios-X das amostras puras e com concentração crescente de Mn durante a síntese. O inset mostra uma ampliação do pico de difração (101).

5.1.2 Espectroscopia Raman (Raman)

As propriedades vibracionais foram investigadas utilizando a espectroscopia Raman. Com base nas propriedades vibracionais é possível investigar a fase cristalina, material formado e efeito dos dopantes no material sintetizado. Na [Figura 5-2](#) mostra os espectros Raman das amostras de TiO₂ puras e contendo 1.0 e 5.0 wt% de Mn durante a síntese. As bandas Raman observadas são correspondentes aos modos vibracionais característicos de nanocristais de TiO₂ na fase anatase, localizadas em 144 (Eg), 197 (Eg), 399 (B1g), 513 (A1g), 519 (B1g) e 639 cm⁻¹ (Eg). (maiores informações vejam [Seção 3.1.2](#)). Além disso, observa-se que com a concentração de manganês não ocorreu a formação de bandas adicionais de outras fases ou compostos, dando fortes indícios de que os íons de Mn estão incorporados na rede cristalina do TiO₂. Os asteriscos são associados as bandas Raman dos modos vibracionais da fase broquita que está presente em pequena quantidade devido da rota de síntese. (maiores informações vejam [Seção 3.1.2](#))

A fim de investigar a incorporação desses íons de Mn na rede cristalina do TiO₂, foi realizado uma ampliação na banda Raman em torno de 144 cm⁻¹, como mostrado no inset. No inset observa-se que ocorreu um deslocamento para maiores frequências com o aumento da concentração de Mn. Esse deslocamento está relacionado com a desordem estrutural microscópica da rede de oxigênio induzida pela incorporação de Mn [SHARMA, S., 2011].

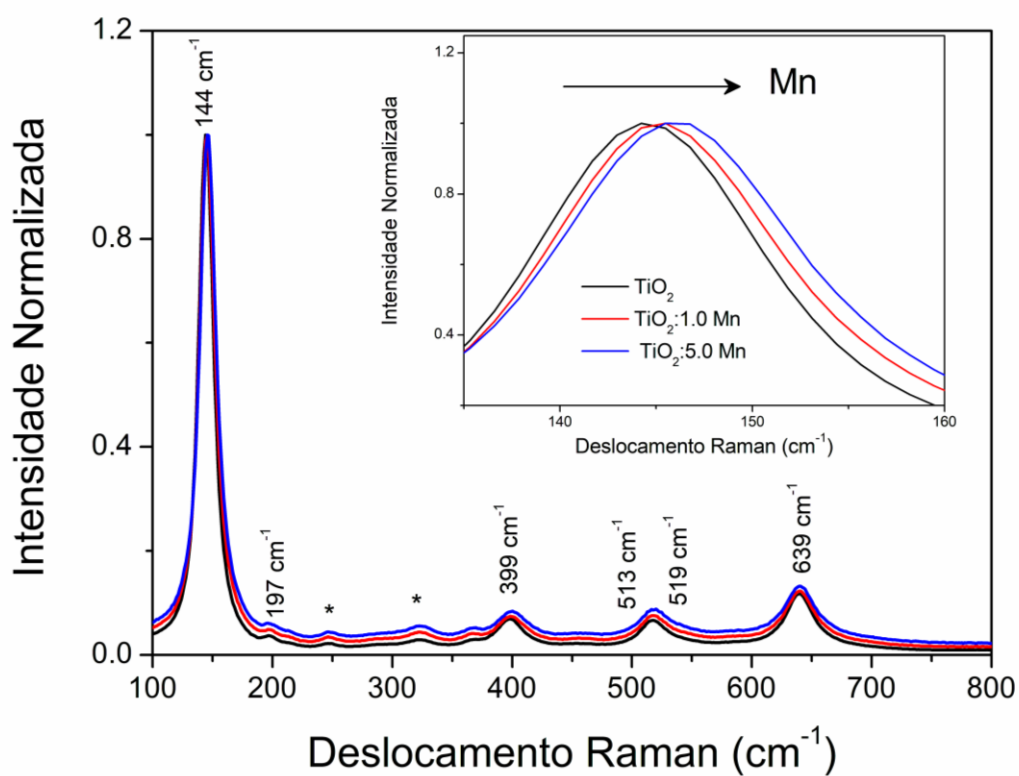


Figura 5-2: Espectros Raman dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com concentrações crescentes de Mn. O inset mostra uma ampliação da banda Raman localizada em 144 cm^{-1} .

5.2 Propriedades Ópticas

5.2.1 Espectros de Absorção Óptica (AO)

A incorporação de dopantes pode alterar as propriedades ópticas, assim a fim de avaliar como os íons de Mn dopados nos nanocristais de TiO_2 alteram essas propriedades foram realizados os espectros de absorção óptica (AO). Na **Figura 5-3** mostra os espectros de AO dos nanocristais puros e dopados com 1.0 e 5.0 wt% de Mn. Nos resultados anteriores confirmamos que os íons de Mn estão incorporados substitucionalmente nos nanocristais de TiO_2 não formando subprodutos. Assim, todas as modificações observadas nos espectros de AO é devido aos íons de Mn em sítios na rede cristalina dos nanocristais de TiO_2 . Observa-se que com o aumento da concentração de dopante ocorre o aparecimento de bandas adicionais características de absorção dos íons de Mn. Portanto, a incorporação de íons de Mn nos nanocristais de TiO_2 possibilita um aumento na faixa de absorção de radiação.

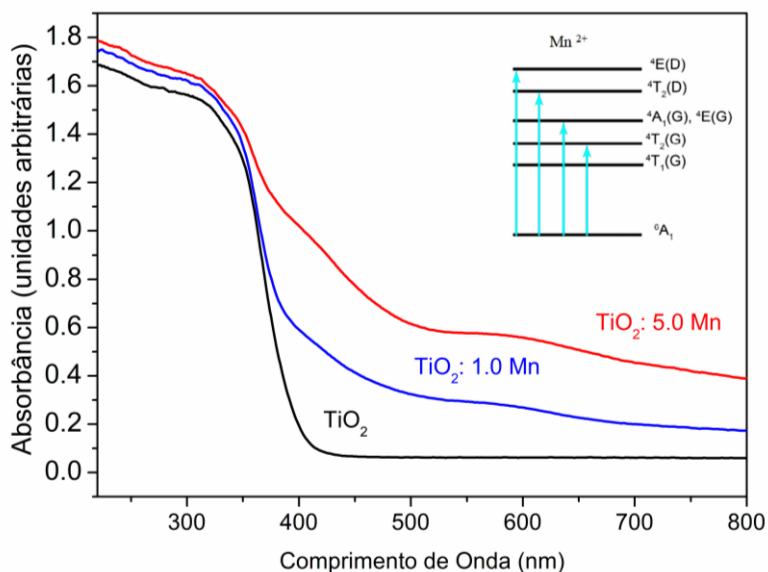


Figura 5-3: Espectros de absorção óptica dos nanocristais de TiO_2 puros e dopados com concentrações crescentes de Mn. O inset mostra o diagrama de energia e as absorções do íon de Mn^{2+} .

5.2.2 Aplicação da Teoria do Campo Cristalino

A fim de analisar o sítio de coordenação em que íon Mn^{2+} se encontram nos NCs de TiO_2 , foi aplicada a Teoria do Campo Cristalino com base nos espectros de AO.

Na **Figura 5-4** são apresentados os espectros de AO referentes as amostra de TiO_2 e TiO_2 dopado com 1% e 5% de Mn na faixa de 300-800nm com temperatura ambiente. Observa-se que a banda de absorção de Ncs de TiO_2 dopados com manganês, sofre um deslocamento para o vermelho com o aumento da concentração de Mn, devido à forte interação de troca sp-d, confirmando a incorporação de íons Mn^{2+} nos NCs de TiO_2 . Resultados semelhantes são vistos para NCs de ZnO [ELISSON, ANDRADE BATISTA., 2021] e PbS [LARA R. RASTEIRO., 2020] dopados com Mn.

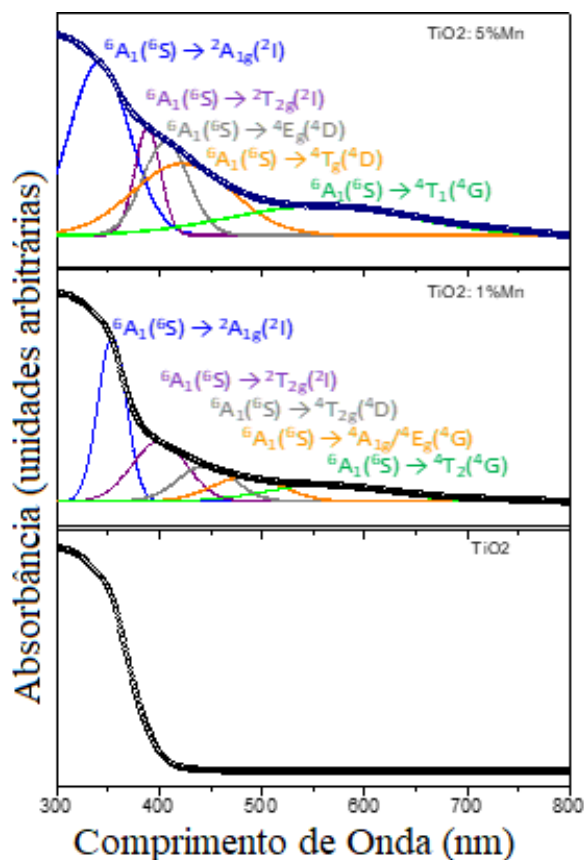


Figura 5-4: O espectro de AO da matriz TiO_2 e TiO_2 dopado com 1.0 e 5.0 de Mn na faixa de 300-800nm.

