

Natália Coelho de Sena

Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas à base de Ferritas de Gadolínio

Brasília

Março de 2012

Natália Coelho de Sena

Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas à base de Ferritas de Gadolínio

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da Universidade de Brasília como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Física.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião William da Silva

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
INSTITUTO DE FÍSICA

Brasília

Março de 2012

*Ao meu avô Murilo
(in memoriam)*

Comentários e Agradecimentos

Aos meus pais, Bernardino e Maria, por tudo o que me ensinaram, pelo apoio incondicional, pelo incentivo, pelo carinho, enfim, por serem os melhores pais que eu poderia imaginar. À minha irmã, Mariana, por também estar sempre ao meu lado, por se preocupar tanto comigo, pelos bolos, pelas risadas, pelas besteiras... Ao Welmo pelas conversas, pelos desabafos a respeito dos mestrados, pela companhia.

Ao Bruno, companheiro de todas as horas, por tudo o que já passamos juntos e pelo que ainda está por vir. Por nunca me deixar desistir, por sempre me animar quando eu preciso, por sempre me ouvir, por dividir a vida comigo, pelo carinho, pelo apoio, pela amizade... Pelo amor que temos um pelo outro, acima de tudo. À família do Bruno (Ana, Célio, Carol e Marcos) pelo apoio e pelo carinho que sempre demonstraram por mim.

Ao meu orientador, Sebastião, por aceitar me orientar nas condições em que aceitou. Pela disponibilidade e por ter se disposto a estudar um assunto que não é exatamente o habitual. Sem a sua orientação, não teria sido capaz de concluir este trabalho. Ao professor Coaquira por estar sempre disposto a me ajudar, desde a graduação. (Aproveito para pedir desculpas pelas inúmeras vezes em que interrompi seu trabalho para pedir algum favor.)

Ao Marcelo e à Luciana, pelos primeiros ensinamentos no laboratório. Ao Carlos por me ensinar a sintetizar as amostras. Ao professor Kalil pelos ensinamentos, pelas histórias e pela companhia no laboratório. A todos os professores que tive durante esses tantos anos de estudos e que de alguma forma contribuíram para a minha formação.

Aos professores Garg e Aderbal pelas medidas de espectroscopia Mössbauer. Ao pessoal do Laboratório de Difractometria de Raios-X do IG-UnB, principalmente à Gabriela e ao Rafael pelas medidas de DRX, e à professora Edi, pela confiança. Ao Laboratório de Microscopia Eletrônica do IB-CEL-UnB, por permitir o uso do microscópio eletrônico.

Aos meus “irmãos” Camila, Fábio e Tiago, por toda a ajuda, a paciência, a disponibilidade, a amizade. Vocês me ensinaram que ninguém vai pra frente sozinho. Agradeço, também, às companheiras do laboratório: Camila 2, Camila 3, Ísis, Lorena, Marta.

Aos meus amigos da Física: Regina, Cíntia, Daniel, Suzana, Leila, Adriana, Carlos, Robson, Leander, Rafael, André, José André, Fermín, Paulo, Carol, Tiago, Márcio, Luiz... Sem vocês, a UnB não teria a menor graça.

Às minhas grandes amigas Lorena, Érika, Natália, Aline, Laís e Suellen. Apesar de ver vocês muito pouco nos últimos tempos, as levo no coração. Um agradecimento especial à Erika Zimmermann (*in memoriam*) por todo o apoio e por me instigar a pensar nas questões mais básicas da Física e da vida.

À CAPES pela concessão da bolsa de mestrado.

Resumo

O efeito do teor de gadolínio nas propriedades estruturais e magnéticas de ferritas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$, com $0 \leq x \leq 0,50$, foi investigado. As amostras foram preparadas pelo método de coprecipitação química da mistura de cloretos de Gd e Fe em meio alcalino e caracterizadas por difração de Raios-X (DRX), microscopia eletrônica de transmissão (MET), espectroscopia Raman e espectroscopia Mössbauer. O método de Rietveld foi utilizado na discussão dos dados de DRX. Os dados, de modo geral, evidenciaram que íons de Fe foram substituídos por íons de Gd em todas as amostras estudadas. Além do mais, os dados Raman e Mössbauer mostraram que íons de Gd estão presentes tanto no sítio tetraédrico quanto no octaédrico. Este resultado foi confirmado pela análise de Rietveld. A espectroscopia Raman mostrou que as nanopartículas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$ apresentaram simetria espinélio cúbica, com o teor de Gd introduzido na estrutura cristalina variando muito pouco de amostra para amostra. A difração de Raios-X revelou a presença de apenas uma fase cristalina e que tanto o diâmetro médio quanto o parâmetro de rede aumentam com o aumento do teor nominal de Gd nas amostras. Contudo, verificou-se que os diâmetros médios obtidos por DRX são muito superiores aos obtidos por MET, sugerindo que as nanopartículas menores são provavelmente amorfas. Da análise de Rietveld, a fórmula química das nanopartículas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$ foi determinada, constatando-se que o teor efetivo de Gd na estrutura cristalina das amostras está em torno de 10% do total disponível na síntese. Diferentemente do esperado, foi constatado que íons Gd^{3+} também substituem íons Fe^{2+} , o que conseqüentemente induziu a formação de vacâncias na estrutura cristalina das nanopartículas. Finalmente, observou-se que o parâmetro de rede da célula cúbica decresce linearmente com o aumento do teor de vacâncias.

Palavras Chave: ferritas de Gadolínio, nanopartículas magnéticas, método de Rietveld, Espectroscopia Raman, Espectroscopia Mössbauer.

Abstract

The effect of the concentration of gadolinium in the structural and magnetic properties of $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$, with $0 \leq x \leq 0,50$, ferrites was investigated. The samples were prepared by the chemical coprecipitation method of Fe and Gd chlorides in an alkaline medium and characterized by X-ray diffraction (XRD), transmission electron microscopy (TEM), Raman spectroscopy and Mössbauer spectroscopy. The Rietveld method was used to discuss XRD data. In general, the data pointed that iron ions were replaced by gadolinium ions in all samples. Furthermore, Raman and Mössbauer data have shown that Gd ions are in both tetrahedral and octahedral sites, which was confirmed by Rietveld analysis. Raman spectroscopy has shown that the $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$ nanoparticles have cubic spinel symmetry, with little variation of the content of Gd introduced into the crystal structure from sample to sample. XRD revealed the presence of only one crystalline phase and that both the average diameters and the lattice parameters raise with increasing nominal content of Gd in the samples. However, it was found that the average diameters obtained by XRD are far superior than that obtained by TEM, suggesting that the smaller nanoparticles are probably amorphous. From Rietveld analysis, the chemical formula of the nanoparticles of $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$ was determined, verifying that the effective Gd-content in the lattice structure of the samples is around 10% of the total available in the synthesis. Differently from expected, it was verified that Gd^{3+} ions also replace Fe^{2+} ions, which induced vacancy formation in the nanoparticles crystalline structure. Finally, it was observed that lattice parameters decreases linearly with increasing vacancy content.

Keywords: gadolinium ferrites, magnetic nanoparticles, Rietveld method, Raman spectroscopy, Mössbauer spectroscopy.

Sumário

Lista de Figuras

Lista de Tabelas

1	Introdução	p. 11
2	Revisão teórica	p. 14
2.1	Materiais magnéticos	p. 14
2.2	Propriedades cristalinas	p. 15
2.3	A ferrita de gadolínio	p. 17
3	Técnicas Experimentais	p. 19
3.1	Difração de Raios-X	p. 19
3.1.1	Produção de raios-X	p. 20
3.1.2	A teoria da Difração de Raios-X	p. 22
3.1.3	Método de Rietveld	p. 24
3.2	Espectroscopia Raman	p. 25
3.2.1	Espectroscopia Raman em estruturas do tipo espinélio cúbico	p. 29
3.3	Espectroscopia Mössbauer	p. 31
3.3.1	Interações hiperfinas	p. 32
3.3.1.1	Desvio isomérico	p. 33
3.3.2	Interação quadrupolar elétrica	p. 35
3.3.3	Interação dipolar magnética	p. 36

3.3.3.1	Campo magnético efetivo	p. 37
3.3.4	Interações quadrupolar elétrica e dipolar magnética combinadas	p. 38
3.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	p. 40
4	Procedimentos Experimentais	p. 42
4.1	Síntese	p. 42
4.2	Difração de Raios-X	p. 43
4.3	Espectroscopia Raman	p. 43
4.4	Espectroscopia Mössbauer	p. 44
4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão	p. 44
5	Resultados e discussão	p. 45
5.1	Difração de Raios-X	p. 45
5.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	p. 49
5.3	Espectroscopia Raman	p. 51
5.4	Espectroscopia Mössbauer	p. 56
5.5	Análise de DRX pelo método de Rietveld	p. 60
6	Conclusões	p. 66
	Referências	p. 68

Lista de Figuras

1	Organização dos momentos de dipolo magnético em diferentes materiais.	p. 15
2	Célula unitária da estrutura espinélio cúbica.	p. 16
3	Primeiros vizinhos do sítio tetraédrico e do sítio octaédrico.	p. 17
4	Radiografia feita por Röntgen em 1895, da mão de sua esposa.	p. 19
5	Espectro característico de emissão de raios-X de um ânodo de molibdênio.	p. 20
6	Emissão de raios-X por um átomo.	p. 21
7	Esquema simplificado de um <i>síncrotron</i>	p. 22
8	Reflexão de raios-X por dois planos de íons adjacentes separados por uma distância d	p. 23
9	Exemplo de célula unitária.	p. 23
10	Primeiro espectro obtido por Raman.	p. 26
11	Diagrama dos espalhamentos Rayleigh e Raman.	p. 27
12	Espectros Raman Stokes e anti-Stokes de um monocristal de silício. . .	p. 27
13	Diagrama da soma vetorial resultante da conservação do momento linear.	p. 28
14	Modos Raman ativos da estrutura espinélio cúbico.	p. 29
15	Recuo de um núcleo após a emissão de um fóton γ	p. 32
16	Desvio isomérico.	p. 35
17	Desdobramento quadrupolar.	p. 36
18	Desdobramento magnético.	p. 38
19	Orientações relativas de V_{zz} e direção dos raios γ	p. 39
20	Interações quadrupolar elétrica e dipolar magnética.	p. 39
21	Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão. . .	p. 40

22	Exemplo de fotografia obtida com o microscópio eletrônico de transmissão, utilizando uma câmera de TV.	p. 41
23	Difratogramas de raios-X das nanopartículas de $Gd_xFe_{3-x}O_4$	p. 46
24	Parâmetro de rede e diâmetro médio das nanopartículas de $Gd_xFe_{3-x}O_4$, obtidos por DRX.	p. 47
25	Micrografias obtidas por MET e seus respectivos histogramas.	p. 50
26	Espectros Raman das nanopartículas de $Gd_xFe_{3-x}O_4$	p. 52
27	Varição da posição dos modos vibracionais A_{1g} e E_g com o teor nominal de gadolínio.	p. 53
28	Varição da intensidade integrada dos modos vibracionais referentes aos sítios A e B, com o teor nominal de gadolínio.	p. 55
29	Espectros Mössbauer das nanopartículas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$	p. 57
30	Refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas de DRX.	p. 61
31	Parâmetro de rede das nanopartículas em função do teor de vacâncias das amostras e do teor efetivo de gadolínio, obtidos pelo refinamento Rietveld.	p. 65

Lista de Tabelas

1	Comprimento de onda de cinco materiais comumente usados como ânodos em fontes de raios-X.	p. 21
2	Comparativo entre as posições dos modos Raman para a magnetita. . .	p. 31
3	Quantidade de matéria de cada íon por amostra.	p. 43
4	Diâmetros médios e polidispersões obtidos por DRX e por MET.	p. 49
5	Parâmetros hiperfinos obtidos por Espectroscopia Mössbauer.	p. 58
6	Dados obtidos pelo método de Rietveld.	p. 62
7	Fórmulas químicas obtidas a partir do método de Rietveld.	p. 64

1 *Introdução*

Inicialmente, o magnetismo foi associado à atração que alguns materiais exercem sobre outros. Seu nome tem origem na descoberta da magnetita (Fe_3O_4), mineral magnético encontrado pela primeira vez na Magnésia, região da Turquia. Desde a Antiguidade, quando desta descoberta, o fenômeno desperta o interesse da Humanidade. Sua primeira aplicação tecnológica foi a bússola, de que não se conhece ao certo local e data de invenção, mas que certamente era conhecida no oeste da Europa no século XII (há registros de sua utilização nesse período) [1].

Exceto pela bússola, os materiais magnéticos e o magnetismo foram pouco estudados e aplicados até o início do século XIX, quando o físico dinamarquês Hans Christian Oersted descobriu acidentalmente que correntes elétricas afetam a orientação de uma agulha magnetizada. A partir de então, iniciou-se um estudo mais sistemático e aprofundado dos fenômenos magnéticos, levando a avanços teóricos na área e aos tantos usos que estes materiais possuem nos dias de hoje.

Nos últimos anos, a utilização de tais materiais vem despertando o interesse dos que trabalham com nanociências, um dos campos de pesquisa mais promissores da atualidade. Esse campo, que tem por objetivo o estudo de materiais nanométricos (de dimensões da ordem de $10^{-9}m$) e de suas características, como o nome sugere, vem utilizando materiais magnéticos na forma de nanopartículas.

As ferritas são materiais ferrimagnéticos com estrutura espinélio cúbica que possuem propriedades combinadas de materiais magnéticos e isolantes. Nas últimas décadas, elas têm sido extensivamente estudadas devido a sua importância na pesquisa básica, bem como na aplicada [2]. Esses materiais compõem um grupo formado por óxidos mistos de ferro e outros cátions bivalentes que podem ser descritos por uma fórmula química do tipo $M_xFe_{(3-x)}O_4$, onde $M = Mn^{2+}, Cu^{2+}, Ni^{2+}, Co^{2+}, Mg^{2+}, Zn^{2+}$, etc. Esses materiais pertencem a uma importante classe de materiais magnéticos devido a suas marcantes propriedades magnéticas, particularmente na região de alta frequência [3], alta resistência

elétrica, dureza mecânica e estabilidade química [4]. As propriedades magnéticas das ferritas podem ser modificadas pela simples troca de um íon por outro. Por exemplo, a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) além de apresentar notável estabilidade química e dureza mecânica [5], apresenta propriedades interessantes tais como: magneto-resistência, magneto-óptica, alto valor de coercividade, moderado valor de magnetização de saturação e uma alta anisotropia magnetocristalina [6]. Por outro lado, a ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$) além de apresentar propriedades fotoelétricas [7] é utilizada nas mais diversas aplicações, tais como: pigmentos marrons, sensores de umidade e de oxigênio [8].

Outra forma de modificar as propriedades magnéticas das ferritas é a introdução de pequenas quantidades de terras raras, uma vez que seus momentos magnéticos podem variar de zero (La^{3+}) a $10.5\mu_B$ (Dy^{3+}), podendo ainda ser isotrópicos ou anisotrópicos com relação à variação da contribuição do orbital eletrônico f nas interações magnéticas. Por exemplo, ela é mínima para o cátion Gd^{3+} ($4f^7$) e máxima para os cátions Sm^{3+} ($4f^5$) e Eu^{3+} ($4f^6$) [9, 10].

Verifica-se, no entanto, que a incorporação de gadolínio nos óxidos de ferro é muito pequena e depende fortemente do método de preparação das amostras. Por exemplo, a produção de ferrita de Gd por métodos de síntese baseados no tratamento térmico para decompor os precursores e melhorar a cristalinidade, tais como as rotas cerâmicas, apresentam muitos inconvenientes, tais como a baixa pureza na fase, difícil controle do tamanho e da distribuição de grãos. Muitos trabalhos têm reportado segregação de fase e difusão dos íons de Gd para a borda do grão, causando a precipitação de materiais amorfos ou de fases cristalinas não desejadas, como as ortoferritas do tipo $GdFeO_3$ [11] e hematita ($\alpha - Fe_2O_3$). Outros autores têm reportado que o teor de dopagem de Gd (x) não excede 0,2 [12]. A dificuldade na produção da ferrita de gadolínio reside em seu grande raio iônico, muito maior que o do ferro. Essa diferença no raio iônico leva a distorções na rede cristalina, gerando *stress* interno e aumento do parâmetro de rede.

As propriedades magnéticas das ferritas também são modificadas pela redução de seu tamanho a uma escala nanométrica. Por exemplo, a dispersão de nanopartículas magnéticas à base de ferritas em um líquido carreador forma uma suspensão coloidal estável denominada *fluido magnético* [13]. As aplicações desses fluidos são inumeráveis, desde a área tecnológica até à biomédica. Entre elas, podemos citar a gravação magnética em alta densidade [14], a computação quântica [15], a vetorização de fármacos [16], a utilização como agentes de contraste na Ressonância Magnética Nuclear (RMN) [17].

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo explorar a possibilidade de íons de

Gd substituírem íons de Fe na estrutura cristalina das ferritas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$, com $0 \leq x \leq 0,50$. Para isso, foram preparadas e caracterizadas ferritas de gadolínio a partir da substituição gradativa de Fe^{3+} por Gd^{3+} . No estudo, foram investigadas as propriedades magnéticas e estruturais das nanopartículas como função do teor de Gd introduzido. As técnicas experimentais utilizadas foram a difração de Raios-X (DRX), a microscopia eletrônica de transmissão, a espectroscopia Raman e a espectroscopia Mössbauer. Na discussão dos dados de DRX, utilizou-se o método de Rietveld.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no Capítulo 2, realiza-se uma breve revisão dos conceitos envolvendo materiais magnéticos, estrutura cristalina das ferritas em geral e da ferrita de Gd. No Capítulo 3, é feita uma abordagem das técnicas experimentais utilizadas e do método de Rietveld. O Capítulo 4 trata dos procedimentos experimentais tanto da síntese quanto da caracterização das amostras. Os resultados e a discussão dos mesmos encontram-se no Capítulo 5. Por fim, no Capítulo 6 são apresentadas as conclusões.

2 *Revisão teórica*

2.1 Materiais magnéticos

Em 1820, Oersted percebeu que correntes elétricas mudam a orientação da agulha magnética de uma bússola, descoberta que correlacionou a eletricidade e o magnetismo. Pouco depois, André-Marie Ampère postulou que todos os fenômenos magnéticos se devem ao movimento de partículas eletricamente carregadas. Efetivamente, este postulado estava correto e, após a descoberta de Faraday de que um ímã em movimento gera corrente elétrica, houve a unificação da eletricidade e do magnetismo, antes vistos como dois assuntos diferentes [18].

O postulado de Ampère, se analisado na escala atômica, explica o que gera o magnetismo na matéria: os elétrons possuem *spin* e se movem em torno do núcleo a que estão ligados (o que denominamos correntes de Ampère). Macroscopicamente, essas correntes podem ser tratadas como pequenos momentos de dipolo magnético, cuja intensidade depende do átomo ao qual os elétrons estão ligados. Em geral, esses momentos de dipolo se cancelam em um material devido à orientação aleatória dos movimentos dos elétrons nos átomos. A aplicação de um campo magnético externo, entretanto, gera uma reorganização dos dipolos, causando uma magnetização no material.

Contrariamente à polarização gerada pela aplicação de um campo elétrico, nem sempre a magnetização resultante de um campo magnético externo é paralela ao campo aplicado. Dependendo da orientação dessa magnetização, o material é classificado como *paramagnético* (magnetização paralela ao campo) ou como *diamagnético* (magnetização antiparalela ao campo).

Alguns materiais retêm sua magnetização mesmo após cessado o campo externo. Esses materiais são denominados *ferromagnéticos* (em referência ao ferro, seu exemplo mais comum) ou *ferrimagnéticos* (inicialmente introduzido para descrever ferritas [3]). Nos primeiros, idealmente todos os momentos de dipolo estão alinhados paralelamente,

apontando no mesmo sentido. Nos segundos, há duas sub-redes ferromagneticamente alinhadas, mas antiparalelas entre si, com momentos de dipolo de valores distintos. Acima de uma determinada temperatura¹, que varia com a composição do material, este deixa de ser ferro ou ferrimagnético, passando a ser paramagnético. Isso ocorre devido ao aumento da agitação dos átomos com a temperatura, o que ocasiona uma desorganização de seus momentos de dipolo (característica do paramagnetismo).

Há, ainda, materiais cujos momentos de dipolo magnético permanecem alinhados antiparalelamente na ausência de campo magnético externo (e também quando há campo externo). Eles são denominados *antiferromagnéticos* e se diferenciam dos ferrimagnéticos pelo fato de seus momentos de dipolo terem valores iguais, gerando uma magnetização resultante nula. A partir de certa temperatura², os materiais antiferromagnéticos também deixam de apresentar suas características específicas e passam a apresentar características paramagnéticas.

A figura 1 ilustra os diferentes tipos de magnetização descritos acima.

