

Grupo de Fluidos Complexos

**PROPRIEDADES ESTRUTURAIS LOCAIS E MAGNÉTICAS DE
NANOPARTÍCULAS A BASE DE FERRITA DE NÍQUEL**

HILTON PINHEIRO CHAVES

**BRASÍLIA – DF
2011**



Grupo de Fluidos Complexos

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM FÍSICA

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO:
FÍSICA DA MATÉRIA CONDENSADA

APRESENTADA POR:
HILTON PINHEIRO CHAVES

“PROPRIEDADES ESTRUTURAIS LOCAIS E MAGNÉTICAS DE NANOPARTÍCULAS A BASE DE FERRITA DE NÍQUEL”

BANCA EXAMINADORA:

PROF. DR. JÉRÔME DEPEYROT	(ORIENTADOR – UnB/IF)
PROF. DR. FRANCISCO AUGUSTO TOURINHO	(MEMBRO – UnB/IQ)
PROF. DR. FÁBIO LUIS DE OLIVEIRA PAULA	(MEMBRO – UnB/IF)

“Bom é render graças ao Senhor, e cantar louvores ao teu nome, ó Altíssimo, anunciar de manhã a tua benignidade, e à noite a tua fidelidade, sobre um instrumento de dez cordas, sobre o saltério, ao som solene da harpa. Pois me alegraste, Senhor, pelos teus feitos; exultarei nas obras das tuas mãos. Quão grandes são, ó Senhor, as tuas obras! Quão profundos são os teus pensamentos!”

Salmos 92:1-5

Aos meus queridos pais, Nina Rosa P. Chaves e João Batista R. Chaves,
graças a vocês, as escolhas que fiz e as que farei, tenho certeza, serão as melhores para
minha vida! Obrigado por tudo!

A minha doce avó Marly Lima Pinheiro,
que apesar de tudo, *sei que nunca vai me esquecer.*

A minha adorável “irmã” Lila,
responsável por boas risadas nesse período complicado e estressante.

A minha linda e amada noiva Karina N. da Silva,
pelo amor, paixão, carinho e, principalmente, pela paciência ao longo de todos esses
dias ao meu lado... Te amo bb!!!!

A todos os meus amigos e familiares,
graças a vocês, este trabalho existe e tem um significado que vai muito além da
ciência... Obrigado!!!

Em primeiro lugar, agradeço a Deus por tudo que ele tem me concedido. O início e o fim deste trabalho só existem por que ele permitiu. Ele é o Mestre de fato. DEUS SEJA LOUVADO E EM TUDO DAI GRAÇAS!

Esta Dissertação de Mestrado é resultado do empenho de muitos e agora, infelizmente com menos palavras do que eles de fato merecem, agradeço:

- Ao meu orientador Prof. Dr. Jérôme Depeyrot, pelo incentivo e confiança, e por ter me ajudado desde o meu primeiro dia na universidade. Obrigado por acreditar no meu potencial, pelas discussões brilhantes nas quais mergulhei devido ao seu conhecimento e, principalmente, por me incentivar a ir além daqui;
- Aos amigos Prof. Dr. Fábio de Oliveira Paula e Dr. Juliano de Andrade Gomes, por terem me “aturado” durante todo esse tempo. Vocês também são meus “orientadores”. Esse trabalho é de vocês também. Obrigado;
- Ao Prof. Dr. Francisco Augusto Tourinho que é um dos pioneiros nesse campo científico que hoje é um dos mais interessantes que conheço. Agradeço por permitir que eu participasse do Grupo de Fluidos Complexos da Universidade de Brasília e por dividir seu conhecimento com todos nós;
- Ao amigo e também companheiro de laboratório Fernando Henrique Martins da Silva, por estarmos juntos nessa jornada há tanto tempo. Obrigado pelos momentos em que discutimos ciência de verdade e por bons conselhos nessa reta final;
- Aos meus grandes amigos, e mais do que apenas companheiros de trabalho, Cleiton Acácio e Bruno “Manga”. Obrigado pelos momentos de descontração;
- A Prof. Dra. Renata Aquino pela sua presença, conhecimento e, principalmente, paciência sem fim;
- Ao Prof. Dr. Alex Fabiano C. Campos pela ajuda com aqueles livros que ninguém, nunca, tem... Obrigado;
- Aos amigos Rafael Cabreira, Alessandro Ferreira e Cléber Filomeno pelos momentos compartilhados no laboratório;
- A todos os companheiros de laboratório que fizeram parte deste trabalho valioso;
- A todos os meus professores na Universidade de Brasília, pois sem eles eu não teria, jamais, o conhecimento que tenho hoje;

- Mais uma vez a Deus, pela minha vida, pela força que só no senhor pude buscar para conseguir chegar ao fim deste trabalho. Só o Senhor sabe o que passou pela minha cabeça e pelo meu coração todo esse tempo. Obrigado!!!

Esse trabalho visa o estudo das propriedades estruturais locais de nanopartículas de ferrita de níquel utilizadas na elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF). Essas nanopartículas, obtidos por um método de coprecipitação hidrotérmica, são dispersas em meio ácido graças a um modelo *core-shell*, que permite proteger as partículas do ataque ácido do meio. Desta forma, sua composição química não é mais homogênea, já que o núcleo é composto de ferrita propriamente e a superfície possui composição química $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. A espectroscopia de absorção de raios-X foi utilizada para determinar o estado de oxidação médio em torno do átomo absorvedor e estudar a estrutura local dos cátions metálicos. Os resultados confirmam a inversão catiônica entre os sítios A e B da estrutura espinélio dos nanocristais, sugerindo efeitos relacionados ao confinamento espacial na escala nanométrica. O modelo de Scherrer para o cálculo das dimensões de sistemas em escala nanométrica foi aplicado às partículas e os resultados encontrados utilizando o método de Rietveld com sistemas de duas fases estão em bom acordo com os resultados do método de Scherrer. A análise de Rietveld dos difratogramas de raios-X permitiu ainda, verificar que a redução em tamanho afeta de maneira muito sutil os parâmetros cristalinos da ferrita, de modo que os valores encontrados estão muito próximos dos valores dos mesmos parâmetros para o material maciço.

This work aims to study the structural properties of nickel ferrite nanoparticles used in the synthesis of electric double layered magnetic fluids (EDL-MF). These nanoparticles are obtained by a hydrothermal coprecipitation method and are dispersed in an acid environment thanks to a core-shell model, which protects the particles of the acid attack of the medium. In this way, their chemical composition is no more homogeneous, since the core is composed of ferrite properly and the surface has chemical composition $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. The X-ray absorption spectroscopy was used to determine the average oxidation state around the absorber atom and study the local structure of metallic cations. The results confirm the cation redistribution among A/B sites of the spinel structure of the nanocrystals, which is an effect related to space confinement. The Scherrer model, for the calculation of the dimensions of systems on a nanometric scale, was applied to the particles and, the results obtained using the method of Rietveld, with systems of two phases, are consistent with the results of the Scherrer method. The Rietveld method analysis of the x-ray diffractograms also allowed, check that the size reduction affects, in a very subtle way, the crystalline parameters in the ferrite nanoparticles, so that they obtained values are very close to the values of the same parameters for the *BULK* material.

INTRODUÇÃO GERAL.....	12
CAPÍTULO I	
I. OS COLÓIDES MAGNÉTICOS.....	18
I.1. INTRODUÇÃO.....	18
I.2. DO MATERIAL MACIÇO ÀS NANOPARTÍCULAS.....	20
I.2.1. O material maciço: estrutura e magnetismo.....	21
I.2.2. A nanopartícula.....	23
I.3. OBTENÇÃO DE COLÓIDES MAGNÉTICOS E PROPRIEDADES DAS NAOPARTÍCULAS.....	27
I.3.1. Estabilidade coloidal.....	27
I.3.2. Processo geral de elaboração de EDL-MF.....	29
I.3.3. Caracterização estrural e modelo “core-shell” químico de composição das nanopartículas.....	30
I.3.4. Conseqüência: Magnetização das nanopartículas.....	33
I.4. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COLÓIDES MAGNÉTICOS E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	35
I.4.1. Relaxação superparamagnética.....	35
I.4.2. Relaxação por rotação mecânica.....	36
I.4.3. Comportamento magnético de ferrofluidos à temperatura ambiente – Paramagnetismo Gigante.....	37
I.4.4. Resultados em baixas temperaturas.....	39
I.5. REFERÊNCIAS.....	40

CAPÍTULO II	
II. ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE NÍQUEL POR XAFS	45
II.1. INTRODUÇÃO	45
II.2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X.....	47
II.2.1. Descrição dos fenômenos envolvidos	47
II.2.2. XANES	50
II.2.3. EXAFS	52
II.2.4. XAFS aplicado a nanopartículas	54
II.2.5. OBJETIVOS DE NOSSOS EXPERIMENTOS	55
II.2.6. EXPERIMENTOS REALIZADOS	56
II.3. RESULTADOS DE XANES NAS BORDAS K DO FERRO E DO NÍQUEL	56
II.3.1. Borda K do Fe	56
II.3.2. Borda K do Ni	59
II.4. ANÁLISE DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS	61
II.4.1. Evidência de redistribuição dos cátions metálicos.....	61
II.4.2. Desordem de superfície.....	64
II.5. REFERÊNCIAS	65

CAPÍTULO III	
III. INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE NÍQUEL A PARTIR DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X.....	69
III.1. INTRODUÇÃO	69
III.2. A DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	70
III.2.1. Espalhamento de Thomson	70
III.2.2. Espalhamento de Compton	70
III.2.3. Interferência entre ondas espalhadas.....	71
III.2.4. Espalhamento por uma rede ordenada – Cristal.....	72
III.3. O MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD	77
III.3.1. Princípios do método de Rietveld	78
III.3.2. Intensidade calculada	79
III.3.3. O significado do índice R_{wp} e o indicador de qualidade χ^2	80
III.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS	81
III.5. INTERPRETAÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X E CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS FERRITAS	81
III.5.1. Aplicação do método de Scherrer nos difratogramas de Raios-X – Cálculo do Diâmetro (D_{RX}) e do parâmetro de malha	81
III.5.2. Aplicação do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-X no cálculo dos diâmetros médios e do parâmetro de malha.....	83
III.6. REFERÊNCIAS	87
CONCLUSÃO GERAL.....	89

INTRODUÇÃO

GERAL

Há uma convergência multidisciplinar sem precedentes entre os cientistas para o estudo de um mundo novo: o da nanotecnologia. O reino das estruturas compreendidas em um bilionésimo de metro; tão pequeno que nem a luz visível é capaz de nos “mostrar”. A natureza, em sua magnitude, aperfeiçoou a ciência da fabricação de matéria em nível molecular e nos criou. Nossos corpos são montados de uma maneira específica por milhões de células vivas. As células são as nanomáquinas da natureza. Em um seminário chamado "Small Wonders: The World of Nanoscience" (Pequenas Maravilhas: O Mundo da Nanociência)¹, Horst Störmer, ganhador do prêmio Nobel, disse que a “nanoescala é mais interessante que a escala atômica porque é o primeiro ponto onde podemos montar algo – pelo menos até começarmos a juntar os átomos e fazermos alguma coisa útil”.

A revolução que está por vir é pelo menos comparável àquela que está ocorrendo com a informática. Os governantes não se enganam. Os orçamentos públicos destinados às nanotecnologias, nos Estados Unidos como na Europa, alcançaram durante os quatro últimos anos centenas de milhões de euros. A união européia previu destinar 1,3 bilhões de euros às nanotecnologias a partir de 2003. Em 2005, os investimentos dos governantes dos EUA, da Europa e da Ásia chegaram a 3 bilhões de euros. Somando-se a essa, ainda tem os investimentos privados... A fundação nacional de ciência americana (NSF) estima que o mercado mundial, das nanotecnologias chegará a 1000 bilhões de dólares em 2015. Nessa corrida, nenhum país quer ficar para trás, de maneira a ver sua indústria ultrapassada. Pois, uma revolução tripla está por vir: tecnológica, médica e ambiental^{2,3}.

Dentro desse cenário promissor, uma categoria de nanomateriais inteligentes vem ganhando importante destaque nas últimas décadas: os fluidos magnéticos genericamente chamados de ferrofluidos. Você já parou para pensar na versatilidade de um líquido que pode ser controlado por um campo magnético? Com que potencialidade esses novos materiais poderiam ser empregados nos diversos ramos das ciências básica e de ponta bem como da indústria e da medicina?

Dentre diversas aplicações, podemos citar tintas, selos e juntas magnéticas⁴; alto-falantes, vetorização de drogas, separação de células, diagnóstico por imagem, tratamento de alguns tipos de câncer por hipertermia⁵, além de diversas outras aplicações⁶.

Ao elaborar um fluido magnético, é necessário que as partículas tenham dimensões suficientemente reduzidas para permanecer em suspensão no meio portador

graças à agitação browniana. Porém, se essa condição é necessária, ela não é suficiente para garantir a estabilidade coloidal, pois esta resulta de um balanço de interações. O primeiro tipo de interação é a interação dipolar magnética já que os ferrofluidos são fluidos dipolares e cada nanopartícula é um pequeno dipolo magnético. O segundo tipo de interação é a interação de Van der Waals, que é uma interação atrativa e deve ser contrabalanceada por uma interação repulsiva, que, no caso dos fluidos magnéticos com dupla camada elétrica estudados neste trabalho, é conseguida com a introdução de uma densidade de carga na superfície dos nanogrãos.

Dessa forma, o objetivo deste trabalho é estudar as propriedades estruturais locais de nanopartículas de ferrita de níquel utilizadas na elaboração de fluidos magnéticos de dupla camada elétrica (EDL-MF). Para esse fim, utilizamos as técnicas de absorção de raios-X e a difração de raios-X.

Nesse sentido, o capítulo I trata da síntese assim como da caracterização química e estrutural das partículas que compõem um fluido magnético. Abordamos inicialmente as propriedades gerais do material maciço e as modificações que podem ocorrer quando esse mesmo material é confinado na escala nanométrica. Em seguida, apresentamos, de maneira simplificada, os processos de elaboração de um fluido magnético a partir das etapas de síntese das partículas, de tratamento de superfície dessas e de peptização em meio aquoso. Apresentamos também medidas de difração de raios x objetivando-se caracterizar a estrutura das nanopartículas sintetizadas. Por fim, o modelo *core-shell* de composição química permite levar em conta as não homogeneidades químicas da partícula e assim, “observar” o comportamento magnético das nanopartículas.

Com o intuito de investigar em detalhe a estrutura local em torno dos cátions metálicos de nossas nanopartículas de ferrita utilizamos, no capítulo II, a espectroscopia de absorção de raios-X. Desta forma, apresentamos inicialmente noções básicas, relativas à técnica, necessárias para a interpretação dos espectros obtidos utilizando-se feixes de raios-X. Em seguida, mostramos, a partir de um levantamento bibliográfico, que essa técnica constitui uma ferramenta apropriada para a investigação da estrutura cristalográfica local de diversos sistemas nanoscópicos. Os resultados obtidos com nossas amostras permitem, utilizando a análise da região da borda (XANES) identificar o estado de valência dos cátions metálicos e utilizando a análise das oscilações de EXAFS, foi possível mostrar que a distribuição catiônica de nossas partículas deve ser diferente da distribuição esperada no material maciço.

O capítulo III vem complementar os capítulos anteriores, pois também trata da investigação experimental da estrutura cristalina utilizando, agora, a difração de raios x com refinamento de estrutura. Para embasar os métodos de Scherrer e Rietveld, apresentamos inicialmente os princípios básicos da difração de raios-X e do método de refinamento utilizado. Assim, apresentamos o cálculo do diâmetro e do parâmetro de malha cristalinos utilizando o método de Scherrer e, posteriormente, fizemos um refinamento de Rietveld utilizando-se duas fases. Em nossas nanopartículas de ferrofluidos, a aplicação do método de refinamento é complicada devido ao modelo núcleo-superfície de composição química. Entretanto, mostramos que essas dificuldades podem ser ultrapassadas utilizando um refinamento de estrutura que leva em conta duas fases. A nossa abordagem considera a nanopartícula como sendo formada por um núcleo (*core*) de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica (MFe_2O_4), envolvido por uma camada superficial (*shell*) rica em ferro, cuja composição química ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons de Fe^{3+} , devido ao tratamento hidrotérmico efetuado para proteger os nanogrãos da dissolução em meio ácido.

¹<http://nano-magnetism.blogspot.com/2009/05/small-wonders-world-of-nanoscience.html>

²I. Sorente. *Le Monde* 2. **115**, 20 (2006).

³F. Impériali. *CNRS International Magazine*. **2**, 19 (2006).

⁴ [HTTP://www.liquidsresearch.com](http://www.liquidsresearch.com)

⁵ *J. Magn. Magn. Mat.*, 201:413-419. (1999)

⁶ *J. Magn. Magn. Mat.*, 64, 350-358

CAPÍTULO I

Conteúdo

I. OS COLÓIDES MAGNÉTICOS	18
I.1. INTRODUÇÃO	18
I.2. DO MATERIAL MACIÇO ÀS NANOPARTÍCULAS	20
I.2.1. O material maciço: estrutura e magnetismo	21
I.2.2. A nanopartícula	23
I.3. OBTENÇÃO DE COLÓIDES MAGNÉTICOS E PROPRIEDADES DAS NAOPARTÍCULAS	27
I.3.1. Estabilidade coloidal	27
I.3.2. Processo geral de elaboração de EDL-MF	29
I.3.3. Caracterização estrural e modelo “core-shell” químico de composição das nanopartículas	30
I.3.4. Conseqüência: Magnetização das nanopartículas	33
I.4. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COLÓIDES MAGNÉTICOS E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS	35
I.4.1. Relaxação superparamagnética	35
I.4.2. Relaxação por rotação mecânica	36
I.4.3. Comportamento magnético de ferrofluidos à temperatura ambiente – Paramagnetismo Gigante.....	37
I.4.4. Resultados em baixas temperaturas.....	39
I.5. REFERÊNCIAS.....	40

I. OS COLÓIDES MAGNÉTICOS

I.1. INTRODUÇÃO

Uma classe especial de nanomateriais é a dos fluidos magnéticos. Por serem sistemas de duas fases, uma fase líquida e uma fase sólida compostas por partículas de óxido de ferro de dimensões nanométricas, esses materiais também são classificados como colóides magnéticos¹. Graças à união entre as propriedades líquidas e magnéticas, esses materiais possuem uma peculiaridade com relação aos líquidos comuns: podem ser deslocados, confinados e deformados com a ação de um campo magnético (Figura I-1).



Figura I-1: Resposta macroscópica a aplicação de um campo magnético sobre um fluido magnético

A tentativa de se conseguir controlar um líquido para facilitar a execução de atividades, remonta a séculos de antes de Cristo². Em importância, as manifestações magnéticas da matéria não ficam atrás. Assim, juntar a hidrodinâmica ao magnetismo se torna algo fascinante, tanto quanto desafiador.

A primeira síntese, datada de 1779, é atribuída a Wilson³. Tratava-se de partículas micrométricas de ferro, obtidas por moagem prolongada de blocos sólidos de ferro, dispersadas por mistura direta em água. Entretanto, esse procedimento rudimentar não permitia a elaboração de um colóide estável, por um lado em razão da dimensão dos grãos (estabilidade coloidal) e por outro lado devido à oxidação do ferro (estabilidade química). A partir de 1930, utilizando o mesmo método de moagem, Bitter⁴ e Elmore⁵ tentaram preparar um ferrofluido aquoso à base de partículas de magnetita. Novamente, esse material não era estável com o tempo principalmente em razão do tamanho dos grãos, ainda muito grande. A evolução histórica de fabricação mostra que a produção de

ferrofluidos estáveis só foi alcançada algumas décadas depois graças principalmente ao progresso tecnológico dos processos de obtenção das partículas, de tamanhos nanométricos, e a utilização de novos procedimentos de peptização.

Nos anos sessenta, Rosensweig⁶ desenvolve um primeiro método chamado de “*top down*”, que consiste na moagem do material magnético maciço por um determinado tempo (alguns dias) na presença de surfactantes e de um solvente compatível. Esse método de obtenção das nanopartículas por moagem é uma centrifugação que permite conservar somente as menores partículas em torno de um tamanho médio de 10 nm. Elas são em seguida dispersas dentro de um líquido portador, em geral não-polar (óleos ou solventes orgânicos). Nesse caso, os ferrofluidos são chamados de surfactados (figura I-2a) em referência à presença de surfactantes adsorvidos na superfície das partículas, introduzindo uma repulsão do tipo estérica para contrabalançar as atrações interpartículas. Esse método ainda apresenta limitações: por um lado, o processo de moagem introduz uma grande polidispersão no tamanho das partículas; por outro lado, a superfície das partículas é recoberta por agentes tensoativos adsorvidos. O método ainda demanda vários dias de moagem, é custoso e limitado aos óxidos magnéticos maciços pré-existentes.