Os ajustes das componentes gaussianas mostram no espectro de AO para NCs de TiO_2 dopados com Mn, cinco bandas de absorção na região UVVIS. De acordo com a teoria do campo cristalino, tais bandas foram analisadas com o diagrama de Tanabe - Sugano [S. SUGANO AND Y. TANABE., 1970; QIANG ZHOU., 2018] (ver [Figura 5-4](#)). Na determinação das transições d-d do espectro de AO, foi traçado uma linha sólida vertical em Δ/B no diagrama de correlação de energias $d^5 \text{Mn}^{2+}$, para $C/B = 4,50$, em geometria cúbica.

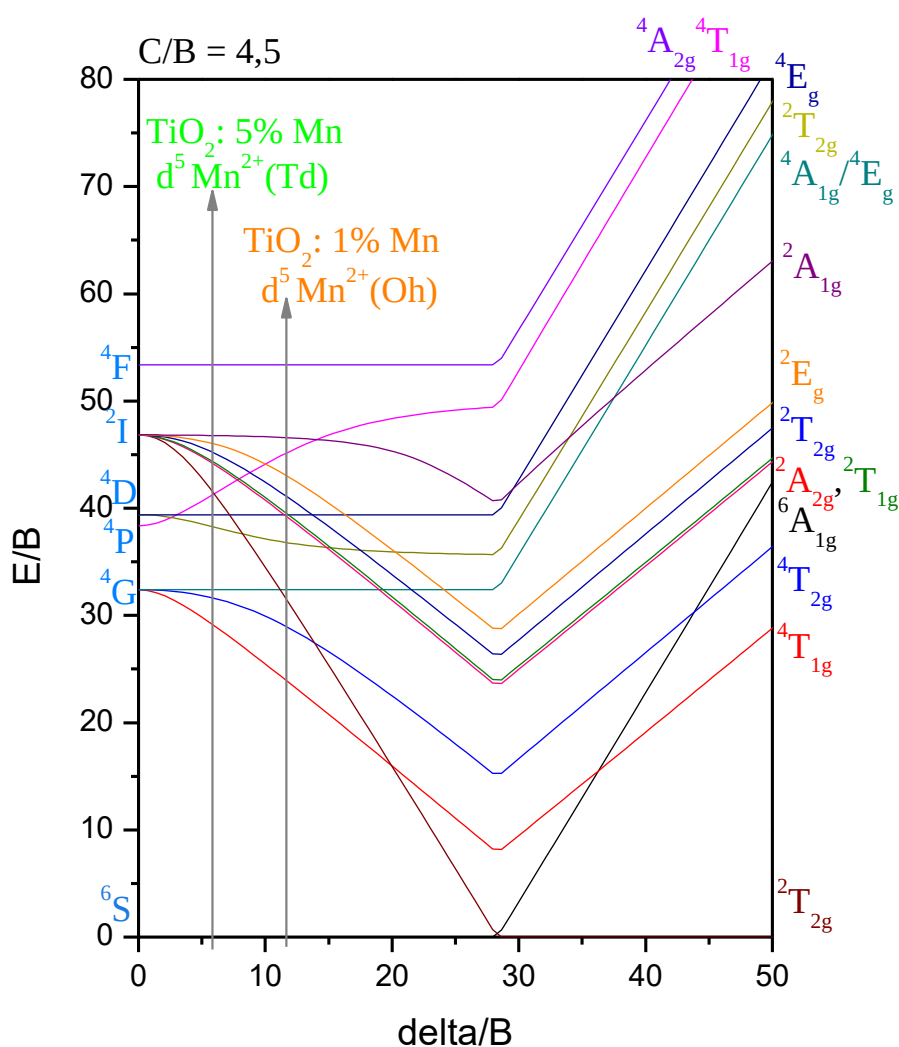


Figura 5-5: O diagrama dos desdobramentos dos níveis de energia de Tanabe-Sugano para a configuração d^5 do íon Mn^{2+} .

Para a amostra de NCs de TiO_2 dopados com 1% Mn, as energias das transições eletrônicas d-d proibidas por spin representadas pelo íon Mn^{2+} , foram identificadas como: ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}({}^2\text{I})$ (352 nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}({}^2\text{I})$ (400 nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_{2g}({}^4\text{D})$ (446 nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{A}_{1g}/{}^4\text{E}_g({}^4\text{G})$ (485 nm) e ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_2({}^4\text{G})$ (562 nm). As transições estão representadas no espectro de AO da **Figura 5-4**. A determinação das transições ocorreu com o cálculo dos parâmetros de Racah, $B = 564 \text{ cm}^{-1}$ e do desdobramento do campo cristalino, $\Delta = 7324 \text{ cm}^{-1}$, sob a linha sólida vertical em $\Delta/B = 11,87$ (ver diagrama da **Figura 5-5**).

Para a amostra de NCs de TiO_2 dopados com 5% Mn, as energias das transições d-d proibidas por spin foram identificadas como: ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^2\text{A}_{1g}({}^2\text{I})$ (340 nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^2\text{T}_{2g}({}^2\text{I})$ (385 nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{E}_g({}^4\text{D})$ (410 nm), ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_g({}^4\text{D})$ (430 nm) e ${}^6\text{A}_1({}^6\text{S}) \rightarrow {}^4\text{T}_1({}^4\text{G})$ (562 nm). As transições estão representadas no espectro de AO da **Figura 5-4**. A determinação das transições ocorreu com o cálculo do parâmetro de repulsão eletrônica, $B = 564 \text{ cm}^{-1}$ e $\Delta = 3887 \text{ cm}^{-1}$, sob a linha sólida vertical em $\Delta/B = 6,29$ (ver diagrama da **Figura 5.2**).

Os resultados de Δ e B evidenciam que o campo cristalino apresenta configuração eletrônica de spin alto e campo fraco. Assim, para ambas as concentrações de Mn, os estados excitados dos íons Mn^{2+} no campo ligante de íons O^{2-} , residem no band gap de energia do semicondutor hospedeiro TiO_2 .

Íons de metais de transição podem ser incorporados em NCs de semicondutores até seus limites de solubilidade [R. BEAULAC, P.I., 2008]. Em torno do limite de solubilidade, a incorporação de íons Mn^{2+} ocorre intersticialmente e/ou substitucionalmente nos NCs de TiO_2 .

Para concentrações de 1.0 Mn o valor de Δ descreve os íons Mn^{2+} incorporados principalmente em sítios octaédricos na estrutura anatase do TiO_2 . Para concentrações de 5.0 Mn o valor de Δ informa que os íons Mn^{2+} estão incorporados principalmente em sítios tetraédricos na estrutura anatase dos nanocristais de TiO_2 .

Em nanopartículas de ZnSe [T.J. NORMAN., 2003] e ZnO [ELISSON, ANDRADE BATITSTA., 2021] foram encontrados dopantes Mn^{2+} em sítios de coordenação tetraédrica e octaédrica, no interior e na superfície da estrutura cristalina, respectivamente. Deste modo, torna-se mais pronunciável com o aumento da densidade de íons Mn^{2+} nos NCs de TiO_2 , a migração dos íons Mn em sítio octaédrico de dentro para a superfície dos NCs ocupadas de íons Mn em sítios tetraédricos. A Figura 5-6 apresenta a célula unitária da estrutura anatase do TiO_2 (a), TiO_2 :1.0 Mn (b) e TiO_2 :5.0 Mn (c).