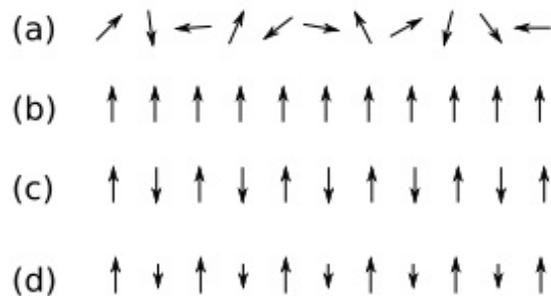


Figura 1: Organização dos momentos de dipolo magnético em diferentes materiais. (a) materiais paramagnéticos ou diamagnéticos na ausência de campo magnético externo; (b) materiais ferromagnéticos ou paramagnéticos com campo magnético para cima ou diamagnéticos com campo magnético para baixo; (c) materiais antiferromagnéticos; (d) materiais ferrimagnéticos [20].

2.2 Propriedades cristalinas

As ferritas podem ser enquadradas em quatro grupos, de acordo com sua estrutura cristalográfica: espinélio cúbico, magnetoplumbita (hexagonal), granada e peroskita (cúbico, monoclinico ou ortorrômbico), estando a maioria no primeiro grupo [21]. O

¹Denominada temperatura de Curie. Para um estudo mais profundo, ver [19] e [3]

²Denominada temperatura de Néel. Para um estudo mais profundo, também ver [19] e [3]

“pai” desse grupo é o mineral espinélio, $MgAl_2O_4$, isto é, os componentes do grupo possuem mesma estrutura cristalina que esse mineral [22]. A maior parte dos compostos do tipo espinélio pertencem ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ [22].

Toma-se como base um espinélio de composição química AB_2O_4 , onde A é um metal divalente (A^{2+}) e B, trivalente (B^{3+}). Os ânions O^{-2} se organizam em uma estrutura cúbica de face centrada (FCC), formando 32 sítios de simetria octaédrica (sítios B) e 64 de simetria tetraédrica (sítios A)³. A célula primitiva da estrutura espinélio é formada por duas unidades moleculares AB_2O_4 . Ao unir quatro células unitárias, obtém-se a célula cúbica convencional [22]. As duas células são mostradas na figura 2.

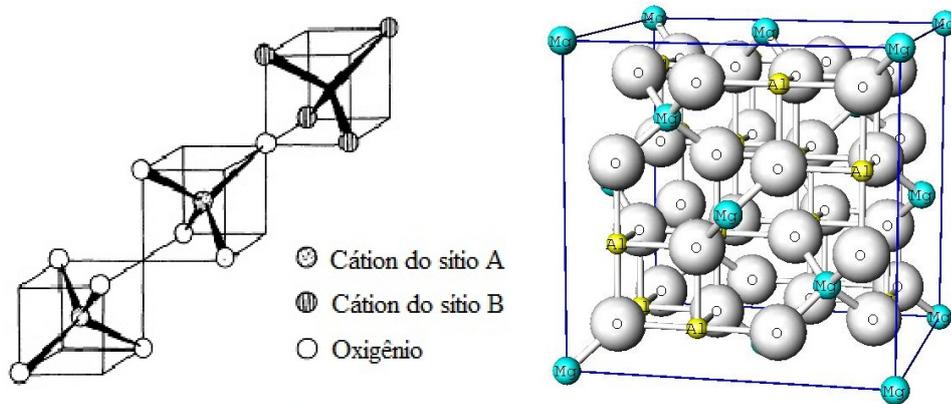


Figura 2: Célula unitária da estrutura espinélio cúbica [23] (esquerda) e exemplo de célula convencional dessa estrutura ($MgAl_2O_4$).

O parâmetro de rede da célula convencional é, em geral, em torno de 8\AA . Apenas 8 dos 64 interstícios de simetria tetraédrica estão preenchidos e apenas 16 dos 32 interstícios de simetria octaédrica [22]. Os primeiros vizinhos dos sítios tetraédricos e octaédricos são mostrados na Fig. 3. Por esta figura, fica claro o porquê da denominação “tetraédrico” e “octaédrico”.

Pode-se classificar a estrutura espinélio em normal, inversa ou mista, de acordo com a distribuição dos cátions. Em um espinélio normal, os cátions divalentes ocupam o sítio tetraédrico enquanto os trivalentes ocupam o octaédrico (por exemplo $MgAl_2O_4$). Na estrutura inversa, o sítio tetraédrico é preenchido pelos cátions trivalentes e o octaédrico, pelos cátions divalentes e pelo restante dos trivalentes (por exemplo a magnetita). A estrutura mista se encontra em uma situação intermediária entre a normal e a inversa.

³Como ficará explícito a seguir, nem sempre o metal que denotamos por “A” ocupa o sítio A, assim como o metal denotado por “B” pode ocupar o sítio A

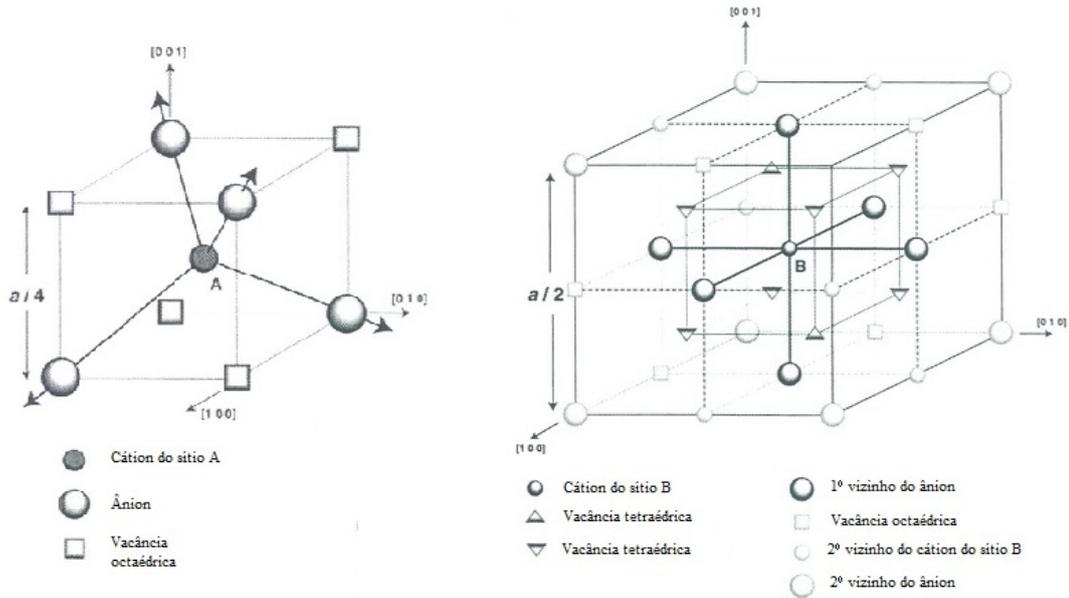


Figura 3: Primeiros vizinhos do sítio tetraédrico (à esquerda) e do sítio octaédrico [22].

Finalmente, a fórmula estrutural de uma estrutura espinélio do tipo AB_2O_4 é da forma

$$(A_{1-x}^{2+}B_x^{3+})_A[A_x^{2+}B_{2-x}^{3+}]_BO_4, \quad (2.1)$$

onde os parênteses contêm os cátions que ocupam o sítio A e os colchetes, os que ocupam o sítio B [22]. Por exemplo, a fórmula estrutural da magnetita (lembrando que se trata de um espinélio inverso) é $(Fe^{3+})_A[Fe^{2+}Fe^{3+}]_BO_4$.

2.3 A ferrita de gadolínio

Como dito anteriormente, as aplicações dos fluidos magnéticos são inúmeráveis e compreendem áreas diversas do conhecimento. Particularmente, fluidos à base de ferritas vem despertando atenção por apresentarem características interessantes, como suas propriedades magnéticas. Há algum tempo, iniciaram-se estudos incluindo a utilização de terras raras nas estruturas de nanopartículas e, posteriormente, sua substituição em ferritas.

Em particular, nanopartículas à base de Gd^{+3} foram testadas como agentes de contraste em ressonância magnética nuclear, gerando imagens de boa qualidade em tecidos específicos [24]. Outro estudo indica que agentes de contraste marcados com gadolínio se mostraram eficientes para a detecção de câncer nos vasos linfáticos e nos linfonodos, sendo que uma das amostras estudadas apresentou potencial utilização no tratamento de linfonodos sentinelas [25].

Além disso, estuda-se a utilização de magnetita dopada com Gd^{3+} ($\approx 0.7\%$ de Gd) no tratamento de câncer por hipertermia [26]. Há trabalhos, ainda, que investigam o efeito da introdução de terras raras, entre elas o gadolínio, em ferrita de cobalto [9, 10] e de níquel [27].

Dessa maneira, é interessante investigar o efeito de se introduzir uma terra rara nas sub-redes de ferritas a fim de verificar sua influência nas propriedades estruturais, físico-químicas, magnéticas e elétricas das mesmas. Assim, este trabalho tem como objetivo sintetizar, pelo método de coprecipitação química, nanopartículas magnéticas à base de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$, com x variando de 0 a 0,50 e, a partir do material sintetizado, investigar os efeitos da introdução de diferentes quantidades de Gd^{3+} na estrutura da ferrita de gadolínio (estrutura cristalina, parâmetro de rede, diâmetro médio das nanopartículas, entre outros).

3 *Técnicas Experimentais*

A caracterização das amostras sintetizadas é essencial para definir se o material possui ou não aplicabilidade. Neste trabalho, utilizamos quatro técnicas experimentais para caracterizar as nanopartículas: Difração de Raios-X, Espectroscopias Raman e Mössbauer e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Este capítulo tem por finalidade dar uma noção histórica e explicar os princípios envolvidos em cada uma das técnicas empregadas.

3.1 Difração de Raios-X

Raios-X são ondas eletromagnéticas com frequência entre 10^{16} e 10^{19} Hz descobertas em 1895 pelo físico alemão Wilhelm C. Röntgen [28]. Desconhecendo a natureza da radiação, Röntgen a denominou como é conhecida e passou a estudá-la, publicando um artigo em que anexou algumas radiografias, entre as quais a mostrada na figura 4. Em pouco tempo, a radiografia, primeira aplicação da nova descoberta, se popularizou e, em 1901 Röntgen recebeu o primeiro prêmio Nobel de Física.



Figura 4: Radiografia feita por Röntgen em 1895, da mão de sua esposa [28].

Após alguns anos, Max von Laue discutia com P. P. Ewald o modelo de cristal utilizado por este em sua tese de doutorado. Esse modelo sugeria descrever cristais como osciladores harmônicos espaçados periodicamente em três dimensões, com distâncias da ordem de

$10^{-8}cm$. Tendo conhecimento do comprimento de onda dos raios-X (também da ordem de $10^{-8}cm$) pelo trabalho de Röntgen, Laue sugeriu que um cristal serviria como grade de difração ideal para raios-X. Em 1912, W. Friedrich e P. Knipping realizaram o experimento proposto por Laue, obtendo um diagrama de difração do sulfato de cobre [28]. Essa descoberta lhe rendeu o prêmio Nobel em 1914.

Em 1913, W. H. e W. L. Bragg observaram que substâncias cristalinas apresentavam padrões característicos de reflexão de raios-X, sendo que, para diferentes comprimentos de onda e ângulos de incidência, formavam-se picos de diferentes intensidades [19]. A explicação foi dada considerando os cristais formados por planos paralelos de íons separados por uma distância d , como mostraremos adiante, rendendo mais um prêmio Nobel para o estudo de raios-X (em 1915).

3.1.1 Produção de raios-X

Existem duas formas de se obter raios-X: a primeira baseada na desaceleração de elétrons por colisões com alvos metálicos (com origem nos primeiros estudos com raios catódicos) e a segunda, em aceleradores *síncrotron*.

No primeiro caso, elétrons são retirados de um cátodo e acelerados por um potencial, da ordem de kV [29], em direção a um alvo metálico (ânodo), gerando dois tipos de raios-X (Fig. 5).

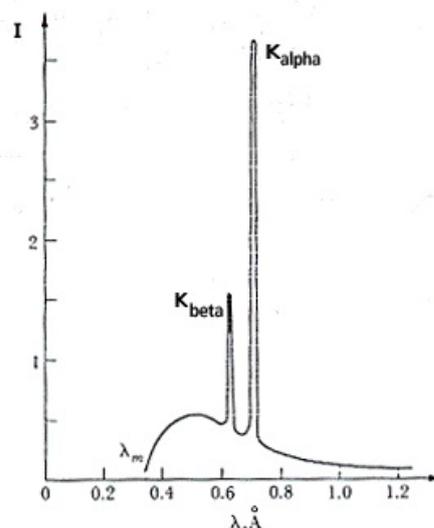


Figura 5: Espectro característico de emissão de raios-X de um ânodo de molibdênio (intensidade x comprimento de onda da radiação) [30].

A desaceleração sofrida pelos elétrons ao se chocarem com o ânodo compõe o espectro

contínuo (também chamado *bremstrahlung*). Os picos são característicos do metal que compõe o ânodo. Os elétrons extraídos do cátodo atingem os átomos do ânodo com energia suficiente para arrancar elétrons de camadas mais internas do átomo. Assim, elétrons de camada mais externas decaem para a camada de onde o elétron foi arrancado, emitindo um fóton com energia igual à diferença entre as energias dos níveis inicial e final. Este processo é mostrado na Fig. 6.

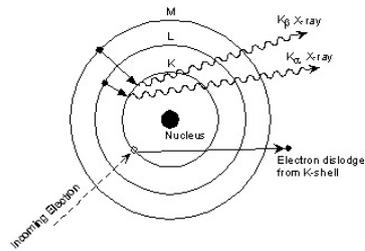


Figura 6: Emissão de raios-X por um átomo [30].

Os diferentes picos do espectro característico se devem a diferentes transições de níveis (quanto maior a diferença de energia da transição, menor o comprimento de onda emitido). Alguns comprimentos de onda característicos são mostrados na Tab. 1.

Tabela 1: Comprimento de onda de cinco materiais comumente usados como ânodos [29]. $K\alpha$ é a média ponderada, calculada como $\lambda_{médio} = (2\lambda_{K\alpha1} + \lambda_{K\alpha2})/3$

Metal	Comprimento de onda (Å)			
	$K\alpha$	$K\alpha_1$	$K\alpha_2$	$K\beta$
Cr	2.29105	2.28975(3)	2.293652(2)	2.08491(3)
Fe	1.93739	1.93608(1)	1.94002(1)	1.75664(3)
Co	1.79030	1.78900(1)	1.79289(1)	1.62082(3)
Cu	1.54187	1.5405929(5)	1.54441(2)	1.39225(1)
Mo	0.71075	0.7093171(4)	0.71361(1)	0.63230(1)

Tubos de raios-X são as fontes usuais de raios-X em laboratórios, por serem financeiramente mais acessíveis e de tamanho suficientemente pequeno. No entanto, necessitam de resfriamento contínuo com água fria para evitar que o ânodo funda.

Em aceleradores *síncrotron*, elétrons acelerados por um potencial são injetados em um anel, onde estão sujeitos a campos eletromagnéticos. Assim, sofrem uma aceleração devida ao campo, emitindo raios-X. O comprimento de onda emitido é controlado pela intensidade do campo aplicado e o feixe resultante sai tangencialmente ao anel. Um

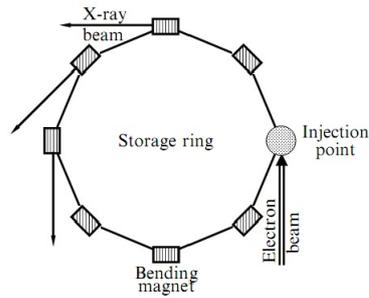


Figura 7: Esquema simplificado de um *síncrotron* [29].

esquema ilustrativo de um *síncrotron* é mostrado na Fig. 7.

O feixe de raios-X que emerge de um *síncrotron* possui um brilho muito forte e é bastante coerente. Além disso, a intensidade de radiação não varia muito com seu comprimento de onda, o que facilita a seleção de determinado comprimento de onda. Entretanto, o custo e o espaço necessários para se construir uma fonte desse tipo são proibitivos, a menos que haja auxílio governamental.

3.1.2 A teoria da Difração de Raios-X

Como visto anteriormente, W. L. e W. H. Bragg notaram que, para diferentes comprimentos de onda e ângulos de incidência de raios-X em substâncias cristalinas, picos de diferentes intensidades são formados. W. L. Bragg explicou o fenômeno assumindo que os cristais são formados por planos paralelos de íons separados por uma distância d . A formação de um pico depende de duas condições: que os raios-X sejam refletidos especularmente pelos íons e que raios refletidos por planos adjacentes devam interferir construtivamente. A diferença de caminho entre dois raios refletidos por planos vizinhos é mostrada na Fig. 8.

Fica claro, pela figura, que a diferença de caminho entre os dois raios mostrados é de $2d\sin\theta$, onde θ é o ângulo de incidência do feixe. Como os raios refletidos devem interferir construtivamente, essa diferença deve ser um múltiplo inteiro do comprimento de onda da radiação incidente. Assim, temos a seguinte equação:

$$n\lambda = 2d\sin\theta, \quad (3.1)$$

que é conhecida como Lei de Bragg. Vale lembrar que o ângulo de incidência considerado é aquele entre o raio incidente e o plano de íons, não com a normal a esse plano, como em óptica clássica. Os ângulos que satisfazem à relação 3.1 são chamados de ângulos de

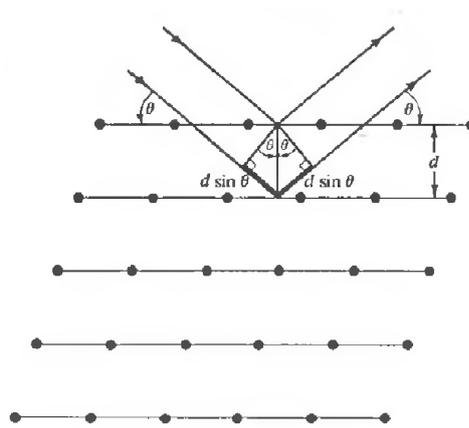


Figura 8: Reflexão de raios-X por dois planos de íons adjacentes separados por uma distância d [19].

Bragg.

Em um experimento usual de difração de raios-X, gira-se a amostra em relação à direção de incidência do feixe proveniente da fonte, varrendo algum intervalo de ângulos. Forma-se, assim, um espectro de intensidade da radiação difratada em função de θ , em que os picos se localizam de acordo com a Lei de Bragg (e são indexados segundo o conjunto de planos que os geraram). O padrão assim gerado tem relação direta com a estrutura do sólido analisado, o que nos permite determinar os parâmetros de sua célula unitária (a , b , c , e α , β e γ , ver Fig. 9) partindo de informações referentes ao sistema cristalino, grupo espacial, índices de Miller (hkl) e distâncias interplanares.

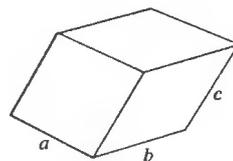


Figura 9: Exemplo de célula unitária [19].

Devido ao fato de possuírem menos planos para difratar os raios-X incidentes, partículas com dimensões da ordem de nanômetros podem apresentar intensidades difratadas para θ pouco acima ou pouco abaixo da intensidade do ângulo de Bragg. Isso causa um alargamento dos picos inversamente proporcional ao tamanho das partículas, já que ocorre difração para valores um pouco diferentes do comprimento de onda incidente (em geral, o feixe incidente não é monocromático). A partir do alargamento da largura a meia altura do pico de maior intensidade, pode-se calcular um valor aproximado do diâmetro médio

das nanopartículas por meio da Equação de Scherrer:

$$D = \frac{0,9\lambda}{\Delta \cos\theta}, \quad (3.2)$$

onde λ é o comprimento de onda dos raios-X incidentes, θ é o ângulo correspondente ao pico mais intenso (no caso das ferritas, devido aos planos [311]) e Δ é a largura a meia altura corrigida, dada por

$$\Delta^2 = \Delta_{amostra}^2 - \Delta_{padrão}^2. \quad (3.3)$$

$\Delta_{amostra}$ e $\Delta_{padrão}$ são as larguras a meia altura dos picos mais intensos da amostra e do padrão, respectivamente. O padrão é utilizado para diminuir a influência das características específicas do equipamento e dos erros associados à medição da largura a meia altura sobre o cálculo do diâmetro. Neste, consideramos que a amostra mantém sua cristalinidade apesar de suas dimensões reduzidas, sem o que ocorre um alargamento dos picos de difração (o que indica que os planos $[hkl]$ não estão igualmente distanciados) [31].

3.1.3 Método de Rietveld

Em meados da década de 1960, Hugo M. Rietveld desenvolveu um método de refinamento de padrões de difração de neutrons de amostras em pó, quando trabalhava na Holanda. Seu método se baseava em ajustar individualmente os picos pelo método de mínimos quadrados, mas encontrava sérias limitações devidas à sobreposição dos picos. Este método sofreu alguns ajustes, ainda sem o resultado esperado [32].