O segundo método para se obter fluido magnético utiliza um processo de síntese das nanopartículas chamado de “*bottom-up*”, sem a presença de tensoativos. Ele foi proposto por Massart⁷ no final dos anos 70 e foi desenvolvido inicialmente para finas partículas de magnetita. Essas são quimicamente sintetizadas via condensação química dos íons de Fe^{+3} e Fe^{+2} em meio alcalino. A superfície das partículas obtidas por esse procedimento é rica em sítios metálicos hidratados capazes de trocar prótons com o seio da dispersão e de conferir uma densidade de carga negativa, positiva ou nula às partículas, segundo o pH do meio. A estabilidade da solução coloidal é alcançada introduzindo uma repulsão eletrostática entre as nanopartículas (figura I-2b) e, nesse caso, os fluidos magnéticos são chamados de ferrofluidos estabilizados por dupla camada elétrica (Electric Double Layered Magnetic Fluid ou EDL-MF). Esse procedimento é mais rápido, mais barato e mais versátil que o anterior, pois vários parâmetros podem ser variados durante a síntese a fim de controlar as propriedades físico-químicas das partículas obtidas e, conseqüentemente da solução coloidal. Por exemplo, nos anos 80 foi possível a preparação de ferrofluidos constituídos de nanopartículas de ferritas de manganês e de cobalto⁸ mostrando assim que era também admissível estender esse método de síntese coloidal a várias ferritas do tipo espinélio. Ainda, em razão da sua reatividade química

elevada, as partículas podem ser peptizadas em diferentes meios polares graças à repulsão eletrostática, em solvente apolares com a ajuda de tensoativos mas também em meios biológicos após adsorção de moléculas poli-funcionalizadas. Hoje nanopartículas de várias ferritas são também sintetizadas utilizando esse método⁹.

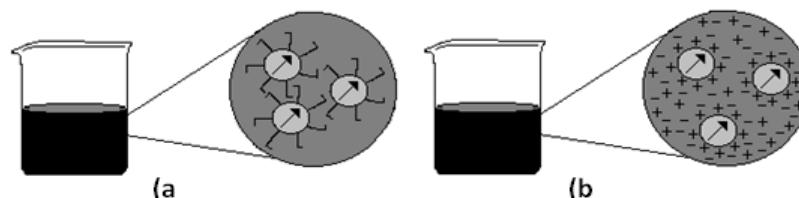


Figura I-2: (a) Fluido magnético surfactado. (b) Fluido magnético com dupla camada elétrica (EDL-MF)

Nesse contexto, apresentaremos os materiais estudados durante o desenvolvimento deste trabalho de mestrado. É importante destacar que as partículas utilizadas neste trabalho são partículas de ferritas de níquel utilizadas na obtenção de Fluidos Magnéticos De Dupla Camada Elétrica (EDL-MF) que foram sintetizadas no laboratório do Grupo de Fluidos complexos da Universidade de Brasília, em Brasília, Brasil.

Na primeira parte deste capítulo Dissertamos sobre o processo de elaboração dos fluidos via coprecipitação hidrotérmica. Veremos que, apesar da estabilidade poder ser alcançada com o balanço das interações inter-partículas e das partículas com o meio, as ferritas devem passar por um tratamento químico de superfície para que elas não sejam dissolvidas devido ao pH extremo da solução em que elas são elaboradas. Por fim discute-se as características a respeito da estrutura cristalina e do comportamento magnético das nanopartículas, tanto na forma de material maciço quanto na forma de nano material, e como as propriedades podem ser alteradas devido à redução de tamanho.

Mostraremos também a resposta magnética de um nanocolóide magnético devido à aplicação de um campo magnético, já que a distribuição dos momentos magnéticos no fluido é resultado de uma competição entre a energia térmica e a energia magnética.

I.2. DO MATERIAL MACIÇO ÀS NANOPARTÍCULAS

A redução à nanoescala induz mudanças nas propriedades das partículas com relação ao material maciço. Relação número de átomos na superfície/volume da partícula é significativamente alterada devido à redução de tamanho. Assim, apresentamos aqui propriedades associadas a estrutura cristalina e ao comportamento magnético do material maciço e da nanopartícula, para que as mudanças possam ser evidenciadas.

1.2.1. O material maciço: estrutura e magnetismo

As partículas que compõem os colóides magnéticos estudados neste trabalho possuem estrutura do tipo espinélio, assim designadas por terem estrutura similar a do “material espinélio” $MgAl_2O_4$ elucidada por Bragg em 1915. A rede do tipo espinélio é um arranjo cúbico compacto de 32 íons de oxigênio. Entre as camadas de íons de oxigênio, existem dois tipos de sítios intersticiais, com simetrias diferentes e que são parcialmente ocupados pelos cátions metálicos (figura I-3)¹⁰:

- 64 sítios tetraédricos: designados pela letra A e somente 1/8 dos sítios é ocupado, portanto, há 8 íons em sítios A.
- 32 sítios octaédricos: designados pela letra B e somente 1/2 dos sítios é ocupado, portanto há 16 íons em sítios B.

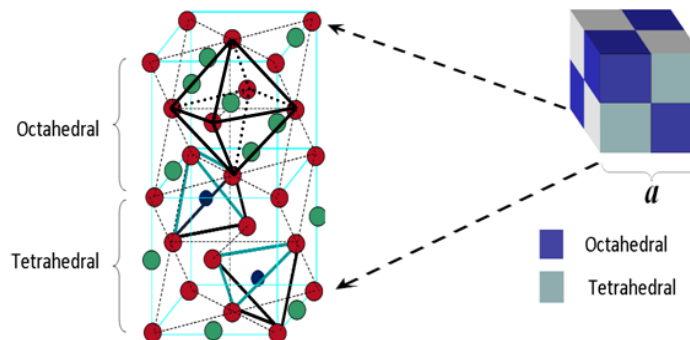
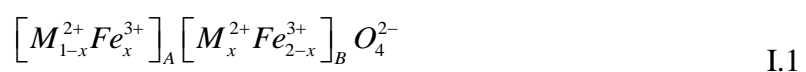


Figura I-3: Representação dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) na estrutura espinélio

Quando o íon trivalente é o ferro, o óxido é chamado de “ferrita” e sua estrutura é representada por MFe_2O_4 , onde M é um íon divalente de um metal de transição (Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} ou Zn^{2+}) ou, uma combinação entre eles. O interesse sobre esse tipo de ferrita surge das suas propriedades magnéticas. Quando os metais divalentes estão todos em sítios A, o espinélio é dito normal. Quando os metais divalentes estão divididos igualmente entre sítios A e B, o espinélio é dito inverso. Dessa forma, a fórmula química é insuficiente para representar a estrutura espinélio em função dos íons que ocupam os sítios A e B. Assim, uma representação cristalográfica se faz necessária para indicar os componentes da estrutura espinélio, bem como a disposição dos íons na estrutura:



onde x é chamado de parâmetro de inversão ou grau de inversão. Pela representação cristalográfica, vemos que o espinélio é normal quando $x = 0$ e que o espinélio é inverso

quando $x = 1$. A cristalização em uma estrutura espinélio, normal ou inversa, pelos metais estudados é governada pela energia de estabilização, que resulta da influência do campo cristalino¹¹. Dependendo dos elementos, a configuração mais favorável será um ambiente tetraédrico ou octaédrico. No caso das ferritas, o metal trivalente é o ferro, de configuração d^5 , que não tem preferência entre os sítios A e B. Se M^{2+} tem uma configuração d^6 , d^7 , d^8 ou d^9 , a estrutura inversa é preferida e se a configuração é d^{10} , a estrutura normal é privilegiada. Dessa forma, as ferritas de níquel (d^8) investigadas neste trabalho cristalizam numa estrutura inversa. Ainda, as estruturas normais e inversas apresentam os casos extremos e existem frequentemente estruturas onde a distribuição catiônica é intermediária e são chamadas de ferritas mistas.

As propriedades magnéticas associadas a uma ferrita estão ligadas às interações que podem existir entre os spins dos metais. As interações que podem ocorrer no interior de um sólido metálico são interações de troca e podem induzir alinhamentos paralelos ou antiparalelos dos spins, caso a interação aconteça entre sítios adjacentes. No caso das ferritas, sempre haverá um oxigênio entre os metais de sítios adjacentes. Dessa forma, as interações ocorrerão por intermédio dos orbitais p do ânion e nesse caso é denominada interação de super-troca^{12,13}. Os íons dos sítios A, assim como os íons dos sítios B, ocupam os nós de duas sub-redes de spins com ordenamento ferro ou antiferromagnético. As interações de super-troca entre estas duas sub-redes favorecem o alinhamento antiparalelo dos spins conduzindo a uma ordem antiferromagnética. Entretanto, devido à diferença entre o número de sítios A e B, o comportamento global é ferrimagnético³. As ferritas níquel, objeto deste trabalho, apresentam esse tipo de comportamento.

A magnetização de saturação das ferritas pode ser calculada conhecendo-se os momentos magnéticos por unidade de volume de cada sítio. Assim, a distribuição de cátions nas ferritas faz-se imprescindível para a magnetização. A diferença entre os momentos magnéticos de cada sub-rede permite escrever a magnetização de saturação, em kA/m, somando as contribuições dos sítios A e B. Porém, essa magnetização de saturação calculada por meio da equação I.2, mostrada seguir, não é tão evidente. A equação I.2 é construída a partir do número de magnétons de Bohr de cada íon dentro de cada sítio da estrutura, portanto, é a equação cristalográfica (equação I.1) que dá subsídios para a sua dedução. Assim, um ponto que merece atenção especial, é o fato de a equação cristalográfica levar em conta todos os átomos da estrutura espinélio e não a quantidade de matéria por mol dentro da estrutura. Isso é de fundamental importância para o cálculo da magnetização, uma vez o ponto de referência, utilizada para o cálculo

da magnetização, é a constante de Avogadro, que leva em conta a quantidade de matéria por unidade molar. Nesse sentido, a equação da magnetização de saturação é aqui apresentada como:

$$m_s(0K) = \frac{N}{V_M} \left| \sum_B n_{B,B} - \sum_A n_{B,A} \right| \mu_B \quad \text{I.2}$$

onde $n_{B,i}$ é o número de magnétons de Bohr (μ_B) associado ao sítio i por mol, V_M é o volume molar da ferrita ($\cong 43,56 \text{ cm}^3/\text{mol}$ para as ferritas de níquel) e N é o número de Avogadro. A tabela I-1 a seguir mostra o preenchimento dos sítios metálicos, a contribuição de cada sítio, a magnetização de saturação calculada usando a equação I.2 e a magnetização de saturação a 20°C, para as ferritas deste trabalho.

Espinélio Inverso	SÍTIO A		SÍTIO B		μ_B/mol	m_s (kA/m) (calculada)	m_s (kA/m) (experimental)
	Fe ²⁺	Ni ²⁺	Fe ²⁺	Ni ²⁺			
Íons	8	0	8	8	2	$\cong 256$	$\cong 270$
Íons por malha	8	0	8	8			
$\mu_B/\text{íon}$	5	2	5	2			
Orientação	→	---	←	←			

Tabela I-1: Magnetização de saturação para as ferritas maciças. O valor de magnetização de saturação experimental¹⁴ são para o *bulk* a 20°C.

1.2.2.A nanopartícula

a. Redistribuição catiônica entre os sítios A e B

Assim como para o material maciço, para as nanopartículas a magnetização é fortemente dependente da distribuição dos íons metálicos nos sítios da estrutura. O processo de redistribuição dos cátions na estrutura das nanopartículas é bastante dependente do processo de elaboração das partículas. Para as nossas nanopartículas o processo utilizado foi o de coprecipitação, que será abordado à frente. As ferritas de níquel em sua forma bulk são espinélios inversos^{15,16}, mas a redução em tamanho faz com que haja inversão de cátions entre os sítios¹⁷. Essa mudança no parâmetro de inversão, no caso das ferritas de níquel, pode promover um aumento da magnetização de saturação. A tabela I-2 a seguir mostra a mudança na magnetização de saturação com a mudança de posição dos íons dentro da malha.

	SÍTIO A		SÍTIO B		μ_B/mol	$m_s (kA/m)$ (calculada)
$x = 0,875$	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	2,75	$\cong 352$
Íons por malha	7	1	9	7		
μ_B/ion	5	2	5	2		
Orientação	→	→	←	←		
$x = 0,75$	Fe^{2+}	Ni^{2+}	Fe^{2+}	Ni^{2+}	3,5	$\cong 448$
Íons por malha	6	2	0	6		
μ_B/ion	5	2	5	2		
Orientação	→	→	←	←		

Tabela I-2: Magnetização de saturação das ferritas para valores de grau de inversão diferentes do material maciço.

Como o parâmetro de inversão está ligado à quantidade de cada um dos nós nos sítios é possível escrever uma dependência entre o número de íons que é “realocado” dentro da estrutura e o parâmetro de inversão:

$$x = 1 - \frac{i}{8} \quad \text{I.3}$$

onde $0 \leq i \leq 8$ é o número de íons que foram movidos de um sítio para o outro. Assim é possível escrever a magnetização de saturação por mol para as ferritas de níquel em função do parâmetro de inversão:

$$m_s(0) = \frac{N}{V_M} (8 - 6x) \mu_B \quad \text{I.4}$$

Nota-se, portanto, que a mudança de um íon de Ni^{2+} do sítio B para o sítio A provoca um aumento de $0,75\mu_B$ na quantidade de magnétons de Bohr por mol de ferrita.

Resultados prévios de Espectroscopia Mössbauer em nanopartículas de ferrita de níquel indicaram a redistribuição catiônica com um parâmetro de inversão igual a $0,89^{18}$. Os espectros obtidos estão representados na figura I-4³³. Em ausência de campo e a baixas temperaturas, o espectro de nanopartículas de ferrita é um sexteto quase simétrico. As contribuições dos sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B) não são resolvidas devido às diferenças extremamente pequenas que existem entre os deslocamentos isoméricos e campos hiperfinos (H0) associados aos dos dois sítios. Logo que se aplica um campo magnético externo (Hext), os momentos magnéticos dos átomos em sítio A se

alinham paralelamente ao campo enquanto os momentos dos átomos em sítio B se alinham anti-paralelamente. Quando o alinhamento é perfeito, o núcleo do sítio A “vê” o campo $H_{\text{ef}}(\text{A}) = H_0(\text{A}) + H_{\text{ext}}$ e o núcleo do sítio B “vê” o campo $H_{\text{ef}}(\text{B}) = H_0(\text{B}) - H_{\text{ext}}$. Se H_{ext} for suficientemente grande, as contribuições dos sítios A e B serão bem resolvidas e pode-se determinar a razão B/A entre as populações de cada sítio a partir das áreas relativas das duas componentes^{18,19}. O valor encontrado para as partículas objeto desse trabalho é $B/A \approx 1,25$. Aqui, realizamos medidas de Difração de Raios-X e Absorção de Raios-X para investigar a distribuição catiônica de nanopartículas de ferrita de níquel.

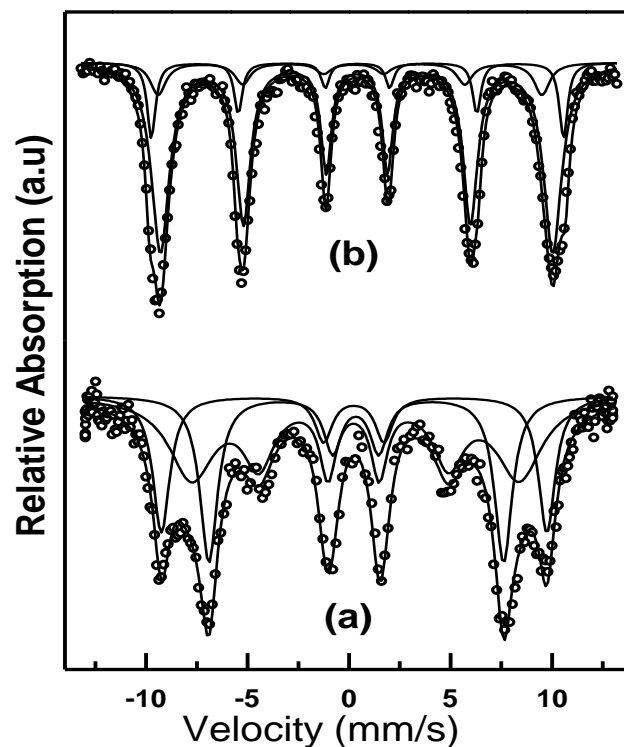


Figura I-4: Espectros Mössbauer (amostra M21) em presença de um campo de 8 T (a) e em campo zero (b)³³.

Ainda se o campo é aplicado paralelo à direção de propagação dos raios γ , as linhas 2 e 5 devem desaparecer do espectro por efeito de polarização. No caso de nanopartículas, essas linhas geralmente conservam uma intensidade significativa, mesma em presença de um campo intenso²⁷. Esse efeito é relacionado com a existência de *spins* desordenados (*spin canting*). A seguir, mostramos que essa desordem superficial modifica as variações térmicas da magnetização.

b. Desordem de spins de superfície

Existem atualmente evidências experimentais²⁰ de mudanças nas propriedades de sistemas de tamanho nanométricos em relação ao material maciço. Além dos efeitos provocados pelo confinamento geométrico em um volume fixo, estas modificações são também provenientes da existência de uma interface, em razão da quebra de simetria no limite da partícula^{21,22}. À medida que o tamanho dos nanocristais diminui, a relação entre os átomos da superfície e do núcleo da partícula se torna maior, de tal maneira que as propriedades magnéticas passam a ser dominadas pelos átomos da camada superficial. Nesse caso, devido à coordenação reduzida e a descontinuidade das interações de troca, é possível observar fenômenos de frustração e desordem de spins²³. É a baixa temperatura que tais fenômenos podem ser evidenciados, pois a energia térmica varia de um fator 60 entre 300 K e 5 K. Isto fornece uma ferramenta essencial para sondar a energia de anisotropia que bloqueia os spins da superfície em uma direção privilegiada.

A investigação da magnetização (dispersões diluídas) de nanopartículas de ferrita de cobre e manganês²⁴ mostrou que a baixa temperatura, a estrutura magnética das nanopartículas é bem descrita por um núcleo monodomínio ordenado e uma superfície com spins desordenados, os quais podem flutuar livremente a altas temperaturas. Efeito de tamanhos finitos e interface têm implicações na dependência em função da temperatura da magnetização de saturação:

$$\frac{m_s(T)}{m_s(0)} = (1 - BT^\alpha) + A_{\text{sup}}(T) \quad \text{I.5}$$

O primeiro termo, preponderante em mais altas temperaturas, corresponde às variações térmicas da magnetização do núcleo ordenado, que são bem reproduzidas por uma lei de Bloch efetiva onde o expoente α , igual a 3/2 para o material maciço, é maior e próximo de 2 no caso das partículas de menor diâmetro (vide *inset* da figura I-5a). O segundo termo é associado ao aumento abrupto da magnetização de saturação das partículas observado abaixo de uma dada temperatura, da ordem de 70K, no caso da figura I-5b. Essa contribuição extra é proveniente do congelamento dos spins de superfície em uma estrutura desordenada e segue uma lei exponencial do tipo $A \exp\left(-\frac{T}{T_F}\right)$ onde T_F é a temperatura de congelamento.

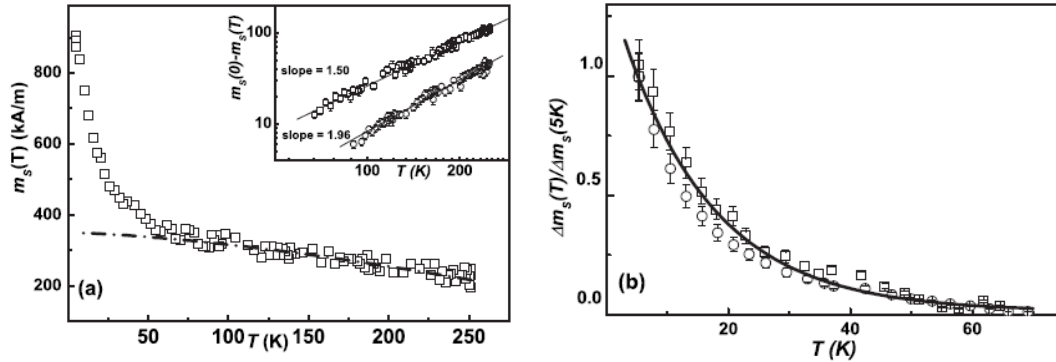


Figura I-5: Figuras retiradas da referência 18. (a) Dependência da temperatura a alto campo ($H=4 \times 10^3$ kA/m). A linha tracejada ilustra a contribuição do núcleo ordenado. O *inset* da figura mostra o excesso de magnetização extrapolado para o *core*. Em escala log-log, o *inset*, mostra também o melhor ajuste de $m_s(0) - m_s(T)$ para amostras de ferrita de níquel de diâmetros diferentes: em cima 12,8nm; em baixo 4,9nm. (b) Contribuição total da superfície para a magnetização como função da temperatura, normalizada para 5K, para duas partículas de diâmetros diferentes: quadrado 12,8nm; círculo 4,9nm.