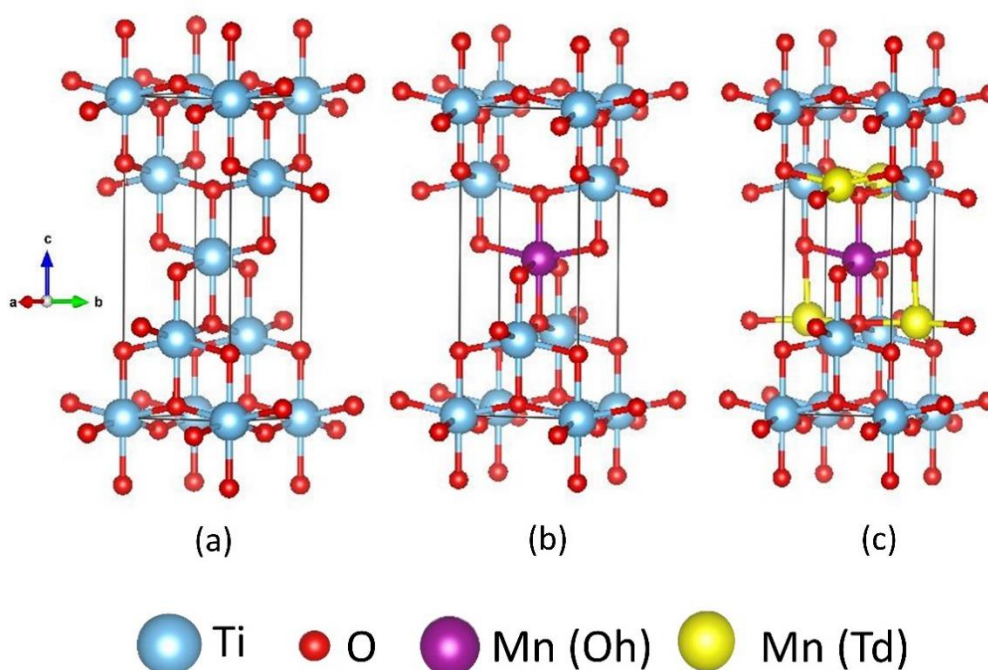


Figura 5-6: Estrutura cristalina anatase de nanocristais de TiO_2 : (a) puros, e dopados com íons de manganês ($2+$) em sítios de coordenação (b) octaédrica (Oh) e (c) tetraédrica (Td). FONTE: O AUTOR.

CAPÍTULO VI

6 CONCLUSÕES E FUTUROS TRABALHOS

6.1 Conclusões

Neste trabalho, sintetizamos com sucesso nanocristais de TiO_2 na fase anatase puros e dopados com íons de Mn^{2+} , em que a depender da concentração é possível sintonizar os sítios de coordenação. Os difratogramas de DRX e espectros Raman confirmaram que os nanocristais de TiO_2 estão na fase anatase, não sendo alterada com a concentração de dopagem. Além disso, foi possível pelo deslocamento dos padrões de difração e modos de vibração confirmar que os íons de Mn estão todos localizados na rede cristalina dos NCs de TiO_2 . A ausência de picos de difração e modos de vibração adicionais reforçaram que não há formação de subprodutos. Nos espectros de AO confirmou que com o aumento da dopagem de Mn ocorreu um deslocamento da banda de absorção para o vermelho, sendo relaciona com à forte interação de troca sp-d, confirmando a incorporação de íons Mn^{2+} nos NCs de TiO_2 . Com a aplicação da TCC e o auxílio dos diagramas de Tanabe-Sugano evidenciou-se que íons de Mn^{2+} foram incorporados substitucionalmente aos de Ti^{4+} em sítios tetraédricos e octaédricos dos NCs de TiO_2 , a depender da concentração de dopagem. Portanto, demonstrou-se que a depender da concentração de Mn ocorre a sintonização as propriedades ópticas sendo de grande interesse em aplicações ópticas.

6.2 Futuros Trabalhos

- Realizar medidas de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) com modo de difração, para avaliar o tamanho e reforçar a fase cristalina
- Realizar medidas de luminescência para verificar como a dopagem altera as propriedades luminescentes.
- Realizar tratamentos térmicos a fim de transformar a fase anatase em rutila e investigar como a concentração de dopante altera as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas.
- Realizar síntese dos nanocristais com concentrações maiores de dopante a fim de avaliar a saturação de íons na estrutura cristalina e como as propriedades estruturais, morfológicas e ópticas são influenciadas.
- Realizar medidas de ressonância paramagnética eletrônica (EPR) para reforçar os resultados de localização dos íons de Mn na rede cristalina do TiO_2 .
- Realizar dopagens nos nanocristais de TiO_2 com outros metais de transição.

CAPÍTULO VII

7 REFERÊNCIAS

ABBAS, Z.; HOLMBERG, J. P.; HELLSTROM, A. K.; HAGSTROM, M.; BERGENHOLTZ, J.; HASSELLOV, M.; Ahlberg, E. *Colloids and Surfaces a- Physicochemical and Engineering Aspects* 2011, 384, 254.

AHMED, S.; RASUL, M. G.; BROWN, R.; HASHIB, M. A. *Journal of Environmental Management* 2011, 92, 311.

ALMEIDA, A. C., DE, J. M., ROMÃO, K. T., ALVES, F. R., SANTOS, J. P., SOUZA, R. K., DA, E. A., DUZZIONI, M., VAZ, E. H., OLIVEIRA, F. D., MACHADO, J. R., SANTOS, M. M., DA, M. V., FREIRE, C. J., JUNIOR, V. R., ANHEZINI, L., & DANTAS, N. O. (2021). Fluorescent Markers: Proteins and Nanocrystals. In H. Suzuki, & K. Ogoh (Eds.), *Bioluminescence - Technology and Biology*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.96675>

ALVIN, E. A., E, A. V., P., R. D., LEMES, M. R., BARBOSA, R. M., DE, C. J., MENESES, D., LUCCA, B. G., DANTAS, N. O., JUNIOR, V. R., BALVEDI, R. P., DE, F. C., DA, M. V., & SILVA, A. C. (2021). Sensor Surface Design with NanoMaterials: A New Platform in the Diagnosis of COVID-19. In D. M. Agrawal, & D. S. Biswas (Eds.), *Biotechnology to Combat COVID-19 [Working Title]*. IntechOpen. <https://doi.org/10.5772/intechopen.97056>

ANDREW MILLS, STEPHEN LE HUNTE. An overview of semiconductor photocatalysis. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, Volume 108, Issue 1, 1997, Pages 1-35, ISSN 1010-6030, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(97\)00118-4](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(97)00118-4).

ANUPAM AGRAWAL, SHAHBAZ A. SIDDIQUI, AMIT SONI, KANUPRIYA KHANDELWAL, GANESH D. SHARMA. Performance analysis of TiO₂ based dye sensitized solar cell prepared by screen printing and doctor blade deposition techniques, Solar Energy, Volume 226, 2021, Pages 9-19, ISSN 0038-092X, <https://doi.org/10.1016/j.solener.2021.08.001>.

Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996.

Ficha JCPDS 21-1272.

Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996.

Ficha JCPDS 21-1276.

Arquivos de difração de pós do ICDD (International Center for Diffraction Data), 1996.

Ficha JCPDS 29-1360.

ARROYO, R. et al. Influence the Manganese Ions on the Anatase-Rutile Phase Transition of TiO₂ Prepared by the Sol-Gel Process. Materials Letters, v. 54, p. 397-402, 2002.

BAIBICH, M. N; BROTO, J. M; FERT, A; VAN DAU, F. N; PETROFF, F; EITENNE, P; GREUZET, G; FRIEDERICH, A; CHANZELAS, J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe(001)Cr Magnetic Superlattices, Physical Review Letters, v. 61, n. 21, p. 2472-2475, 1988.

BANERJEE, S.; GOPAL, J.; MURALEEDHARAN, P.; TYAGI, A. K.; RAJ, B. Physics and chemistry of photocatalytic titanium dioxide: Visualization of bactericidal activity using atomic force microscopy. Current Science v. 90, n. 10, p. 1378-1383, 2006.

BARBOSA, LEANDRO. Estrutura e Propriedades da matéria. Mestrado Integrado em Engenharia Mecânica, aula 2, 2013. <https://pt.slideshare.net/leandrobarbosadasilva547/estrutura-cristalina-16558324>

BATEN, M.Z.; ALAM, S.; SIKDER, B.; AZIZ, A. III-Nitride Light-Emitting Devices. Photonics 2021, 8, 430. <https://doi.org/10.3390/photonics8100430>

BATISTA, ELISSON ANDRADE. Sínteses, caracterizações e estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnO dopados com íons metais de transição [recurso eletrônico] / Elisson Andrade Batista. - 2020.

BATISTA, ELISSON ANDRADE ; SILVA, ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA ; DE LIMA, THAÍS KARINE ; GUIMARÃES, EDER VINICIUS ; DA SILVA, RICARDO SOUZA ; DANTAS, NOELIO OLIVEIRA . Effect of the location of Mn^{2+} ions in the optical and magnetic properties of ZnO nanocrystals. JOURNAL OF ALLOYS AND COMPOUNDS *JCR*, v. 850, p. 156611, 2021.

BATISTA, ELISSON A. ; SILVA, ANIELLE C. A. ; DE L. REZENDE, THAÍS K. ; GUIMARÃES, EDER V. ; PEREIRA, PEDRO A. G. ; DE SOUZA, PAULO E. N. ; DA SILVA, RICARDO S. ; DE MORAIS, PAULO C. ; DANTAS, NOELIO O. . Modulating the magnetic-optical properties of $Zn_{1-x}Co_xO$ nanocrystals with x-content. JOURNAL OF MATERIALS RESEARCH *JCR*, v. 25 Mar, p. 1, 2021.