Com o advento e a posterior melhoria dos computadores, passou a ser possível trabalhar com intensidades individuais, isto é, com a intensidade registrada para cada ângulo. Dessa forma, em 1969, Rietveld produziu um programa capaz de realizar o refinamento dos espectros com precisão satisfatória, sugerindo seu uso também para dados obtidos por difração de raios-X. Apenas em 1977 o método foi aceito para este uso [32].

Atualmente, o método de Rietveld (que consiste em ajustes pelo método de mínimos quadrados) possibilita a extração de detalhes estruturais dos dados de difração, permitindo o refinamento de mais de 200 parâmetros estruturais, dependendo da qualidade dos dados analisados. Entre eles, pode-se citar a largura a meia altura dos picos, sua assimetria em função de 2θ , correções em 2θ , parâmetros da célula unitária [33].

O *background* pode ser tratado de duas formas: ele pode ser estimado por interpolação linear de pontos selecionados entre picos e subtraído ou modelado por uma função empírica ou semi-empírica, com parâmetros a refinar. A primeira opção é mais usual para padrões

de difração mais simples, com picos bem resolvidos. A segunda, para os casos em que os picos se sobrepõem e estimar o *background* é complicado. Pode-se, também, fazer uma combinação das duas técnicas.

O ajuste dos picos pode ser feito por uma combinação linear de componentes gaussiana e lorentziana, denominada função pseudo-Voigt.

$$y(x) = \eta \frac{C_G^{1/2}}{\sqrt{\pi}H} \exp(-C_G x^2) + (1 - \eta) \frac{C_L^{1/2}}{\pi H'} (1 + C_L x^2)^{-1}, \quad (3.4)$$

onde $C_G = 4 \ln 2$, $C_G^{1/2}/\sqrt{\pi}H$ é o fator de normalização da gaussiana, $C_L = 4$, $C_L^{1/2}/\pi H'$ é o fator de normalização da lorentziana, H e H' são as larguras a meia altura e η é o parâmetro de mistura pseudo-Voigt. Essa “mistura” é feita com a finalidade de descrever com mais precisão a assimetria dos picos, sobretudo em ângulos maiores. Geralmente, outras funções são adicionadas para melhorar essa descrição.

3.2 Espectroscopia Raman

Em 1923, o físico teórico austríaco Adolf Smekal demonstrou, utilizando a teoria quântica recém desenvolvida por Böhr, que a luz monocromática espalhada seria constituída da frequência original e por frequências pouco acima e pouco abaixo dessa. Nessa época, Chandrasekhara Venkata Raman, em parceria com seu aluno Kariamanikam Srinivasa Krishnan, buscava um análogo óptico do Efeito Compton estudando o espalhamento de luz polarizada em líquidos e gases [34]. Durante os estudos, Krishnan observou uma fraca fluorescência quando a luz era espalhada por alguns líquidos, o que já fora observado por outro aluno de Raman. Em 1928, Raman mostrou em uma palestra espectros como o da Fig. 10, registrados por ele e seu aluno a partir da “fraca fluorescência”. Descartou-se a possibilidade de ser uma fluorescência devido à intensidade da luz e ao fato de ela ser polarizada [34]. O efeito registrado era o que Smekal havia previsto e ficou conhecido como *efeito Raman*.

Quando um fóton com energia $\hbar\omega_i$ incide sobre um material, as moléculas desse material poderão absorvê-lo, sendo excitadas para um estado de maior energia (nível virtual). Para voltar a um estado de equilíbrio (estado vibracional), a molécula libera energia na forma de um fóton. Trata-se, assim, de um espalhamento, que pode ocorrer elástica ou inelasticamente. O primeiro denomina-se *espalhamento Rayleigh*; o segundo pode ocorrer de duas formas, denominadas *espalhamento Stokes* e *anti-Stokes*.

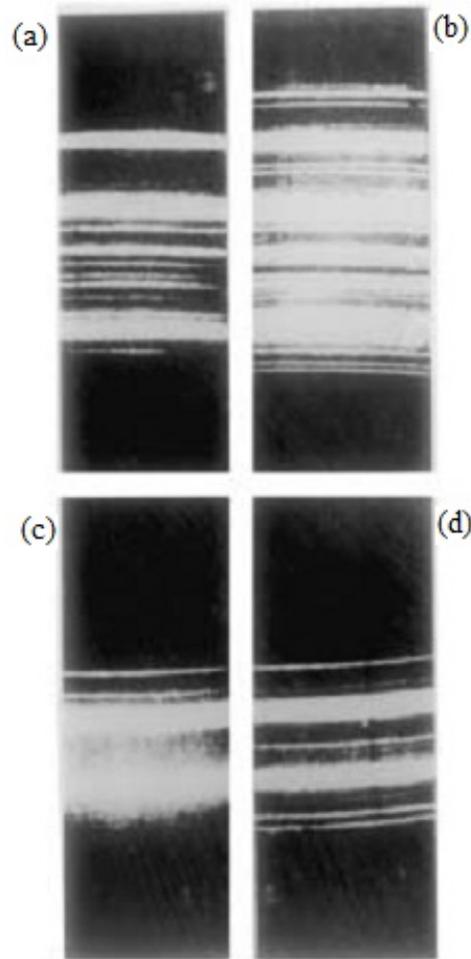


Figura 10: Primeiro espectro obtido por Raman. (a) Espectro de uma lâmpada de vapor de mercúrio, depois de passar por um filtro azul que corta comprimentos de onda superiores a 4358\AA ; (b) mesmo espectro de (a) após espalhado por benzeno líquido (fica clara a modificação das linhas pelo efeito Raman); (c) e (d) mostram o mesmo efeito usando um filtro diferente [34].

O espalhamento Stokes ocorre quando a molécula está, inicialmente, no estado fundamental (com energia ω_0) e, após ser excitada para o estado virtual, emite um fóton com energia ($\hbar\omega_i - \hbar\omega_1$), decaído para um estado de energia maior que a do estado fundamental. Já o espalhamento anti-Stokes caracteriza-se pela excitação da molécula de um estado vibracional excitado (com energia $\hbar\omega_1$) para o estado virtual, decaído para o estado fundamental ao emitir um fóton com energia ($\hbar\omega_i + \hbar\omega_1$). O espalhamento Rayleigh, sendo elástico, ocorre quando a molécula é excitada e retorna para o mesmo estado em que estava inicialmente, emitindo um fóton com energia ($\hbar\omega_i$), a mesma do fóton incidente. Vale lembrar que, nas três situações, a conservação da energia é respeitada. A Fig. 11 mostra um diagrama ilustrativo dessas possibilidades.

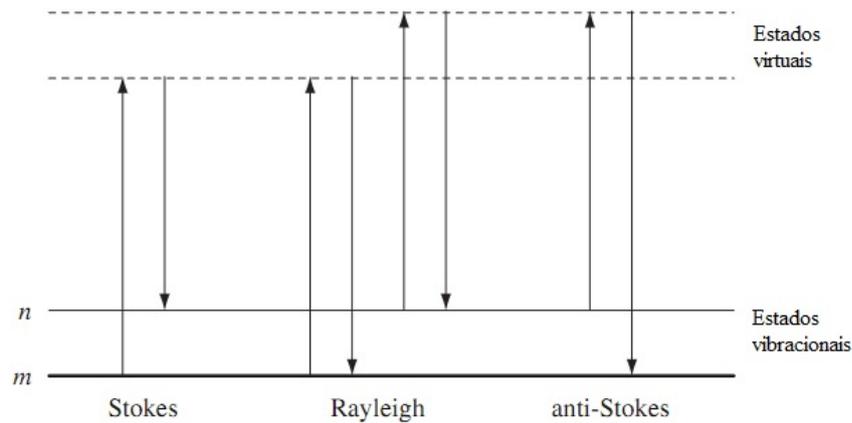


Figura 11: Diagrama dos espalhamentos Rayleigh e Raman (Stokes e anti-Stokes) [35].

A intensidade relativa dos sinais Raman Stokes e anti-Stokes depende da população dos vários estados das moléculas. A temperatura ambiente, espera-se que haja um número maior de moléculas no estado fundamental do que em um dado estado excitado. Por isso, observa-se, a essa temperatura, maior intensidade do sinal Stokes que do sinal anti-Stokes (situação ilustrada na Fig. 12). Além disso, espera-se que, com um aumento da temperatura, a intensidade anti-Stokes cresça em comparação à Stokes [35].

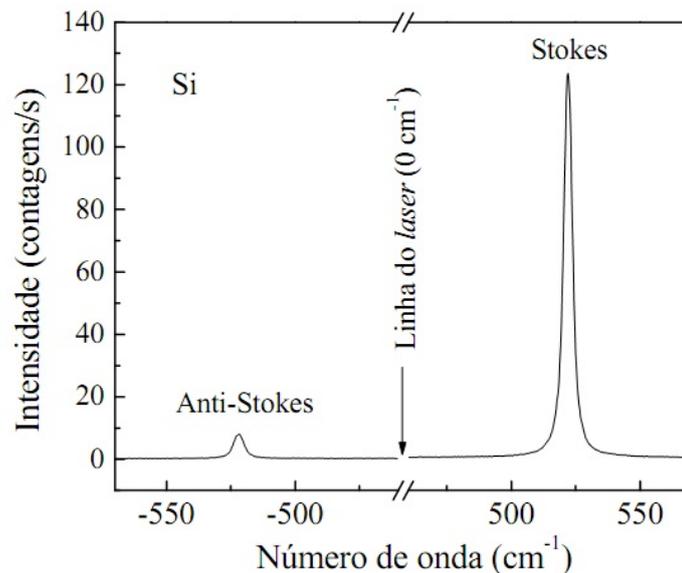


Figura 12: Espectros Raman Stokes e anti-Stokes de um monocristal de silício [13].

No caso de materiais cristalinos, pode-se considerar o espalhamento da luz como sendo uma colisão do fóton incidente (com momento $\hbar\vec{K}_i$) com um fônon, quase-partícula associada às vibrações da rede de momento $\hbar\vec{k}_n$, resultando no fóton espalhado (com momento $\hbar\vec{K}_e$). Deve-se ter, então, além da conservação da energia (tratada quando

definimos espalhamentos Stokes, anti-Stokes e Rayleigh), a conservação do momento linear do sistema. Esta leva à seguinte relação:

$$\vec{K}_e = \vec{K}_i + \vec{k}_n, \quad (3.5)$$

soma vetorial mostrada na Fig. 13.

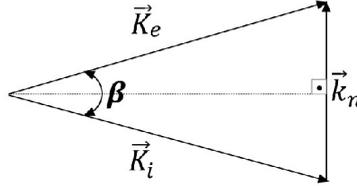


Figura 13: Diagrama da soma vetorial resultante da conservação do momento linear.

Como $\omega_n \ll \omega_i$ (já que se observa *pequenas* variações na frequência espalhada), deve-se ter $\vec{K}_e \approx \vec{K}_i$. Assim, o módulo do vetor de onda do fônon é

$$k_n = 2K_i \sin \frac{\beta}{2}, \quad (3.6)$$

onde β é o ângulo de espalhamento. De acordo com a Eq. 3.6, o valor máximo do módulo do vetor de onda do fônon é de $2K_i$, correspondendo ao caso de retroespalhamento. Para a luz visível, este valor¹ é de, aproximadamente, 10^5cm^{-1} . Já o módulo de um vetor na primeira Zona de Brillouin, à qual os valores de k_n estão confinados, é de $\pi/a \approx 10^8 \text{cm}^{-1}$, onde “ a ” é o parâmetro de rede, uma diferença de três ordens de grandeza. A conservação do momento gera, portanto, a regra de seleção

$$k_n \approx 0. \quad (3.7)$$

A condição 3.7 impõe que os fótons incidentes interagem com o cristal criando ou aniquilando fônons próximos ao centro da Zona de Brillouin, limitando as excitações que podem ser investigadas pelo espalhamento de luz visível. Esta restrição decorre da periodicidade da rede e de suas simetrias, o que pode tornar a espectroscopia Raman, bem como outras espectroscopias ópticas, interessantes em materiais amorfos, policristalinos e com impurezas.

¹Lembrando que a relação entre o número de onda e o comprimento de onda é $k = \frac{2\pi}{\lambda}$, trata-se de um cálculo simples.

3.2.1 Espectroscopia Raman em estruturas do tipo espinélio cúbico

Pretende-se, neste trabalho, obter informações a respeito da estrutura das ferritas de gadolínio sintetizadas. Como dito anteriormente, a espectroscopia Raman pode ser uma ferramenta importante nessa investigação, uma vez que o espectro obtido sofre alterações devidas a, por exemplo, distorções na rede cristalina, o surgimento de vacâncias, a presença de cátions em interstícios. Como os materiais analisados nunca são ideais, dificulta-se um consenso com relação às características dos modos vibracionais observados nos espectros. Entretanto, pode-se determinar uma faixa de frequências em que cada modo aparece no espectro.

Como a maioria das ferritas pertencem estrutura espinélio cúbico, pertencendo ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$. Os modos Raman para a fase cúbica são derivados das representações irredutíveis [36]

$$\Gamma = A_{1g}(R) + E_g(R) + T_{1g} + 3T_{2g}(R) + 2A_{2u} + 5T_{1u}(IR) + 2T_{2u}, \quad (3.8)$$

onde R e IR denotam atividades dos modos Raman e infravermelho, respectivamente. Portanto, há cinco modos Raman ativos, a temperatura ambiente: A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$, representados na Fig. 14.

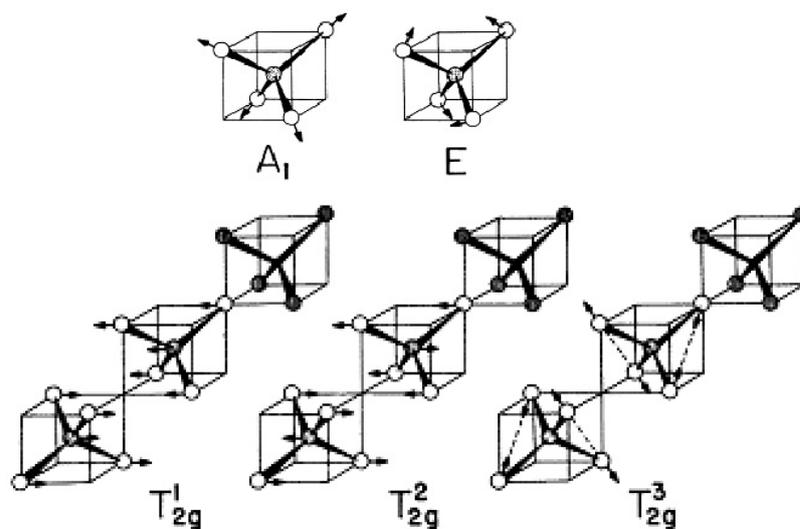


Figura 14: Modos Raman ativos da estrutura espinélio cúbico [23].

Ao se considerar que cada sítio da estrutura é uma molécula que vibra independente-

mente do outro sítio, pode-se tratar cada modo de vibração separadamente, podendo-se, portanto, interpretá-los. Segundo a ref. [36], o modo A_{1g} caracteriza-se pelo estiramento simétrico das ligações entre o oxigênio e o cátion do sítio tetraédrico; E_g e T_{2g}^3 , pela flexão simétrica e assimétrica, respectivamente, dos átomos de oxigênio; T_{2g}^1 , pela translação dos átomos do sítio; e T_{2g}^2 , pelo estiramento assimétrico dos átomos de oxigênio.

Os tensores de polarizabilidade Raman² desses modos para a simetria cúbica são representados por [38]

$$A_{1g} : \begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & a & 0 \\ 0 & 0 & a \end{bmatrix}; \quad (3.9)$$

$$E_g : \begin{bmatrix} b\sqrt{3} & 0 & 0 \\ 0 & -b\sqrt{3} & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} b & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & -2b \end{bmatrix}; \quad (3.10)$$

$$T_{2g} : \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & c \\ 0 & c & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & 0 & c \\ 0 & 0 & 0 \\ c & 0 & 0 \end{bmatrix}, \begin{bmatrix} 0 & c & 0 \\ c & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix}. \quad (3.11)$$

A princípio, a análise desses tensores seria suficiente para determinar a origem de todos os modos vibracionais observados no espectro. No entanto, há controvérsias a respeito das posições dos picos e dos modos relacionados a eles. A Tab. 2 mostra como algumas autores associam as posição dos picos por eles observados aos modos de vibrações previstos.

Também há divergências com relação à origem dos modos Raman ativos. As ref. [23, 36, 38] afirmam que todos os modos são provenientes do sítio tetraédrico. Outros autores, como a ref. [43], afirmam que apenas os modos localizados acima de 650cm^{-1} são devidos a vibrações do sítio tetraédrico; as demais se deveriam ao sítio octaédrico. Todos concordam, entretanto, que os modos de frequências mais altas se devem ao sítio tetraédrico.

²Denotados por $\overset{\leftrightarrow}{\alpha}$, esses tensores relacionam o momento de dipolo induzido de uma molécula ao campo elétrico externo aplicado sobre ela. Em geral, eles dependem das coordenadas e das frequências vibracionais nucleares. Para um entendimento do assunto, ler [37], Capítulos 2 e 3.

Tabela 2: Comparativo entre as posições dos modos Raman para a magnetita [38].

Energia Vib.(cm^{-1})	Simetria do modo					
	Shebanova [38]	Gasparov [39]	Degiorgi[40]	Graves[41]	Verble [23]	Hart [42]
668	A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}	A_{1g}
538	T_{2g}^2	T_{2g}	E_g ou T_{2g}	A_{1g}	T_{2g}^2	T_{2g}
450 – 490	T_{2g}^3		Mágnon	T_{2g}		Mágnon
306	E_g	T_{2g}	T_{2g}	E_g	T_{2g}^3	E_g
193	T_{2g}^1	T_{2g}		T_{2g}		

3.3 Espectroscopia Mössbauer

No início do século passado, o espalhamento ressonante da luz foi verificado experimentalmente [44]. Esse fenômeno ocorre, por exemplo, quando luz amarela proveniente de uma lâmpada de sódio incide sobre vapor de sódio a baixa pressão: em pouco tempo, o vapor passa a emitir luz amarela de mesma frequência da luz incidente. A energia dos fótons emitidos pela fonte é a da transição de um estado excitado de seus átomos para um estado de menor energia. Por se tratar do mesmo elemento químico, os átomos do vapor, ao absorver um fóton incidente, são excitados para o estado em que os átomos da fonte se encontravam inicialmente; ao decaírem, emitem fótons com a mesma energia (e, portanto, mesma frequência) dos incidentes.

Em 1929, Kuhn levantou a hipótese de que também poderia ocorrer espalhamento ressonante de raios- γ por núcleos [44]. Como os átomos, os núcleos também possuem níveis de energia quantizados, permanecendo a maior parte do tempo no estado fundamental devido à diferença de energia entre os níveis nucleares ser elevada (da ordem de MeV). Dessa forma, é a absorção ou a emissão de fótons γ que gera as transições nucleares.

No entanto, o espalhamento ressonante de raios- γ não é tão facilmente observado. Ao emitir um fóton, o núcleo deve sofrer um recuo em consequência da conservação de momento linear (Fig. 15). A energia cinética transmitida ao núcleo provém da transição nuclear, gerando um fóton com energia menor que a da transição. Da mesma forma, ao absorver um fóton, o núcleo adquire energia cinética, proveniente da energia do próprio fóton. Assim, para que ocorra uma transição para um nível mais energético, o fóton absorvido deve ter energia maior que a da transição. Há, portanto, um déficit de duas vezes a energia de recuo do núcleo para que ocorra espalhamento ressonante, tornando o fenômeno mais improvável.

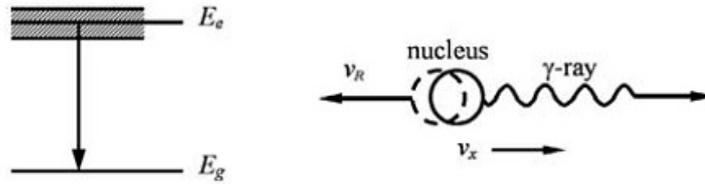


Figura 15: Recuo de um núcleo após a emissão de um fóton γ [44].

O efeito Mössbauer, descoberto em 1958 por Rudolf L. Mössbauer (rendendo-lhe o prêmio Nobel de 1961), consiste na possibilidade de haver emissão ou absorção de fótons γ sem recuo, isto é, com energia igual à da transição nuclear ($E_0 = E_e - E_g$), quando o núcleo está ligado a um cristal. Isso se deve ao fato de que o recuo, que continua existindo, é absorvido pelo sólido. Este possui massa infinitamente maior que a do núcleo, resultando em uma energia de recuo desprezível.

A espectroscopia Mössbauer baseia-se no espalhamento ressonante de radiação γ por núcleos atômicos em matrizes cristalinas, podendo fornecer informações precisas a respeito da estrutura química e das propriedades magnéticas do material. Isso porque pequenas alterações na rede ou a presença de campos magnéticos nucleares, por exemplo, podem modificar a maneira como a radiação incidente será absorvida.