1.3. OBTENÇÃO DE COLÓIDES MAGNÉTICOS E PROPRIEDADES DAS NAOPARTÍCULAS

Nesta parte do trabalho discutiremos, de maneira sucinta, o método utilizado na elaboração das partículas investigadas, passando pelo processo químico de síntese e confirmando, por difração de raios-X, que a estrutura da partícula investigada é de fato do tipo espinélio, mantendo, portanto, a mesma configuração cristalina do material ma-
 ção.

1.3.1. Estabilidade coloidal

Ao elaborar um fluido magnético, é necessário que as partículas tenham dimen-
 sões suficientemente reduzidas para permanecer em suspensão no meio portador. Isso
 por causa de três interações naturais que agem sobre as partículas. São elas²⁵:

- a. a força gravitacional;
- b. a força de viscosidade exercida pelo fluido sobre a partícula;
- c. a energia cinética “natural” das partículas que dá origem ao movimento browniano.

Assim, os cálculos hidrodinâmicos que determinam o diâmetro máximo que uma nanopartícula, assumida aqui como esférica, deve possuir para permanecer em suspen-
 são em líquido um líquido viscoso, deve levar em conta o balanço dessas interações⁶.

Entretanto, se essa condição é necessária, ela não é suficiente para garantir a es-
 tabilidade, pois esta resultará de um balanço de interações. O primeiro tipo de interação
 é a interação dipolar magnética já que os ferrofluidos são fluidos dipolares e cada nano-

partícula é um dipolo magnético. Por uma aproximação de campo médio, essa interação pode ser escrita como²⁶:

$$\frac{U_{\text{Mag}}}{k_B T} = -\gamma^2 / 48\pi^2 \quad \text{I.6}$$

onde $\gamma = (\mu_0 / k_B T)(\mu_1 \mu_2 / r^3)$ caracteriza o acoplamento magnético. Nessa equação μ_1 e μ_2 são os momentos magnéticos das duas partículas e essa aproximação só é válida se $\gamma / 4\pi \ll 1$ ²⁷ e essa interação é em média atrativa²⁶.

O segundo tipo de interação é a interação de Van der Waals, atrativa e que pode ser escrita²⁸ como:

$$\frac{U_{\text{vdw}}}{k_B T} = -\frac{A}{6k_B T} \left[\frac{2}{\alpha^2 - 4} + \frac{2}{\alpha^2} + \ln \frac{\alpha^2 - 4}{\alpha^2} \right], \quad \text{I.7}$$

com $\alpha = \frac{2r}{d}$, sendo d é o diâmetro da partícula e A é a constante de Hamaker.

Então, para que seja alcançada a estabilidade coloidal, essas interações atrativas são contrabalançadas por uma interação repulsiva originaria das reações aquosas durante a elaboração das partículas. Assim, a superfície das partículas assume uma carga cujo sinal é dependente do pH da solução. As partículas possuem carga superficial positiva em meios fortemente ácidos; carga negativa em meios básicos e é neutra para pH próximo a 7. Entranto, em meio ácido, com o passar do tempo, as partículas tendem a se dissolver devido ao pH extremo da solução. No próximo tópico, será discutido brevemente o processo de elaboração das nanopartículas e o método utilizado para protegê-las da dissolução.

A figura I-6, extraída da referência 9, representa o perfil típico do potencial de par em função da distância interpartícula, calculado no caso de nanopartículas de ferrita de cobalto. Este apresenta um mínimo primário em curta distância e um mínimo secundário em distâncias maiores. A existência de uma barreira de energia, da ordem de $20 k_B T$ garante a estabilidade cinética do colóide contra a coagulação (irreversível) no mínimo primário. O segundo mínimo, pouco profundo, é associado a um processo de floculação (reversível).

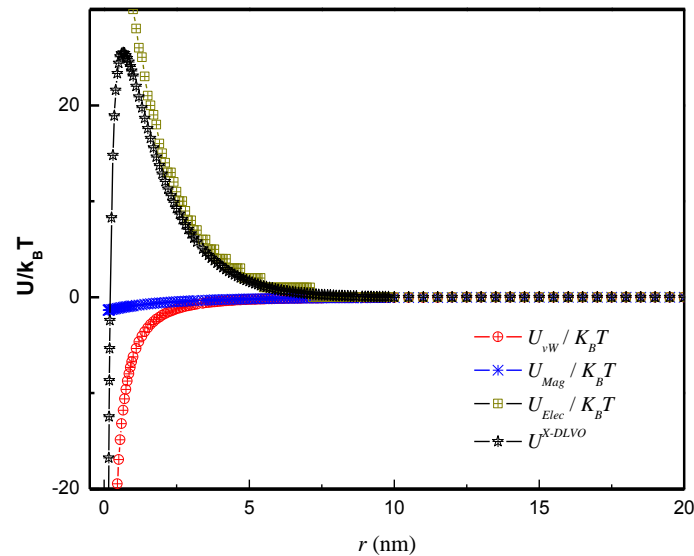


Figura I-6: Diagrama das interações atrativas e repulsivas em colóides magnéticos, onde U^{X-DLVO} é a sobreposição de todas as interações.

I.3.2. Processo geral de elaboração de EDL-MF

De modo geral a elaboração de um EDL-MF, é conseguido através do processo esquemático descrito de maneira simplificada na figura I-7.

A etapa 1 mostra a síntese química das partículas de ferrita que são obtidas em meio alcalino hidrotérmico pela mistura 2:1 de ferro trivalente (Fe^{3+}) e metal divalente (M^{2+}) com NaOH sob agitação. Esse processo é chamado de coprecipitação.

O próximo passo é subdividido em uma limpeza em meio ácido (2a) e um tratamento de superfície (2b). O passo 2a consiste na lavagem das partículas com água duas vezes e uma vez em ácido nítrico. Esse procedimento ajuda a remover o excesso de co e contra-íons do seio da solução. As partículas obtidas são então submetidas a um processo que consiste no tratamento químico da superfície das partículas com nitrato férrico ($Fe(NO_3)_3$) a $100^\circ C$. Esse procedimento empírico promove um enriquecimento em ferro da superfície da partícula o que evita sua dissolução em meio ácido^{8,29}. O excesso de nitrato férrico é então removido por decantação e as partículas são lavadas com acetona.

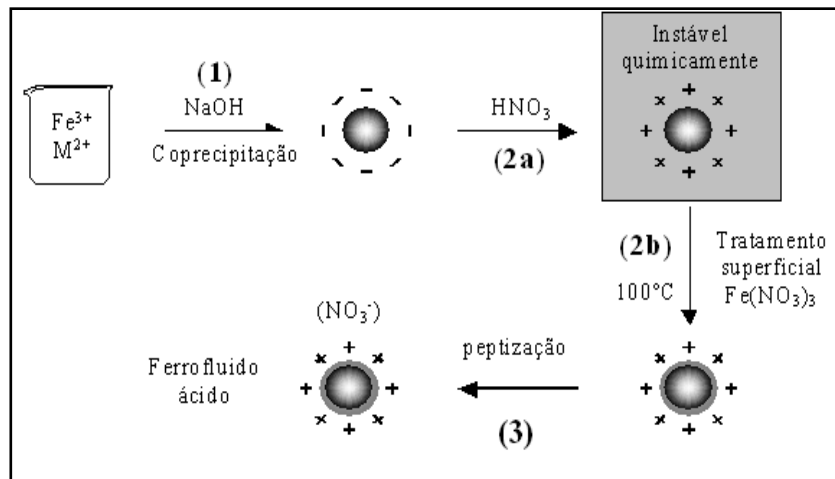


Figura I-7: Etapas envolvidas na preparação de uma amostra de colóide magnético. Coprecipitação (1), Tratamento químico de superfície (2) e Peptização (3).

Após essas etapas, o terceiro passo consiste em dispersar os nanogrãos em meio aquoso com pH ácido entre 2 e 3. Nesse passo a força iônica é suficientemente baixa para permitir a dispersão das partículas no meio.

1.3.3. Caracterização estrutural e modelo “core-shell” químico de composição das nanopartículas

As partículas elaboradas pelo método de coprecipitação discutido possuem estrutura do tipo espinélio, assim como o material maciço. A investigação da estrutura é feita utilizando-se a técnica de difração de raios-X. Uma primeira análise consiste em comparar as distâncias inter-planares retiradas das fichas da ASTM (American Society for Testing and Materials) com as calculadas utilizando a lei de Bragg³⁰:

$$2d_{hkl} \sin\theta = n\lambda . \quad \text{I.8}$$

Esse método permite a indexação dos picos característicos associados às famílias de plano (hkl) da estrutura cristalina. Para estruturas de simetria cúbica como o caso das ferritas do tipo espinélio, a distância inter-planar está relacionada de maneira simples com os índices de Miller, $d_{hkl} = \frac{a}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}$, equação que permite deduzir, uma vez o difratograma indexado, o parâmetro de malha cúbico a e comparar seu valor aos valores de referência dados pelas fichas ASTM.

A figura I-8 mostra difratogramas de pó obtidos para as amostras investigadas neste trabalho. Por comparação com as fichas da ASTM podemos concluir que se tratam

de espinélios. Os parâmetros de malha médios obtidos para as amostras estão em torno de 8,35 Å enquanto que o valor tabelado é de 8,34 Å e, portanto, estão em bom acordo com os valores tabelados.

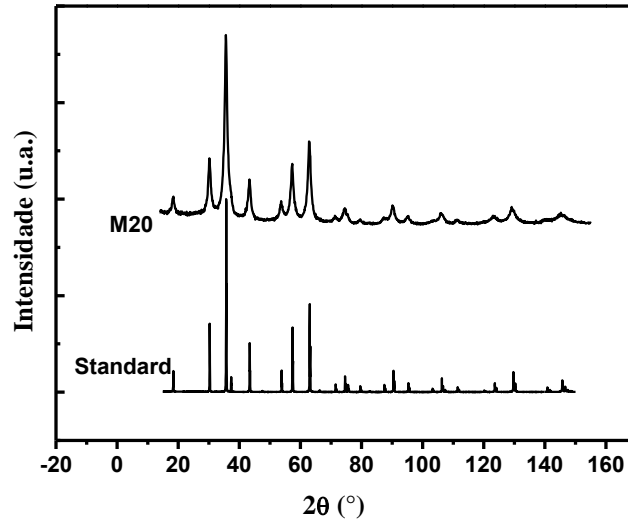


Figura I-8: Figura de difração de raios x para uma ferrita de níquel estudada nesse trabalho. A intensidade do feixe difratado é representada em função do ângulo de espalhamento, 2θ , em graus. (Radiação utilizada: $\lambda = 1,77126 \text{ \AA}$).

Gomes, J. A. *et al* (2008)³¹ prepararam um conjunto de amostras de ferrofluidos a base de nanopartículas de ferritas níquel utilizando o procedimento descrito na seção I.3.2, com o objetivo de investigar a influência do tratamento superficial na composição química das partículas. Nesse sentido, a cada etapa do processo, amostras de nanopartículas foram coletadas e analisadas. As concentrações em ferro e metal divalente foram determinadas por dosagens químicas clássicas. A Tabela I-3 reúne os valores do tamanho do nanocrystal, do parâmetro de rede, da fração molar de metal divalente e das características associadas ao modelo *core-shell* de composição química que será apresentado a seguir.

Amostra	Etapa	D_{RX} (nm)	a (Å)	X_M
N1	1	4,8	8,32	0,33
N2	2a	5,0	8,32	0,20
N3	2b	5,2	8,31	0,13

Tabela I-3: Características estrutural e química das nanopartículas durante as diversas etapas da síntese. d_{RX} é o tamanho cristalino dos grãos, a é o parâmetro de rede, X_M é a fração molar de metal divalente.

Como observado, após a etapa 1, o precipitado sempre apresenta uma fração mo-

lar $X_M \left(X_M = \frac{[M^{2+}]}{[M^{2+}] + [Fe^{3+}]} \right)$ igual a 0,33, como esperado no caso de uma ferrita

estequiométrica. Nas amostras, com o avançar do tratamento hidrotérmico com nitrato férrico, X_M decresce para valores inferiores a 0,33, indicando que o tratamento térmico efetuado produz um enriquecimento com ferro da superfície dos nanogrãos. O tratamento hidrotérmico com nitrato férrico diminui o valor de X_M pela incorporação de íons Fe^{3+} da solução na superfície das nanopartículas. Essa proteção contra dissolução em meio ácido pode ser associada à existência, após o tratamento térmico, de uma camada superficial de óxido de ferro apresentando grande estabilidade química e baixa solubilidade.

Assim a nanopartícula pode ser considerada como sendo formada por um núcleo de composição química relativa a uma ferrita estequiométrica (MFe_2O_4), envolvido por uma camada superficial rica em ferro, cuja composição química ($\gamma-Fe_2O_3$) reflete as observações dos difratogramas de raios-X depois do tratamento de superfície.

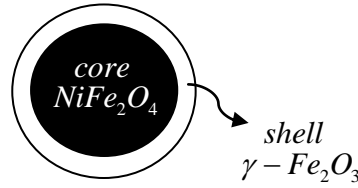


Figura I-9: Modelo “núcleo-superfície” de composição química.

Nesse contexto, a fração volumétrica de nanopartículas magnéticas se escreve:

$$\phi_P = \phi_C + \phi_S, \quad \text{I.9}$$

onde: $\phi_C = [M^{2+}]V_M^C$

$$\phi_S = \left\{ [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] \right\} \frac{V_M^S}{2},$$

ϕ_C sendo a fração volumétrica do núcleo, proporcional à concentração de metal divalente $[M^{2+}]$ e ϕ_S a fração volumétrica de camadas superficiais, proporcional à concentração

de ferro fora do núcleo de ferrita $\left\{ [Fe^{3+}] - 2[M^{2+}] \right\} \cdot \frac{1}{2}$. Os coeficientes de proporcionalidade sendo os volumes molares V_M^C e V_M^S , associados a cada material. A determina-

ção da fração volumétrica de camadas superficiais ϕ_S é dada por:

ção de ϕ_p é efetuada a partir das dosagens químicas dos íons metálicos se os volumes molares são conhecidos. O volume molar do material do núcleo é o volume molar da ferrita associada. No caso da camada superficial, é considerado um material de composição química média γ - Fe_2O_3 , de densidade aproximada igual a $5,073 \text{ g/cm}^3$ (massa molar $M_M^S = 159,65 \text{ g/mol}$ e volume molar $V_M^S = 31,47 \text{ cm}^3/\text{mol}$). A partir das dosagens químicas dos íons metálicos, é possível obter a proporção relativa de núcleo de ferrita e de camada superficial de óxido de ferro bem como a espessura desta, deduzida utilizando o valor médio de tamanho cristalino.

Os valores calculados de ϕ_s/ϕ_p e e (espessura da casca) estão reunidos na Tabela 4 no caso das amostras de nanopartículas de ferritas de níquel, objetos desse trabalho. Podemos observar que a camada superficial, cuja espessura varia, nessas tabelas, entre 0,46 nm e 0,80 nm, representa uma proporção significativa do volume total das partículas, entre 48% e 55% aproximadamente. A proporção relativa de camada de óxido de ferro, que somente depende da fração molar de metal divalente, aumenta com a diminuição do tamanho. Esse resultado pode ser atribuído a um comportamento típico de nanoescala já que a razão superfície/volume é maior para partículas menores.

Amostra	d_{RX} (nm)	ϕ_s/ϕ_p	X_M	e (nm)
M21	4,3	0,51	0,17	0,46
M19	5,9	0,51	0,17	0,63
M20	8,9	0,45	0,19	0,80

Tabela I-4: Fração volumétrica da superfície normalizada pela fração de partícula, fração molar (X_M) em metal divalente e o valor da espessura da camada rica em ferro para as amostras de ferrita de níquel.

1.3.4. Consequência: Magnetização das nanopartículas

A magnetização total da partícula é alterada pela sua composição química, não homogênea. A camada superficial de maguemita possui magnetização de saturação média maior que o núcleo de ferrita de níquel no seu estado ideal – com parâmetro de inversão igual a 1. Ainda, mesmo que a redução em tamanho conduza a uma redução da magnetização de saturação, a inversão de cátions nos sítios metálicos pode levar a um aumento na magnetização de saturação, como acontece com as ferritas de zinco³². Do

que foi exposto no tópico I.2.2 deste capítulo, sabemos que a magnetização de saturação de uma nanopartícula de ferrita de níquel deve aumentar com relação ao material maciço caso haja redistribuição. Dessa forma, tanto a quantidade de material que compõe a casca quanto o parâmetro de inversão constituem informações importantes para a tentativa de se calcular o valor da magnetização das nanopartículas.

Nesse sentido, procuramos relacionar a magnetização da partícula com a fração volumétrica da casca para diversos valores de parâmetro de inversão. Utilizando um modelo simplificado para a magnetização da partícula, podemos escrever

$$m_p = m_{shell} \frac{\phi_{shell}}{\phi_p} + m_{core} \frac{\phi_{core}}{\phi_p}, \quad \text{I.10}$$

onde m_p é a magnetização da partícula e ϕ_p é a fração volumétrica da partícula.

Sabendo que $\frac{\phi_{shell}}{\phi_p} + \frac{\phi_{core}}{\phi_p} = 1$, a equação I.28 pode ser escrita em função apenas

da fração de volume da casca:

$$m_p = (m_{shell} - m_{core}) \frac{\phi_{shell}}{\phi_p} + m_{core}, \quad \text{I.11}$$

onde m_s e m_c são a magnetização de saturação da maghemita e da ferrita de níquel, respectivamente.

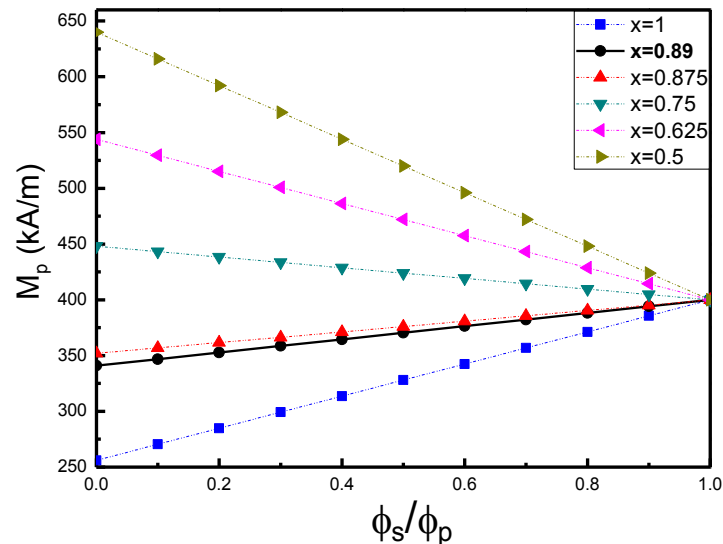


Figura I-9: Dependência da magnetização da partícula com a fração de volume e com o parâmetro de inversão.

A magnetização de saturação do núcleo varia com o parâmetro de inversão, podendo até ficar maior que a magnetização da maghemita e fazendo com que o coeficien-

te angular da equação I.11 fique negativo. No caso das partículas investigadas neste trabalho, temos 0,89 como parâmetro de inversão, retirado da literatura³³ onde foi determinado por Espectroscopia Mössbauer. A figura I-9 mostra a dependência teórica da magnetização do material em função da fração volumétrica $\frac{\phi_s}{\phi_p}$ do material do “shell”. A tabela I-8 apresenta os valores da magnetização obtidos.

Amostra	d_{RX} (nm)	$\frac{\phi_s}{\phi_p}$	$m_p^{teorica}$ (kA/m)
M21	4,3	0,51	367
M19	5,9	0,51	367
M20	8,9	0,45	371

Tabela I-5: Magnetização teórica das ferritas de acordo com a fração volumétrica de material da casca.

Neste contexto, o estudo detalhado das propriedades cristalinas das nanopartículas de ferrita de níquel, que é objeto deste trabalho, torna-se de grande importância na compreensão das propriedades destes materiais. Destacamos neste caso, a caracterização das propriedades magnéticas das nanoestruturas.

I.4. PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE COLÓIDES MAGNÉTICOS E NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Como exposto anteriormente, a magnetização espontânea das nanopartículas que compõem um fluido magnético está associado à distribuição dos cátions metálicos nas sub-redes da estrutura. Essa distribuição está ligada ao método de elaboração das partículas, uma vez que as condições energéticas envolvidas no preparo conduzem a organizações internas que acarretam distribuições diferentes da distribuição ideal.