BATZIL, M.; MORALES, E. H.; DIEBOLD, U. Influence of Nitrogen Doping on the Defect Formation and Surface Properties of TiO_2 Rutile and Anatase. Physical Review Letters, v. 96, p. 26103, 2006.

BEAULAC, R.; ARCHER, P. I.; GAMELIN, D. R. Luminescence in colloidal Mn^{2+} -doped semiconductor nanocrystals. Journal of Solid State Chemistry, v. 181, n. 7, p. 1582–1589, jul. 2008. <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.05.001>

BETSCH, R. J.; PARK, H. L.; WHITE, W. B. Raman Spectra of Stoichiometric and Defect Rutile. Materials Research Bulletin, v. 26, p. 613-622, 1991.

BERMUDEZ, P. RIVERA, V. ALARCÓN RODRÍGUEZ E G. PEÑA-RODRÍGUEZ. "Síntese eletroquímica de nanoestruturas de dióxido de titânio e sua aplicação na remoção fotocatalítica de corantes." *Revista de Física: Série de Conferências*. Vol. 2046. Nº 1. Publicação do IOP, 2021.

C.A. SILVA, ANIELLE; I.S. BARBOSA, AMANDA; S. SILVA, ALESSANDRA; A. BATISTA, ELISSON; K. DE LIMA REZENDE, THAÍS; V. GUIMARÃES, ÉDER; S. SILVA, RICARDO; O. DANTAS, NOELIO. Diluted Magnetic Semiconductors Nanocrystals: Saturation and Modulation. Nanocrystals [Working Title]. 1ed.: IntechOpen, 2021, p. 1-1.

C.A. SILVA, ANIELLE; M. DE OLIVEIRA, JERUSA ; R.S. FLORESTA, LUCIANA ; V. DA SILVA, MATHEUS ; L. DA S. DUARTE, JOSÉ ; B. DA SILVA, KAROLINA ; A. DA SILVA FILHO, EURÍPEDES ; P. BITTAR, VINÍCIUS ; L.S. BORGES, ANA ; L. FERNANDES, GUILHERME ; S. SILVA, ALESSANDRA ; V. GUIMARÃES, ÉDER ; S. SILVA, RICARDO ; L.P.S. ZANTA, CARMEM ; ANHEZINI, LUCAS ; O. DANTAS, NOELIO . Transition Metals Doped Nanocrystals: Synthesis, Characterization, and Applications. Transition Metal Compounds - Synthesis, Properties, and Application. 1ed.: IntechOpen, 2021. p. 1-16.

CARP, O.; HUISMAN, C. L.; RELLER, A. *Progress in Solid State Chemistry* 2004, 32, 33.

CHEN, S. G. et al. Preparation of Nb₂O₅ Coated TiO₂ Nanoporous Electrodes and their Applications in Dye-Sensitized Solar Cells. *Chemistry of Materials*, v. 13, p. 4629-4634, 2001.

CHENG, H. Z.; SELLONI, A. *Physical Review B* 2009, 79.

CHEN, X.; MAO, S. S. Titanium Dioxide Nanomaterials: Synthesis, Properties, Modifications and Applications. American Chemical Society, v. 107, p. 2891- 2959, 2007.

CHOWDHURY, R., SAINI, SK & ROY, J. Bio-fabricação de nanomateriais de TiO₂ e suas aplicações em dispositivos eletrônicos. *J. Elétron. Mater.* 50, 6087-6101 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11664-021-09181-3>

CIRERA, A. New technologies and their characterization for nanostructured TiO₂ gas sensor devices. PhD. Thesis, Universitat de Barcelona, Barcelona (2000).

COTTON, F. A., WILKINSON, G. Advanced Inorganic Chemistry: A Comprehensive Text, 4^a ed. Nova York: Wiley-Interscience, 1980.

D'ALESIO, H. A. Síntese de óxido de titânio nanoestruturado. 2013. Dissertação (Mestrado). Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos. Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2013.

D. H. RODRIGUES, A. M. ALCALDE, N. O. DANTAS, Synthesis and characterization of MnTe nanocrystals in glass. J. Non-Cryst. Solids 352. 3540, 2006.

DANTAS, N. O.; E.S. FREITAS NETO, ; R.S. SILVA ; F. CHEN ; M.A. PEREIRA-DASILVA ; V. LOPEZ-RICHARD ; G.E. MARQUES . The migration of Mn²⁺ ions in Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystals: Thermal annealing control. Solid State Communications **JCR**, v. 152, p. 337-340, 2012.

DANTAS, N. O.; FREITAS NETO, E. S ; SILVA, RICARDO S DA . Diluted Magnetic Semiconductor Nanocrystals in Glass Matrix. In: Yoshitake Masuda (Ed.). (Org.). Nanocrystals. 1ed.Estados Unidos: Book edited by: Yoshitake Masuda, Publisher: Sciyo, 2010, v. 1, p. 143-168.

DANTAS, N. O.; SILVA, A. S.; NETO, E. S. F.; et al. Thermal activated energy transfer between luminescent states of Mn²⁺-doped ZnTe nanoparticles embedded in a glass matrix. Physical Chemistry Chemical Physics, v. 14, n. 10, p. 3520, 2012.
<https://doi.org/10.1039/c2cp23681h>

DANTAS, NOELIO OLIVEIRA; FERNANDES, GUILHERME L. ; BAFFA, OSWALDO ; GOMEZ, JORGE ANTONIO ; ALMEIDA SILVA, ANIELLE CHRISTINE . Controlling Density of Manganese Ions and Cadmium Vacancies into Cd

Mn Te Ultrasmall Quantum Dots in Glass Matrix: x-Concentration and Thermal Annealing. Journal of Physical Chemistry. C **JCR**, v. 119, p. 17416-17420, 2015.

DI PAOLA, A.; BELLARDITA, M.; PALMISANO, L. Brookite, the least known TiO₂ photocatalyst. Catalysts, v.3, p.36-73, 2013.

DI SIA, PAOLO. Present and Future of Nanotechnologies: Peculiarities, Phenomenology, Theoretical Modelling, Perspectives. Reviews in Theoretical Science, Volume 2, Number 2, June 2014, pp. 146-180(35). American Scientific Publishers. DOI: <https://doi.org/10.1166/rits.2014.1019>

DIETL, T. A ten-year perspective on dilute magnetic semiconductors and oxides. Nature Materials, v. 9, n. 12, p. 965–974, 2010.

DISMUKES, G. C. e WILLIGEN, R. T. Manganese: the oxygen-evolving complex & models. Encyclopedia of Inorganic Chemistry. Nova Iorque: Wiley, 2006.

ERNESTO S. FREITAS NETO ; DANTAS, N. O. ; NEWTON M. BARBOSA NETO ; ILDE GUEDES ; FELIPE CHEN . Control of luminescence emitted by Cd_{1-x}Mn_xS nanocrystals in glass matrix: x-concentration and thermal annealing. Nanotechnology (Bristol. Print) **JCR**, v. 22, p. 105709, 2011.

FABREGUETTE, F. Caracterisation de couches minces et de multicouches nanometriques a base d'oxynitride de titane elaborees par LP-MOCVD. Tese...Universidade da Borgonha, 2000.

FARIAS, R. F. Química de Coordenação – Fundamentos e Atualidades. Editora Átomo, 2ed., 2009.

FELTRIN, J.; SARTOR, M. N.; DE NONI JR., A.; BERNARDIN, A. M.; HOTZA, D.; LABRINCHA, J. A. Photocatalytic surfaces of titana on ceramic substrates. Part I: Synthesis, structure and photoactivity. Ceramica, v. 49, p. 620-632, 2013.

- FUJISHIMA, A.; HASHIMOTO, K.; WATANABE, T. *TiO₂ Photocatalysis: Fundamentals and Applications*. Tokyo, p. 176, 1999.
- FUKUMURA, T.; TOYOSAKI, H.; YAMADA, Y. *Magnetic Oxide Semiconductors*. *Semiconductor Science and Technology*, v. 20, p. S103-S111, 2005.
- FUKUMURA, TOMOTERU & YAMADA, Y & TOYOSAKI, H & HASEGAWA, T & KOINUMA, HIDEOMI & KAWASAKI, M. (2004). Exploration of oxide-based diluted magnetic semiconductors toward transparent spintronics. *Applied Surface Science*. 223. 62-67. 10.1016/S0169-4332(03)00898-5.
- G.A. TOMPSETT, G.A. BOWMAKER, R.P. COONEY, J.B. METSON, K.A. RODGERS, J.M. SEAKINS, J. *Raman Spectrosc.* 26 (1995) 57.
- G Q ZHAO, Z DENG, C Q JIN. Advances in new generation diluted magnetic semiconductors with independent spin and charge doping[J]. *J. Semicond.*, 2019, 40(8): 081505. doi: 10.1088/1674-4926/40/8/081505.
- GALANTE, A. G. M.; PAULA, F. R.; MONTANHERA, M. A.; PEREIRA, É. A.; SPADA, E. R. Variação do tamanho de cristalito de amostra de TiO₂ e função do tempo de tratamento térmico. In: *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*, 21., 09-13 novembro, 2014, Cuiabá, MT. *Anais do 21° CBECiMat*. p. 174-180, 2014.
- GEOCITES, OHBA's Laboratory, Disponível em: Acesso em 20 abr. 2015. 48.
- GOPEL, W.; ANDERSON, J.A.; FRANKEL, D.; JAEHNIG, M.; PHILLIPS, K; SCHAFFER, J.A.; ROCKER, G. Surface defects of TiO₂ (110): a combined XPS, XAES and ELS study. *Surface Science*, v.139, p.333-346, 1984.
- GRÄTZEL, M.; ROTZINGER, F. P. The influence of the crystal lattice structure on the conduction band energy of oxides of titanium (IV). *Chemical Physics Letters*, v. 118, n. 5, p. 474-477, 1985.