3.3.1 Interações hiperfinas

As interações entre o núcleo e os campos eletromagnéticos produzidos pelos elétrons que estão em seu redor em um gás de átomos livres são denominadas *interações hiperfinas*. Em um sólido, também devemos levar em consideração os campos eletromagnéticos produzidos pelos átomos ou íons vizinhos [44]. A espectroscopia Mössbauer utiliza-se do efeito Mössbauer para observar as interações hiperfinas, possibilitando o estudo do que ocorre ao redor do núcleo.

As principais interações hiperfinas no efeito Mössbauer são:

- **Interação monopolar elétrica**, que causa um deslocamento no espectro de ressonância, denominado *desvio isomérico* (em inglês *isomer shift*);
- **Interação quadrupolar elétrica**, que provoca um desdobramento das linhas espectrais;
- **Interação dipolar magnética**, que causa um desdobramento Zeeman das linhas espectrais (ou um desdobramento hiperfino magnético).

Segue uma pequena descrição de cada interação.

3.3.1.1 Desvio isomérico

Toma-se o centro do núcleo como a origem do sistema de coordenadas ($\vec{r}' = 0$). A densidade de carga nuclear em \vec{r}' é dada por $\rho_n(\vec{r}')$ e o potencial nesse ponto devido às cargas externas é $V(\vec{r}')$. A energia devida à interação coulombiana é

$$E_e = \int \rho_n(\vec{r}') V(\vec{r}') d\tau', \quad (3.12)$$

onde a integral é tomada sobre o volume do núcleo. Como o núcleo é muito pequeno comparado à sua distância às cargas que geram o potencial, podemos aproximá-lo por sua expansão de Taylor perto da origem

$$V(\vec{r}') = V(0) + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x'_i} \right)_0 x'_i + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0 x'_i x'_j + \dots \quad (3.13)$$

Substituindo 3.13 em 3.12, temos

$$E_e = V(0) \int \rho_n(\vec{r}') d\tau' + \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\partial V}{\partial x'_i} \right)_0 \int \rho_n(\vec{r}') x'_i d\tau' + \frac{1}{2} \sum_{i,j=1}^3 \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0 \int \rho_n(\vec{r}') x'_i x'_j d\tau' + \dots \quad (3.14)$$

O primeiro termo não interfere em nosso estudo, pois se trata da energia de interação do potencial com o núcleo, este sendo considerado pontual (portanto, é uma constante). O segundo termo é nulo, porque o núcleo não possui momento de dipolo elétrico. O terceiro termo pode ser reescrito

$$E_3 = \frac{1}{2} \left[\sum_{i=1}^3 V_{ii} \right] \int \frac{1}{3} r'^2 \rho_n(\vec{r}') d\tau' + \frac{1}{6} \sum_{i,j=1}^3 V_{ij} Q_{ij}, \quad (3.15)$$

onde

$$Q_{ij} = \int (3x'_i x'_j - \delta_{ij} r'^2) \rho_n(\vec{r}') d\tau' \quad (3.16)$$

é o tensor momento quadrupolar e

$$V_{ij} = \left(\frac{\partial^2 V}{\partial x'_i \partial x'_j} \right)_0 \quad (3.17)$$

é o tensor gradiente de campo elétrico (GCE).

O primeiro termo da Eq. 3.15 é a energia de interação de monopolo, que se deve

ao volume finito do núcleo e será tratada nesta seção. O segundo termo é a energia de interação quadrupolar, que será assunto da próxima seção.

Podemos escolher o sistema de coordenadas de forma que o tensor V_{ij} seja diagonal. Seu traço será, então, a equação de Poisson

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = -4\pi\rho_e(0), \quad (3.18)$$

onde $\rho_e(0) = -e|\psi(0)|^2$ é a densidade eletrônica de carga no núcleo. Assim, o primeiro termo de 3.15, denominado δE , pode ser reescrito como

$$\delta E = \frac{2\pi}{3}Ze^2|\psi(0)|^2\langle r^2 \rangle, \quad (3.19)$$

onde

$$\langle r^2 \rangle = \frac{\int r^2\rho_n(\vec{r})d\tau}{\int \rho_n(\vec{r})d\tau} = \frac{\int r^2\rho_n(\vec{r})d\tau}{Ze} \quad (3.20)$$

é o raio quadrático médio da distribuição de carga do núcleo.

Da Eq. 3.19, percebe-se que o volume finito do núcleo causa um desvio de δE no nível de energia com relação a um núcleo pontual. Esse desvio deve ter valores diferentes para um núcleo no estado fundamental e outro no estado excitado, já que os raios devem ser diferentes nas duas situações (esses desvios serão denotados por δE^f e δE^e , respectivamente), como mostra a Fig. 16 (a). Dessa forma, o mesmo isótopo Mössbauer pode estar ligado de formas diferentes na fonte (do inglês *source*; subíndice “s”) e na amostra, então $|\psi_s(0)|^2 \neq |\psi_a(0)|^2$. Da mesma maneira, deve-se ter $\delta E_s^f \neq \delta E_a^f$ e $\delta E_s^e \neq \delta E_a^e$. Assim, a energia do raio- γ emitido pela fonte é

$$E_s = E_0 + \delta E_s^e - \delta E_s^f \quad (3.21)$$

e só ocorrerá absorção ressonante na amostra se a energia dos raios- γ que a atingirem for

$$E_a = E_0 + \delta E_a^e - \delta E_a^f \quad (3.22)$$

.

A diferença entre as Eqs 3.22 e 3.21 fornece o desvio isomérico δ , mostrado na Fig. 16 (b), que é dado por

$$\delta = E_a - E_s = \frac{2\pi}{3}Ze^2(|\psi_a(0)|^2 - |\psi_b(0)|^2)(\langle r^2 \rangle_e - \langle r^2 \rangle_f). \quad (3.23)$$

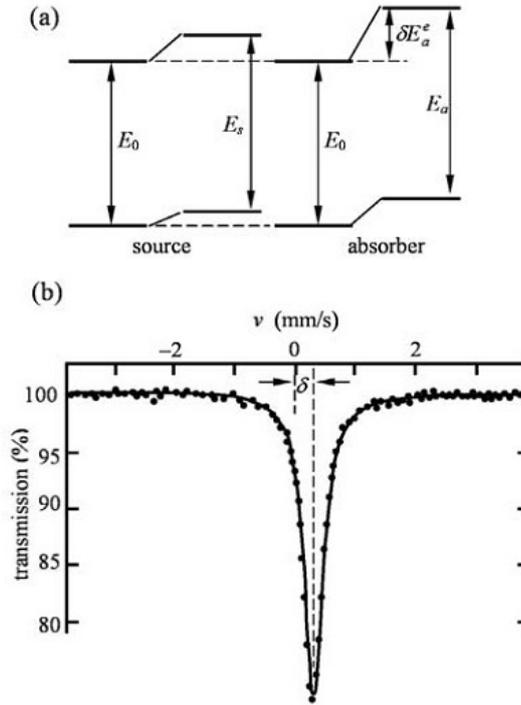


Figura 16: (a) Desvio na energia dos níveis nucleares devido à interação de monopolo elétrico. (b) Espectro Mössbauer na presença de desvio isomérico [44].

3.3.2 Interação quadrupolar elétrica

Pode-se considerar que o núcleo possui simetria axial. Escolhe-se, então, o eixo z' como seu eixo de simetria (eixo principal de Q_{ij}), tornando não-nulos apenas os termos diagonais do tensor, sendo que $Q_{11} = Q_{22}$ e $\sum_{i=1}^3 Q_{ii} = 0$, porque o traço do tensor é nulo. Assim, todos os elementos do tensor podem ser descritos em termo de uma quantidade Q , tal que $eQ = Q_{33}$ ou

$$Q = \frac{1}{e} \int (3z'^2 - r'^2) \rho_n(\vec{r}') d\tau'. \quad (3.24)$$

O tensor GCE é escolhido de forma que $|V_{zz}| \geq |V_{xx}| \geq |V_{yy}|$. Levando em consideração que o GCE obedece a equação de Laplace, seus termos podem ser determinados por dois parâmetros: V_{zz} e η , definido por $\eta = (V_{xx} - V_{yy})/V_{zz}$ e denominado parâmetro assimétrico. Obviamente, $0 \leq \eta \leq 1$.

Deve-se encontrar os autovalores do hamiltoniano para a interação de quadrupolo elétrico (H_Q), que são as energias E_Q^m dos estados fundamental e excitado, sendo a transição entre esses estados a responsável pela emissão de radiação γ . O superíndice m se relaciona ao autovalor do operador spin na direção z' (que é $m\hbar$) e varia de $-S$ até S (lembrando que o autovalor do operador de spin, \hat{S}^2 , é $\hbar^2 S(S+1)$)³. As energias são

³Para um tratamento mais matemático, ver [44], seção 2.2.

dadas por

$$E_Q^m = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)} [3m^2 - S(S+1)] \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}. \quad (3.25)$$

Como E_Q^m depende de m^2 , há uma degenerescência. Para um mesmo valor de S , tem-se diferentes valores de $|m|$, que geram diferentes valores de energia: daí o desdobramento no espectro. A Fig. 17 mostra a diferença entre os níveis de energia (a) e o dubleto que surge no espectro.

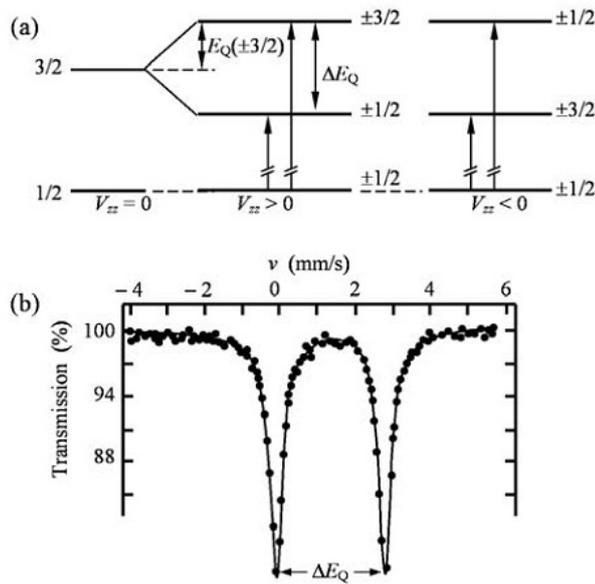


Figura 17: (a) Desdobramentos por interação quadrupolar dos níveis de energia do ^{57}Fe (b) Espectro Mössbauer desdobramento quadrupolar [44].

A diferença de energia de dois níveis consecutivos é dada pela relação

$$\Delta E_Q = \frac{eQV_{zz}}{2} \left(1 + \frac{\eta^2}{3}\right)^{1/2}. \quad (3.26)$$

O desdobramento envolve o momento de quadrupolo, quantidade nuclear, e o gradiente de campo elétrico, quantidade eletrônica. O primeiro é fixo para os núclídeos Mössbauer e o segundo pode ser obtido a partir dos espectros Mössbauer, tendo relação com as distribuições eletrônicas dos íons vizinhos e do próprio átomo Mössbauer.

3.3.3 Interação dipolar magnética

A interação do momento de dipolo magnético nuclear $\vec{\mu}$ com o campo magnético no núcleo \vec{B} gerado pelos elétrons ou íons a seu redor é denominada interação magnética hiperfina. Essa interação quebra a degenerescência do nível de energia de um núcleo

com spin S em $(2S + 1)$ subníveis (Fig. 18(a)). Esse desdobramento é semelhante ao efeito Zeeman, mas só foi descoberto muito tempo depois, porque o desdobramento de níveis nucleares é consideravelmente menor que o de níveis atômicos, só sendo possível resolvê-los após a descoberta do efeito Mössbauer.

O hamiltoniano dessa interação é dado por

$$\hat{H}_M = -\hat{\vec{\mu}} \cdot \vec{B} = -g\mu_N \hat{\vec{S}} \cdot \vec{B}, \quad (3.27)$$

onde g é o fator- g nuclear, μ_N é o magnéton nuclear e $\hat{\vec{S}}$ é o operador de spin nuclear (cujo eixo de quantização é paralelo a \vec{B}). Os autovalores correspondentes são

$$E_M^m = -gmB\mu_N, \quad (3.28)$$

onde, novamente, m se relaciona ao autovalor do operador spin na direção paralela a \vec{B} .

No caso do ^{57}Fe , o estado fundamental tem $S = 1/2$ e se desdobra em dois subníveis enquanto o primeiro estado excitado, com $S = 3/2$, se desdobra em outros quatro subníveis. Geram-se seis transições possíveis, sendo a regra de seleção $\Delta m = 0, \pm 1$, e um espectro Mössbauer correspondente, mostrando seis linhas de absorção (Fig. 18(b)), cujas posições podem ser calculadas pela Eq. 3.28.

O fator- g nuclear, em geral, é diferente para o estado fundamental e para o estado excitado, o que causa separações distintas entre os subníveis dos dois estados.

Como a energia de cada subnível é diretamente proporcional ao campo magnético que atua sobre o núcleo, a espectroscopia Mössbauer possibilita sua medição. Também é possível obter informações a respeito da orientação desse campo com relação ao núcleo e da direção da radiação- γ emitida a partir das intensidades das linhas.

3.3.3.1 Campo magnético efetivo

Além do campo magnético hiperfino, devemos levar em consideração os campos aplicados externamente sobre o núcleo, que podem ter origem em um ordenamento magnético do material ou pode ser aplicado externamente a ele. Os primeiros trabalhos a este respeito utilizando o efeito Mössbauer eram tanto teóricos quanto experimentais. Sawatsky *et al.* [45] desenvolveram um método, para materiais ferrimagnéticos, para inferir a relação entre o campo hiperfino em cada sítio com a respectiva interação de troca, admitindo aproximações de campo molecular e supondo que apenas dois tipos de íons metálicos compõem

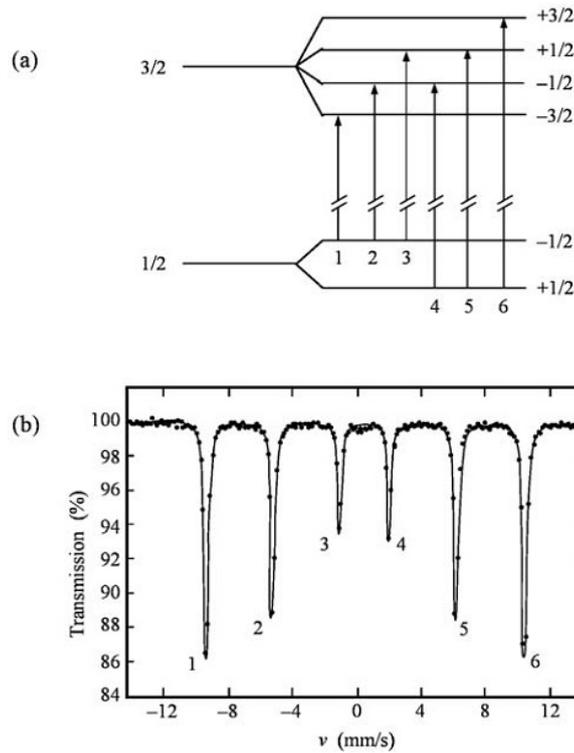


Figura 18: (a) Desdobramento por interação dipolar magnética dos níveis de energia do ^{57}Fe (b) Espectro Mössbauer de FeF_3 a $4,2\text{K}$. O sexteto se deve ao desdobramento magnético [44].

o sítio A. O campo hiperfino do sítio B foi calculado por meio da Eq.3.29, partindo do fato que os primeiros vizinhos de um íon no sítio B são íons do sítio A.

$$H(B) = 2J_1n \langle S_z(A_1) \rangle + 2J_2(6 - n) \langle S_z(A_2) \rangle, \quad (3.29)$$

onde J_1 e J_2 são as interações de troca para os dois íons no sítio A, n é o número de primeiros vizinhos do tipo 1, $(6 - n)$ é o número de primeiros vizinhos do tipo 2 e $\langle S_z(A_j) \rangle$ é o valor médio da componente z do spin para cada tipo de íon do sítio A. Nessa equação, admite-se apenas interações do tipo A-B, já que as demais são comparativamente fracas.

3.3.4 Interações quadrupolar elétrica e dipolar magnética combinadas

Há casos em que um momento de dipolo magnético e um GCE estão presentes simultaneamente. O espectro Mössbauer dependerá, então, das intensidades relativas desses dois tipos de interação e das direções do GCE, do campo magnético e dos raios- γ incidentes. Supondo o eixo z como eixo principal do GCE, o hamiltoniano que descreve esse

tipo de interação tem a forma

$$\hat{H}_{QM} = \hat{H}_Q + \hat{H}_{QM} = \frac{eQV_{zz}}{4S(2S-1)} \left[3\hat{S}_z^2 - \hat{S}^2 + \frac{1}{2}\eta(\hat{S}_+^2 + \hat{S}_-^2) \right] - g\mu_N B \left\{ \left[\frac{1}{2}(\hat{S}_+ + \hat{S}_-) \cos\varphi + \frac{1}{2}(\hat{S}_+ - \hat{S}_-) \sin\varphi \right] \sin\theta + \hat{S}_z \cos\theta \right\}, \quad (3.30)$$

onde as grandezas são as mesmas já definidas nas Eqs. 3.25 e 3.27 e os ângulos são mostrados na figura 19.

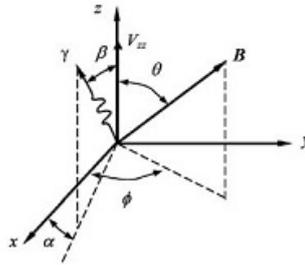


Figura 19: Orientações relativas de V_{zz} e da direção dos raios- γ [44].

Novamente, as energias são encontradas calculando-se os autovalores do hamiltoniano. No entanto, para valores de $S > 1/2$ este cálculo não é simples, sendo feito inicialmente apenas por meios numéricos. Atualmente, existem métodos analíticos utilizados na obtenção dessas soluções, sendo que o de Häggström foi o primeiro apresentado [44]. Devido à dificuldade dos cálculos, eles não serão apresentados neste trabalho, indicando-se, para isso, a leitura da ref. [44].

Um exemplo de espectro Mössbauer de uma amostra em que há a combinação das interações quadrupolar elétrica e dipolar magnética é mostrado na Fig. 20.

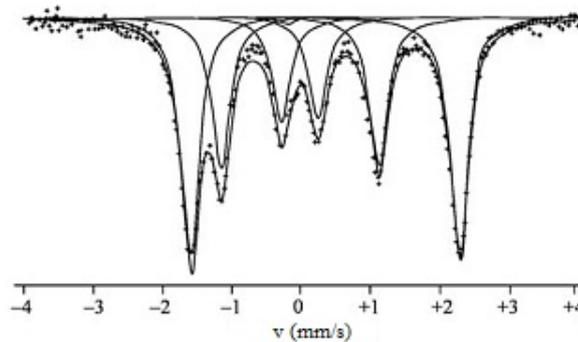


Figura 20: Espectro Mössbauer de FeGe a temperatura ambiente. Há interações quadrupolar elétrica e dipolar magnética [44].

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Em 1931, os alemães Max Knott e Ernest Ruska inventaram o protótipo do microscópio eletrônico, capaz de ampliações de até 400 vezes [46]. Apenas oito anos depois, o primeiro microscópio eletrônico de transmissão (MET) foi produzido em escala comercial pela Siemens [46]. Esse equipamento permitiu que objetos 100.000 vezes menores do que os que eram observados em microscópios ópticos (que ampliava os objetos observados em até 1000 vezes) passassem a ser “visíveis” [47]. Dessa forma, a escala nanométrica se torna passível de observação, dando início ao desenvolvimento da nanotecnologia.

O princípio de funcionamento do microscópio eletrônico é o mesmo do microscópio óptico, substituindo-se a luz visível por um feixe de elétrons, que são obtidos pelo aquecimento de um filamento localizado na parte superior do microscópio. Os elétrons são, então, acelerados por uma diferença de potencial da ordem de kV (ver Fig. 21) e passam pelas lentes do condensador, formando o feixe. Por se tratar de partículas, é necessário fazer vácuo no tubo pelo qual o feixe passa. Este incide no material analisado, que deve ser suficientemente fino para que uma parte dos elétrons seja transmitida (formando a parte clara da imagem) e outra, interaja com o material e seja espalhada. O feixe é focado no tubo por meio de campos magnéticos (lentes magnéticas).

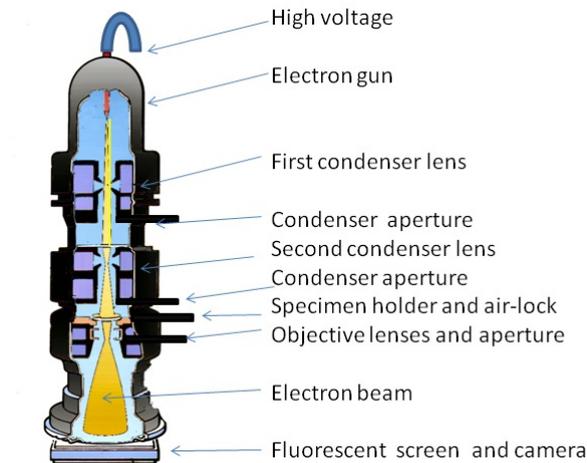


Figura 21: Esquema simplificado de um microscópio eletrônico de transmissão [48].