I.4.1. Relaxação superparamagnética

Nos cristais ferrimagnéticos, a ordem magnética origina-se nas interações de super-troca intermediadas pelos íons de oxigênio, o que leva a um ordenamento dos spins mais próximos. A energia de anisotropia magnética, de menor intensidade que a energia envolvida nas interações de super-troca, tende a dar uma orientação para a magnetização ao longo de certas direções características de cada material (direções de fácil magnetização). As partículas de ferrita, que compõem os ferrofluidos aqui investigados,

possuem dimensões nanométricas, inferiores as dimensões típicas das paredes de Bloch, portanto podem ser consideradas monodomínios magnéticos. No equilíbrio termodinâmico, o momento magnético é orientado paralelamente à direção de fácil magnetização devido à barreira de anisotropia. O valor da energia de anisotropia indica a intensidade com a qual o momento magnético é preso na direção de fácil magnetização e, portanto à partícula. No caso simples de uma partícula uniaxial (figura I-10) a energia de anisotropia tem a forma:

$$E = E_a \sin^2 \theta \quad \text{I.12}$$

com θ sendo o ângulo entre o momento magnético $\vec{\mu}$ e a direção de fácil magnetização. A energia de anisotropia E_a é um tema ainda extremamente discutido e foi recentemente investigada nas nanopartículas objeto desse trabalho¹⁹. Vamos supor que esta é dada por KV , onde K é a constante de anisotropia e V o volume da partícula monodomínio³⁴.

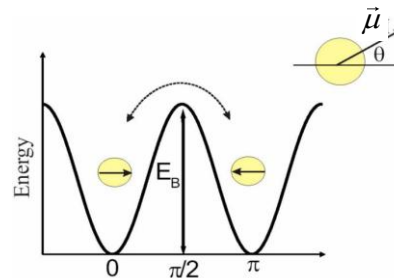


Figura I-10: Representação esquemática das flutuações do momento magnético de uma partícula uniaxial com relação ao eixo de fácil magnetização.

O mecanismo de relaxação do momento é um processo termicamente ativado caracterizado por um tempo de relaxação de Néel³⁵ $\tau_N = \tau_0 \exp\left(\frac{KV}{k_B T}\right)$, onde τ_0 é o tempo de relaxação de spin³⁶, da ordem de 10^{-9} s. Este modelo, que permite explicar as flutuações térmicas do momento magnético em sistemas formados de partículas finas, foi proposto por Néel e é chamado de superparamagnetismo.

I.4.2. Relaxação por rotação mecânica

No caso de colóides magnéticos, por estarem dispersas numa matriz líquida, as nanopartículas adquirem graus de liberdade relacionados à rotação Browniana, que ocasionam um segundo tipo de processo de relaxação do momento, cuja escala de tempo é

dada por³⁷ $\tau_B = \frac{3V_H\eta}{k_B T}$, em que V_H é o volume hidrodinâmico da partículas e η a viscosidade do solvente sob temperatura T. Para amostras de EDL-MF cujas nanopartículas estão dispersas em água ($\eta = 10^{-3} Pa \cdot s$) e com um diâmetro da ordem de 10 nm, o valor de $\tau_B = 10^{-6} s$.

Nos ferrofluidos, tanto o mecanismo de relaxação de Néel quanto o Browniano podem ser concomitantes no sistema. O processo predominante é relacionado ao tempo de relaxação mais curto.

1.4.3. Comportamento magnético de ferrofluidos à temperatura ambiente – Paramagnetismo Gigante

As nanopartículas comportam-se como nano-ímãs individuais, cada um com um momento magnético associado $\mu = m_s V$, que depende do volume V da partícula e da magnetização de saturação m_s do nanomaterial magnético. A orientação dos momentos magnéticos em presença de um campo H é decorrência do contrabalanço da agitação térmica $k_B T$ e da energia magnética $U_{mag} = -\mu_0 \vec{\mu} \cdot \vec{H}$ e, no equilíbrio, a magnetização de um conjunto de momentos magnéticos iguais μ , sem interação, pode ser escrita utilizando-se por uma distribuição de Boltzmann, como³⁸:

$$\frac{\langle M \rangle}{M_s} = \frac{\int \frac{\mu_0 \mu H}{k_B T} \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega}{\int \exp\left(\frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}\right) d\Omega} = L_1(\xi). \quad \text{I.13}$$

em que $d\Omega$ é o ângulo sólido formado pelos momentos magnéticos em precessão e $L_1(\xi) = \coth \xi - \frac{1}{\xi}$ é a primeira função de Langevin, sendo $\xi = \frac{-\mu_0 \mu H}{k_B T}$ o parâmetro de Langevin.

Entretanto, este modelo não é suficiente para interpretar o comportamento magnético observado experimentalmente para os Fluidos Magnéticos, pois a polidispersão modifica a descrição simples de Langevin. Esta pode ser levada em conta introduzindo-se uma função de distribuição de tamanho $P(d)$ do tipo log-normal³⁹, de largura s_d :

$$P(d) = \frac{1}{ds_d \sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{\ln^2(d/d_0)}{2s_d^2} \right]. \quad \text{I.14}$$

onde $\ln d_0 = \langle \ln d \rangle$. A esta distribuição de tamanhos, são associados os momentos da distribuição definidos por: $\langle d^n \rangle = \int d^n P(d) dd = d_0^n \exp n^2 s^2 / 2$ e o diâmetro mais provável, $d_{mp} = d_0 \exp(-s^2)$.

A magnetização da solução coloidal magnética de fração volumétrica ϕ é então a soma ponderada das diversas contribuições de cada partícula de tamanho d e escreve-se:

$$\frac{M}{m_s \phi_p} = \frac{\int d^3 L_1[\xi(d, s_d)] P(d) dd}{\int d^3 P(d) dd}. \quad \text{I.15}$$

A expressão da equação I.15 mostra que a magnetização da solução coloidal é função de três parâmetros m_s , d e s_d . Se a magnetização de saturação m_s é conhecida, a magnetização $M(H)$ se reduz a uma função somente dos parâmetros da distribuição de tamanho. Portanto, uma análise das curvas de magnetização em regime diluído permite deduzir os parâmetros da distribuição de tamanhos das nanopartículas.

A figura I-11 apresenta uma curva de magnetização típica para amostras a base de ferrita de níquel⁴⁰. O traço contínuo representa o ajuste dos pontos experimentais utilizando o modelo de Langevin.

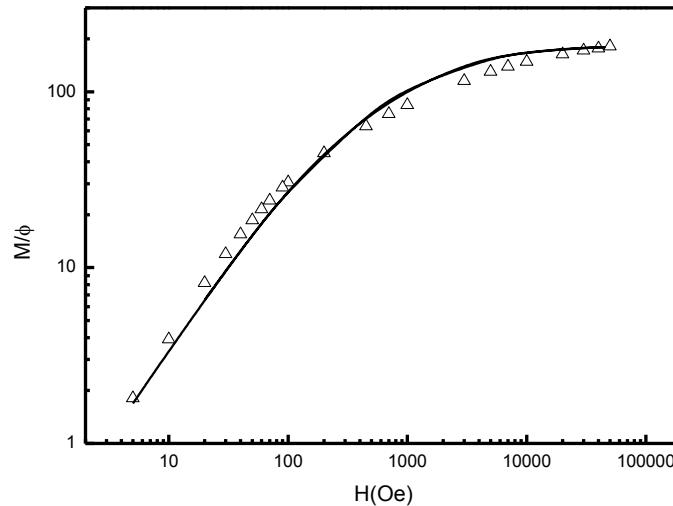


Figura I-11: Curva de magnetização típica para amostras de ferrofluído à base de ferritas de níquel. O traço contínuo representa o melhor ajuste dos pontos experimentais.

A tabela I-6 reúne os valores de m_s encontrados para as amostras de ferrita de níquel aqui investigadas, os parâmetros d_0^{mag} e s_d , obtidos pelo ajuste com o modelo de Langevin. A tabela I-6 ainda contém o diâmetro d_{RX} , que pode ser relacionado a uma média sobre a distribuição de tamanhos dada por $d_{RX}^{calc} = d_0 \exp(2,5s_d^2)$. Para verificar a coerência da distribuição de diâmetros obtida a partir das curvas de magnetização ou a partir das medidas de difração de raios X, calculamos o valor d_{RX}^{calc} utilizando os parâmetros d_0^{mag} e s_d . Este valor também foi incluído na tabela I-6.

Amostra	d_{RX} (nm)	m_s / ϕ (300K)	d_0^{mag} (nm)	σ	d_{RX}^{calc} (nm)
M21	4,3	161	2,8	0,40	4,20
M19	5,9	180	3,7	0,42	5,75
M20	8,9	183	6,0	0,42	9,33

Tabela I-6: Propriedades magnéticas dos fluidos estudados neste trabalho, obtidas com o ajuste da função de Langevin.

1.4.4. Resultados em baixas temperaturas

Sousa e colaboradores¹⁹ efetuaram medidas de magnetometria em nanopartículas de ferritas de níquel com o resfriamento das amostras na ausência de campo magnético externo (*Zero Field Cooling - ZFC*), em seguida ciclos de histerese foram obtidos usando-se um magnetômetro do tipo SQUID com campo máximo igual a 4000 kA/m. Medidas diretas de m_s em função da temperatura também foram realizadas e coincidem com os valores obtidos a partir dos ciclos de histerese. No trabalho, para amostras de nanopartículas de ferrita de níquel o valor encontrado para a magnetização de saturação a 0K extrapolado, era maior do que o valor da magnetização de saturação do bulk, o que sugere a existência de uma distribuição catiônica.

Esses resultados estão em bom acordo com o modelo teórico apresentado na seção I.3.4, onde os valores de magnetização de saturação obtidos para partículas redistribuídas é maior do que para o caso em que não há redistribuição.

I.5. REFERÊNCIAS

-
- ¹B. Berkovski. “*Magnetic Fluids and Applications Handbook*”, Begell House, New York, (1996).
- ²O. P. B. Teixeira, J. L. Cindra, M. A. A. Monteiro, A. R. S. Amarante. “*Utilizando a História da Ciência em Conteúdos Relacionados à Mecânica dos Fluidos*”, XVI Simpósio Nacional de Ensino de Física.
- ³E.P. Wollfarth. “*Ferromagnetic Materials*”, Volume III, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982).
- ⁴F. Bitter. *Phys. Rev.* **41**, 507 (1932).
- ⁵W.C. Elmore. *Phys. Rev.* **54**, 309 (1938).
- ⁶R. Rosensweig. “*Ferrohydrodynamics*”. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).
- ⁷R. Massart. *IEEE Trans. on Magn.* **17**, 1247 (1981).
- ⁸F.A. Tourinho. *Thèse de Doctorat d’Etat*, Université Paris 6 (1988).
- ⁹M.H. Sousa. *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6, Universidade de Brasília (2003).
- ¹⁰Alex goldman. “*Modern Ferrite Technology*”. Segunda Edição. Ed. Springer. (2006)
- ¹¹D.F. Shriver, P.W. Atkins and C.H. Langford. “*Inorganic Chemistry*”. 2^a ed. Oxford University Press, London, (1995).
- ¹²R.M. Cornell and U. Schwertmann. “*The Iron Oxides*”. John Wiley & Sons, New York (1997).
- ¹³M. Suzuki and I. S. Suzuki. “*Lecture note on solid state physics Superexchange interaction*”, Department of Physics, State University of New York at Binghamton, Binghamton, New York 13902-6000, U.S.A. (2009)
- ¹⁴B.D. Cullity. “*Introduction to Magnetic Material*”, Addison-Wesley Publishing Company Inc., Massachusetts (1972).
- ¹⁵D. Carta, D. Loche, G. Mountjoy, G. Navarra, and A. Corrias. “*NiFe₂O₄ Nanoparticles Dispersed in an Aerogel Silica Matrix: An X-ray Absorption Study*”, *J. Phys. Chem. C* (2008)
- ¹⁶G. Blasse. “Crystal Chemistry and Some Magnetic Properties of Mixed Metal Oxides with Spinel Structure”, *J. Chem. Phys* (1947)
- ¹⁷Chinnasamy, C. N.; Narayanasamy, A.; Ponpandian, N.; Chattopadhyay, K.; Shinoda, K.; Jeyadevan, B.; Tohji, K.; Nakatsuka, K.; Furubayashi, T.; Nakatani, I. “*Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄*”, *Phys. ReV. B* (2001)

- ¹⁸E. C. Sousa, H. R. Rechenberg, J. Depeyrot, J. A. Gomes, R. Aquino, F. A. Tourinho, V. Dupuis and R. Perzynski. “In-field Mössbauer study of disordered surface spins in core/Shell ferrite nanoparticles”. *J. App. Phys.*, **106**, 093901. (2009).
- ¹⁹ “*Desordem de Spins, Anisotropia Magnética e Magneto-Ótica de Nanopartículas de Ferrita*”. Tese de Doutorado, E. C. Souza. (2007).
- ²⁰X. Batle and A. Labarta. *J Phys. D: Appl. Phys.* **35**, 15 (2002).
- ²¹R.H. Kodama, A.E. Berkowitz, E.J. McNiff and S. Foner. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 394 (1996).
- ²²W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard and D. Mailly. *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).
- ²³Yu. L. Raikher and R. Perzynski, “*Surface Effects in Magnetic Nanoparticles*”, D. Fiorani, Springer, New York, (2005).
- ²⁴R. Aquino, J. Depeyrot, M.H. Sousa, F.A. Tourinho, E. Dubois and R. Perzynski. *Phys. Rev. B.* **72**, 184435 (2005).
- ²⁵“*Applied Colloid and Surface Chemistry*” Richard M. Pashley and Marilyn E. Karaman. John Wiley & Sons, Ltd. (2004)
- ²⁶E. Dubois, V. Cabuil, F. Boué, R. Perzynski. *J. Chem. Phys.* **111**, 7147 (1999)
- ²⁷C. Menager, L. Belloni, V. Cabuil, M. Dubois, T. Gulik-Krzywicki, and T. Zemb, *Langmuir* **12**, 3516–3522 (1996).
- ²⁸J. N. Israelchvili, *Intermolecular and Surfaces Forces*, Academic Press, Londres, (1985)
- ²⁹M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva and M.C.F.L. Lara. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1168 (2001).
- ³⁰C. Hammond. “*The basics of Crystallography and diffraction*”, Oxford University Press. New York USA, (1997).
- ³¹ J. A. Gomes, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, R. Aquino, G. J. da Silva, J. Depeyrot, E. Dubois, R. Perzynski, “*Synthesis of core-shell ferrite nanoparticles for ferrofluids: chemical and magnetic analysis*”, *J. Phys. Chem. C* **112**, 6220 (2008)
- ³² Gomes, J. A.; Azevedo, G. M.; Depeyrot, J.; Mestnik-Filho, J.; da Silva, G. J.; Tourinho, F. A.; Perzynski, R. “ZnFe₂O₄ nanoparticles for ferrofluids: A combined XANES and XRD study”. *J. Magn. Magn. Mat.*, **323**, 10, 1203-1206. (2011)

- ³³ E. C. Sousa, M. H. Sousa, G. F. Goya, H. R. Rechenberg, M. C. F. L. Lara, F. A. Tourinho, J. Depeyrot, "Enhanced surface anisotropy evidenced by Mössbauer spectroscopy in nickel ferrite", *J. Magn. Magn. Mat.* **272**, 1215 (2004)
- ³⁴ E. P. Wohlfarth, "*Ferromagnetic Materials*". Vol 2, North-Holland Publishing Company, Amsterdam (1982)
- ³⁵ L. Néel, *Ann. Geophys.* 5, 99 (1949); *C. R. Acad. Sci.* 228, 664 (1949)
- ³⁶ Yu. L. Raikher, M. I. Shiliomis, in *Relaxation phenomena in condensed matter*. Ed. W. Coffey. Advances in Chemical Physical Series, Vol. 87, 595 (1994)
- ³⁷ V. Cabuil, Thèse de Doctorat, Paris (1987).
- ³⁸ É. du Trémolet de Lacheisserie, Dir., Magnétisme – I Fondements, Collection Grenoble Science, Grenoble, (1999).
- ³⁹ R. J. Hunter. *Foundations of Colloid Science – Vol. I*. Clarendo Press, Oxford (1989).
- ⁴⁰ E. Hasmonay, J. Depeyrot, M. H. Sousa, F. A. Tourinho, J.-C. Bacri, R. Perzynski, Yu. L. Raikher, I. Rosenman, *J. Appl. Phys.* **88**, 6628 (2000)

CAPÍTULO III

Conteúdo

II.	ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE NÍQUEL POR XAFS	45
II.1.	INTRODUÇÃO	45
II.2.	ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS-X.....	47
II.2.1.	Descrição dos fenômenos envolvidos	47
II.2.2.	XANES	50
II.2.3.	EXAFS	52
II.2.4.	XAFS aplicado a nanopartículas	54
II.2.5.	OBJETIVOS DE NOSSOS EXPERIMENTOS	55
II.2.6.	EXPERIMENTOS REALIZADOS	56
II.3.	RESULTADOS DE XANES NAS BORDAS K DO FERRO E DO NÍQUEL	56
II.3.1.	Borda K do Fe	56
II.3.2.	Borda K do Ni	59
II.4.	ANÁLISE DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS	61
II.4.1.	Evidência de redistribuição dos cátions metálicos.....	61
II.4.2.	Desordem de superfície.....	64
II.5.	REFERÊNCIAS	65

II. ESTUDO DA ESTRUTURA LOCAL DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE NÍQUEL POR XAFS

II.1. INTRODUÇÃO

A Espectroscopia de Absorção de Raios-X (X-ray Absorption Fine Structure – XAFS) é uma ferramenta única de estudo, em escala atômica e molecular, da estrutura local de um certo elemento que está contido em um material. A técnica de XAFS pode ser aplicada não somente a cristais, mas também a materiais que não possuem um ordenamento, como o caso de materiais amorfos¹, vidros, soluções, entre outros. Essa versatilidade permite que a técnica seja utilizada em um vasto grupo de disciplinas como a física, química e biologia.

A quantidade básica que é medida na XAFS é o coeficiente de absorção $\mu(E)$, que é descrito como a parcela de raios-x absorvidos em função da energia E . Em geral, o valor do coeficiente de absorção decai suavemente com a energia. Entretanto, para valores específicos de energia (característicos de cada átomo no material), existem aumentos súbitos do coeficiente, chamados bordas de absorção. Isso ocorre quando o fóton de raios-X tem energia suficiente para liberar elétrons que estão em níveis baixos de energia no átomo absorvedor.

As bordas de absorção foram medidas pela primeira vez em 1913 por Maurice De Broglie, o irmão mais novo do pioneiro da mecânica quântica Louis De Broglie. Em 1920, usando um espectrógrafo de vácuo de Siegbahn, H. Fricke observou pela primeira vez a “estrutura fina” originada pela vizinhança dos átomos absorvedores. Mas, apenas em 1970 Stern, Sayers e Lytle sintetizaram os aspectos essenciais à teoria de XAFS e ainda demonstraram que ela poderia ser uma ferramenta útil no estudo da estrutura local dos materiais².

O termo XAFS é uma ampla forma de se referir às diversas regiões do espectro de absorção: EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure), XANES (X-ray Absorption Near Edge). A Figura II-1 ilustra essas duas regiões de um espectro de absorção de raios-X para uma amostra de nanopartículas de ferrita de níquel. Muitas vezes, artigos se referem a essa técnica simplesmente como XAS (X-ray Absorption Spectroscopy). De maneira geral, a definição dessas regiões do espectro de absorção se refere ao mesmo fenômeno físico, sendo separadas apenas para uma análise mais

conveniente dos resultados, além de serem empregadas em diferentes situações, particularmente em regimes de baixas energias (raios-X moles) e de altas energias (raios-X duros).

Intrinsecamente, a técnica de XAFS é um fenômeno quântico que é baseado no efeito fotoelétrico em que um feixe de raio-X incide em um átomo, que o absorve e libera um elétron de um nível (orbital) interno, por exemplo, 1s. A onda de fotoelétron é espalhada devido à presença de átomos ao redor do átomo absorvedor. Isso provoca interferências entre as ondas dos fotoelétrons dos átomos absorvedores e as ondas que foram espalhadas pelos átomos vizinhos. Essas interferências causam variações no coeficiente de absorção, que é proporcional à probabilidade de transição.

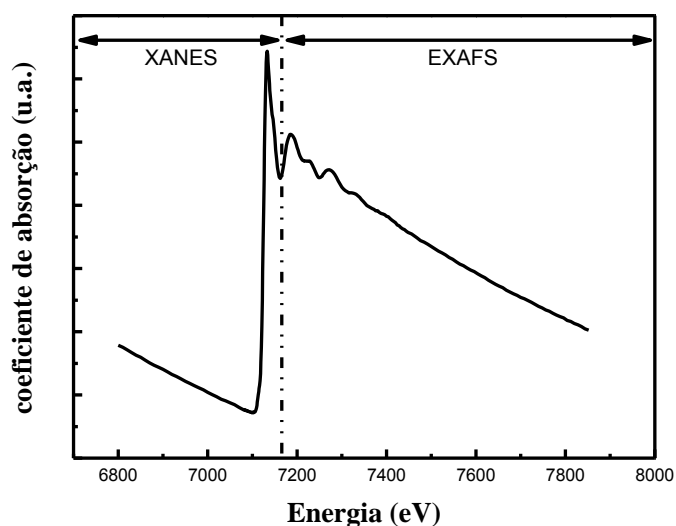


Figura II-1: Espectro de absorção típico para uma nanopartícula de ferrita de níquel na borda K do Fe. Ênfase para as regiões de XANES e EXAFS.