GRIENEISEN, M. L., & ZHANG, M. (2011). *Nanoscience and Nanotechnology: Evolving Definitions and Growing Footprint on the Scientific Landscape*. *Small*, 7(20), 2836–2839. doi:10.1002/sml.201100387.

GUIMARÃES, ÉDER VINÍCIUS. Síntese e caracterização de nanocristais semicondutores magnéticos diluídos de $\text{Bi}_{2-x}\text{Co}_x\text{S}_3$ em matrizes vítreas / ÉDER VINÍCIUS GUIMARÃES, 2017.

GUIMARÃES, ÉDER V. ; MIKHAIL, HANNA D. ; SILVA, ANIELLE C.A. ; DANTAS, NOELIO O. ; SILVA, RICARDO S. . Investigations of structural and optical properties of $\text{Bi}_{2-x}\text{Cr}_x\text{S}_3$ nanocrystals embedded in host glass. *MATERIALS LETTERS JCR*, v. 265, p. 127430, 2020.

HAIDER, AJ, JAMEEL, ZN E AL-HUSSAINI, IHM (2019). *Revisão em: Aplicações de Dióxido de Titânio. Energia procedia*, 157, 17-29. doi:10.1016/j.egypro.2018.11.159 <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159>

HANAOR, D. A. H.; SORRELL, C. C. Review of the Anatase to Rutile Phase Transformation. *Journal Materials Science*, v. 46, p. 855-874, 2011.

HE, T., SANTIAGO, ARP, KONG, Y., AHSAN, MA, LUQUE, R., DU, A., PAN, H. Catalisadores de dois átomos heteronucleares dispersos atômica: uma nova estrela em ascensão na catálise atômica. *Pequeno* 2022, 2106091. <https://doi.org/10.1002/sml.202106091>

HE, Y.; HOU, X.; ZHENG, C.; Critical evaluation of the application of photochemical vapor generation in analytical atomic spectrometry. *Anal Bioanal. Chem*, v. 388, p. 769–774, 2007.

HENDERSON, B. and IMBUSCH, G. F. *Optical spectroscopy of inorganic solids*. New York: Oxford University Press, 1989.

HOFFMANN, M. R.; MARTIN, S. T.; CHOI, W. Y.; BAHNEMANN, D. W. *Chemical Reviews* 1995, 95, 69.

HOUSECROFT, C. E.; SHARPE, A. G. *Inorganic Chemistry*. 2ª ed. Inglaterra: Pearson Education Limited, 2005.

HOUSECROFT, C. E. *Química Inorgânica: volume 2*. 4 ed. Rio de Janeiro: LTC, 2013.

ILIEV, M. & HADJIEV, V.G. & LITVINCHUK, ALEXANDER. (2013). Raman and Infrared Spectra of Brookite (TiO₂): Experiment and Theory. *Vibrational Spectroscopy*. 64. 148. 10.1016/j.vibspec.2012.08.003.

J. A. ANTA, E. GUILLÉ, AND R. TENA-ZAERA. ZnO-based dye-sensitized solar cells. *J. Phys. Chem. C*, 116:11413-11425, 2012. Doi: 10.1021/jp3010025.

J. K. FURDYNA. Diluted magnetic semiconductors: Na interface of semiconductor Physics and magnetism (invited). *J. Appl. Phys.*, 53:7637-7643, 1982.

J. STANKIEWICZ. Diluted magnetic semiconductors. *Third Brazilian School of Semiconductor Physics*, 3:281-300, 1987.

JAFARI, S., MAHYAD, B., HASHEMZADEH, H., JANFAZA, S., GHOLIKHANI, T., & TAYEBI, L. (2020). Aplicações Biomédicas de Nanoestruturas de TiO₂: Avanços Recentes. *Revista Internacional de Nanomedicina*, 15, 3447-3470. <https://doi.org/10.2147/IJN.S249441>

JAIN, ABHILASHA; VAYA, DIPTI. PHOTOCATALYTIC ACTIVITY OF TiO₂ NANOMATERIAL. *J. Chil. Chem. Soc.*, Concepción, v. 62, n. 4, p. 3683-3690, dic. 2017. Disponible en <http://www.scielo.cl/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0717-97072017000403683&lng=es&nrm=iso>. accedido en 13 feb. 2022. <http://dx.doi.org/10.4067/s0717-97072017000403683>.

JANES, R.; EDGE, M.; RIGBY, J.; MOURELATOU, D.; ALLEN, N. S. The effect of sample treatment and composition on the photoluminescence of anatase pigments. *Dyes and Pigments*, v. 48, n. 1, p. 29-34, 2001.

JERNEJ ŠTREMELJ, FRANC SMOLE. NANOTECHNOLOGY AND NANOSCIENCE - FROM PAST BREAKTHROUGHS TO FUTURE PROSPECT. *Informacije MIDEM*. Vol 51, No 1 (2021).

JIA, C.; ZHANG, X.; YANG, P. Construction of anatase/rutile TiO₂ hollow boxes for highly efficient photocatalytic performance. *Applied Surface Science*, v. 430, p. 457-465, 2018.

JONGPRATEEP, ORATAI, ET AL. "Revestimento à base de dióxido de titânio e fluoropolímero para tecidos inteligentes com propriedades antimicrobianas e repelentes à água." *Rsc Advances* 12.1 (2022): 588-594. DOI: [10.1039/D1RA05634D](https://doi.org/10.1039/D1RA05634D)

JULIÁN JIMÉNEZ REINOSA, PILAR LERET, CARMEN M. ÁLVAREZ-DOCIO, ADOLFO DEL CAMPO, JOSÉ F. FERNÁNDEZ. Enhancement of UV absorption behavior in ZnO–TiO₂ composites, *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, Volume 55, Issue 2, 2016, Pages 55-62, ISSN 0366-3175, <https://doi.org/10.1016/j.bsecv.2016.01.004>.

K. SATO, H KATAYAMA-YOSHIDA, AND P. H. DEDERICHS. Dilute magnetic semiconductors. *Scientific Highlight of the Month*, 75:93-110, 2010.

KHAN, M.; CAO, W.; LI, J.; ZAMAN, M. I.; MANAN, A. Density functional theory calculations for the investigation of (Ag, N) codoping effect on the electronic and optical properties of anatase TiO₂. *International Journal of Modern Physics B*, v. 28, n. 18, 2014.

KHAN MKR, HASSAN MN. Solution Blow Spinning (SBS): A Promising Spinning System for Submicron/Nanofibre Production. *Textile & Leather Review*. 2021; 4(3):181-200.

LARA R. RASTRELLO, EDER V. GUIMARAES, MARCO A.T. DA SILVA, NOELIO O. DANTAS, NILO F. CANO, SIDNEY A. LOURENÇO, RICARDO S. DA SILVA. Effect of thermal annealing and sp-d exchange interaction in the optical properties of Mn^{2+} -doped PbS nanocrystals embedded in a glass matrix. *Journal of Luminescence* 222 (2020) 117144. <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2020.117144>

LETTIERI, S.; PAVONE, M.; FIORAVANTI, A.; SANTAMARIA AMATO, L.; MADDALENA, P. Processos de Portadores de Carga e Propriedades Ópticas em Fotocatalisadores de Heterojunção à Base de TiO_2 e TiO_2 : Uma Revisão. *Materiais* 2021, 14, 1645. <https://doi.org/10.3390/ma14071645>

LIU, HUIWEN et al. $\text{CsPb}_x\text{Mn}_{1-x}\text{Cl}_3$ Perovskite Quantum Dots with High Mn Substitution Ratio. *ACS Nano*, v. 11, n. 2, p. 2239–2247, 28 fev. 2017. <https://doi.org/10.1021/acsnano.6b08747>

LOURENÇO, SIDNEY A.; SILVA, RICARDO S.; DANTAS, NOELIO O. Tunable dual emission in visible and near-infrared spectra using Co^{2+} -doped PbSe nanocrystals embedded in a chalcogenide glass matrix. *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 18, n. 33, p. 23036–23043, 2016. <https://doi.org/10.1039/C6CP04419K>

MACHADO, A. E. H.; SANTOS, L. M.; BORGES, K. A.; BATISTA, P. S.; PAIVA, V. A. B.; MÜLLER JR., P. S.; OLIVEIRA, D. F. M.; FRANÇA, M. D. Potential applications for solar photocatalysis: from environmental remediation to energy conversion. In: BABATUNDE, E. B. (Ed). *Solar Radiation*. Rijeka: InTech, 2012. p.339 - 378.