O olho humano é incapaz de “enxergar” elétrons. Por isso, precisamos de um mecanismo para converter o feixe de elétrons que emerge da amostra em luz visível, o que é obtido pela catodoluminescência [49]. Este processo consiste na emissão de radiação eletromagnética por um material após sua excitação por um bombardeamento de elétrons, sendo que a intensidade da luz emitida por uma dada região está relacionada com a

quantidade de elétrons que a atingem. Em geral, as telas de microscópios eletrônicos são recobertas com materiais que emitem luz com comprimento de onda em torno de 550nm (verde) [49], que é o centro do espectro visível. A imagem que se vê no écran é composta, portanto, de diferentes tonalidades de verde.

Para a obtenção de imagens digitais, são usados detectores de semicondutores, sistemas cintilador-fotomultiplicadora (que podem utilizar câmeras de TV para gerar imagens) ou detectores CCD (Charge-Coupled Device). Um exemplo de imagem obtida por câmera é mostrada na Fig. 22. As partes mais escuras da figura são aglomerados de nanopartículas e as partes mais claras são a película utilizada na preparação da tela que contém a amostra.

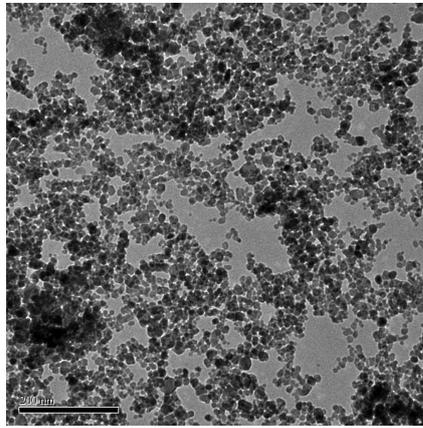


Figura 22: Exemplo de fotografia obtida com o microscópio eletrônico de transmissão, utilizando uma câmera de TV.

A partir das micrografias obtidas, mede-se o diâmetro de uma grande quantidade de partículas com o auxílio de um software. Com esses dados, monta-se um histograma e se traça uma curva de distribuição, fazendo seu ajuste com uma distribuição log-normal, como mostrado na equação abaixo:

$$P(D) = \frac{1}{D\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{(\ln D - \ln D_{med})^2}{2\sigma^2}\right], \quad (3.31)$$

onde D é o diâmetro medido de cada nanopartícula, D_{med} é seu diâmetro médio e σ , o desvio padrão. Tendo este valor, pode-se fazer uma análise da polidispersão da amostra analisada.

Assim, a Microscopia Eletrônica de Transmissão nos possibilita observar a morfologia das nanopartículas, seu diâmetro médio e sua polidispersão. Vale lembrar que, ao contrário da análise de Difração de Raios-X, o diâmetro médio aferido por MET leva em consideração possíveis regiões não-cristalinas da nanopartícula.

4 *Procedimentos Experimentais*

Neste capítulo, o método de síntese das nanopartículas e, de maneira breve, o aparato experimental utilizado em sua caracterização serão descritos.

4.1 Síntese

A fim de sintetizar as ferritas à base de gadolínio pelo método da coprecipitação química, substitui-se gradativamente íons Fe^{3+} por Gd^{3+} , seguindo a metodologia desenvolvida em [50]. Para tal, foram utilizados os reagentes cloreto férrico hexa-hidratado ($FeCl_3 \cdot 6(H_2O)$, Vetec), cloreto ferroso tetra-hidratado ($FeCl_2 \cdot 4(H_2O)$, J. T. Barker), cloreto de gadolínio (III) anidro ($GdCl_3$, Acros Organics), hidróxido de amônio (NH_4OH , Vetec) e ácido clorídrico (HCl, Synth). Vale lembrar que a única diferença entre as sínteses das amostras é a concentração de Fe^{3+} e de Gd^{3+} .

Em um béquer de 100mL, dissolveram-se as massas dos reagentes correspondentes às quantidades de matéria de Fe^{2+} , de Fe^{3+} e de Gd^{3+} de cada amostra (ver Tab. 3) em 15mL de água deionizada. Agitou-se a solução com um agitador magnético, a velocidade de 1200rpm, adicionando 8mL de hidróxido de amônio. Em seguida, a solução foi aquecida, ainda mantida sob agitação, até sua temperatura de ebulição (cerca de $90^\circ C$), à qual foi mantida por 30 minutos.

As partículas foram separadas com um ímã e lavadas com água deionizada, processo repetido por cinco vezes. Em seguida, adicionou-se água deionizada até completar um volume de 50mL, agitando bem a solução. Acrescentou-se uma pequena quantidade de ácido clorídrico à solução, até que o valor de seu pH atingisse 2. Então, o fluido foi emergido em banho de ultrassom por 10 minutos e agitado por 2 horas com o agitador magnético a velocidade de 1200rpm. Por fim, o fluido foi novamente emergido em banho de ultrassom por 10 minutos. Caso o pH do fluido estivesse acima de 2, acrescentou-se mais uma pequena quantidade de ácido clorídrico para diminuí-lo.

Tabela 3: Quantidade de matéria de cada íon por amostra.

Amostra	$Fe^{2+}(10^{-3}mol)$	$Fe^{3+}(10^{-3}mol)$	$Gd^{3+}(10^{-3}mol)$
Gd00	3,75	7,50	0,00
Gd05	3,75	7,31	0,19
Gd10	3,75	7,13	0,38
Gd15	3,75	6,94	0,56
Gd20	3,75	6,75	0,75
Gd30	3,75	6,38	1,13
Gd40	3,75	6,00	1,50
Gd50	3,75	5,63	1,88

4.2 Difração de Raios-X

As medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas no Laboratório de Difractometria de Raios-X do Instituto de Geociências da Universidade de Brasília com um difratômetro modelo Rigaku (Ultima IV) no intervalo de 10° a 120° na configuração $\theta - 2\theta$. Um tubo de cobre foi utilizado como fonte (linha K_α , $1,5418\text{\AA}$), com passo de $0,05^\circ$ e velocidade de varredura de $0,5^\circ$ por minuto. Como padrão, utilizamos silício cristalino.

As amostras foram secadas a vácuo e maceradas em almofariz de ágata. A partir dos difratogramas de DRX, calculou-se o diâmetro médio das partículas e seu parâmetro de rede. Posteriormente, os dados foram refinados pelo método de Rietveld, obtendo-se, além dos parâmetros já citados, a composição de cada amostra.

4.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman foram obtidos, a temperatura ambiente, na configuração Macro-Raman. O equipamento utilizado foi um espectrômetro triplo Jobin-Yvon modelo T64000 com grades de 1800linhas/mm e com uma CCD de 2048×512 pixels, resfriada com nitrogênio líquido. Usou-se a linha $514,5nm$ de um laser de íon argônio, com potência de $300mW$ e intervalo de 180 a $800cm^{-1}$ para as amostras Gd00, Gd10, Gd30 e Gd50 e potência $200mW$ e intervalo de 150 a $800cm^{-1}$ para as demais amostras.

4.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer foram obtidos na geometria de transmissão, com uma fonte de ^{57}Co em uma matriz de ródio (Rh), a 77K. O sistema de velocidade foi calibrado com uma folha fina de ferro e o ajuste dos espectros foi feito por critérios de mínimos quadrados por uma combinação de lorentzianas.

4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As medidas de MET foram realizadas no Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília no Laboratório de Microscopia Eletrônica. Utilizamos um microscópio MET JEOL JEM 1011, com filamento de tungstênio. As micrografias foram obtidas com uma câmera, a uma voltagem de 80kV, com ampliações de 200 mil a 250 mil vezes. Em seguida, as contagens foram feitas com o aplicativo ImageJ.

Para a preparação das telas para as micrografias, cerca de $5\mu\text{L}$ do fluido foram diluídos em $100\mu\text{L}$ de água destilada e colocando a solução resultante no banho de ultrassom por 10 minutos. Foi colocado, então, $1\mu\text{L}$ de solução sobre uma tela de cobre anteriormente preparada com Formvar (polivinil formal).

5 Resultados e discussão

5.1 Difração de Raios-X

Na Fig. 23, são mostrados os padrões de difração de raios-X de todas as amostras estudadas. Esses padrões revelam que as amostras têm estrutura do tipo espinélio cúbica, com grupo espacial ($Fd\bar{3}m$), em concordância com o esperado para a ferrita de Gadolínio. As pequenas variações observadas nas posições e larguras a meia altura dos picos de difração indicam mudanças no parâmetro de rede da célula unitária, a , e no diâmetro das nanopartículas (NPs) de ferrita de Gd. As variações dos parâmetros de rede, obtidos pela lei de Bragg, e dos diâmetros das nanopartículas, obtidos pela Equação de Scherrer (3.2), são mostradas nas Fig. 24 (a) e (b), respectivamente.

O aumento do parâmetro de rede observado na Fig. 24(a) pode ser explicado levando-se em conta os diferentes raios iônicos dos íons Gd^{3+} (0.94\AA) e Fe^{3+} (0.68\AA). Assim, ao se substituir íons de ferro por íons de gadolínio, espera-se verificar uma aumento de a .

O parâmetro de rede da fase cúbica pode ser calculado usando seguinte equação

$$d_{hkl}^2 = \left\{ \frac{h^2}{a^2} + \frac{k^2}{a^2} + \frac{l^2}{a^2} \right\}^{-1}, \quad (5.1)$$

onde h , k e l são os índices de Miller. De acordo com a ref. [51], a correlação entre o raio iônico e parâmetro de rede é dada por

$$a_{calc} = \frac{8}{3\sqrt{3}}[(r_A + R_0) + \sqrt{3}(r_B + R_0)], \quad (5.2)$$

onde R_0 é o raio do ion de oxigênio (1.32\AA) e r_A e r_B são os raios iônicos dos sítios tetraédrico e octaédrico, respectivamente. É necessário conhecer a distribuição dos cátions para calcular r_A e r_B . Como essa informação não está disponível, partiu-se da hipótese de que todos os íons de gadolínio foram introduzidos no sítio octaédrico. Esta suposição é suportada ao se levar em conta que os íons Gd^{3+} (0.94\AA) têm raio iônico maior que os íons

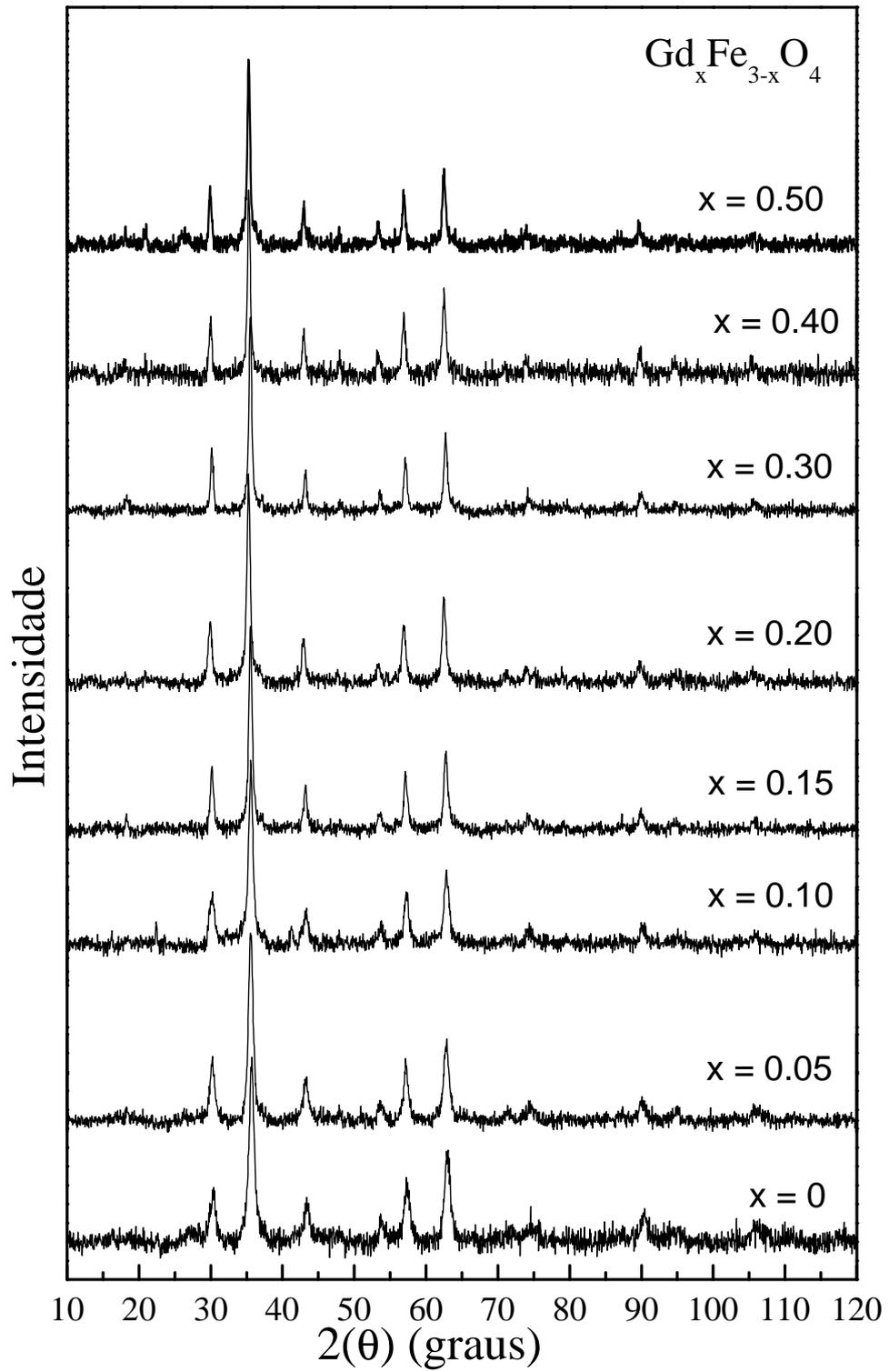


Figura 23: Difratoigramas de raios-X das nanopartículas de $Gd_xFe_{3-x}O_4$.

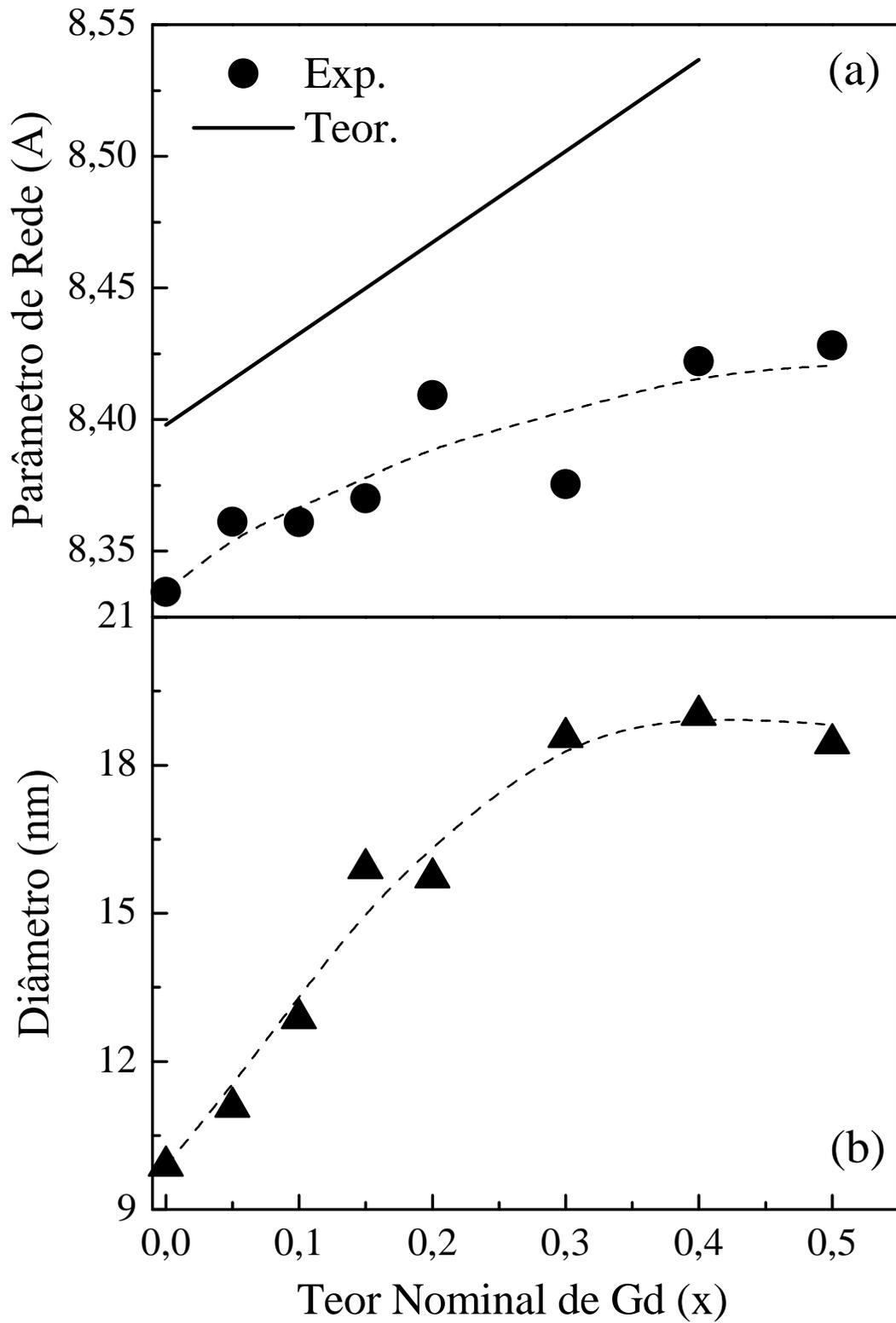


Figura 24: Parâmetro de rede (a) e diâmetro médio (b) das nanopartículas de $Gd_xFe_{3-x}O_4$, obtidos por DRX.

Fe^{3+} e que este raio é maior no sítio octaédrico (0.68\AA) do que no tetraédrico (0.61\AA). Essa hipótese está de acordo com a ref. [27]. Em conformidade com essa distribuição, pode-se expressar a seguinte relação

$$[Fe^{3+}]_A[Gd_x^{3+}Fe_{1-x}^{3+}Fe^{2+}]_B, \quad (5.3)$$

onde $0 \leq x \leq 0.5$. O raio iônico de cada sítio é calculado segundo as equações [52]

$$\begin{aligned} r_A &= r_{Fe^{3+}} \\ r_B &= [r_{Fe^{2+}} + xr_{Gd^{3+}} + (1-x)r_{Fe^{3+}}]/2. \end{aligned} \quad (5.4)$$

Uma comparação entre os valores calculados dos parâmetros de rede e os valores experimentais obtidos para as diferentes amostras é mostrada na Fig. 24(a). O valor calculado para $x = 0$ está de acordo com o encontrado para a magnetita bulk [53]. A divergência entre os parâmetros de rede das NPs com $x = 0$ e o da magnetita *bulk* é fato comum quando se trata de sistemas nanoparticulados [54, 55]. Essas diferenças estão, muitas vezes, associadas à presença de *stress* superficial [54], baixa cristalinidade, presença de vacâncias [56], entre outras [52].

Note na Fig. 24(a) que a taxa de crescimento de $a_{cal.}$ é muito maior que a dos valores de a_{exp} obtidos experimentalmente. Este comportamento pode estar relacionado à divergência entre o teor nominal de gadolínio e o teor efetivamente introduzido na estrutura cristalina das amostras, sugerindo, assim, que o teor de gadolínio na amostra é menor que o esperado.

O aumento no diâmetro das nanopartículas, mostrado na Fig. 24 (b), é um fato curioso. Este resultado é contrário ao observado por Zhao *et al.* [12] ao estudar a introdução de Gd em ferritas de Ni-Mn. A explicação dada pelos autores para o decréscimo do diâmetro das NPs levou em conta que a introdução dos íons de Gd e, conseqüentemente o aumento do parâmetro de rede, gerou uma deformação da rede cristalina que produziu um tensão interna na estrutura das nanopartículas. Tal tensão poderia impedir o crescimento do grão e, portanto, o tamanho das NPs das amostras dopadas com íons de Gd^{3+} seria menor que o das não dopadas. Outra hipótese levantada pelos autores seria a presença de íons de Gd na superfície das NPs, o que impediria o seu crescimento.

5.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Micrografias obtidas por MET das NPs de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$ e seus respectivos histogramas são mostrados na Fig. 25. Nota-se das imagens que, de modo geral, as NPs não apresentam formato regular, havendo, inclusive, NPs na forma de bastões para maiores teores de gadolínio. Os histogramas revelam que tanto o diâmetro médio quanto a dispersão de tamanho crescem com o aumento de x . Os diâmetros médios obtidos por MET e DRX, são mostrados na Tab. 4.