Dentro desse contexto, a absorção de raios-X foi utilizada nesse trabalho para a obtenção de informações qualitativas a respeito da estrutura local das nanopartículas de ferrita à base de níquel. A partir da análise dos espectros, pudemos obter informações relativas ao estado de oxidação das nanopartículas e também a respeito da distribuição catiônica e da desordem superficial, que são fatores que influenciam a magnetização das partículas. Primeiramente, será apresentado uma breve discussão sobre a técnica de absorção de raios-X. Em seguida, a aplicação da técnica às nanopartículas e, por fim, os resultados obtidos da investigação dos espectros de absorção.

Quando a energia do fóton de raio-X é suficiente para promover o elétron ao contínuo, ocorre um aumento abrupto no coeficiente de absorção. Esse aumento, que corresponde à retirada de um elétron do nível 1s – borda K – é a borda de absorção.

Quando o átomo espalhador está isolado, o coeficiente de absorção cai suavemente, após o aumento abrupto, com a energia. Porém, autores³ sugerem que a aproximação de espalhamento simples só é válida quando o comprimento de onda do fotoelétron é menor que a distância interatômica (R). Isso porque, caso o átomo espalhador não esteja isolado, ocorrerão também retro-espalhamentos provocados pelos átomos vizinhos (a distâncias R do centro espalhador). Esses retro-espalhamentos provocam oscilações no coeficiente de absorção. A Figura II-3 ilustra esses retro-espalhamentos (espalhamento múltiplo). A seguir, a Figura II-4 ilustra o comportamento do coeficiente de absorção em função da energia do fotoelétron e as conseqüentes oscilações.

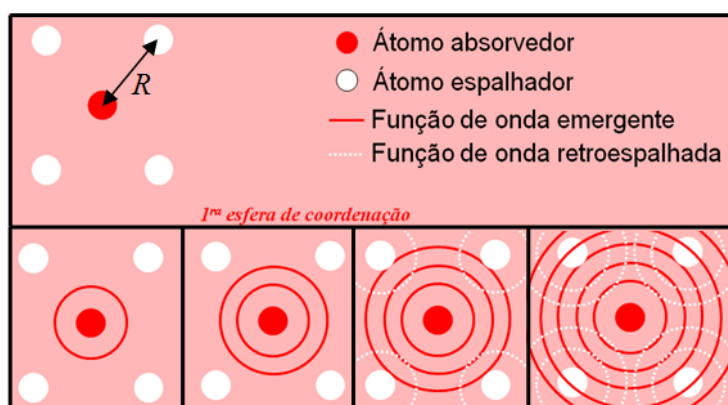


Figura II-3: Retro-espalhamento das ondas que “saem” do átomo central (espalhamento múltiplo).

Os traços interessantes de um espectro de XAFS consistem nessas pequenas variações no coeficiente de absorção $\mu(E)$, que podem ser determinadas diretamente por experimentos de absorção. Às vezes, mesmo com espectros ruidosos, informações importantes, como desvios da borda de absorção, podem ser obtidas a partir de um espectro de XANES, mas em geral é necessário um bom sinal para que seja possível extrair informações confiáveis dos espectros de XANES e EXAFS.

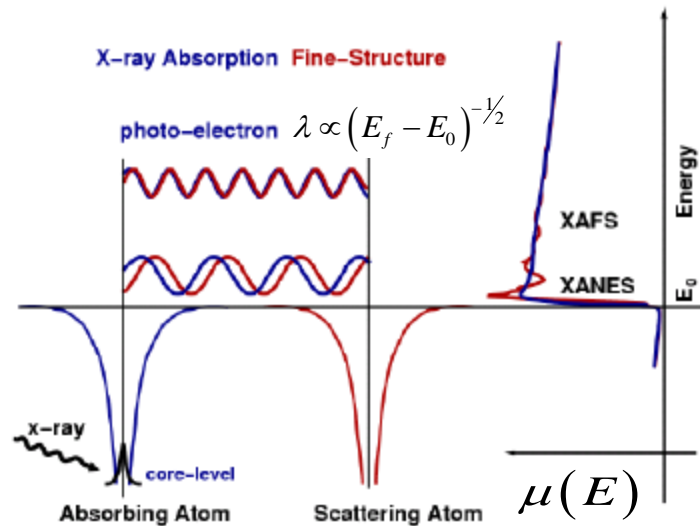


Figura II-4: Oscilações no coeficiente de absorção provocadas pela presença de átomos vizinhos.

Em um experimento de absorção, o coeficiente de absorção está relacionado mudança de intensidade do sinal luminoso, quando a luz atravessa a amostra. Essa relação é dada pela lei de Beer:

$$I = I_0 e^{-\mu x} \quad \text{II.1}$$

onde I_0 é a intensidade da luz incidente na amostra, x é a espessura da amostra e I é a intensidade transmitida através da amostra, como mostrado na Figura II-5 a seguir. Para os raios-X, assim como para todo tipo de luz, a intensidade luminosa é proporcional ao número de fótons.



Figura II-5: Esquema de montagem de experimentos de absorção de raios-X.

Para raios-X⁴, o coeficiente de absorção é uma função que varia suavemente com a energia, com um valor que depende da densidade da amostra (ρ), do número atômico (Z), do número de massas atômico (A) e da energia (E) dos raios-X, de maneira aproximada por:

$$\mu \cong \frac{\rho Z^4}{AE^3} \quad \text{II.2}$$

A forte dependência de μ com Z e E , torna os raios-X fundamentais como ferramenta de investigação estrutural, uma vez que torna o experimento particular para cada átomo de elemento químico.

II.2.2. XANES

O espectro de XANES (região de baixas energias cinéticas), que envolve processos físicos como espalhamentos múltiplos e transições eletrônicas para níveis desocupados, próximos ao nível de Fermi, pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor, através da comparação direta com espectros de referência (padrões de simetria conhecidos). A descrição em termos de densidade de estados está baseada em cálculos de estrutura de bandas e se aplica a materiais que apresentam uma ordem à longa distância. A análise de XANES é feita através do arranjo geométrico dos átomos de forma que os espectros de metais de transição, que possuem uma mesma configuração eletrônica, são similares e, desta forma, a borda de absorção evidenciará seu estado de oxidação.

A Figura II-6 ilustra um espectro de absorção onde está evidenciada a região que compreende a parcela de XANES do espectro. A região está dividida em três partes, entre elas a própria região de XANES que vai da borda de absorção até algo em torno de $50eV$ acima da borda. Para medidas confiáveis apenas da região de XANES, é interessante tomar valores pelo menos até $100eV$ além da borda de absorção.

Na região da pré-borda pode aparecer um pequeno pico que é devido a transições eletrônicas para estados desocupados. A intensidade e forma deste pico dependem do estado de oxidação e das características locais de ligação do átomo absorvedor. Uma análise quantitativa nessa região pode fornecer informações importantes sobre a geometria local em torno do elemento absorvedor, como por exemplo, se é uma coordenação tetraédrica ou octaédrica.

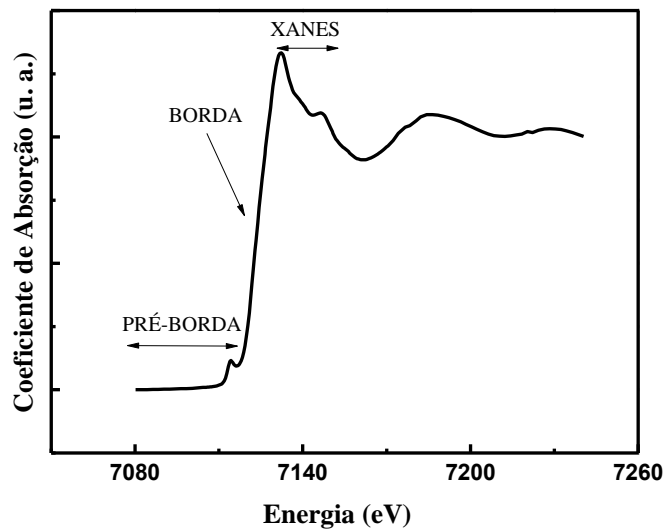


Figura II-6: Borda de absorção e regiões em torno da borda de absorção para a borda K do ferro de uma amostra de ferrita de níquel.

A borda define o ponto inicial de ionização para estados do contínuo. Uma aplicação importante e comum dessa região é de usar o deslocamento da posição dessa borda para determinar, com precisão e confiabilidade muito boas, a carga efetiva do átomo absorvedor. Um deslocamento da energia da borda de absorção é relacionado a uma mudança no estado de oxidação. A literatura afirma que uma variação de 3eV podem ser suficientes para mudar em 1 o estado de oxidação do átomo absorvedor^{5,6}. Isso é feito através da comparação dos espectros relativos ao composto estudado e os materiais de referência (padrões conhecidos) medidos nas mesmas condições.

Acima da borda, a região de XANES é dominada por ressonância de espalhamentos múltiplos dos fotoelétrons ejetados com baixa energia cinética. Aqui, o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas, e, portanto, essa região é rica em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor^{7,8}. Mesmo que não haja uma equação para essa região, é possível realizar cálculos “*ab initio*” no intuito de ajustar o espectro e determinar a posição atômica dos vizinhos, bem como, as distâncias interatômicas e ângulos de ligação. Nesse sentido, o espectro de XANES é usado freqüentemente como uma “impressão digital simples” para identificar a presença de uma espécie química particular.

II.2.3. EXAFS

As oscilações de EXAFS (regiões de altas energias cinéticas) compreendem a parcela do espectro que vem logo após a região de XANES. As determinações estruturais nessa região dependem da viabilidade do tratamento dos dados, transformando-os em ondas individuais, pela transformada de Fourier, que correspondam aos diferentes átomos ao redor do átomo absorvedor. Esta técnica fornece um perfil de espalhamento do fotoelétron, como função da distância radial entre o absorvedor e seu vizinho, relacionando as posições dos picos com a distância e, também, com o número e tipos de átomos vizinhos.

EXAFS é o estado final do efeito da interferência envolvendo o espalhamento do fotoelétron nos átomos vizinhos. Por exemplo, para um gás monoatômico sem átomos vizinhos, o fotoelétron expulso pela absorção do fóton do raio x se propagará como uma onda esférica com comprimento da onda $\left(\lambda = 2\pi/k\right)$, expressa por:

$$k = \sqrt{\frac{2m}{\hbar^2}(E - E_0)} \quad \text{II.3}$$

onde, k é o vetor de onda do fotoelétron, E corresponde a energia do fóton incidente e E_0 a energia da borda de absorção em particular. Na presença de átomos vizinhos, o fotoelétron pode ser retro-espalhado e, desta forma, haverá a produção de uma oscilação eletromagnética, que pode interferir construtiva ou destrutivamente com a oscilação de saída, tendo como resultado um comportamento oscilatório do coeficiente de absorção. A amplitude e frequência desta modulação oscilante dependem do tipo e das ligações existentes com os átomos vizinhos, assim como, de sua distância em relação ao átomo absorvedor. Esta aproximação simplificada na formulação de EXAFS é feita com base na teoria do *espalhamento único*^{9,10}. Aqui, estamos interessados na dependência da energia da oscilação $\mu(E)$, para que seja possível a análise das características dos vizinhos. Então, definimos o EXAFS como:

$$\chi(E) = \frac{\mu(E) - \mu_0(E)}{\Delta\mu_0(E)} \quad \text{II.4}$$

Do coeficiente de absorção subtraímos um fundo contínuo $\mu_0(E)$ (como mostra a Figura II-7) e, normalizamos pelo salto em energia $\Delta\mu_0(E)$ para obter o coeficiente de absorção normalizado $\chi(E)$.

Para relacionar $\chi(E)$ com os parâmetros estruturais, é necessário converter a energia E em um vetor de onda k do fotoelétron. Esta transformação de $\chi(E)$ no espaço E resulta em $\chi(k)$ no espaço k :

$$\chi(k) = \sum_j N_j S_i(k) F_j(k) \exp(-2\sigma_j^2 k^2) \exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda(k)}\right) \frac{\text{sen}[2kr_j + \phi_j(k)]}{kr_j^2} \quad \text{II.5}$$

onde, $F_j(k)$ é a amplitude de retro-espalhamento de cada um dos átomos vizinhos N_j , com fator Debye-Waller (σ_j) a uma distância r_j ; o termo $\phi(k)$ indica o deslocamento total de fase do fotoelétron; $\exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda(k)}\right)$ representa as perdas inelásticas ocorridas durante o processo de espalhamento, tanto pelos átomos vizinhos como pela média entre eles; λ representa o livre caminho médio do elétron e $S_i(k)$ é o fator da redução da amplitude.

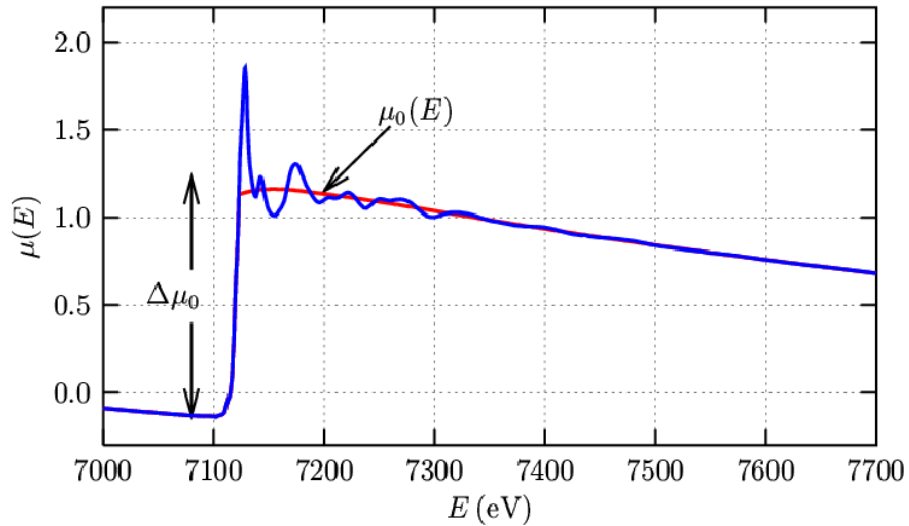


Figura II-7: Coeficiente de absorção $\mu(E)$ em função da energia. Destacamos o background a ser subtraído e o salto de absorção.

Cada onda é determinada pela amplitude do retro-espalhamento $[N_j F_j(k)]$, modificada pelos fatores de redução $S_i(k)$, $\exp(-2\sigma_j^2 k^2)$, $\exp\left(\frac{-2r_j}{\lambda(k)}\right)$, pela dependência da distância $\frac{1}{kr_j^2}$ e, também, pela oscilação senoidal que é função das distâncias interatômicas ($2kr_j$) e do deslocamento de fase $[\phi_j(k)]$. A função de amplitude $F_j(k)$ depende somente do tipo de átomo absorvedor enquanto, a função da fase, contém contribuições do absorvedor e do retro-espalhador.

II.2.4. XAFS aplicado a nanopartículas

Antes de se dirigir a uma discussão mais detalhada da técnica de XAFS e dos resultados obtidos, é interessante reforçar pontos da técnica experimental. Talvez, a principal vantagem do XAFS, neste contexto, é que é uma técnica de investigação local, ou seja, não exige nenhuma ordem de longo alcance¹¹ e por isso é aplicável a amostras amorfas, líquidas e gasosas tão bem como a redes cristalinas. Esta é uma vantagem decisiva quando comparada com outras técnicas como a difração de raios-X. Mesmo, se é possível obter espectros de raios-X, estes representam apenas a contribuição da ordem em áreas da amostra, considerando que na maior parte das vezes não se tem disponível uma grande quantidade de amostra sujeita à ação dos raios-X. Um segundo aspecto importante é o relativo aos baixos requisitos para a amostra, bem como para o meio ambiente, que permite, por exemplo, a investigação de partículas coloidais na solução e facilita manipulação das amostras em atmosferas com gás inerte. Devido à penetração dos raios-x, propriedades de superfícies e núcleos de partículas podem ser explorados, que não são acessíveis por técnicas de microscopia, por exemplo. Devido a essas características é possível investigar as amostras “*in situ*”.

Portanto, a estrutura local em torno de íons metálicos pode ser determinada com o uso da técnica de XAFS. Experimentos realizados em filmes finos de ferrita mista NiZn do tipo espinélio¹² constataram que a transformada de Fourier dos dados de EXAFS ilustraram picos que são identificados com uma correlação de átomos específicos na estrutura espinélio. A partir desses dados, a relativa ocupação dos cátions nos sítios tetraédricos e octaédricos foi determinada qualitativamente. Foi encontrado que íons Ni²⁺ ocupam sítios octaédricos enquanto íons Zn²⁺ ocupam sítios tetraédricos.

Diversos autores utilizam as técnicas de absorção de raios-X para investigação da estrutura local em nanopartículas, não apenas de ferritas níquel^{13,22,23}, mas também em outras nanoestruturas de ferritas, como ferritas cobre¹⁴, zinco^{15,22,23} e cobalto^{22,23}. É importante ressaltar que a avaliação estrutural local das nanopartículas feita nesses trabalhos, começa pelos aspectos qualitativos, uma vez que a técnica de XAFS é extremamente rica. Uma das observações comuns é o fato de que existe redistribuição de cátions metálicos nos sítios da estrutura espinélio, quando há redução das dimensões do material para a nanoescala. Além disso, em um trabalho de 2005, S. Calvin e colaboradores, propuseram um modelo para estimar o tamanho de nanocristais

utilizando EXAFS, enfatizando que a técnica pode ser uma alternativa ao método de Scherrer quando há uma grande polidispersão.

II.2.5. OBJETIVOS DE NOSSOS EXPERIMENTOS

Em nanopartículas, uma fração apreciável dos átomos encontra-se na superfície, o que induz uma quebra da simetria de translação, devido à modificação do número de coordenação dos átomos próximos à interface, isto é, entre a partícula e o meio. Desta maneira, os átomos presentes na superfície possuem mais graus de liberdade, o que permite uma grande variabilidade na estrutura geométrica local. De fato, a estrutura geométrica das nanopartículas pode apresentar um alto grau de desordem estrutural, quando comparada com o material cristalino maciço.

Nesse sentido, utilizamos a espectroscopia de absorção de raios x para investigar qualitativamente a estrutura local em torno dos íons Fe^{3+} e Ni^{2+} em nossas amostras a base de nanopartículas de ferrita de níquel. Como visto anteriormente, XAFS é a técnica ideal para atingir tal objetivo, visto que sonda o ambiente de coordenação local em torno de um tipo de átomo. A distância sondada corresponde a um raio de 8 a 10 Å a partir do átomo central, o que corresponde ao comprimento de coerência típico dos fotoelétrons. Esta é a escala de comprimento das correlações atômicas presentes em nanopartículas. A seletividade química e seu caráter local fazem com que a técnica de XAFS seja particularmente útil ao estudo das estruturas geométrica e eletrônica das nanopartículas. Mais especificamente, estudamos a estrutura local das nanopartículas de ferrita de níquel de vários tamanhos médios apresentadas no capítulo 1.

Nesses nanocristais, os primeiros vizinhos aos cátions metálicos são átomos de oxigênio. Portanto, para a análise dos dados de XANES, utilizamos padrões metálicos puros de diversos óxidos nos quais, o metal ocupa diferentes estados de oxidação. A análise da região de XANES permitiu identificar o estado de valência dos íons selecionados como caracterizar a distribuição de cátions. Já a análise da região de EXAFS permitiu evidenciar a existência de redistribuição catiônica e de desordem superficial.

II.2.6. EXPERIMENTOS REALIZADOS

Medidas de absorção de raios x, tanto próximo da borda de absorção (região de XANES) como afastado desta (região de EXAFS), foram realizadas: (a) na beamline D04B-XAFS1 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) em Campinas, São Paulo, Brasil, onde a região de XANES foi medida utilizando um passo de 0,5 eV em energia, para se ter uma boa resolução nessa delicada parte do espectro enquanto, na região de EXAFS, foi feita uma varredura de tal forma que pudéssemos obter uma maior extensão no espaço dos K, com adequada relação sinal-ruído, ou seja, aumentar o máximo a resolução espacial e, em média, cada espectro demorava uma hora e meia para ser coletado; (b) num espectrômetro Rigaku (Ru-200B, Rigaku, Japão) com um cristal de Ge como monocromador. Além do mais, todas as medidas foram executadas na geometria de transmissão (Figura II-5), onde câmaras de ionização gravavam a dependência de energia do fluxo de raios x incidente e transmitido.