MAHMOOD, A.; MILITKY, J.; PECHO, M.; WIENER, J. TiO_2 Based Photo-Catalysis for Virus Disinfection. *Journal of Fiber Bioengineering and Informatics* 14, P. 53-66. 2021.

MAHMOUD SAWSAN A., MOHAMED BASMA S., KILLA H. M. Synthesis of Different Sizes TiO_2 and Photovoltaic Performance in Dye-Sensitized Solar Cells.

Frontiers in Materials. VOLUME=8. 2021.

URL=<https://www.frontiersin.org/article/10.3389/fmats.2021.714835>.

DOI=10.3389/fmats.2021.714835. ISSN=2296-8016

MARTA KINGA BRUSKA AND KONRAD SZACIŁOWSKI AND JACEK PIECHOTA. Adsorption of selected ions on the anatase TiO₂(101) surface: a density-functional study. *Molecular Simulation*. Volume = {35}. Number = {7}. Pages = {567-576}, year= {2009}, publisher = {Taylor & Francis}, doi = {10.1080/08927020802654088}.

MATSUMOTO, Y. et al. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, v. 291, n. 5505, p. 854–856, 2001.

MARFUNIN, A. S. *Physics of Minerals and Inorganic Materials*. Moscow: Springer-Verlag 1979. 340p.

MÉLANIE AUFFAN, MAXIME PEDEUTOUR, JÉRÔME ROSE, ARMAND MASION, FABIO ZIARELLI, DANIEL BORSCHNECK, CORINNE CHANEAC, CÉLINE BOTTA, PERRINE CHAURAND, JÉRÔME LABILLE, AND JEAN-YVES BOTTERO. Structural Degradation at the Surface of a TiO₂-Based Nanomaterial Used in Cosmetics. *Environmental Science & Technology* **2010** 44 (7), 2689-2694. DOI: 10.1021/es903757.

MHAMDI, A. et al. Study of nickel doping effects on structural, electrical and optical properties of sprayed ZnO semiconductor layers. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 582, p. 810–822, 2014.

MOHAMMAD MAMUNUR RASHID, BARBARA SIMONČIČ, BRIGITA TOMŠIČ. Recent advances in TiO₂-functionalized textile surfaces. *Surfaces and Interfaces*, Volume 22, 2021, 100890, ISSN 2468-0230, <https://doi.org/10.1016/j.surfin.2020.100890>.

MORAIS, ARTUR DE. Desenvolvimento de semicondutores magnéticos diluídos à base de ZnO dopado com Ni obtidos por reação de combustão como materiais de Spintrônica. – João Pessoa, 2018.

MUHAMMAD IKRAM, MAHAK RASHID, ALI HAIDER, SADIA NAZ, JUNAID HAIDER, ALI RAZA, M.T. ANSAR, MOHAMMAD KASHIF UDDIN, NAGEH M. ALI, SAMEH S. AHMED, MUHAMMAD IMRAN, SOBIA DILPAZIR, QASIM KHAN, MUHAMMAD MAQBOOL, A review of photocatalytic characterization, and environmental cleaning, of metal oxide nanostructured materials, Sustainable Materials and Technologies, Volume 30, 2021, e00343, ISSN 2214-9937, <https://doi.org/10.1016/j.susmat.2021.e00343>.(<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S221499372100098>)

MOHAMMED ISMAEL. Latest progress on the key operating parameters affecting the photocatalytic activity of TiO₂-based photocatalysts for hydrogen fuel production: A comprehensive review, Fuel, Volume 303, 2021, 121207, ISSN 0016-2361, <https://doi.org/10.1016/j.fuel.2021.121207>

MULVANEY, P. (2015). *Nanociência vs Nanotecnologia—Definindo o Campo*. ACS Nano, 9(3), 2215-2217. doi:10.1021/acsnano.5b01418

MUSIAL, J., KRAKOWIAK, R., MLYNARCZYK, DT, GOSLINSKI, T., & STANISZ, BJ (2020). Nanopartículas de dióxido de titânio em alimentos e produtos de higiene pessoal - o que sabemos sobre sua segurança?. *Nanomateriais (Basileia, Suíça)*, 10 (6), 1110. <https://doi.org/10.3390/nano10061110>

NAGASE, T.; EBINA, T.; IWASAKI, T.; HAYASHI, K.; ONODERA, Y.; CHATTERJEE, M. Hydrothermal synthesis of brookite. Chemistry Letters, n. 9, p. 911-912, 1999.

NASCIMENTO, PAULA. Dissertação: Propriedades ópticas do Mn^{2+} em sistemas Mg-Si-O. 2013

NEUMANN, T., FELDMANN, S., MOSER, P., DELHOMME, A., ZERHOCH, J., VAN DE GOOR, T., WANG, S., DYKSIK, M., WINKLER, T., FINLEY, JJ, PLOCOCKA, P., BRANDT, MS, FAUGERAS, C., STIER, AV, & DESCHLER, F. (2021). Dopagem de manganês para clareamento magnético aprimorado e controle de polarização circular de excitons escuros em perovskitas híbridas de haleto metálico em camadas paramagnéticas. *Comunicações da natureza*, 12 (1), 3489. <https://doi.org/10.1038/s41467-021-23602-1>

NIEDERBERGER, M.; BARTL, M. H.; STUCKY, G. D. Benzyl Alcohol and Titanium Tetrachloride - A Versatile Reaction System for the Nonaqueous and Low Temperature Preparation of Crystalline and Luminescent Titania Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 14, p. 4364-4370, 2002.

O'REGAN, B.; GRATZEL, M.; A low-cost, highefficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO_2 films. *Nature* 1991, 353, 737.

OHNO, H. et al. Magneto transport Properties of p-Type (In, Mn) As Diluted Magnetic III-V Semiconductors. *Physical Review Letters*, v. 68, n. 17, p. 2664–2667, 1992.

OHNO, H. et al. (Ga, Mn)As: A new diluted magnetic semiconductor based on GaAs. *Applied Physics Letters*, v. 69, n. 3, p. 363–365, 1996.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Derromagnetic. *Science*, v. 73, p. 281-95. 1998.

OHNO, H. Making Nonmagnetic Semiconductors Ferromagnetic. *Science*, v. 281, p. 951-956, 1998.

P. CHETRI AND CHOUDHURY. Investigation of optical properties of SnO_2 nanoparticles. *Physica E*, 47:257-263, 2013. Doi: 10.1016/j.physe.2012.11.011.

- PASCARIU, PETRONELA; TUDOSE, IOAN VALENTIN; SUCHEA, MIRELA; Surface Morphology Effects on Photocatalytic Activity of Metal Oxides Nanostructured Materials Immobilized onto Substrates. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, Volume 19, Número 1, janeiro de 2019, pp. 295-306(12). American Scientific Publishers. DOI: <https://doi.org/10.1166/jnn.2019.15777>
- PENG, Y. et al. Tuning Mn^{2+} luminescence in oxyfluoride glasses via Sc^{3+} doping. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 805, p. 483–488, out. 2019. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.07.098>
- PEREIRA, É. A.; MONTANHERA, M. A.; SPADA, E. R.; PAULA, F. R. Preparação e caracterização de nanopartículas de TiO_2 nas fases anatase e rutila por uma nova rota química. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 21., 09-13 novembro, 2014, Cuiabá, MT. *Anais do 21º CBECiMat*. p. 114-121, 2014.
- PILLA, VIVIANE; MUNIN, EGBERT; O., NOELIO; A. SILVA, ANIELLE C.; A., ACCIO. Photothermal Spectroscopic Characterization in CdSe/ZnS and CdSe/CdS Quantum Dots: A Review and New Applications. *Quantum Dots - A Variety of New Applications*. 1ed.: InTech, 2012, v., p. 1-.
- PORTO, S. P. S.; FLEURY, P. A.; DAMEN, T. C. Raman Spectra of TiO_2 , MgF_2 , ZnF_2 , FeF_2 , and MnF_2 . *Physical Review*, v. 154, n. 2, p. 522-526, 1967.
- POTTIER, A.; CHANEAC, C.; TRONC, E.; MAZEROLLES, L.; JOLIVET, J.-P. *Journal of Materials Chemistry* 2001, 11, 1116.
- PRADHAN, NARAYAN. Mn-Doped Semiconductor Nanocrystals: 25 Years and Beyond. Volume = {10}, number = {10}, pages = {2574-2577}, year = {2019}. Doi = {10.1021/acs.jpcllett.9b01107}.