É importante notar que, apesar dos diâmetros médios obtido por ambas as técnicas crescerem com o teor nominal de Gd, existe uma grande divergência entre seus valores. Como a DRX revela apenas o diâmetro cristalino das nanopartículas enquanto o MET revela seu diâmetro total, seria esperado, contrariamente ao observado, que o diâmetro obtido por DRX fosse menor que o obtido por MET. Uma possível explicação para esta contradição seria a possibilidade de que as nanopartículas menores apresentem qualidade cristalina muito inferior às maiores. Dessa maneira, o feixe de Raios-X seria espalhado preferencialmente pelas partículas maiores, o que aumentaria os diâmetros médios medidos por essa técnica.

Tabela 4: Diâmetros médios e polidispersões obtidos por DRX e por MET.

Teor nominal de Gd (x)	Diâmetro DRX (nm)	Diâmetro MET (nm)	Polidispersão MET
0,00	12,5	9,5	0,33
0,05	17,4	9,2	0,34
0,10	14,6	8,9	0,49
0,15	21,6	9,8	0,39
0,20	19,6	10,4	0,73
0,30	21,7	12,1	0,51
0,40	22,0	11,2	0,51
0,50	31,8	10,8	0,54

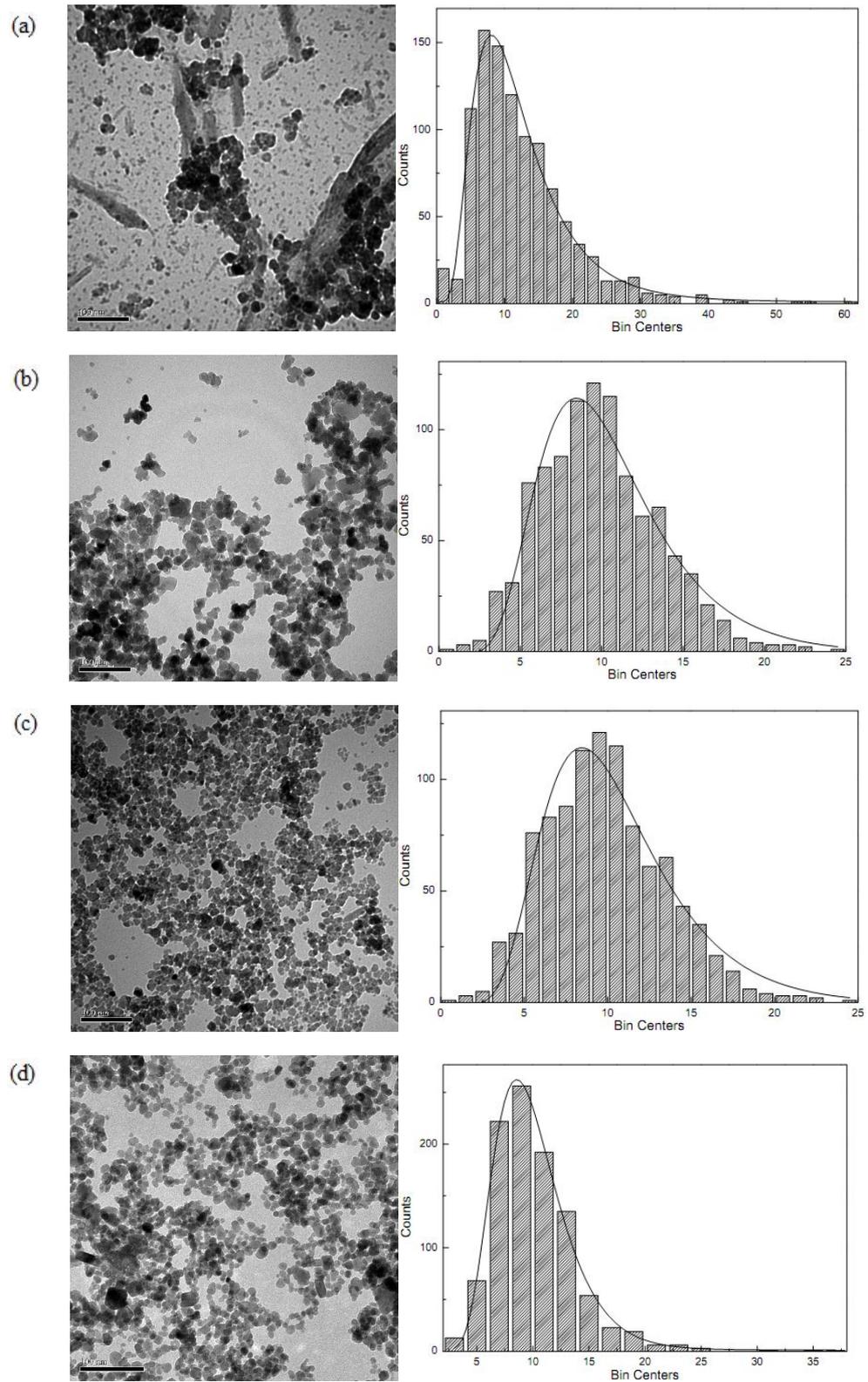


Figura 25: Micrografias obtidas por MET e seus respectivos histogramas. As amostras apresentadas são (a)Gd50; (b)Gd30; (c)Gd15; (d)Gd00.

5.3 Espectroscopia Raman

Os espectros Raman das amostras com diferentes teores de Gd, realizados na região dos modos vibracionais característicos das ferritas cúbicas (200 a 800cm^{-1}), são mostrados na Fig. 26. Com o objetivo de investigar as propriedades estruturais das NPs, todos os espectros foram ajustados com curvas lorentzianas as quais revelaram a presença de cinco modos vibracionais, localizados em torno de 715 , 670 , 540 , 500 e 350 cm^{-1} . Este resultado é consistente com o esperado para uma ferrita espinélio cúbica do grupo espacial ($Fd\bar{3}m$), para a qual são previstos cinco modos com simetrias A_{1g} , E_g e $3T_{2g}$. De acordo com a literatura [57], os modos vibracionais com energias acima de 650 cm^{-1} são devidos a vibrações do tipo metal-oxigênio no sítio tetraédrico (sítio A) enquanto os modos vibracionais localizados abaixo deste valor são atribuídos às ligações metal-oxigênio no sítio octaédrico.

Um ponto interessante a ser comentado é a alta energia encontrada para o modo A_{1g} ($\sim 715\text{cm}^{-1}$). Na maior parte dos trabalhos envolvendo magnetita [41, 58], esse modo vibracional aparece em torno de 670 cm^{-1} , energia bem inferior à aqui observada. Apenas no trabalho de Graves *et al* [41] o modo A_{1g} foi encontrado em 706 cm^{-1} . Uma possível explicação para energia vibracional acima do esperado seria a presença de vacâncias na estrutura cristalina das ferritas estudadas. Esta suposição está de acordo com o observado para o espectro Raman da maghemita, onde $8/3$ dos átomos de Fe são substituídos por vacâncias. Nesse caso, o modo A_{1g} aparece em torno de 700 cm^{-1} [59]. A presença de vacâncias também está de acordo com o menor valor encontrado para o parâmetro de rede das estruturas aqui estudadas, uma vez que, mesmo apresentando a mesma estrutura cristalina e composição química, o parâmetro de rede da maghemita é menor que o da magnetita.

A Fig. 27 mostra as variações das energias dos modos vibracionais com simetrias A_{1g} e E_g característicos dos sítios A e B, respectivamente. Verifica-se na figura que a energia do modo E_g (A_{1g}) aumenta (decrece) com o aumento do teor nominal de Gd nas amostras. Apesar de não mostrado, também se verifica que o modo vibracional em 670 cm^{-1} tem comportamento similar ao observado para o modo A_{1g} . Resultado semelhante ao observado para o modo de menor energia (E_g) é verificado para os modos em torno de 540 e 500 cm^{-1} . Estes comportamentos evidenciam que os dois modos de mais altas energias são característicos do sítio tetraédrico e, conseqüentemente, os modos de mais baixas energias são atribuídos ao sítio octaédrico.

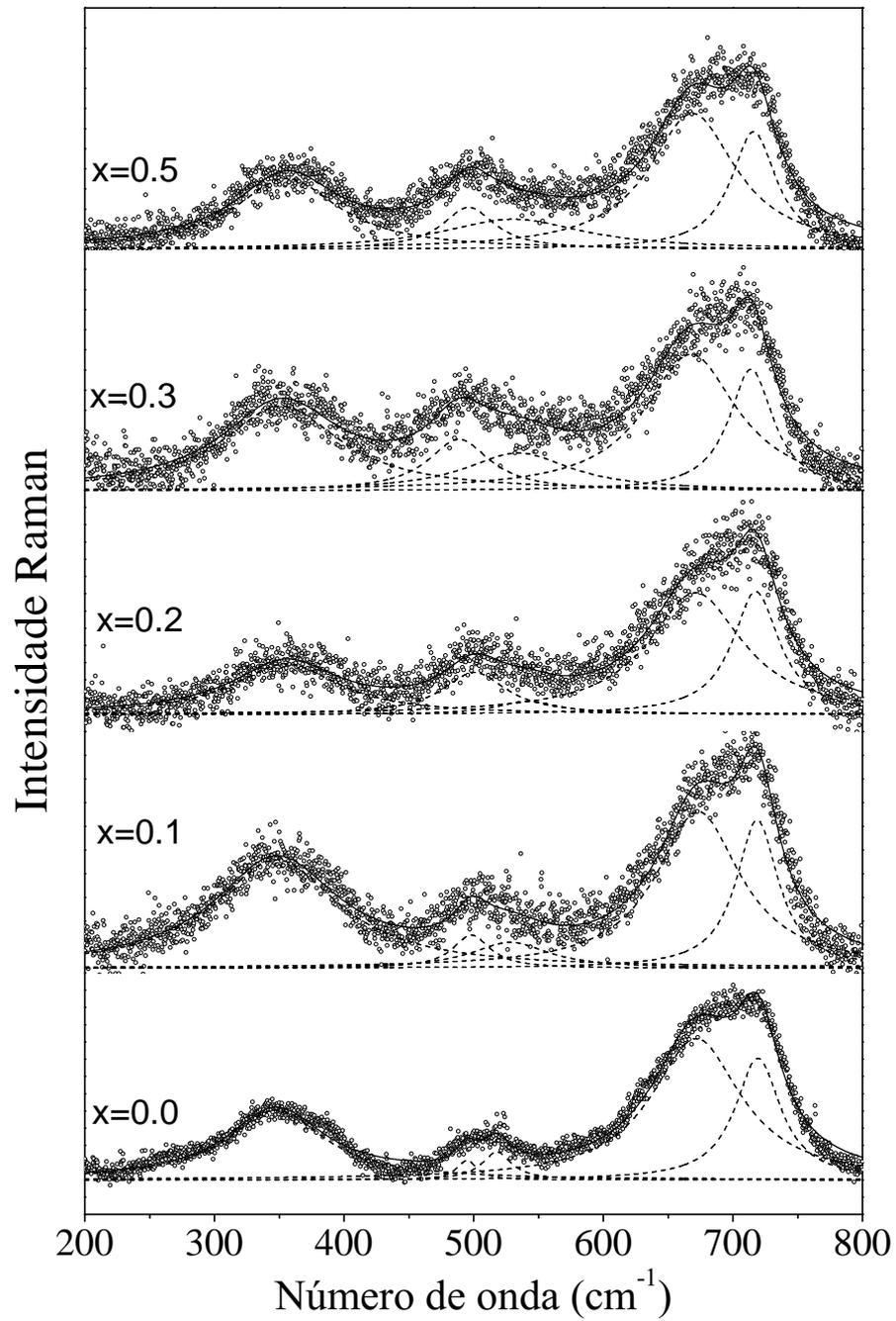


Figura 26: Espectros Raman das nanopartículas de $Gd_xFe_{3-x}O_4$, com $x = 0; 0,1; 0,2; 0,3$ e $0,5$

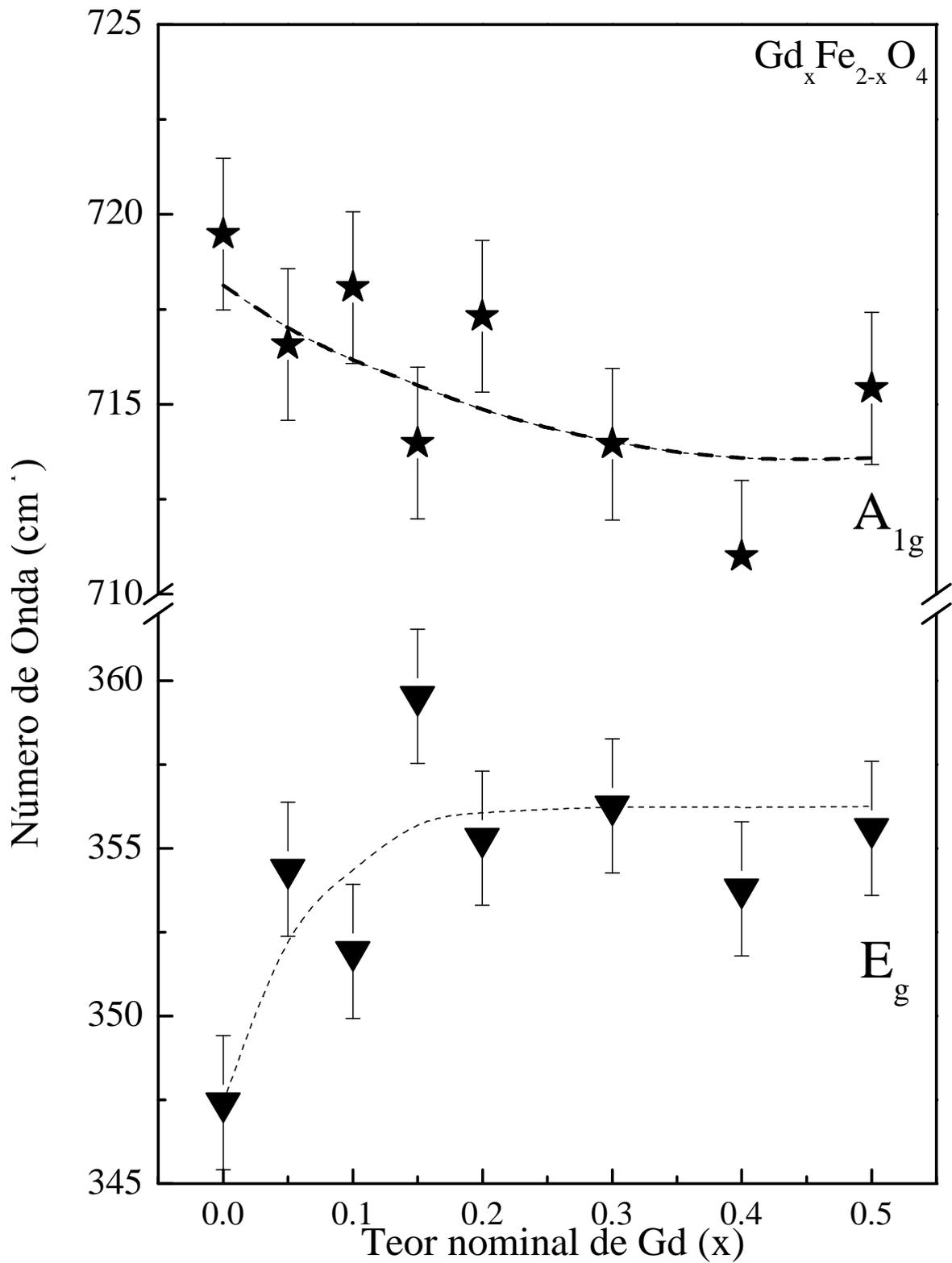


Figura 27: Variação da posição dos modos vibracionais A_{1g} e E_g com o teor nominal de gadolínio.

No trabalho de Nakagomi *et al.* [60], ao estudar a ferrita de magnésio ($MgFe_2O_4$), mostrou-se que, devido à grande diferença de massa entre os íons Mg^{2+} e os Fe^{3+} , há um desdobramento do modo vibracional A_{1g} . Neste caso, foi verificado que o modo de menor energia estaria associado a vibrações das ligações $Fe - O$, enquanto o de maior energia a ligações $Mg - O$. Uma vez que, na ferrita de magnésio, os íons de Mg ocupam preferencialmente o sítio tetraédrico, retirando para isso os íons Fe^{3+} , foi possível determinar a distribuição de cátions da estrutura espinélio simplesmente comparando as intensidades integradas os dois modos vibracionais Raman.

Na tentativa de usar a mesma metodologia empregada na ref. [60] para estimar o teor de Gd nas amostras, foram calculadas as intensidades integradas dos modos vibracionais referentes aos sítios A e B (I_A e I_B , respectivamente). Estes dados são mostrados na Fig. 28. Nesta figura, verifica-se que, com exceção da amostra com $x = 0$, as intensidades integradas dos sítios A e B estão igualmente divididas. Como o gadolínio ocupa preferencialmente o sítio B e este apresenta três modos vibracionais com diferentes simetrias, fica difícil atribuir ligações do tipo $Gd - O$ e $Fe - O$ a um ou mais destes modos e, assim, determinar o teor de gadolínio no sítio octaédrico. Obtém-se, da Fig. 28, que a introdução de Gd nas amostra provoca um considerável aumento de I_B com relação a I_A . Como variações nas intensidades integradas estão associadas a variações da seção de choque de espalhamento Raman e esta, por sua vez, pode estar relacionada aos raios iônicos dos íons presentes (0.94\AA para Gd^{3+} e 0.68\AA para Fe^{3+}), pode-se afirmar que ions de Gd realmente estão sendo introduzidos nos sítios octaédricos das amostras aqui estudadas. Além disso, a constância de I_B e I_A com relação ao aumento do teor nominal de gadolínio, observada para $x > 0$, sugere que a quantidade de Gd introduzida na estrutura cristalina varia muito pouco nas diferentes amostras.

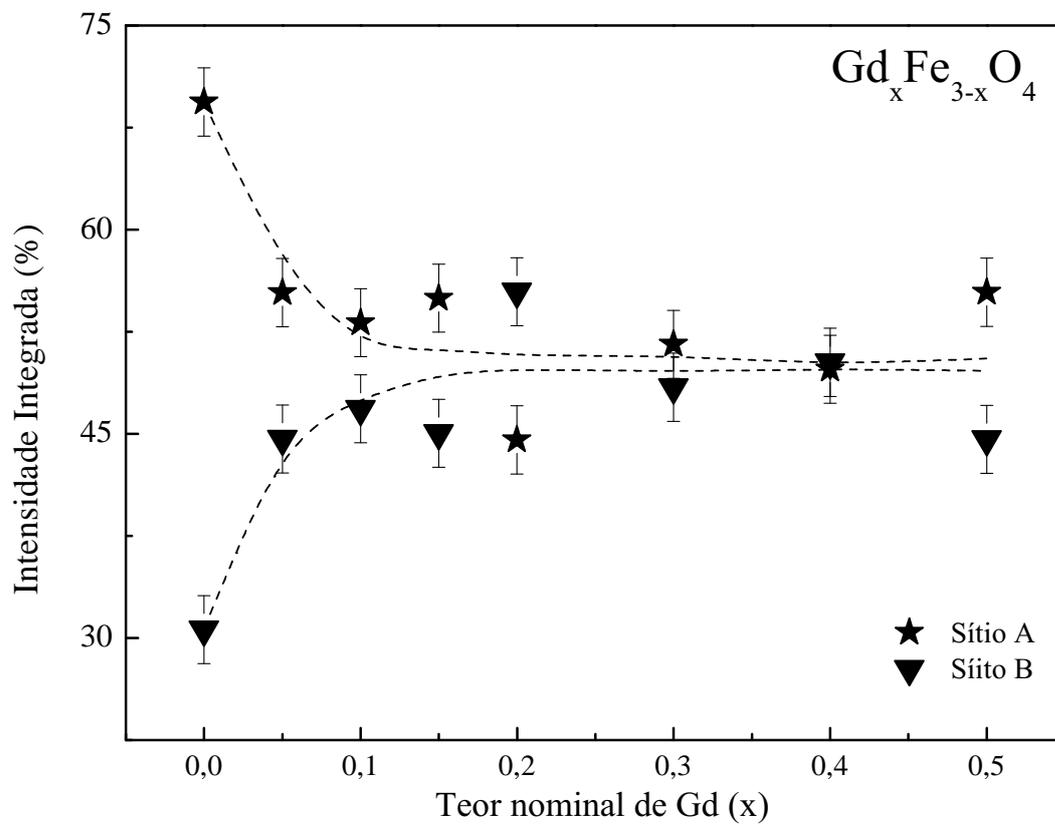


Figura 28: Variação da intensidade integrada dos modos vibracionais referentes aos sítios A e B, com o teor nominal de gadolínio.