II.3. RESULTADOS DE XANES NAS BORDAS K DO FERRO E DO NÍQUEL

II.3.1. Borda K do Fe

Os espectros de XANES relativos aos compostos de referências, à base de ferro, estão apresentados, após subtração do fundo contínuo e normalização do salto de absorção, na figura II-8a, para a borda K do ferro, a temperatura ambiente. A figura II-8b ilustra a variação da energia da borda em função do estado de oxidação. A tabela II-1 apresenta os valores da borda de absorção para os padrões de ferro examinados. Em nosso trabalho, determinamos a energia da borda a partir do método, inspirado em um trabalho da literatura¹⁶, que determina a energia da borda como sendo o ponto onde a primeira derivada do espectro de absorção se anula pela primeira vez.

Padrões	Estado de Oxidação	Energia da Borda (eV)
FeO	+2	7129,3 ($\pm 0,5$)
Fe ₃ O ₄	+2,67	7131,9 ($\pm 0,5$)
γ -Fe ₂ O ₃	+3	7133,4 ($\pm 0,5$)

Tabela II-1: Energia da borda para os materiais maciços padrões na borda K do ferro.

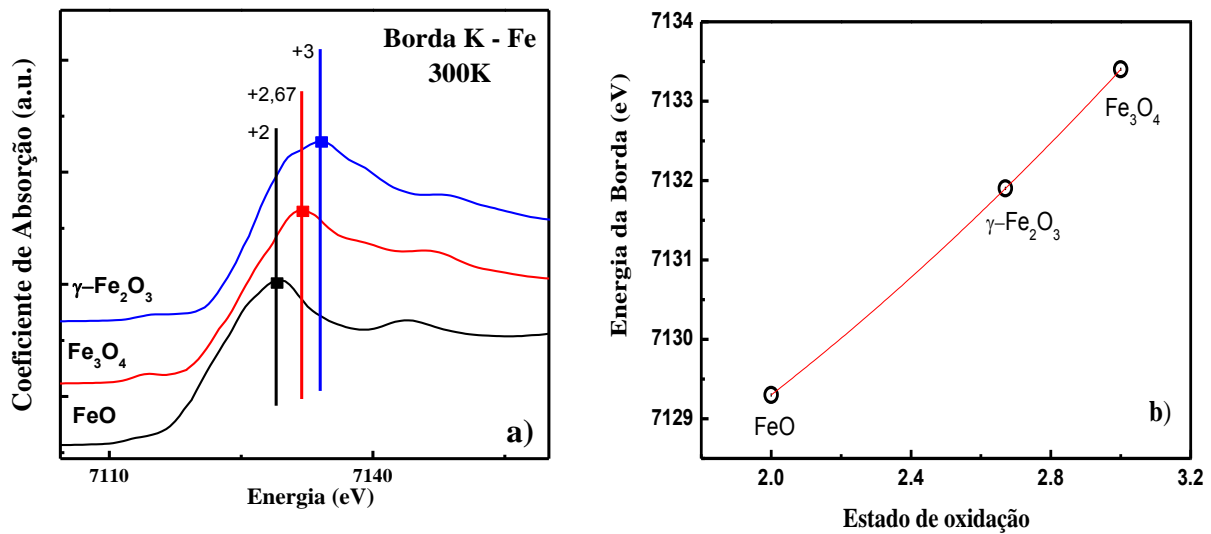


Figura II-8: a) Espectros de XANES para os compostos de referências na borda K do ferro à temperatura ambiente; b) Estado de oxidação do ferro em função da energia da borda de absorção

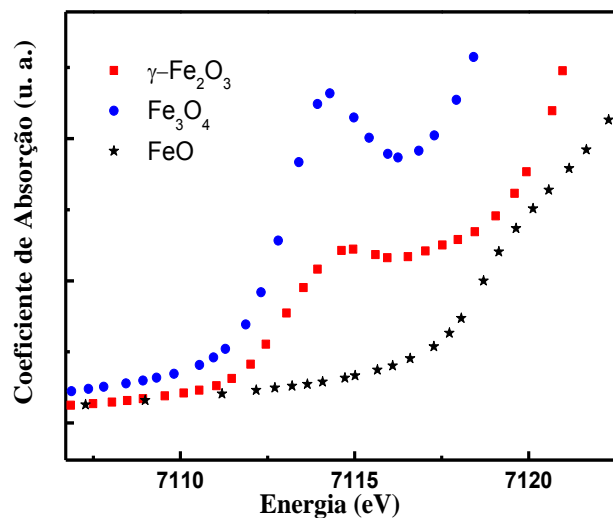


Figura II-9: ampliação da região da pré-borda para os espectros da figura II-8a.

A figura II-9 é uma ampliação da região da pré-borda para os espectros da figura II-8a. Como comentado anteriormente, notamos nessa região a presença de um pico, de pequena intensidade, em alguns espectros. Esses picos estão associados à transição complexa metálica^{17,18} $1s \rightarrow 3d$ e decresce de intensidade de acordo com o metal analisado, sendo mais intenso no caso do titânio e menos intenso no caso do cobre, devido ao preenchimento progressivo da camada 3d. A intensidade do pré-pico depende principalmente da simetria local e, num menor grau, também da valência do íon da seguinte forma:

- a. é muito pequena para cátions em sítios octaédricos, ao contrário dos cátions em sítios tetraédricos, que contribuem para altas intensidades^{19,20};
- b. quanto maior a valência do metal, maior a intensidade²¹.

Nesse sentido, as intensidades obtidas para os pré-picos em nossos espectros estão de acordo com o esperado, ou seja, a magnetita (Fe_3O_4) é o composto que apresenta a maior quantidade de ferros em sítios tetraédricos e é o composto que apresenta maior intensidade do pré-pico; já o padrão FeO onde os íons de Fe^{+3} somente estão localizados em sítios octaédricos é o que apresenta menor intensidade. As amostras de nanopartículas apresentam uma intensidade que varia entre essas duas amostras, de acordo com a ferrita (figura II-10). Esse fato pode ser interpretado qualitativamente como uma distribuição de íons de ferro em sítios octaédricos e tetraédricos, diferentemente do padrão. Entretanto, não podemos fazer uma análise quantitativa aqui, pois esse pico é muito sensível a distorções estáticas e dinâmicas. Por exemplo, uma pequena distorção estática em sítio octaédrico pode permitir a transição metálica $1s \rightarrow 3d$ que era proibida; vibrações térmicas ainda causam constante distorções dinâmicas em ambos sítios, efeitos que afetam diretamente a intensidade do pré-pico. Podemos notar um deslocamento da posição da borda no sentido das energias crescentes, devido à valência do ferro aumentar.

De modo geral, os perfis dos espectros associados às nanopartículas deveriam apresentar grande similaridade entre si e quando comparado com o material maciço, tanto na posição quanto na amplitude, já que é esperada a mesma valência para todos. É importante ressaltar que a figura II-10 não retrata esse comportamento com evidência devido a uma baixa resolução do espectro relativo ao *BULK*. Os espectros das nanopartículas e do padrão de ferro foram medidos no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, no Brasil, e o material padrão de ferrita de níquel em um espectrômetro Rigaku, no Japão. Porém é possível inferir que a região que contém o pré-pico está unida a borda de absorção e a intensidade do pré-pico é grande, demonstrando a ocupação dos sítios tetraédricos pelo ferro no material maciço. Essa intensidade é menor nas amostras de nanopartículas. A energia da borda de absorção, sempre em torno de 7133 eV para as nanopartículas, demonstra sem ambigüidade que a valência média dos íons de ferro que as compõem é sempre igual a +3 (Tabela II-2), pela comparação com os materiais padrão.

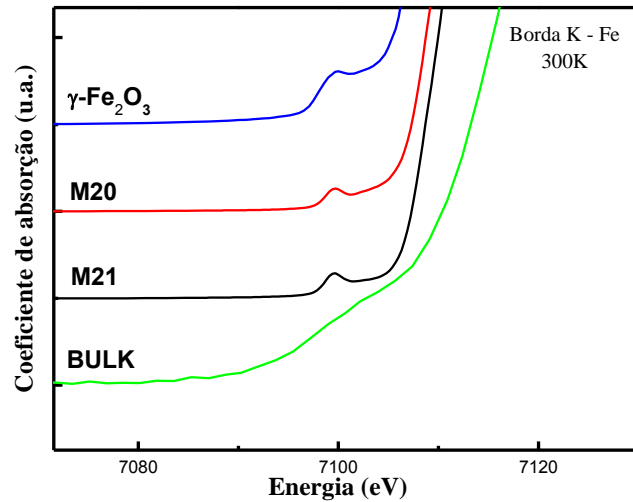


Figura II-10: Espectros de XANES para as amostras à base de nanopartículas de ferrita de níquel e para o material maciço, na borda K do ferro à temperatura ambiente.

$NiFe_2O_4$	D_{RX} (nm)	Energia da Borda (eV)	Valência
BULK	–	7133,0 ($\pm 0,5$)	+3
M21	4,3	7133,6 ($\pm 0,5$)	+3
M20	8,9	7133,6 ($\pm 0,5$)	+3
Fe_2O_3	-	7133,4 ($\pm 0,5$)	+3

Tabela II-2: Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de ferrita de níquel, na borda K do ferro.

II.3.2. Borda K do Ni

A interpretação do espectro de XANES na borda K dos metais divalentes é equivalente à feita anteriormente para a borda K do ferro. O valor da borda de absorção das nanopartículas foi comparado ao valor da borda de absorção do padrão de ferrita de níquel, a qual é associado um estado de oxidação no qual a valência do íon Ni é +2. Com isso pudemos observar que não há alteração no estado de oxidação devido à redução em tamanho, uma vez que o valor encontrado para a borda de absorção de todas as amostras é aproximadamente igual. A Figura II-11 apresenta um espectro típico de XANES para as amostras de ferrita de níquel, obtido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron e, na Tabela II-3 são apresentados os resultados relativos à borda de absorção da ferrita de níquel.

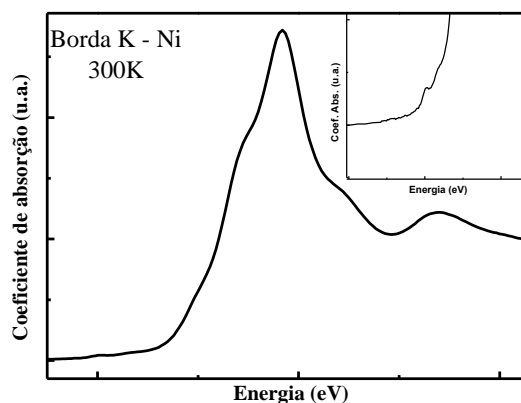


Figura II-11: Espectro típico de XANES para amostras à base de nanopartículas de ferrita de níquel na borda K do níquel à temperatura ambiente. *Inset:* pré-pico de baixa intensidade.

$NiFe_2O_4$	D_{RX} (nm)	Energia da Borda (eV)	Valência
Maciço	–	8349,6 ($\pm 0,5$)	+2
M21	4,3	8349,6 ($\pm 0,5$)	+2
M19	5,9	8349,8 ($\pm 0,5$)	+2
M20	8,9	8349,8 ($\pm 0,5$)	+2

Tabela II-3: Energia da borda para o material maciço e para as nanopartículas à base de ferrita de níquel, na borda K do níquel.

Podemos ver novamente uma similaridade das energias da borda K das nanopartículas entre si e com relação ao material maciço. O valor da energia da borda de absorção no caso das nanopartículas está em bom acordo com o valor obtido no caso do material maciço, todos associados à valência média dos cátions de níquel, igual a +2. Outra característica do espectro da figura II-11 é a presença de um pré-pico de pequena intensidade que foi destacado no *inset* da figura. A presença de um pré-pico, dentre outros fatores, pode sugerir, que existe uma distribuição catiônica diferente da distribuição do material maciço, devido à presença de íons divalentes em ambientes tetraédricos.

II.4. ANÁLISE DAS OSCILAÇÕES DE EXAFS

II.4.1. Evidência de redistribuição dos cátions metálicos

Uma análise qualitativa dos resultados na região de EXAFS permite evidenciar fenômenos de redistribuição catiônica nas nanopartículas sintetizadas, utilizando-se a comparação entre espectros do material maciço e dos nanomateriais. É interessante ressaltar que a transformada de Fourier fornece uma representação da distribuição dos átomos em função da distância R até o átomo absorvedor. Em certos materiais, cada pico da transformada de Fourier do sinal de EXAFS está centrado a uma distância R_n , correspondente a n -ésima esfera de coordenação, e sua amplitude é proporcional ao número de átomos nessa esfera. Em alguns materiais, essas contribuições podem se sobrepor, devido à possibilidade das camadas de coordenações vizinhas serem muito próximas entre si, e, desta forma, cada pico representa mais de uma camada de coordenação.

A Figura II-12 é um gráfico da transformada de Fourier dos dados de EXAFS na borda K do ferro, para uma amostra de nanopartículas de ferrita de níquel e o respectivo material maciço padrão (espinélio inverso). Esses dados foram todos analisados usando parâmetros idênticos durante a extração do sinal de EXAFS e representados no mesmo sistema de coordenadas para permitir direta comparação entre o conjunto dos dados. O espectro relativo ao material maciço apresenta duas contribuições de maior intensidade: a primeira centrada perto de $1,5 \text{ \AA}$ é devida à contribuição da primeira camada de átomos de oxigênio em torno dos átomos de ferro; a segunda contribuição próximo de 3 \AA corresponde principalmente à segunda camada de vizinhos dos átomos de ferro. A região entre 2 \AA e $3,5 \text{ \AA}$, mostra uma divisão no segundo pico. Como observado por alguns autores²², a primeira parcela da segunda contribuição (em torno de $2,6 \text{ \AA}$) é devida a espalhamentos provocados por íons Fe localizados em sítios octaédricos (B). De forma similar, a outra parcela (em torno de 3 \AA) é devida a eventos de espalhamentos simples e múltiplos de íons Fe localizados em sítios tetraédricos (A) e octaédricos (B). Em resumo, a figura II-12 ilustra comportamentos característicos de ambos os meios tetraédrico e octaédrico, vistos claramente no pico assimétrico centrado em torno de $1,5 \text{ \AA}$ e no desdobramento do pico mais largo entre 2 \AA e $3,5 \text{ \AA}$. Ambas as características levam a dois comprimentos de ligações distintos próximos da mesma coordenada radial.

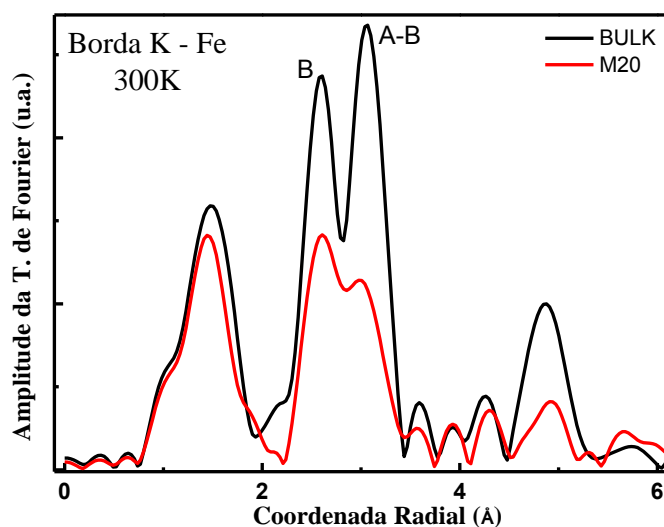


Figura II-12: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS na borda K do ferro para nanopartículas e material maciço a base de ferrita de níquel.

Do material maciço para a nanopartícula, é possível perceber uma inversão na razão entre as intensidades dos picos em torno de $2,6\text{\AA}$ e 3\AA . Esse comportamento está associado à mudança dos íons Fe espalhadores em sítios octaédricos¹². O pico largo dividido, que está entre 2\AA e $3,5\text{\AA}$, corresponde às ligações Fe-Ni e Fe-O dos vizinhos da segunda camada de coordenação em ambos os sítios tetraédrico e octaédrico. O pico em torno de $2,6\text{\AA}$ é relacionado aos sítios B, indicando que a maioria dos absorvedores está em um meio cuja coordenação é octaédrica. O pico em torno de 3\AA é mais afetado por absorvedores em sítios cuja coordenação é tetraédrica. Com a redistribuição, íons Fe são forçados a deixar os sítios octaédricos. Portanto, a primeira contribuição (relativa a absorvedores no sítio B) deve aumentar, uma vez que a inversão de íons na estrutura se dá de modo que os íons de metal divalente deixem o sítio B, enquanto os íons de metal trivalente migram para o sítio B. Como intensidade do pico é proporcional ao número de espalhadores, é possível concluir que houve mudança de íons Fe dos sítios tetraédricos para sítios octaédricos. É interessante notar também que a intensidade do pico assimétrico em torno de $1,5\text{\AA}$ diminuiu, do material maciço para o nanomaterial, com uma proporção inferior: a intensidade dos picos, relativos a contribuição dos espalhadores da segunda camada de coordenação, no material maciço é praticamente o dobro com relação ao nanomaterial, enquanto o primeiro pico possui uma diferença de menos de 10% de uma amostra para outra. O motivo desse comportamento pode estar

associado ao forte caráter iônico da ligação metal-oxigênio²² que mantém a estrutura íntegra.

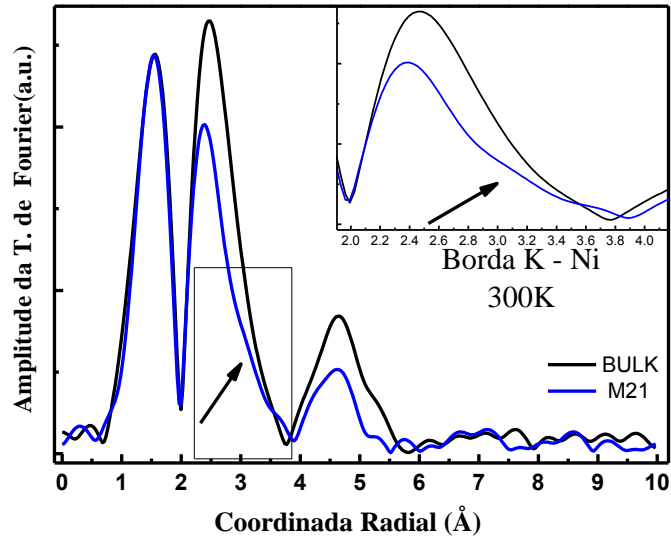


Figura II-13: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS, tomado na borda K do níquel para a amostra M21 e o respectivo material maciço. *Inset:* ampliação da região entre 1,9Å e 4,2Å.

Ao investigar a estrutura espinélio em amostras cristalinas de ferrita de níquel, C. N. Chinnasamy²³ e colaboradores discutiram o comportamento dos picos da transformada de Fourier do sinal de EXAFS. Nesse estudo os autores observaram que existe mudança nas distâncias entre Ni-Ni e Ni-Fe, quando os íons Ni (que ocupam somente sítios octaédricos no material maciço) migram para sítios tetraédricos (caso da nanopartícula). O efeito da redistribuição catiônica é uma mudança no pico, relativo à segunda camada de vizinhos (pico em torno de 2,5Å), com o aumento de intensidade de uma segunda contribuição – que representa os espalhamentos devidos a sítios A e B – como evidenciado para a borda do Fe (aproximadamente 3Å). No espectro da nanopartícula, apresentado na figura II-13, é possível evidenciar um ombro no segundo pico (seta/destaque na figura). Já o espectro da amostra maciça, na mesma figura, não apresenta nenhum ombro. Ambos os espectros foram obtidos com o espectrômetro Rigaku. Na literatura^{24,25,26} são apresentados espectros de absorção, na borda K do níquel para ferritas de níquel maciças, que possuem um ombro associado ao segundo pico. Nos nossos espectros, a baixa resolução do aparelho não permitiu evidenciar essa contribuição do pico em torno de 2,5Å. Porém, da amostra maciça para a nanopartícula, podemos notar o surgimento de um ombro no espectro relativo à nanopartícula (em

torno de $3,2\text{\AA}$). Isso é devido a um aumento da intensidade da contribuição relativa a espalhamentos simples e múltiplos de íons de níquel em sítios tetraédricos, indicando uma distribuição catiônica diferente do material maciço.

II.4.2. Desordem de superfície

Na borda K do ferro, a comparação entre os espectros do material maciço e dos nanomateriais indica modificações das intensidades relativas dos picos compondo a segunda contribuição. Entretanto, a sua análise é complicada pelo enriquecimento com ferro da camada superficial induzida pelo tratamento com nitrato férrico. A figura II-14, ilustra a transformada de Fourier dos dados de EXAFS na borda K do níquel, para duas amostras de nanopartículas à base de ferrita de níquel e o respectivo material maciço.