- PRELLIER, W., FOUCHET, A., & MERCEY, B. (2003). *Semicondutores magnéticos diluídos em óxido: uma revisão do estado experimental*. *Jornal de Física: Matéria Condensada*, 15(37), R1583–R1601. doi:10.1088/0953-8984/15/37/r01.
- QIANG ZHOU, LEONID DOLGOV, ALOK M. SRIVASTAVA, LEI ZHOU, ZHENGLIANG WANG, JIANXIN SHI, MIROSLAV D. DRAMICANIN, MIKHAIL G. BRIK AND MINGMEI WU. Mn^{2+} and Mn^{4+} red phosphors: synthesis, luminescence and applications in WLEDs. A review. *J. Mater. Chem. C*, 2018, 6, 2652. DOI: 10.1039/c8tc00251g.
- R. BEAULAC, P.I. ARCHER, D.R. GAMELIN, Luminescence in colloidal Mn^{2+} -doped semiconductor nanocrystals, *J. Solid State Chem.* 181 (2008) 1582e1589, <https://doi.org/10.1016/j.jssc.2008.05.001>.
- R. VERMA, B. MANTRI, RAMPHAL AND A. K. SRIVASTAVA, *Adv. Mater. Lett.*, 2015, 6, 324.
- RAJARAMAN, TS, PARIKH, SP, & GANDHI, VG (2019). *Black TiO₂: Uma revisão de suas propriedades e tendências conflitantes*. *Chemical Engineering Journal*, 123918. doi:10.1016/j.cej.2019.123918 <https://doi.org/10.1016/j.cej.2019.123918>
- REYES-CORONADO, D.; RODRIGUEZ-GATTORNO, G.; ESPINOSA-PESQUEIRA, M. E.; CAB, C.; DE COSS, R.; OSKAM, G. *Nanotechnology* 2008, 19.
- ROBERT, D. Photosensitization of TiO₂ by M_xO_y and M_xS_y nanoparticles for heterogeneous photocatalysis applications. *Catalysis Today*, v. 122, p. 20–26, 2007.
- ROCHA, R. A., Afonso, J. C. (2012) Manganês. *Química Nova na Escola*. Vol. 34, Nº 2, p. 103-105. Disponível em: < http://qnesc.sbq.org.br/online/qnesc34_2/11-EQ-23-11.pdf>. Acesso em 17 de fevereiro de 2013.
- S. SUGANO AND Y. TANABE. *Multiplets of Transition-Metal Ions in Crystals*, Academic Press: New York, 1970.

SAN-DONG GUO 2015 *J. Phys. D: Ap. Física* 48 445004

SANTOS, L. M. Síntese e caracterização de TiO₂ com modificações superfícies para aplicações em fotocatalise heterogênea. 2017. 136 p. Tese (Doutorado em Química) Universidade Federal de Uberlândia.

SANTOS, W. J.. Nanociência E Nanotecnologia: Manipulando A Matéria “Átomo A Átomo”, Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, Araranguá, SC, Brasil. 2010.

SHARMA, S., CHAUDHARY, S., KASHYAP, S. C., & SHARMA, S. K. (2011). *Room temperature ferromagnetism in Mn doped TiO₂ thin films: Electronic structure and Raman investigations. Journal of Applied Physics, 109(8), 083905.* doi:10.1063/1.3567938

SHIMIZU, N. et al. Potential uses of titanium dioxide in conjunction with ultrasound for improved disinfection. *Biochemical Engineering Journal*, v. 48, p. 416–423, 2010.

SHRIVER, D.F; ATKINS P. W., Química Inorgânica. 3ª Porto Alegre: Bookman, 2006. 816p.

SHRIVER, D. F.; ATKINS, P. W. Química Inorgânica: 4. ed. Porto Alegre: Bookman, 2008.

SILVA, A. C. ET AL., 2021, 'Diluted Magnetic Semiconductors Nanocrystals: Saturation and Modulation', in A. K. Mallik (ed.), *Materials at the Nanoscale*, IntechOpen, London. 10.5772/intechopen.96679.

SILVA, A. C. A.; AZEVEDO, F. V. P. V. ; ZOIA, M. A. P. ; RODRIGUES, J. P. ; N.O.DANTAS ; AVILA, V. R. M. ; GOULART, L. R. . Magic Sized Quantum Dots as a Theranostic Tool for Breast Cancer. *Magic Sized Quantum Dots as a Theranostic Tool for Breast Cancer*. 1ed.Wilmington: Open Access eBooks, 2017, v. 1, p. 1-10.

SILVA, A. S.; LOURENÇO, S. A.; DANTAS, N. O. Mn concentration-dependent tuning of Mn^{2+} d emission of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nanocrystals grown in a glass system. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, v. 18, n. 8, p. 6069–6076, 2016. <https://doi.org/10.1039/C5CP06802A>

SILVA, R.S. ; GUALDI, A.J. ; ZABOTTO, F.L. ; CANO, N.F. ; SILVA, A.C.A. ; DANTAS, N.O. . Weak ferromagnetism in Mn^{2+} doped Bi_2Te_3 nanocrystals grown in glass matrix. *Journal of Alloys and Compounds JCR*, v. 708, p. 619-622, 2017.

SILVA, R. S. ; GUIMARÃES, E. V. ; CANO, N. F. ; ROSA, R. H. ; MIKHAIL, H. D. ; SILVA, A. C. A. ; Dantas, N. O. . Raman and EPR Characterization of Diluted Magnetic Semiconductor $\text{Sb}_{2-x}\text{Mn}_x\text{S}_3$ Nanocrystals Grown in a Glass Matrix. *Journal of Physical Chemistry C JCR*, v. 123, p. 5680-5685, 2019.

SILVA, R. S.; MIKHAIL, H. D.; GUIMARAES, E. V.; GONCALVES, E. R.; Cano, N. F.; DANTAS, N. O. Synthesis and Study of Fe-Doped Bi_2S_3 Semimagnetic Nanocrystals Embedded in a Glass Matrix. *MOLECULES JCR*, v. 22, p. 1142, 2017.

SILVA, ALESSANDRA DOS SANTOS. Estudo de propriedades físicas de nanocristais de ZnTe e $\text{Zn}_{1-x}\text{A}_x\text{Te}$ ($\text{A}=\text{Mn}^{2+}$ e Co^{2+}) no sistema vítreo $\text{P}_2\text{O}_5 - \text{ZnO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{BaO} - \text{PbO}$ / ALESSANDRA DOS SANTOS SILVA, 2015.

SILVA, ALESSANDRA S. ; FRANCO, ADOLFO ; PELEGRINI, FERNANDO ; DANTAS, NOELIO O. . Paramagnetic behavior at room temperature of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nanocrystals grown in a phosphate glass matrix by the fusion method. *Journal of Alloys and Compounds JCR*, v. 647, p. 637-643, 2015.

SILVA, ALESSANDRA S. ; FRANCO, ADOLFO ; PELEGRINI, FERNANDO ; DANTAS, NOELIO O. . Paramagnetic behavior at room temperature of $\text{Zn}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Te}$ nanocrystals grown in a phosphate glass matrix by the fusion method. *Journal of Alloys and Compounds JCR*, v. 647, p. 637-643, 2015.

SILVA, ALESSANDRA S.; LOURENÇO, SIDNEY A.; DA SILVA, MARCO AURÉLIO T.; DANTAS, NOELIO O. Optical properties of Cr-doped Zn Mn Te semimagnetic nanocrystals. APPLIED PHYSICS LETTERS **JCR**, v. 112, p. 063102, 2018.

SILVA, ALESSANDRA SANTOS ; PELEGRINI, FERNANDO ; FIGUEIREDO, LEANDRO CARLOS ; DE SOUZA, PAULO EDUARDO NARCIZO ; DA SILVA, SEBASTIÃO W. ; MORAIS, PAULO CESAR ; DANTAS, NOELIO OLIVEIRA . Evidence of competition in the incorporation of Co^{2+} and Mn^{2+} ions into the structure of ZnTe nanocrystals. RSC Advances: an international journal to further the chemical sciences **JCR**, v. 6, p. 101226-101234, 2016.

SILVA, ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA; CORREIA, LUCAS IAN VELOSO; SILVA, MARCELO JOSÉ BARBOSA; ZÓIA, MARIANA ALVES PEREIRA; AZEVEDO, FERNANDA VAN PETTEN VASCONCELOS; RODRIGUES, JÉSSICA PEIXOTO; GOULART, LUIZ RICARDO; ÁVILA, VERIDIANA DE MELO; DANTAS, NOELIO OLIVEIRA. Biocompatible Magic Sized Quantum Dots: Luminescent Markers and Probes. State of the Art in Nano-bioimaging. 104ed.: InTech, 2018, v. , p. 95-.