5.4 Espectroscopia Mössbauer

Os espectros Mössbauer de todas as nanopartículas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$, analisadas a 77 K, são apresentados na Fig. 29. Os espectros de absorção apresentam perfis levemente assimétricos, característicos dos óxidos de ferro com estrutura espinélio. Para investigar o efeito da introdução dos íons de Gd, todos os espectros foram ajustados com a combinação de três sextetos bem definidos. Dois sextetos referem-se a íons Fe^{3+} distribuídos nos sítios A e B. O terceiro sexteto diz respeito a íons de Fe^{2+} situados no sítio B. O espectro de absorção da amostra com $x = 0.10$ apresentou um pequeno dubleto, provavelmente associado a uma segunda fase dos íons de Fe, por exemplo, $GdFeO_3$ ou $Gd_3Fe_5O_{12}$. Vale ressaltar que esta fase não foi detectada pelas técnicas de espectroscopia Raman e DRX, indicando que ela provavelmente é amorfa. Os parâmetros hiperfinos obtidos a partir do ajuste são apresentados na Tabela 5, onde HF representa o campo hiperfino, IS o desvio isomérico, QS o desdobramento quadrupolar e as “Áreas” são as áreas espectrais relativas a cada um dos sítios.

Diferentemente do trabalho de Sileo e Jacobo [27], onde foram estudadas ferritas de Ni-Gd e se considerou que os íons de Gd ocupam apenas o sítio octaédrico, os dados Mössbauer mostrados na Tabela 5 sugerem que, na verdade, íons Gd^{3+} podem ser encontrados nos sítios tetraédrico e octaédrico. Esta hipótese está embasada nas variações dos parâmetros hiperfinos HF, IS e QS de ambos os sítios, como discutido a seguir.

Verifica-se, na Tab. 5, que as amostras com $x \neq 0$ apresentam valores de campo hiperfino referentes aos íons Fe^{3+} nos sítios A e B superiores aos encontrados para a amostra de magnetita. Simultaneamente, vê-se que o valor de HF referente aos íons Fe^{2+} em B praticamente não varia com a presença de Gd na estrutura. O aumento de HF observado pode ser explicado considerando o modelo proposto por Sawatzky *et al.* [45], que leva em conta a vizinhança dos íons de Fe nos sítios A e B. Por exemplo, os íons de Fe no sítio octaédrico estão cercados por seis íons de oxigênio que, por sua vez, estão ligados a seis íons metálicos presentes no sítio tetraédrico. Já os íons de Fe do sítio A estão cercados, via oxigênio, por doze íons metálicos em B. Como o campo molecular devido às interações de primeiros vizinhos pode ser descrita em função das integrais de troca J , o campo hiperfino, por exemplo do sítio B, pode ser escrito na forma

$$H(B) = 2J_1n \langle S_z(A_1) \rangle + 2J_2(6 - n) \langle S_z(A_2) \rangle \quad (5.5)$$

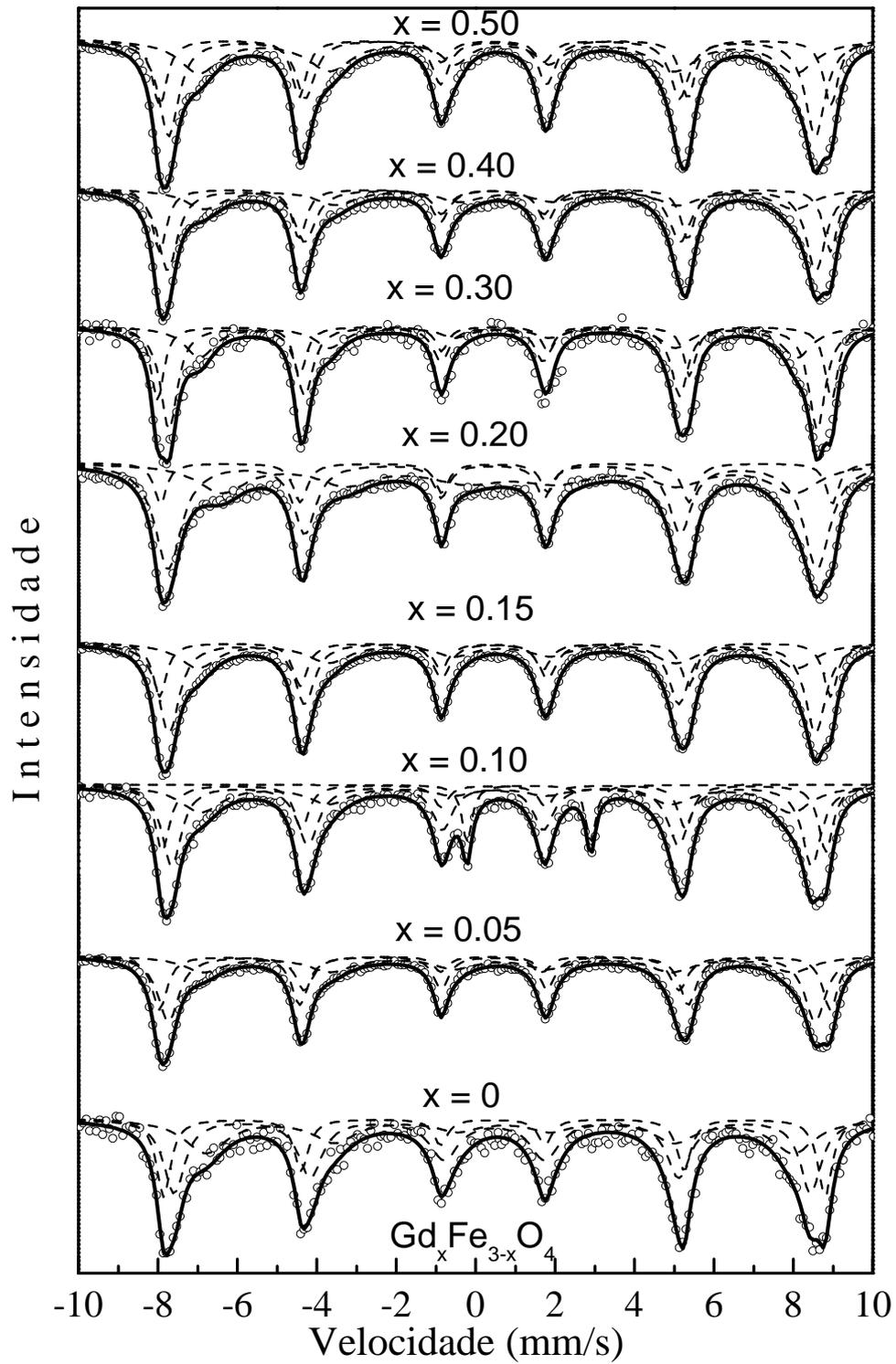


Figura 29: Espectros Mössbauer das nanopartículas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$.

Tabela 5: Parâmetros hiperfinos obtidos por Espectroscopia Mössbauer.

Amostra	Sítios	Área (%)	HF (kOe)	IS (mm/s)	QS (mm/s)
Gd00	A (Fe^{3+})	33,0	517,8	0,45	0,044
	B (Fe^{3+})	33,2	498,3	0,45	-0,100
	B (Fe^{2+})	33,9	460,0	0,66	-0,123
Gd05	A (Fe^{3+})	34,7	524,9	0,48	0,0448
	B (Fe^{3+})	35,5	506,2	0,41	-0,003
	B (Fe^{2+})	29,6	461,0	0,61	-0,136
Gd10	A (Fe^{3+})	22,5	519,4	0,46	0,018
	B (Fe^{3+})	43,7	501,0	0,42	-0,062
	B (Fe^{2+})	27,0	461,9	0,55	-0,097
Gd15	A (Fe^{3+})	25,8	525,1	0,48	0,035
	B (Fe^{3+})	44,8	506,1	0,41	0,0191
	B (Fe^{2+})	29,4	468,9	0,61	-0,023
Gd20	A (Fe^{3+})	14,7	525,8	0,50	0,086
	B (Fe^{3+})	48,4	507,8	0,43	-0,001
	B (Fe^{2+})	36,9	448,3	0,86	-0,180
Gd30	A (Fe^{3+})	26,0	527,7	0,48	-0,004
	B (Fe^{3+})	48,0	507,4	0,43	0,028
	B (Fe^{2+})	26,0	467,4	0,62	-0,104
Gd40	A (Fe^{3+})	29,9	525,2	0,47	0,078
	B (Fe^{3+})	43,5	507,3	0,42	-0,036
	B (Fe^{2+})	26,7	462,0	0,69	-0,380
Gd50	A (Fe^{3+})	27,7	525,4	0,47	0,087
	B (Fe^{3+})	36,8	506,0	0,42	-0,025
	B (Fe^{2+})	35,5	466,7	0,60	-0,240

onde J_1 e J_2 são as integrais de troca correspondentes aos íons de Fe em B interagindo com íons de Fe (n) e de Gd ($6 - n$) em A, respectivamente. $\langle S_z(A) \rangle$ é o valor médio da componente z do spin para os dois tipos de íons. Por serem muito mais fracas, as interações (B-B) foram desprezadas. O aumento de HF para sítio B (ver Tab. 5) pode ser explicado considerando a presença de gadolínio no sítio A e o maior valor do momento magnético dos íons $Gd^{3+}(8\mu_B)$ quando comparado ao dos íons $Fe^{3+}(5\mu_B)$. Uma vez que J_1 , relativa à interação de supertroca $Fe^{3+} - O - Fe^{3+}$, é menor que $J_2 (Fe^{3+} - O - Gd^{3+})$, espera-se que, com a substituição de íons Fe^{3+} por íons Gd^{3+} , o segundo termo da Eq. 5.5 aumente e, conseqüentemente, $H(B)$ também aumenta. Modelo semelhante pode ser empregado para explicar o aumento de HF para o sítio A. Portanto, deve-se considerar a presença de íons de Gd também no sítio tetraédrico. A aparente constância dos valores de HF referentes aos íons Fe^{2+} em B sugere que a presença de íons Gd^{3+} não afeta significativamente o campo hiperfino associado a esses íons.

Assim como os valores de HF, os valores de IS referentes aos íons Fe^{3+} nos sítios tetraédrico e octaédrico sofreram pequenas variações, enquanto os valores de IS referentes aos íons Fe^{2+} se mantiveram praticamente constantes com a introdução dos íons Gd^{3+} na estrutura cristalina. Novamente, verifica-se que a presença de íons Gd^{3+} não afeta significativamente o campo elétrico em torno dos íons Fe^{2+} presentes no sítio B.

Os valores de QS (ver Tab. 5) observados para os íons Fe^{3+} nos sítios A e B são aproximadamente iguais a zero em todo o intervalo de x estudado, indicando que a simetria cúbica dos íons de oxigênio em torno íons Fe^{3+} não é influenciada pela introdução dos íons de Gd na estrutura cristalina da ferrita. Contudo, comportamento diverso é observado para os íons Fe^{2+} no sítio octaédrico. O aumento negativo do valor de QS indica que a simetria cúbica na vizinhança desses íons é perdida com o crescimento do teor nominal de Gd nas amostras.

Em geral, as áreas espectrais relativas a cada um dos sítios de Fe possibilitam determinar a distribuição de cátions na estrutura espinélio cúbica das ferritas. No entanto, este procedimento nem sempre funciona adequadamente, já que nele se admite que os íons de Fe são trocados pela totalidade de íons substitucionais, no presente caso íons de gadolínio, introduzidos no processo de síntese. Contudo, como sugerido nos dados de DRX, o teor de Gd presente na estrutura cristalina das ferritas aqui estudadas é menor que o teor nominal usado na síntese. Além disso, a presença de vacâncias também dificulta a determinação da distribuição de cátions. Assim, técnicas de análise estrutural mais refinadas se fazem necessárias. Ao encontro disso, será feita, a seguir, uma análise dos espectros de DRX

usando o método de Rietveld [61].

5.5 Análise de DRX pelo método de Rietveld

Os padrões de difração de raios-X foram analisados pelo método de Rietveld, utilizando o Programa GSAS [62] e a interface grafica EXPGUI [63]. Os picos de difração foram ajustados com a função de perfil pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings [64] e micro deformação definida pelo formalismo de Peter Stephens [65] enquanto a radiação de fundo foi ajustada pelo polinômio de Chebyshev. Os parâmetros refinados foram: fator de escala, célula unitária, radiação de fundo, rugosidade superficial usando o formalismo de Suortti [66], assimetria do perfil, parâmetros da largura total a meia altura (FWHM) a partir dos parâmetros de alargamento instrumental obtidos com um padrão SI (NIST 640c), posição atômica u , deslocamentos atômicos isotrópicos U , fatores de ocupação dos cátions e a forma do cristal.

A Fig. 30 mostra os difratogramas refinados de todas as amostras estudadas. Da análise dos padrões de DRX pelo método de Rietveld, foi verificada a presença apenas da fase espinélio cúbica ($Fd\bar{3}m$), característica dos óxidos de ferro. Um resumo dos parâmetros obtidos no refinamento é apresentado na Tabela 6.

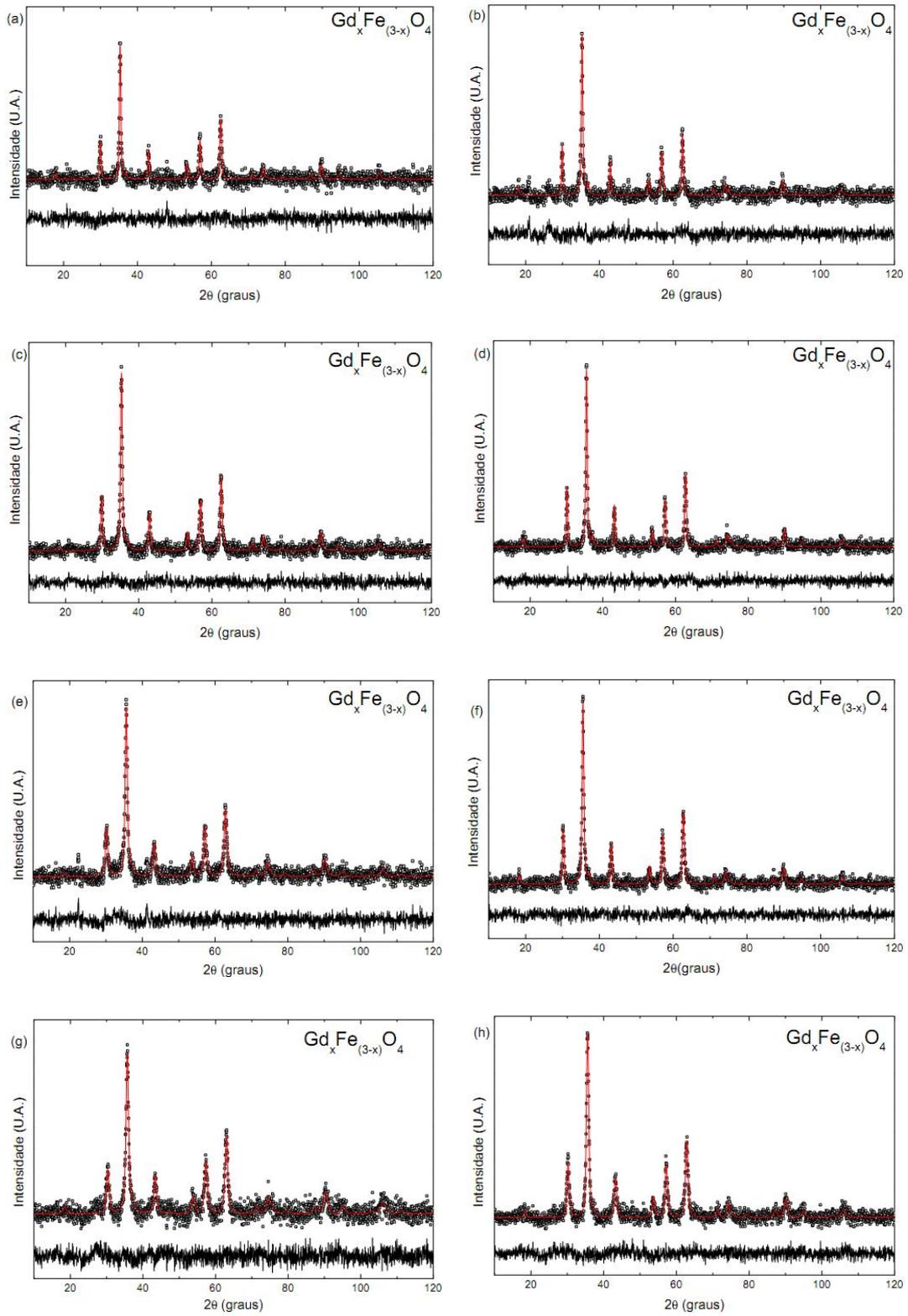


Figura 30: Refinamentos pelo método de Rietveld dos difratogramas de DRX na sequência (a)Gd40; (b)Gd50; (c)Gd20; (d)Gd30; (e)Gd10; (f)Gd15; (g)Gd00; (h)Gd05.

Tabela 6: Dados obtidos pelo método de Rietveld.

Amostra	χ^2	Sítio A		Sítio B		P. rede (Å)	Diâmetro (nm)	
		Gd^{3+}	Fe^{3+}	Fe^{2+}	Gd^{3+}		Vacâncias	Vacâncias
Gd00	1,14	0	1	1	0	8,354	12,5	38,8
Gd05	1,18	0,005	0,985	0,908	0,979	8,367	17,4	23,7
Gd10	1,18	0,019	0,976	0,993	0,986	8,359	14,6	31,1
Gd15	1,10	0,002	0,981	0,993	0,994	8,377	21,6	104,5
Gd20	1,29	0,008	0,986	0,960	0,953	8,378	19,6	57,6
Gd30	1,15	0,005	0,978	0,960	0,970	8,378	21,7	97,0
Gd40	1,14	0,013	0,975	0,974	0,976	8,384	22,0	43,6
Gd50	1,48	0,008	0,987	0,969	0,962	8,386	31,7	84,9

Como pode ser observado na Tab. 6, os parâmetros de rede (a_{Riet}) e o diâmetro médio das nanopartículas obtidos pelo método de Rietveld aumentam com o aumento do teor nominal de Gd nas amostras estudadas. Estes comportamentos estão de acordo com a análise preliminar dos dados de raios-X descrita anteriormente. Contudo, a análise de Rietveld mostra que a taxa de crescimento do parâmetro de rede é menor que a determinada anteriormente.

A partir do refinamento da forma do cristal, foi possível determinar o tamanho médio dos nanocristais nas direções perpendicular e paralela ao feixe de raios-X incidente. Os dados mostraram que o diâmetro médio perpendicular ao feixe está em excelente acordo com o diâmetro médio determinado pelo método de Scherrer. Contudo, verificou-se que o diâmetro paralelo ao feixe incidente é maior que o perpendicular, chegando a ser cerca de quatro vezes maior para $x > 0,1$, evidenciando-se assim, a forma alongada dos nanocristais, como observado na microscopia eletrônica de transmissão.

Os dados da distribuição de cátions dos sítios tetraédrico e octaédrico, obtidos pelo método de Rietveld, revelam que, como anteriormente sugerido, o teor de gadolínio nas amostras é bem menor que o teor nominal disponível na síntese. Em média, apenas 10% dos íons de Gd disponíveis na síntese foi realmente introduzido na estrutura cristalina das ferritas. Este resultado está de acordo com os trabalhos de Sileo e Jacobo e Hemeda *et al.* [27, 52], onde foi verificado que uma quantidade muito pequena de Gd foi introduzida na amostra, inclusive com a formação de uma segunda fase ortorrômbica para $x \geq 0,3$ [52]. Uma possível explicação para o baixo teor de gadolínio na estrutura cristalina das ferritas deve levar em conta a maior energia da ligação $Gd^{3+} - O^{2-}$ quando comparada à ligação $Fe^{3+} - O^{2-}$. Assim, é óbvio que mais energia será necessária para fazer com que mais íons de Gd de fato entrem na rede cristalina. Além disso, alguns íons de Gd que porventura não entraram na estrutura cristalina podem se acumular na superfície das nanopartículas e dificultar a entrada de novos íons no interior do cristal [12]. Entretanto, os dados deste estudo não mostraram qualquer evidência desta hipótese, uma vez que não foi observada nenhuma nova fase cristalina. No pressuposto da presença de uma casca amorfa, seria de se esperar que o diâmetro médio determinado por MET fosse maior que o determinado por DRX, o que não é verdade. Logo, pode-se supor que o excesso de Gd que não entrou na estrutura cristalina das ferritas foi eliminado durante o processo de lavagem.

Uma análise mais detalhada dos resultados de Rietveld mostra que, apesar dos teores de gadolínio presentes nas ferritas serem menores que os teores nominais, a quantidade de Gd cresce linearmente com x . Foi também constatado que, embora os íons Gd^{3+} tenham

preferência pelo sítio octaédrico, eles podem ser encontrados, em menor grau, no sítio tetraédrico. Outro fato interessante a ser notado é a presença de vacâncias na estrutura cristalina das amostras, o que explicaria o menor parâmetro de rede observado, como discutido anteriormente. Uma vez que o raio iônico do Gd^{3+} (0.94\AA) é maior que o do Fe^{3+} (0.68\AA) e este, menor que o do Fe^{2+} (0.75\AA), é razoável supor que a presença de vacâncias está relacionada à possível substituição de Fe^{2+} por Gd^{3+} , como constatado na Tab. 6. Com isso, para o equilíbrio de carga ser mantido, vacâncias são criadas.