Comparando as transformadas de Fourier dos dados de EXAFS na borda K do níquel para as nanopartículas de ferrita de níquel e o respectivo padrão de NiFe_2O_4 maciço, globalmente podemos ver que os espectros apresentam comportamentos similares, com contribuições intensas em posições próximas. Entretanto, as amplitudes dos espectros obtidos da transformada de Fourier variam de maneira sistemática: existe uma redução da amplitude nos espectros das nanopartículas com relação ao material maciço. Esse fato é indicativo da presença, em nanopartículas, de uma desordem estrutural e da redução do número de coordenação devido à combinação de efeitos de tamanho finito e interface²².

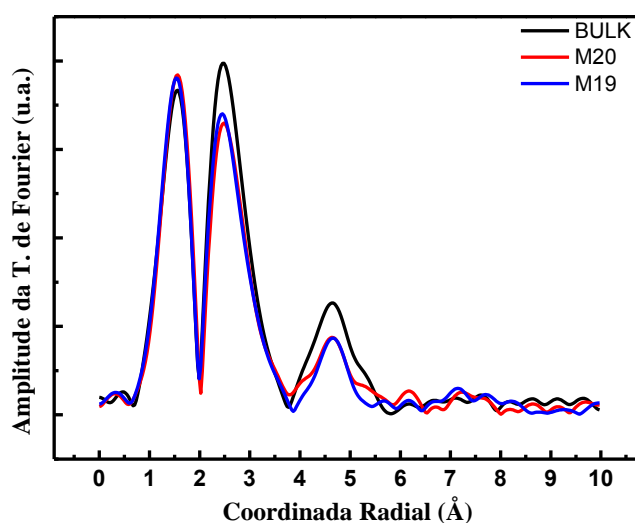


Figura II-14: Transformada de Fourier do sinal de EXAFS na borda K do níquel para nanopartículas e material maciço a base de ferrita de níquel.

Isto é o reflexo dos átomos da camada superficial, cuja importância aumenta com a redução do tamanho. Por um lado (para dentro do nanocristal), esses átomos possuem vizinhos e por outro lado além da interface, não há mais átomos. Conseqüentemente o número de coordenação desses átomos de superfície só pode ser inferior.

Ainda, para $R > 3,6\text{Å}$ os picos observados têm pequenas amplitudes, resultados que indicam a presença de desordem estrutural e redução do número de coordenação devido a efeitos de tamanho finito¹⁹. Essa redução de amplitude para a borda K do ferro pode ser evidenciada na figura II-12.

II.5. REFERÊNCIAS

-
- ¹ J. Díaz, O. Monteiro, N. Hamdan and Z. Hussain. “Structure of dense amorphous carbon studied by EXAFS”.
 - ² Sayers, D. E., Stern, E. A., and Lytle, F. W. (1971) New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended x-ray absorption fine structure, *Phys. Rev. Lett.*, **27**, 8, 1204–1207.
 - ³ A. Bianconi. “*XANES Spectroscopy in X-Ray Absorption: Principles, Applications, Techniques of EXAFS, SEXAFS and XANES*”. Koningsberger, New York, (1988).
 - ⁴ M. Newville. “Fundamentals of XAFS”. University of Chicago. (2004)
 - ⁵ D. Carta, M. F. Casula, A. Falqui, D. Loche, G. Mountjoy, C. Sangregorio, A. Corrias. A Structural and Magnetic Investigation of the Inversion Degree in Ferrite Nanocrystals MFe_2O_4 (M = Mn, Co, Ni). *J. Phys. Chem. C.*, **113**:(8606-8615), 2009.
 - ⁶ J. A. Gomes. “*Thèse de Doctorat*”, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
 - ⁷ B.K. Teo and C.D. Joy. “*EXAFS Spectroscopy Techniques and Applications*”. Plenum Press, New York (1980).
 - ⁸ H.Y. Lee, T.B. Wu and J.F. Lee. *J. Appl. Phys.* **80**, 2175 (1996).
 - ⁹ E.A. Stern. *Phys. Rev. B* **10**, 3027 (1974).
 - ¹⁰ C.A. Aslhey and S. Doniach. *Phys. Rev. B* **11**(4), 1279 (1975).
 - ¹¹ D. Zanchet, B.D. Hall and D. Ugarte. “*Characterization of Nanophase Materials*”. VCH-Wiley, Weinheim (1999)

-
- ¹² V. G. Harris, N. C. Koon, c. M. Williams, Q. Zhang, M. Abe, J. P. Kirkland and D. A. McKeown. “Direct Measurement of Octahedral and Tetrahedral Site Environments in NiZn-Ferrites” *IEEE, Trans. Magn.* **31** (1995).
- ¹³ D. Carta, D. Loche, G. Navarra and A. Corrias. “NiFe₂O₄ dispersed in aerogel sílica matrix: na X-ray absorption study”. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15623. (2008).
- ¹⁴ J. A. Gomes, M. H. Sousa, J. Depeyrot, J. Mestnik-Filho, G. J. da Silva, F. A. Tourinho, G. M. Azevedo and R. Itri. “Cation distribution in copper ferrite nanoparticles of ferrofluids: A synchrotron XRD and EXAFS investigation”. *J. Magn. Magn. Mat.*, **300**. (2006).
- ¹⁵ J. A. Gomes, et AL., *J. Magn. Magn. Mater.* (2010), doi:10.1016/j.jmmm.2010.11.006
- ¹⁶ M. A. Denecke, W. Gunber, G. Buxbaum, P. Kuske. “Manganses Valence in Precipitated Ferrite”. *Mat. Res. Bull.*, **27**: 507-514, 1992.
- ¹⁷ G. Calas and J. Petiau. *Solid State Commun.* **48**, 625 (1983).
- ¹⁸ T. Jians and D.E. Ellis. *J. Mater. Res.* **11(12)**, 2242 (1996).
- ¹⁹ J.M. Combes, A. Manceau, G. Calas and J.Y. Bottero. *Geochim. Cosmochim. Acta* **53**, 583 (1989).
- ²⁰ A. Manceau, J.M. Combes and G. Calas. *Clays Clay Miner.* **38**, 331 (1990).
- ²¹ A. Manceau and W.P. Gates. *Clays Clay Miner.* **45(3)** 448 (1997).
- ²² D.J. Fatemi, V.G. Harris, V.B. Browning and J.P. Kirkland. *J. Appl. Phys.* **83 (11)**, 6867 (1998)
- ²³ C. N. Chinnasamy, A. Narayanasamy, N. Ponpadian, K. Chattopadhyay, K. Shinoda, B. Jeyadevan, K. Tohji, K. Nakatsuka, T. Furubayashi and I. Nakatani. “Mixed spinel structure in nanocrystalline NiFe₂O₄”. *Phys. Rev. B.* **63** (2001).
- ²⁴ M. H. Nielsen, C. Nordhei, A. L. Ramstad, D. G. Nicholson, M. Poliakoff and A. Cabañas. “XAS (XANES and EXAFS) Investigations of Nanoparticulate Ferrites Synthesized Coninuously in Near Critical and Supercritical Water”. *J. Phys. Chem. C*, **111**, 6252 (2007).
- ²⁵ C. M. B. Henderson, J. M. Charnock and D. A. Plant. “Cation occupancies in Mg, Co, Ni, Zn, Al ferrite spinels: a multi-element EXAFS study”. *J. Phys.: Condens. Matter*, **19** (2007)
- ²⁶ D. Carta, d. Loche, G. Mountjoy, G. Navarra and A. Corrias. “NiFe₂O₄ Nanoparticles Dispersed in na Aerogel Silica Matrix: Na X-ray Absorption Study”. *J. Phys. Chem. C*, **112**, 15623 (2008).

CAPÍTULO III

Conteúdo

III. INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE NÍQUEL A PARTIR DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X.....	69
III.1. INTRODUÇÃO	69
III.2. A DIFRAÇÃO DE RAIOS-X.....	70
III.2.1. Espalhamento de Thomson	70
III.2.2. Espalhamento de Compton	70
III.2.3. Interferência entre ondas espalhadas.....	71
III.2.4. Espalhamento por uma rede ordenada – Cristal.....	72
III.3. O MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD	77
III.3.1. Princípios do método de Rietveld	78
III.3.2. Intensidade calculada	79
III.3.3. O significado do índice R_{wp} e o indicador de qualidade χ^2	80
III.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS	81
III.5. INTERPRETAÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X E CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS FERRITAS.....	81
III.5.1. Aplicação do método de Scherrer nos difratogramas de Raios-X – Cálculo do Diâmetro (D_{RX}) e do parâmetro de malha.....	81
III.5.2. Aplicação do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-X no cálculo dos diâmetros médios e do parâmetro de malha	83
III.6. REFERÊNCIAS	87

III. INVESTIGAÇÃO ESTRUTURAL DAS NANOPARTÍCULAS DE FERRITAS DE NÍQUEL A PARTIR DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X

III.1. INTRODUÇÃO

A análise da estrutura cristalina é usualmente estudada com o fenômeno da difração causada pela interação da radiação com a matéria. Radiação essa que pode ser de raios-X, elétrons ou nêutrons. Embora a teoria de difração seja similar para todas, nesse estudo vamos considerar o espalhamento de raios-X em particular.

As propriedades mais importantes dos raios-X foram descritas por Röntgen em 1886 e, entretanto, com equipamentos comuns utilizados em ótica, que não eram adaptados de medir alguns fenômenos conhecidos na época. O índice de refração dos raios-X é muito próximo da unidade, mesmo para materiais de alta densidade. Por essa razão, os raios-X não podem ser focalizados com lentes convencionais. Alguns anos mais tarde, Sommerfeld mediu o comprimento de onda (λ) dos raios-X. O intervalo de existência das ondas de raios-X está entre a região do ultravioleta e dos raios γ emitidos por substâncias radioativas. O comprimento de onda associado aos raios-X está entre 0,4Å e 2,5Å, que é também da ordem das distâncias interatômicas. Em 1912, M. von Laue, a partir de um artigo de Ewald, sugeriu o uso de cristais como redes de difração naturais. Esse experimento foi realizado com sucesso por Friedrich e Knipping. Em 1913 W. L. Bragg e M. von Laue usaram os padrões de difração de raios-X para deduzir a estrutura do NaCl entre outros.

Neste capítulo apresentamos as discussões relativas ao uso da técnica de difração de raios-X (XRD) para investigar a estrutura cristalina de nanocristais de ferrita de níquel investigados neste trabalho.. Esse estudo é fundamental para a compreensão de características estruturais das partículas através da determinação de parâmetros como diâmetro da partícula, parâmetro de malha e posição do oxigênio na estrutura. Isso será feito a partir da análise do formalismo de Scherrer e do refinamento de Rietveld dos difratogramas obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

III.2. A DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

III.2.1. Espalhamento de Thomson

Suponhamos uma partícula pontual de carga elétrica e e massa m e, que uma onda plana eletromagnética monocromática se propaga em sua direção. O campo elétrico associado à onda incidente exerce sobre a partícula uma força periódica, que a induz a um movimento oscilatório cuja aceleração depende do campo elétrico. De acordo com a teoria clássica do eletromagnetismo, a partícula carregada, agora em movimento acelerado, é fonte de radiação eletromagnética. Sabendo que a intensidade de uma onda eletromagnética é dependente do quadrado da amplitude do campo elétrico, Thomson mostrou que a intensidade da radiação espalhada pelo elétron, num ponto r do espaço, é dada por:

$$I_{Th} = I_0 \frac{e^4}{m^2 r^2 c^4} \sin^2 \varphi \quad \text{III.1}$$

onde I_0 é a intensidade da radiação incidente, c a velocidade da luz no vácuo e φ o ângulo entre a aceleração do elétron e a direção de observação. Este resultado simples, exclui os nêutrons da categoria dos raios-X por eles não possuírem carga elétrica e faz com que a contribuição dos prótons seja desprezível devido a sua massa. O termo $\sin\varphi$ é um termo de polarização que está relacionado com o ângulo de espalhamento.

A radiação espalhada será parcialmente polarizada mesmo se o feixe incidente não for. Assim se o feixe é espalhado primeiramente por um cristal (monocromador) e depois pela amostra, a polarização do feixe será diferente. O espalhamento é coerente, de acordo com Thomson, pois a relação de fase é bem definida entre a radiação incidente e o feixe espalhado. Para elétrons essa diferença vale π .

III.2.2. Espalhamento de Compton

Este processo pode ser descrito em termos de colisões elásticas (teoria clássica de espalhamento) entre fótons e elétrons livres. O fóton incidente é defletido por uma colisão e acaba transferindo parte da sua energia cinética para o elétron. Conseqüentemente, existirá uma diferença entre o comprimento de onda da radiação incidente e da radiação espalhada, que pode ser calculada pela relação:

$$\Delta\lambda = \frac{h}{mc}(1 - \cos 2\theta), \quad \text{III.2}$$

onde h é a constante de Planck.

A observação mais importante da equação II.2 é o fato de que a diferença entre os comprimentos de onda não depende da radiação incidente, além do fato de que se o ângulo (2θ) entre a direção do feixe incidente e do feixe espalhado for nula a diferença de comprimentos de onda será nula também.

III.2.3. Interferência entre ondas espalhadas

Dando ênfase aos padrões de interferência produzidos pela interação entre ondas e matéria, podemos considerar que esses padrões são constantes no tempo desde que eles sejam produzidos por um arranjo atômico estacionário. Isso permite a omissão do tempo na análise da função de onda espalhada.

Na Figura III-1 estão representados dois centros espalhadores de uma rede cristalina – O e O' , respectivamente. Se esses centros são excitados por ondas planas, eles se tornam fontes secundárias de ondas que interferem mutuamente. Seja \hat{s}_0 o vetor unitário associado à direção de propagação do feixe de raio-X incidente. A diferença de fase entre a onda espalhada em O' e a onda espalhada em O , ambas na direção \hat{s} é:

$$\delta = \frac{2\pi}{\lambda}(\hat{s} - \hat{s}_0) \cdot \vec{r} = 2\pi(\vec{r}^* \cdot \vec{r}), \quad \text{III.3}$$

onde $\vec{r}^* = \frac{1}{\lambda}(\hat{s} - \hat{s}_0)$, é um vetor do espaço recíproco.

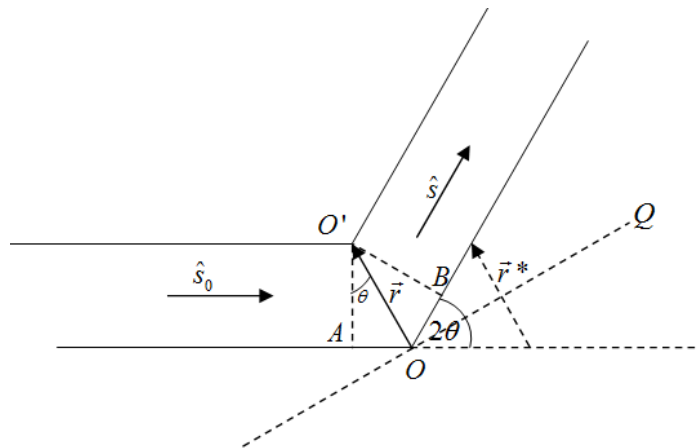


Figura III-1: Centros espalhadores em O e O' .

Da equação é possível inferir que se o comprimento de onda (λ) da onda incidente for muito maior que \bar{r} , a diferença de fase é desprezível e conseqüentemente nenhum fenômeno de interferência será apreciável. É possível perceber também que, como as distâncias interatômicas são da ordem de alguns angströms, a luz visível não é capaz de produzir esse tipo de fenômeno em redes cristalinas.

III.2.4. Espalhamento por uma rede ordenada – Cristal

W. H. Bragg e seu filho, W. L. Bragg, foram os pioneiros na investigação de cristais em termos de camadas (planos) de átomos que se comportavam como planos refletivos regulares (em que o ângulo de incidência é igual ao ângulo de reflexão). Nessa geometria, os raios refletidos com maior intensidade são os feixes em que a diferença de caminho entre os feixes refletidos por planos sucessivos em uma família de planos é igual a um número inteiro de comprimentos de onda.

A Figura III-2 ilustra o esquema utilizado pelos Bragg para descrever a difração de raios-X. Essa figura apresenta um corte transversal de um cristal onde átomos estão arranjados em um conjunto de planos paralelos A, B, C, ... , perpendiculares ao plano do desenho e espaçados de uma distância d_{hkl} .

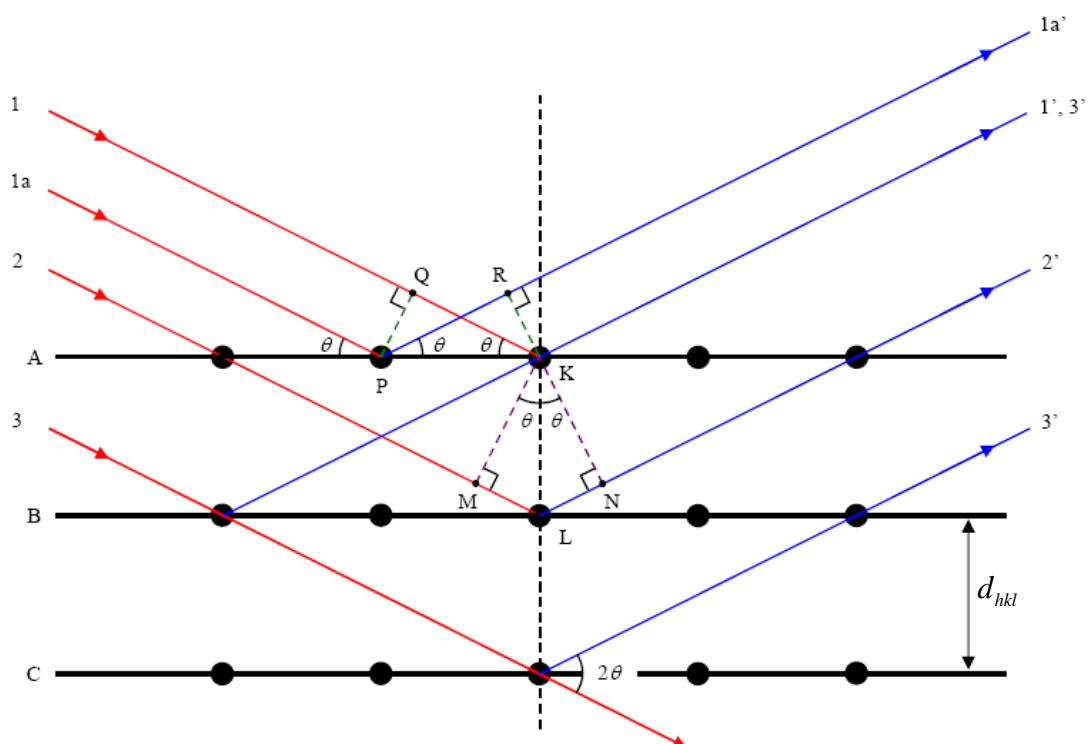


Figura III-2: Esquema de difração de raios-X por um cristal.

Assumindo que um feixe de raios paralelos entre si e monocromático de raios-X de comprimento de onda λ incida neste cristal a um ângulo θ , medido entre o raio incidente e o plano cristalino, podemos determinar em quais condições o feixe incidente será difratado pelo cristal. Assim, definindo um feixe difratado como um feixe composto de um número grande de raios espalhados que se reforçam mutuamente, as posições dos máximos podem ser determinadas considerando-se que os raios-X sejam refletidos pelos planos cristalinos do cristal. Da figura III-2, é possível notar que os raios 1' e 1a', que refletem no mesmo plano, não possuem diferença de caminho óptico e, por isso, estão em fase. Já os raios 1' e 2', cuja reflexão ocorre em planos diferentes, possuem diferença de caminho. Essa diferença de caminho é tal que, para que haja interferência construtiva entre os raios, a diferença deve ser um múltiplo inteiro de comprimentos de onda. Do ponto de vista geométrico, essa aproximação leva a uma equação simples (Lei de Bragg):

$$n\lambda = 2d_{hkl} \text{sen}\theta, \quad \text{III.4}$$

onde d_{hkl} é o espaçamento entre os planos (famílias) da rede, θ é o ângulo de incidência/reflexão e n é a ordem da interferência. Os índices h , k e l são conhecidos como índices de Miller e definem as famílias de planos cristalinos em uma rede de difração.

As ferritas estudadas neste trabalho possuem simetria cúbica e por isso a distância interplanar é calculada como:

$$\frac{1}{d_{hkl}^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}, \quad \text{III.5}$$

onde a é o parâmetro de malha da rede cúbica. Da combinação entre as equações III.4 e III.5, temos:

$$\frac{\text{sen}^2\theta}{h^2 + k^2 + l^2} = \frac{\lambda^2}{4a^2} = \text{constante}, \quad \text{III.6}$$

que permite obter os índices dos planos cristalográficos onde a luz é refletida para um determinado sistema.

No nosso caso, a amostra é de nanopartículas de ferrita de níquel de estrutura espinélio (simetria cúbica), onde o parâmetro de malha tabelado pelas fichas da ASTM vale de 8,34Å.