SILVA, G. R.; CHANGAS, E. TRANSPOSIÇÃO DIDÁTICA: UMA ANÁLISE DO DISTANCIAMENTO DOS SABERES DE QUÍMICA QUÂNTICA NOS LIVROS DIDÁTICOS DO ENSINO MÉDIO HOLOS, vol. 7, 2017, pp. 284-298 Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Norte Natal, Brasil. <https://www.redalyc.org/pdf/4815/481554852022.pdf>

SRIDEVI DV , RAMYADEVI KT , NARMADHA JAYAKUMAR , AND SUNDARAVADIVEL E., "Síntese dependente de pH de nanopartículas de TiO_2 exerce seu efeito na inibição do crescimento bacteriano e proliferação de osteoblastos" , AIP Advances 10 , 095119 (2020) <https://doi.org/10.1063/5.0020029>

SOUSA, ELLEN QUIRINO DE; TAVARES, LUCAS DO NASCIMENTO; RESENDE, CAIO CÉSAR DIAS; FERREIRA, LORRAINE BRAGA; SOARES, CARLOS JOSÉ; SILVA, ANIELLE CHRISTINE ALMEIDA; GOULART FILHO, LUÍS RICARDO; FILICE, LETÍCIA DE SOUZA CASTRO. ESTUDO DO POTENCIAL MICROBIOLÓGICO DE NANOCRISTAIS HÍBRIDOS DE ZnO DOPADOS COM AgO. A Aplicação do Conhecimento Científico nas Engenharias. 1ed.: Atena Editora, 2019, p. 32-41.

SOUZA, MARCELO. Aula de Química Inorgânica I – Teoria do Campo Cristalino, 2012. <https://pt.slideshare.net/masouza29/campo-cristalino1>

SU, W. G.; ZHANG, J.; FENG, Z. C.; CHEN, T.; YING, P. L.; LI, C. Surface phases of TiO₂ nanoparticles studied by UV Raman spectroscopy and FT-IR spectroscopy. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 20, p. 7710-7716, 2008.

SWAMY, V. et al. Finite-Size and Pressure Effects on the Raman Spectrum Nanocrystalline Anatase TiO₂. *Physical Review B*, v. 71, p. 184302-1-11, 2005.

T.J. NORMAN, D. MAGANA, T. WILSON, C. BURNS, J.Z. ZHANG, D. CAO, F. BRIDGES. Optical and surface structural properties of Mn²⁺-doped ZnSe nanoparticles, *J. Phys. Chem. B* 107 (2003) 6309e6317, <https://doi.org/10.1021/jp027804g>.

TAKAYUKI KOJIMA AND SATOSHI KAMEOKA AND AN-PANG Tsai. Screening of Ternary Intermetallic Catalysts Is Possible Using Metallurgical Synthesis: Demonstration on Heusler Alloys. *KONA Powder and Particle Journal*.2021. ndoi={10.14356/kona.2021008}

TANABE, Y.; SUGANO, S.; On the Absorption Spectra of Complex Ions. I *Journal of The Physical Society of Japan*, [s.1], n. 9, p. 753-766, 1954.

TANAKA, K.; CAPULE, M. F. V.; HISANAGA, T. *Chemical Physics Letters* **1991**, 187, 73.

TOMPSETT, G. A.; BOWMAKER, G. A.; COONEY, R. P.; METSON, J. B.; RODGERS, K. A.; SEAKINS, J. M. The Raman-Spectrum of Brookite, TiO_2 (Pbca, $Z=8$). Journal of Raman Spectroscopy, v. 26, n. 1, p. 57-62, 1995.

U BANIN, N WAISKOPF, L HAMMARSTRÖM, G BOSCHLOO, M FREITAG , EMJ JOHANSSON, J SÁ, H TIAN, MB JOHNSTON , LM HERZ, RL MILOT, MG KANATZIDIS, W KE, I SPANOPOULOS, KL KOHLSTEDT, GC SCHATZ, N LEWIS, T MEYER, AJ NOZIK, MC BEARD, F ARMSTRONG, CF MEGARITY, CA SCHMUTTENMAER, VS BATISTA E GW BRUDVIG. Nanotechnology for catalysis and solar energy conversion. Publicado em 5 de novembro de 2020 • © 2020 O(s) autor(es). Publicado por IOP Publishing Ltd Nanotechnology , Volume 32 , Número 4.

UBIRAJARA PEREIRA RODRIGUES FILHO. Teoria do Campo Cristalino. 2017. https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/3663356/mod_resource/content/1/Teoria%20do%20Campo%20Cristalino.pdf

V. AGRAHARI, M. C. MATHPAL, M. KUMAR, AND AGARWAL. Investigations of optoelectronic properties in DMS SnO_2 nanoparticles. J. Alloys Comp., 622:48-53, 2015. Doi: 10.1016/j.jallcom.2014.10.009.

VAN DER STAM, Ward et al. Tuning and Probing the Distribution of Cu^+ and Cu^{2+} Trap States Responsible for Broad-Band Photoluminescence in CuInS_2 Nanocrystals. ACS Nano, v. 12, n. 11, p. 11244–11253, 27 nov. 2018. <https://doi.org/10.1021/acsnano.8b05843>

VERMA, RAJNI & GANGWAR, JITENDRA & SRIVASTAVA, AVANISH. (2017). Multiphase TiO_2 nanostructures: A review of efficient synthesis, growth mechanism, probing capabilities, and applications in bio-safety and health. RSC Adv.. 7.4419944224.10.1039/C7RA06925A.<https://www.researchgate.net/publication/319657>

302 Multiphase TiO₂ nanostructures A review of efficient synthesis growth mechanism probing capabilities and applications in bio-safety and health/figures

VOGEL, A. I., Química Analítica Qualitativa. 5 Ed.. São Paulo. Editora Mestre Jou, 1981.

WANG CHENG, AGRAWAL AMOGH, YU EUNSEON, ROY KAUSHIK. Multi-Level Neuromorphic Devices Built on Emerging Ferroic Materials: A Review. Frontiers in Neuroscience. VOLUME=15.2021. DOI=10.3389/fnins.2021.661667

WEI, J., LIU, J., DANG, YC, XU, K., & ZHOU, Y. (2013). Uma revisão da aplicação de TiO₂ nanoestruturada em baterias de íon de lítio. *Pesquisa Avançada de Materiais*, 750-752, 301-306.

WOLF, S. A; AWSCHALOM, D. D; BUHRMAN, R. A; DAUGHTON, L. M; VON MOLNÁR, S; ROUKES M. L; CHTCHELKANOVA, A. Y; TREGER, D, M. Spintronics: A Spin-Based Electronics Vision for the Future, *Magnetism and Materials*, v. 294, p.1488- 1495, 2001.

WONGWANWATTANA, P.; KRONGKITSIRI, P.; LIMSUWAN, P.; TIPPARACH, U. Fabrication and photocatalysis of nanostructured TiO₂ for solar hydrogen production. *Ceramics International*, v. 38, p. S517-S519, 2012.

Y. MATSUMOTO, M. MURAKAMI, T. SHONO, T. HASEGAWA, T. FUKUMURA, M. KAWASAKI, P. AHMET, T. CHIKYOW, S. KOSHIHARA, AND H. KOINUMA. Room-temperature ferromagnetism in transparent transition metal-doped titanium dioxide. *Science*, 291: 854–856, 2001. doi: 10.1126/science.1056186.

XU, T.; ZHAO, H.; ZENG, H.; et al. Atomically Pt implanted nanoporous TiO₂ film for photocatalytic degradation of trace organic pollutants in water. *Chem Eng.* 385: 123832, 2020.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. F. Thermodynamic Analysis of Phase Stability of Nanocrystalline Titania. *Journal of Materials Chemistry*, v. 8, n. 9, p. 2073-2076, 1998.

ZHANG, H.; BANFIELD, J. Understanding polymorphic phase transformation behavior during growth of nanocrystalline aggregates: insights from TiO₂. *Physics and Chemical B*, v. 104, p. 3481-3487, 2000.

ZHAO, W. et al. Optical and magnetic properties of Co and Ni co-doped ZnS nanorods prepared by hydrothermal method. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 698, p. 754–760, 2017.

ZHANG, WANLI E JONG-WHAN RHIM. "Dióxido de titânio (TiO₂) para a fabricação de filmes ativos multifuncionais para embalagens de alimentos." *Embalagem de alimentos e prazo de validade* 31 (2022): 100806.

ZHENG D, ZHAO H, WANG S, HU J, CHEN Z. NiO-TiO₂ pn Heterojunção para geração de hidrogênio solar. *Catalisadores*. 2021; 11(12):1427. <https://doi.org/10.3390/catal1112142>

ZIENTAL, D.; CZARCZYNSKA-GOSLINSKA, B.; MLYNARCZYK, DT; GLOWACKA-SOBOTTA, A.; STANISZ, B.; GOSLINSKI, T.; SOBOTTA, L. Nanopartículas de Dióxido de Titânio: Perspectivas e Aplicações em Medicina. *Nanomateriais* 2020, 10,387. <https://doi.org/10.3390/nano10020387>