A Fig. 31(a) mostra a variação do parâmetro de rede (a_{Riet}) como função do teor de vacâncias presente na estrutura cristalina das amostras aqui estudadas, como determinado pelo método de Rietveld (ver Tab. 6). Nota-se que a decresce com o aumento do teor de vacâncias na estrutura. Este resultado está de acordo com o observado no trabalho de Yang *et al* [56], que estudou magnetitas com diferentes concentrações de vacâncias. Para comparação, também são mostrados na Fig. 31(a) os dados experimentais deste trabalho (estrelas abertas) [56]. A boa concordância entre os dados é uma forte evidência da confiabilidade dos ajustes pelo método de Rietveld.

Outra evidência da confiabilidade dos ajustes é mostrada na Fig. 31(b). Diferentemente do observado na Fig. 24(b), em que há uma grande discrepância entre as taxas de crescimento do parâmetro de rede calculado (a_{calc} , Eq. 5.2) e os valores experimentais (a_{exp}), demonstrando, assim, a divergência entre os teores nominal e efetivo de Gd nas amostras, a Fig. 31(b) mostra um crescimento aparentemente linear de a_{exp} com o teor efetivo de gadolínio, com coeficiente angular próximo ao encontrado para a_{calc} .

As fórmulas químicas das nanopartículas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$, determinadas pelo método de Rietveld são mostradas na Tab. 7. Os símbolos \square representam as vacâncias.

Tabela 7: Fórmulas químicas obtidas a partir do método de Rietveld.

Amostras	Fórmula da ferrita
Gd00	Fe_3O_4
Gd05	$Gd_{0,009}Fe_{2,872}\square_{0,119}O_4$
Gd10	$Gd_{0,026}Fe_{2,955}\square_{0,019}O_4$
Gd15	$Gd_{0,003}Fe_{2,968}\square_{0,028}O_4$
Gd20	$Gd_{0,048}Fe_{2,899}\square_{0,052}O_4$
Gd30	$Gd_{0,035}Fe_{2,908}\square_{0,057}O_4$
Gd40	$Gd_{0,045}Fe_{2,925}\square_{0,030}O_4$
Gd50	$Gd_{0,059}Fe_{2,918}\square_{0,023}O_4$

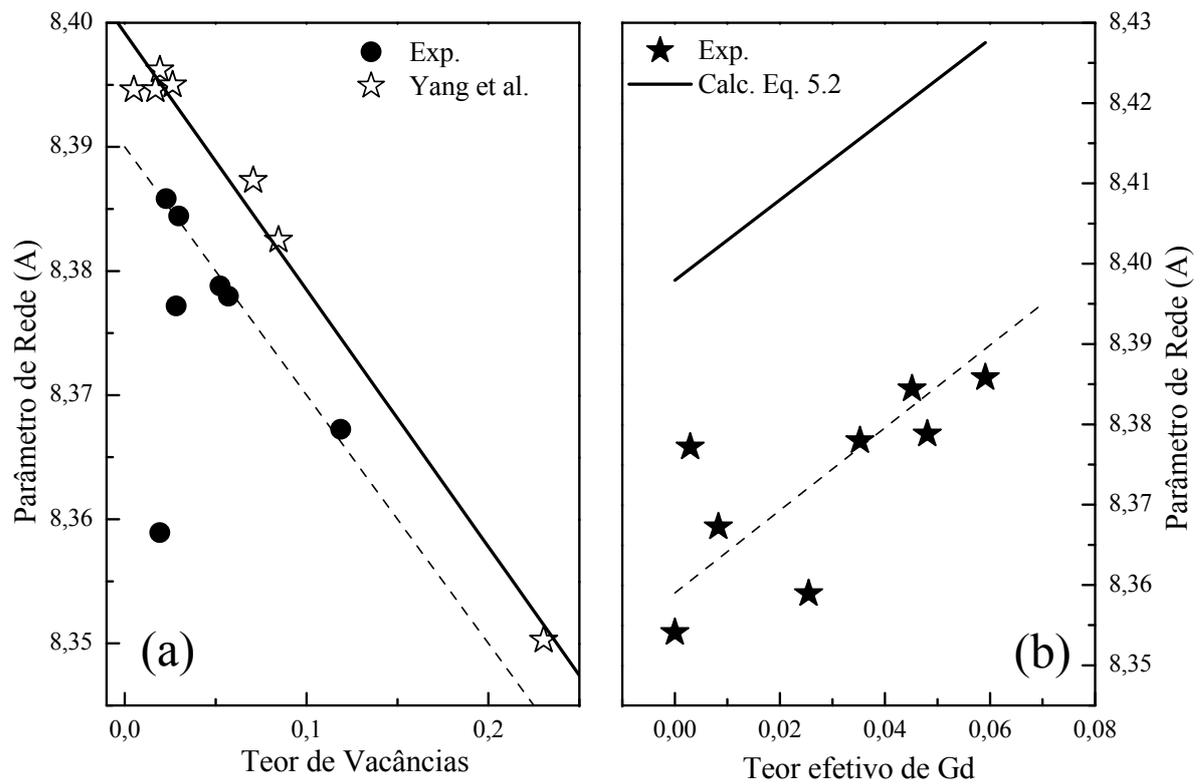


Figura 31: Parâmetro de rede das nanopartículas em função do teor de vacâncias das amostras (a) e do teor efetivo de gadolínio (b), obtidos pelo refinamento Rietveld. (a) Os símbolos representam os dados obtidos na ref. [56], (b) valores calculados usando a Eq. 5.2.

6 Conclusões

As propriedades estruturais e magnéticas de uma série de ferritas, obtidas pelo método de coprecipitação química da mistura de cloretos de Gd e Fe em meio alcalino, foram investigadas com o objetivo de explorar a possibilidade de íons de Gd substituírem íons de Fe na estrutura cristalina das ferritas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$, com $0 \leq x \leq 0,50$.

Os dados mostraram que todas as amostras apresentaram estrutura espinélio cúbica do grupo espacial $Fd\bar{3}m$, sem a presença de uma segunda fase cristalina, e que o parâmetro de rede das nanopátulas cresce sub-linearmente com o aumento do teor nominal de Gd disponível na síntese. Foi observado que os diâmetros médios das nanopátulas obtidos por MET são inferiores aos obtidos por DRX. Este comportamento provavelmente está associado à baixa qualidade cristalina das nanopátulas com menores diâmetros. Além do mais, verificou-se das micrografias que, com o aumento do teor nominal de Gd, há um crescimento da dispersão de tamanho das nanopátulas e o surgimento de cristais com formatos alongados, observados mais frequentemente para maiores valores de x .

De modo geral, os resultados experimentais evidenciaram que os íons de Gd substitucionais podem ser encontrados em ambos os sítios cristalográficos. Esta proposição é suportada pelos dados de espectroscopia Raman, que mostram que, enquanto a energia dos modos vibracionais das ligações Fe-O referentes ao sítio tetraédrico decresce, a energia dos modos referentes às ligações Fe-O do sítio octaédrico cresce com o aumento do teor nominal de Gd. Constatou-se, ainda, dos dados Raman que o teor de Gd presente nas nanopátulas é pequeno e varia pouco de amostra para amostra.

Outra evidência da presença de Gd nos sítios A e B é a variação dos parâmetros hiperfinos de ambos os sítios após a introdução dos íons de gadolínio. Foi constatado que o campo hiperfino (HF) dos íons Fe^{3+} presentes no sítio A é maior que os HFs dos íons Fe^{3+} e Fe^{2+} em B. Foi, ainda, verificado o aumento de HF dos íons Fe^{3+} em ambos os sítios para $x > 0$. Já o campo hiperfino dos íons de Fe^{2+} permaneceu aproximadamente constante para todo x . Comportamento inverso foi observado para

os valores de QS, ou seja, enquanto QS's referentes aos íons Fe^{3+} de ambos os sítios permaneceram aproximadamente constantes com o teor nominal de Gd, os valores de QS cresceram negativamente para os íons Fe^{2+} . Evidencia-se, assim, a quebra da simetria cúbica em torno destes íons.

Com a análise de Reitveld foi possível determinar as fórmulas químicas das nanopartículas de $Gd_xFe_{(3-x)}O_4$. A partir desse resultado, constatou-se que o teor efetivo de Gd substitucional cresce com o teor nominal de Gd disponível, porém muito aquém do esperado. Foi verificado que apenas cerca de 10 % do total do Gd disponível na síntese de fato está presente na estrutura cristalina das amostras. Como resultado, observou-se um crescimento linear do parâmetro de rede, com taxa similar à determinada pela modelo teórico descrito na Eq. 5.2. Diferentemente do esperado, foi constatado que íons Fe^{2+} também foram substituídos por íons Gd^{3+} . Como consequência, verificou-se a formação de vacâncias na estrutura cristalina das amostras, o que provocou um decréscimo linear do parâmetro rede com o aumento do teor de vacâncias.

Referências

- [1] RIBEIRO, G. A. P. As propriedades magnéticas da matéria: um primeiro contato. *Revista Brasileira de Ensino de Física* 22, 299-305, 2000.
- [2] SMIT, J.; WIJN, H. P. J. *Ferrites*. [S.l.]: Wiley.
- [3] KITTEL, C. *Introduction to solid state physics*. Chichester: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [4] CHEN, C. W. *Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials*. [S.l.: s.n.].
- [5] KIM, Y.; KIM, D.; LEE, C. S. Synthesis and characterization of $CoFe_2O_4$ magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B: Condensed Matter* 337, 42-52, 2003.
- [6] SOLER, M. et al. Aging investigation of cobalt ferrite nanoparticles in low ph magnetic fluid. *Langmuir* 23, 9611, 2007.
- [7] HAART, L. G. J. de; BLASSE, G. Photoelectrochemical properties of ferrites with the spinel structure. *Journal of the Electrochemical Society* 132, 2933-2938, 1985.
- [8] SHIMIZU, Y. et al. Oxygen-sensing properties of spinel-type oxides for stoichiometric air/fuel combustion control. *Journal of the American Ceramic Society* 73, 818824, 1990.
- [9] TAHAR, L. B. et al. Characterization and magnetic properties of Sm- and Gd-substituted $CoFe_2O_4$ nanoparticles prepared by forced hydrolysis in polyol. *Materials Research Bulletin* 42, 1888-1896, 2007.
- [10] TAHAR, L. B. et al. Magnetic properties of $CoFe_{1.9}RE_{0.1}O_4$ nanoparticles (RE = La, Ce, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Ho) prepared in polyol. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 320, 3242-3250, 2008.
- [11] AL-HAJ, M. Structural characterization and magnetization of $Mg_{0.7}Zn_{0.3}Sm_xFe_{2-x}O_4$ ferrites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 299, 435-439, 2006.
- [12] ZHAO, L. et al. Effects of Gd_2O_3 on structure and magnetic properties of ni-mn ferrite. *Journal of Materials Science* 41, 3083-3087, 2006.
- [13] MELO, T. F. de O. *Investigação por Espectroscopia Raman da Estrutura Cristalina de Nanopartículas Magnéticas*. Tese (Dissertação de Mestrado) — Instituto de Física, UnB, Brasília, 2004.

- [14] QUIN, G. W. et al. Development of high density magnetic recording media for hard disk drives: materials science issues and challenges. *International Materials Reviews*, 54, 157-179, 2009.
- [15] KAMENETSKII, E. O.; VOSKOBOYNIKOV, O. On implementation of ferrite magnetostatic/magnetolectric particles for quantum computation. Disponível em: <<http://www.hardmob.com.br/content/80-44-Imagens-Incr%C3%ADveis-de-Microsc%C3%B3pios-Eletr%C3%B4nicos-de-Varredura/view/2>>.
- [16] GAO, J.; GU, H.; XU, B. Multifunctional magnetic nanoparticles: design, synthesis, and biomedical applications. *Accounts of Chemical Research*, 42, 1097-1107, 2009.
- [17] MERBACH, A. E.; TÓTH, E. *The Chemistry of Contrast Agent in Medical Magnetic Resonance Imaging*. [S.l.]: Wiley.
- [18] GRIFFITHS, D. J. *Introduction to Electrodynamics*. Nova Jersey: Prentice Hall, 1999.
- [19] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. *Solid State Physics*. Belmont: Brooks/Cole, Cengage Learning, 1976.
- [20] FILE:FERROMAGNETISMO.SVG. Disponível em: <<http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Ferromagnetismo.svg>>. Acesso em: 12. jan. 2012.
- [21] SANTOS, C. M. B. *Efeito da Variação do Processo de Síntese nas Propriedades Estruturais de Nanopartículas de CoFe_2O_4* . Tese (Dissertação de Mestrado) — Instituto de Física, UnB, Brasília, 2008.
- [22] SICKAFUS, K. E.; WILLS, J. M.; GRIMES, N. W. Structure of spinel. *Journal of the American Ceramic Society*, 82 (12) 3279-92, 1999.
- [23] VERBLE, J. L. Temperature-dependet light-scattering studies of the Verwey transition and electronic disorder in magnetite. *Physical Review B*, 9 (12), 5236-5248, 1974.
- [24] COROIU, I. Relaxivities of different superparamagnetic particles for application in nmr tomography. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 201, 449-452, 1999.
- [25] KOBAYASHI, H. et al. Delivery of gadolinium-labeled nanoparticles to the sentinel lymph node: Comparison of the sentinel node visualization and estimations of intra-nodal gadolinium concentration by the magnetic resonance imaging. *Journal of Controlled Release* 111, 343-351, 2006.
- [26] DRAKE, P. et al. Gd-doped iron-oxide nanoparticles for tumor therapy via magnetic field hyperthermia. *Journal of Materials Chemistry* 17, 4914-4918, 2007.
- [27] SILEO, E. E.; JACOBO, S. E. Gadolinium-nickel ferrites prepared from metal citrates precursors. *Physica B: Physics of Condensed Matter* 354, 241-245, 2004.
- [28] BLEICHER, L.; SASAKI, J. M. *Introdução à Difração de Raios-X em Cristais*. Fortaleza: [s.n.], 2000.

- [29] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. *Fundamentals of powder diffraction and structural characterization of materials*. Nova Iorque: Springer Science, 2003.
- [30] Física Moderna. UFRGS. Disponível em:
<http://www.if.ufrgs.br/tex/fis142/fismod/mod05/m_s01.html>. Acesso em: 05. jan. 2012.
- [31] NAKAGOMI, F. *Efeito de distribuição da população de cobalto e magnésio nas propriedades estruturais e magnéticas de nanopartículas de $Co_xFe_{3-x}O_4$ e $Mg_xFe_{3-x}O$* . Tese (Dissertação de Mestrado) — Instituto de Física, UnB, Brasília, 2008.
- [32] YOUNG, R. A. *The Rietveld Method*. Nova Iorque: Oxford University Press, 1993.
- [33] CUSKER, L. B. M. et al. Rietveld refinement guidelines. *Journal of Applied Crystallography* 32, 36-50, 1999.
- [34] SINGH, R. C. V. Raman and the discovery of the raman effect. *Physics in perspective* 4, 399-420, 2002.
- [35] SMITH, E.; DENT, G. *Modern Raman Spectroscopy - A Practical Approach*. Chichester: John Wiley & Sons, Inc, 2005.
- [36] WHITE, W. B.; DEANGELIS, B. A. Interpretation of the vibrational spectra of spinels. *Spectrochimica Acta* 23A, 985-995, 1967.
- [37] LONG, D. A. *The Raman Effect - A Unified Treatment of the Theory of Raman Scattering by Molecules*. Chichester: John Wiley & Sons, Inc, 2002.
- [38] SHEBANOVA, O. N.; LAZOR, P. Raman spectroscopic study of magnetite ($FeFe_2O_4$): a new assignment for the vibrational spectrum. *Journal of Solid State Chemistry* 174, 424-430, 2003.
- [39] GASPAROV, L. et al. Infrared and raman studies of the verwey transition in magnetite. *Physical Review B (Condensed Matter)* 62, 7939-7944, 2000.
- [40] DEGIORGI, L.; BLATTER-MÖRKE, I.; WACHTER, P. Magnetite: Phonon modes and the verwey transition. *Physical Review B (Condensed Matter)* 35, 5421-5424, 1987.
- [41] GRAVES, P.; JOHNSTON, C.; CAMPANIELLO, J. Raman scattering in spinel structure ferrites. *Materials Research Bulletin* 23, 1651-1660, 1988.
- [42] HART, T. et al. *Proceedings of the 3rd International Conference on Light Scattering in Solids*. [S.l.]: Flammarion, 1976.
- [43] YU, T.; SHEN, Z. X.; DING, J. Cation migration and magnetic ordering in spinel $CoFe_2O_4$ powder: micro-raman scattering study. *Journal of Physics: Condensed Matter* 14, 613-618, 2002.
- [44] CHEN, Y.-L.; YANG, D.-P. *Mössbauer Effect in Lattice Dynamics*. Weinheim: Wiley-VCH, 2007.

- [45] SAWATZKY, G. A.; WOUDE, F. V. der; MORRISH, A. H. Mössbauer study of several ferrimagnetic spinels. *Physical Review* 187, 747-757, 1969.
- [46] BÁO, S. N. *Apostila de Microscopia Eletrônica de Transmissão em Biologia*. Brasília: [s.n.], 2010.
- [47] TILSTRA, L. et al. *The Science of Nanotechnology: An Introductory Text*. Nova Iorque: Nova Science Publishers, 2008.
- [48] 44 Imagens Incríveis de Microscópios Eletrônicos de Varredura. Disponível em: <<http://www.hardmob.com.br/content/80-44-Imagens-Incr%C3%ADveis-de-Microsc%C3%B3pios-Eletr%C3%B4nicos-de-Varredura/view/2>>. Acesso em: 05. dez. 2011.
- [49] WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials science*. Nova Iorque: Springer Science, 2009.
- [50] MORCELI, C. H. S. *Síntese e caracterização de fluidos magnéticos à base de nanopartículas de óxidos dopadas com gadolínio e funcionalizadas com ADMS*. Tese (Dissertação de Mestrado) — Instituto de Química, UnB, Brasília, 2009.
- [51] MAZEN, S. et al. The effect of titanium on some physical properties of $CuFe_2O_4$. *Physica Status Solidi A* 134, 263-271, 1992.
- [52] HEMEDA, O.; SAID, M.; BARAKAT, M. Spectral and transport phenomena in ni ferrite-substituted Gd_2O_3 . *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 224, 132-142, 2001.
- [53] PHASE, D. M. et al. Raman study across verwey transition of epitaxial Fe_3O_4 thin films on $MgO(100)$ substrate grown by pulsed laser deposition. *Journal of Applied Physics* 100, 123703, 2006.
- [54] Q., Y. et al. The effect of reaction temperature on the particle size, structure and magnetic properties of coprecipitated $CoFe_2O_4$ nanoparticles. *Materials Letters* 60, 3548-3552, 2006.
- [55] GRIGOROVA, M. et al. Magnetic properties and mössbauer spectra of nanosized $CoFe_2O_4$ powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 183, 163-172, 1998.
- [56] YANG, J. B. et al. Magnetic and structural studies of the verwey transition in $Fe_{3-\delta}O_4$ nanoparticles. *Journal of Applied Physics* 95, 7540-7542, 2004.
- [57] KREISEL, J.; LUCAZEAU, G.; VINCENT, H. Raman spectra and vibrational analysis of $BaFe_{12}O_{19}$ hexagonal ferrite. *Journal of Solid State Chemistry* 137, 127-137, 1998.
- [58] THIBEAU, R. J.; BROWN, C. W.; HEIDERSBACH, R. H. Raman spectra of possible corrosion products of iron. *Applied Spectroscopy* 32, 532-535, 1978.
- [59] FARIA, D. L. A. de; SILVA, S. V.; OLIVEIRA, M. T. de. Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides. *Journal of Raman Spectroscopy* 28, 873-878, 1997.

- [60] NAKAGOMI, F. et al. Influence of the mg-content on the cation distribution in cubic $Mg_xFe_{3-x}O_4$ nanoparticles. *Journal of Solid State Chemistry* 182, 2423-2429, 2009.
- [61] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography* 2, 65-71, 1969.
- [62] LARSON, A. C.; DREELE, R. B. V. *General structure analysis system (GSAS)*. [S.l.: s.n.].
- [63] TOBY, B. H. Expgui, a graphical user interface for gsas. *Journal of Applied Crystallography* 34, 210-213.
- [64] FINGER, L. W.; COX, E. E.; JEPHCOAT, A. P. A correction for powder diffraction peak asymmetry due to axial divergence. *Journal of Applied Crystallography* 27, 892-900, 1994.
- [65] STEPHENS, P. W. Phenomenological model of anisotropic peak broadening in powder diffraction. *Journal of Applied Crystallography* 32, 281-289, 1999.
- [66] SUORTTI, P. Effects of porosity and surface-roughness on x-ray intensity reflected from a powder specimen. *Journal of Applied Crystallography* 50, 325-331, 1972.