Considerando o cristal como sendo a repetição infinita e periódica de uma base (conjunto de átomos idênticos ou não) em cada nó do retículo, a amplitude da onda espalhada pelos átomos da malha elementar, normalizada pela radiação espalhada por um único elétron, é dada pelo fator de estrutura, F_{hkl} :

$$F_{hkl} = \sum_j n_j f_{j0} \exp[2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad \text{III.7}$$

onde a somatória é efetuada sobre todos os átomos j da malha, x_j , y_j e z_j são as coordenadas do j -ésimo átomo espalhador na posição r_j , n_j é a multiplicidade do sítio ocupado pelo j -ésimo átomo e f_{j0} é o seu fator de espalhamento atômico. A intensidade espalhada é proporcional ao quadrado do módulo do fator de estrutura multiplicado pela intensidade de espalhamento por um elétron, I_{Th} (equação III.1).

Desse modo, são observadas apenas reflexões associadas a planos cujos índices h , k e l obedecem a regras de seleção que dependem da estrutura. A intensidade do feixe difratado é proporcional a $F_{hkl}^* F_{hkl}$, onde F_{hkl}^* é o complexo conjugado de F_{hkl} , e portanto depende dos índices h , k e l também (Figura III-3). Assim, a posição do pico de difração é consequência da organização dos planos do retículo cristalino.

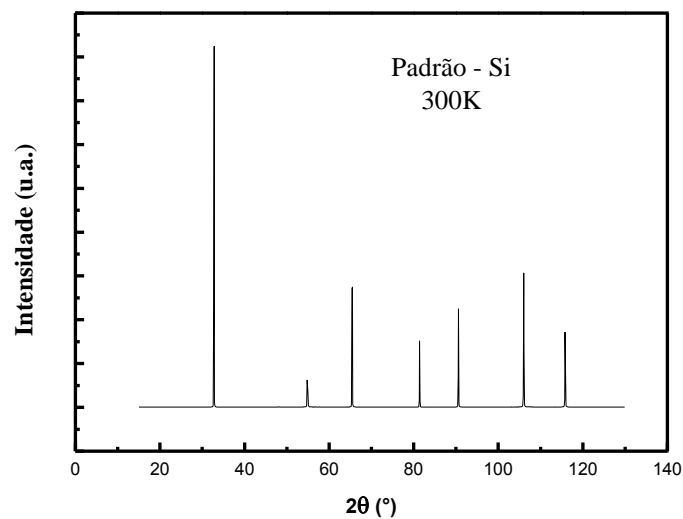


Figura III-3: Espectro de difração típico do silício.

Efeitos da agitação térmica sobre a rede

Em uma estrutura cristalina um átomo está ligado a outro por meio de ligações de diversos tipos, onde o arranjo é o fruto de estado de baixa energia. Se esses átomos são perturbados, eles tendem a retornar aos estados de baixa energia e, portanto, oscilam em torno de uma posição central. Essas oscilações modificam a densidade eletrônica de cada átomo e por isso modificam o fator de espalhamento. A função que leva em conta os fatores associados a agitação térmica altera o formato do fator de espalhamento da equação III.7. Este fator de espalhamento passar a depender diretamente do termo¹ $\exp\left(-8\pi^2 U \frac{\sin^2 \theta}{\lambda^2}\right)$, onde U é o desvio médio quadrático da posição do átomo com relação à posição de equilíbrio, caso a agitação térmica seja assumida como isotrópica (simétrica esférica). Esse fator é conhecido como Fator de Debye-Waller.

Fator de Lorentz e fator de polarização

Na descrição de Ewald, o fenômeno de difração ocorre quando os nós da rede recíproca interceptam a esfera de reflexão. Se o nó está numa posição de difração por um tempo maior, a intensidade da reflexão correspondente é proporcionalmente maior. Esse fator não é importante, se o método utilizado para coletar a intensidade assegurar que cada nó da rede recíproca estará na mesma posição de difração durante o mesmo tempo. Fatores como a divergência do feixe não totalmente monocromatizado, podem contribuir para uma maior probabilidade de reflexão do plano em virtude de sua orientação ou do tempo em que ele permanece em posição de reflexão. Este é o fator de Lorentz, dado para o caso de um difratômetro de pó:

$$L = \frac{1}{\text{sen}2\theta\text{sen}\theta} \quad \text{III.8}$$

A correção de polarização é frequentemente combinada com a correção de Lorentz em um fator único chamado fator de Lorentz-polarização, dada pela seguinte expressão:

$$L_p = \frac{P_h + (1 - P_h) \cos^2 2\theta}{2\text{sen}^2 \theta \cos \theta} \quad \text{III.9}$$

onde P_h depende da geometria do experimento e do tipo de feixe utilizado. Para fontes de luz síncrotron, como do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), o valor de P_h é 0,95.

Fatores de correção da intensidade espalhada

a. Coeficiente de extinção:

A extinção primária ocorre quando o feixe primário difratado por um conjunto de planos é redifratado. Os feixes redifratados na direção do feixe primário interferem destrutivamente e reduzem a intensidade do feixe primário. A extinção primária é um processo importante em cristais espessos, sendo menos comum nos pós de diâmetro médio pequeno.

A extinção secundária ocorre devido à atenuação da intensidade do feixe de raios x quando atravessa um material. A intensidade do feixe de raios x é reduzida devido à absorção e conversão em energia térmica. Desta forma, a difração em planos sucessivos da rede causa, nos planos mais profundos, redução da intensidade incidente e, portanto, da intensidade espalhada.

b. Correção de absorção:

Quando um feixe de raios x incide em um determinado material, várias formas de interação acontecem fazendo com que o feixe emergente tenha uma intensidade menor que a do feixe incidente. Dizemos neste caso, que ocorreu *absorção* da radiação pelo material.

Essa absorção da radiação pela matéria ocorre devido a interações entre a radiação incidente e os átomos do material. Os principais fenômenos físicos relacionados com a absorção pelo material são: efeito fotoelétrico, espalhamentos Compton (abordados nesta dissertação) entre outros.

c. Correção de fundo contínuo (“background”)

A radiação de fundo é consequência de vários fatores, como fluorescência da amostra, ruído do detector, espalhamento por difusão térmica, fases amorfas, espalhamento incoerente, espalhamento dos raios x no ar, fendas do difratômetro, espalhamento pelo porta-amostra, entre outros fatores.

Efeito de tamanho finito do cristal

Um cristal perfeito é a repetição infinita e periódica de uma base em uma rede cristalina. Já em um cristal real o número de planos refletos é limitado e isso nos leva

a modificar nosso conceito, uma vez que agora a rede possui um tamanho finito. Esse efeito é percebido devido ao fato de que, nos padrões típicos de difração, os picos sofrem um alargamento. A equação de Scherrer tem por base a condição de que se um cristal de tamanho D_{RX} (assumido aqui como esférico) possui um número de planos refletos limitados, o feixe difratado é modificado de tal maneira que o tamanho do cristal passa a depender da largura a meia altura do pico de intensidade. A equação de Scherrer é²:

$$D_{RX} = \frac{K\lambda}{\beta \cos \theta} \quad \text{III.10}$$

onde K é uma constante que depende da forma da partícula, dos índices (hkl) dos planos refletos, da definição particular usada para a largura do feixe assim como daquela relativa à dimensão da partícula. β é a largura a meia altura do pico de Bragg (2θ em radianos)³. Ainda, vale ressaltar que acima de certo tamanho (>500 nm), esse tipo de alargamento é desprezível.

É preciso levar em conta também a largura intrínseca (instrumental), introduzida pelo tipo de difratômetro utilizado e pelos erros de instrumentação. Os efeitos instrumentais podem ser obtidos a partir da largura a meia altura do pico utilizando-se um monocristal padrão. Para o caso de nossos experimentos usamos uma amostra padrão de silício. A amostra padrão deve ser livre de deformação e ter cristalito suficientemente grande para não causar alargamento físico. O difratograma referente ao padrão utilizado nas medidas deste trabalho é o mostrado na Figura III-3.

III.3. O MÉTODO DE REFINAMENTO DE RIETVELD

Amostras policristalinas são utilizadas na técnica conhecida como método do pó, onde se utiliza um pó fino constituído por cristalitos orientados aleatoriamente. A incidência de um feixe de radiação monocromática na amostra irá produzir um padrão de difração, que resulta em um gráfico da intensidade, medida em contagens de fótons por segundo, em função da posição angular. A geometria mais utilizada é a de Bragg-Brentano, onde um feixe de radiação monocromática incide em uma amostra descrevendo um ângulo θ , enquanto os dados são coletados por um detector que se move em uma configuração θ - 2θ .

A popularização dessa técnica se deu devido à facilidade tanto na preparação das amostras como na interpretação dos resultados. Esta simplicidade tem permitido o

desenvolvimento de poderosos métodos cristalográficos, que tem sido utilizado extensivamente na determinação da estrutura dos materiais, dentre eles, o método de Rietveld.

III.3.1. Princípios do método de Rietveld

Rietveld, em 1969, procurando soluções analíticas no estudo de difração de nêutrons, criou o primeiro programa computacional de tratamento dos dados, possibilitando assim, a obtenção de informações mais confiáveis sobre a estrutura cristalina e permitindo uma maior precisão na determinação dos parâmetros de malha, do tamanho das partículas, orientação preferencial e na análise quantitativa de amostras polifásicas. Posteriormente, o método foi estendido para o estudo de difração de raios x. O método de Rietveld^{1,4} é um método de refinamento de estruturas cristalinas, que utiliza dados de difração de pó de raios x ou nêutrons. Assim, para cada um dos N pontos efetivamente utilizados no refinamento do difratograma é calculada uma intensidade I_{cj} a qual é comparada com a intensidade observada I_{oj} . Variações nos parâmetros podem causar variações tanto na forma quanto na intensidade dos picos. O que o método de Rietveld irá fazer é variar os parâmetros de forma a fazer com que a soma do quadrado da diferença entre a intensidade observada e a calculada seja atinja um valor mínimo. Ou seja, os parâmetros serão refinados através do método de mínimos quadrados, onde a quantidade a ser minimizada é dada pela equação M abaixo, chamada função minimização⁵.

$$M = \sum_j w_j (I_{oj} - I_{cj})^2 \quad \text{III.11}$$

onde I_{oj} é a intensidade medida no j -ésimo passo, I_{cj} sendo a intensidade calculada para o mesmo dado, multiplicada por um fator de ponderação $w_j = 1/I_o$.

Os pré-requisitos básicos para o refinamento de Rietveld são utilizar dados de boa qualidade, incremento 2θ constante e, por ser um método de refinamento, inicialmente fornecer alguns parâmetros que sejam parecidos com a estrutura ideal (basicamente posições atômicas, fatores de vibração atômica, número de ocupação, parâmetros de rede e grupo espacial), pois o padrão de difração calculado é ajustado (refinado) com base neste modelo inicialmente fornecido.

III.3.2. Intensidade calculada

Uma grande quantidade de cálculos está envolvida no método e, portanto, são necessários programas computacionais especialmente escritos para isso. Existem atualmente vários programas computacionais dedicados à implementação desse método. Dentre esses programas, utilizamos nesse trabalho, devido ao seu uso na literatura, o programa “*General Structure Analysis System*” (GSAS), desenvolvido por Larson e Von Dreele⁶.

Nesse programa, a intensidade teórica calculada I_c , é dada por:

$$I_c = I_b + S \sum_p \left(\frac{S_p F_p^2 H_p E_p A_p O_p M_p L_p}{V_p} \right) \quad \text{III.12}$$

onde a somatória é efetuada sobre todas as fases cristalinas presentes no difratograma, I_b é a contribuição do fundo contínuo, F_p é o fator de estrutura, E_p é o fator de correção de extinção, A_p é o fator de correção de absorção, M_p é o fator de multiplicidade dos planos equivalentes pelas operações de simetria, L_p é o fator de Lorentz-polarização e V_p o volume da malha elementar da fase p . S , S_p , H_p e O_p são o fator de escala, o fator de escala específico para cada fase, a função de perfil do pico e o fator de correção devido a uma possível orientação preferencial, termos que detalhamos a seguir.

Fator de escala

O fator de escala é a constante que ajusta a intensidade em relação à altura dos picos e é aplicada a reflexão de todas as fases presentes na amostra. A aproximação correta do fator de escala é fundamental na análise quantitativa de fases.

Fator de escala específico para cada fase p

A análise quantitativa de fases baseia-se em três considerações: se (i) cada material cristalino produz um padrão de difração característico; (ii) as intensidades dos picos de cada fase são proporcionais à massa da fase presente na amostra e (iii) o fator de escala é proporcional à intensidade do padrão de difração de cada fase. Isso significa que as quantidades relativas de massa das fases que constituem a amostra podem ser obtidas dos fatores de escala obtidos pelo método de Rietveld. Esse fator de escala é aplicado somente a reflexões da p -ésima fase.

Função de perfil do pico

Devido ao fato dos picos não serem uma função delta, eles devem ser descritos por uma função analítica de distribuição. A função mais utilizada para ajuste do perfil de difração é a pseudo-Voigt que é uma combinação linear de uma função lorentziana com uma função gaussiana. O perfil calculado é ajustado ao padrão observado pela variação dos parâmetros da largura a meia altura, estruturais e instrumentais.

Fator de correção da orientação preferencial

A orientação preferencial ocorre quando os cristalitos presentes em uma amostra tendem a se orientar mais em uma direção (ou conjunto de direções) do que em outras, ao invés de assumirem uma distribuição aleatória provocando alteração nas intensidades relativas das reflexões.

III.3.3. O significado do índice R_{wp} e o indicador de qualidade χ^2 .

O R ponderado, R_{wp} , é definido como:

$$R_{wp} = 100 \cdot \left(\frac{\sum_j w_j (I_{0j} - I_j)^2}{\sum_j w_j I_{0j}^2} \right)^{\frac{1}{2}} \quad \text{III.13}$$

O numerador dessa equação é a função minimização (equação III.11). Esse é o índice que deve ser analisado para verificar se o refinamento está convergindo. Se R_{wp} está diminuindo, então o refinamento está sendo bem sucedido. No final do refinamento ele não deve estar mais variando, significando que o mínimo já foi atingido. Se R_{wp} está aumentando, então algum(s) parâmetro(s) está(ão) divergindo do valor real, ou seja, estão se afastando do valor que fornece o mínimo de M .

R_{exp} é o valor estatisticamente esperado para o R_{wp} e é dado por:

$$R_{exp} = 100 \cdot \left(\frac{N - P}{\sum_j w_j I_{0j}^2} \right)^{\frac{1}{2}}, \quad \text{III.14}$$

sendo N o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento, P é o número de parâmetros refinados, com relação à equação a equação III.12.

O quadrado da razão R_{wp}/R_{exp} (equação III.15) fornece o indicador de qualidade (GOF – *Goodnes Of Fit*) e o seu valor deve estar próximo de 1,0 ao final do refinamento

$$GOF = \chi^2 = \left(\frac{R_{wp}}{R_{exp}} \right)^2 = \left(\frac{M}{N - P} \right) \quad \text{III.15}$$

III.4. EXPERIMENTOS REALIZADOS

Os difratogramas foram obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) e foram coletados na linha de luz XRD1 com um feixe monocromático de energia igual a 6,99 keV ($\lambda = 1.77126 \text{ \AA}$) apresentando uma área da ordem de 3mm². O intervalo angular de difração 2θ explorado está compreendido entre 20° e 130°, com passo angular de 0,1° e tempo de contagem em cada passo de aproximadamente 3 segundos. Além disso, uma rotação do porta amostra é efetuada de maneira a eliminar a possibilidade de se obter direções cristalinas privilegiadas provocadas por algum tipo de eventual ordenamento. Uma análise preliminar dos difratogramas obtidos indica que a estrutura cristalina é do tipo espinélio.

III.5. INTERPRETAÇÃO DOS DIFRATOGRAMAS DE RAIOS-X E CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DAS FERRITAS

A confecção de um fluido magnético só é possível devido à combinação de diversas condições físico-químicas^{7,8} e também da dimensão nanométrica das partículas que o compõe⁹. Nesse sentido, a determinação do diâmetro da partícula se torna uma essencial na investigação das propriedades das ferritas, aqui, de níquel. Assim, utilizamos alguns meios para a determinação do diâmetro das nanopartículas a partir de difratogramas de raios-X obtidos no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.. A seguir, apresentamos as formas de cálculo utilizadas para a determinação do diâmetro cristalino.

III.5.1. Aplicação do método de Scherrer nos difratogramas de Raios-X – Cálculo do Diâmetro (D_{RX}) e do parâmetro de malha

Um método acurado de determinação do diâmetro cristalino é essencial quando os materiais são produzidos com diâmetros cristalinos inferiores a 100nm. Os métodos de análise de difratogramas de raios-X utilizados aqui, são baseados em um princípio que envolve a quantificação da largura dos picos de difração, como descrito na seção III.2.4. A figura III.4 ilustra um difratograma típico de uma ferrita de níquel cuja estrutura é do tipo espinélio. A figura apresenta também, os picos que representam os planos de famílias [311] e [440], que são também os picos mais intensos do difratograma, além de mostrar a largura a meia altura do pico [311].

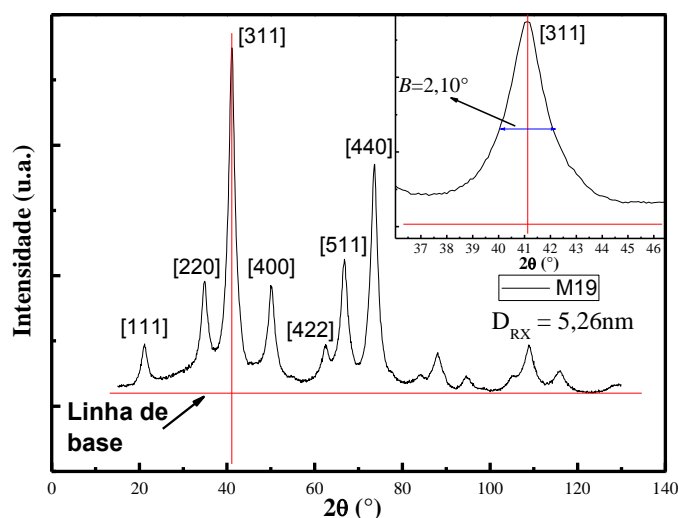


Figura III-4: Difratoograma de raios-X para a amostra M19. Está representada na figura a linha de base, traçada como parâmetro para a determinação da largura a meia altura (B). O *inset* da figura destaca o pico mais intenso [311].

O tamanho reduzido do cristal, o *strain* (parâmetro associado a imperfeições cristalinas) e o erro associado ao aparelho, afetam a largura do pico da difração de raios-X¹⁰, alterando, portanto, o valor a ser obtido para o dimensão do cristal. Quando os materiais cristalinos possuem dimensões de alguns nanômetros, eles possuem um número pequeno e limitado de planos de difração e eventualmente produzem picos de difração largos ao invés de picos finos e acentuados. A precisão da equação de Scherrer (equação III.10) é limitada por incertezas em torno da constante K , da forma do cristal espalhador (*strain*) e da largura a meia altura (β) do pico de difração¹¹. Cálculos realizados na literatura mostram que o parâmetro associado a imperfeições cristalinas (*strain*) é desprezível no caso das nossas nanopartículas¹². Os nanocristais de ferritas de níquel são assumidos aqui como sendo esferas o que permite utilizar a constante K com um valor de aproximado de 0,9. Assim, a equação de Scherrer pode ser considerada de modo a levar em conta apenas o erro instrumental. A largura do pico de difração é dada pela convolução de uma “função pura”, associada apenas ao feixe difratado por um determinado plano, com uma função que leva em conta os parâmetros instrumentais¹³. A equação III.10 possui agora uma correção devido aos fatores instrumentais, dada pela fórmula de Warren¹⁴:

$$\beta = \sqrt{B^2 - b^2}, \quad \text{III.16}$$

onde B é a largura do pico de difração da amostra de ferrita e b é a largura do pico de difração do material padrão, no nosso caso o silício.

Nesse sentido, tomamos a largura a meia altura dos 2 picos de difração mais intensos em todas as nossas amostras de nanopartículas, bem como a sua posição, e o pico mais intenso da amostra de silício padrão, para então determinarmos o diâmetro médio cristalino e o parâmetro de malha médio das ferritas. A tabela III-1, a seguir, apresenta esses valores.

Amostra	Pico	$2\theta_{\text{pico}}$ (°)	β ($10^{-3}rad$)	D_{RX} (nm)	$D_{RX\text{médio}}$ (nm)	a (Å)	$a_{\text{médio}}$ (Å)
Si	[111]	—	2,18	—	—	—	—
M21	[331]	41,10	41,83	4,06	4,23	8,36	8,36
	[440]	73,60	45,32	4,39		8,36	
M19	[331]	41,08	33,43	5,09	5,26	8,37	8,37
	[440]	73,40	36,58	5,43		8,38	
M20	[331]	41,08	20,30	8,38	8,19	8,37	8,36
	[440]	73,56	24,86	8,00		8,36	

Tabela III-1: Diâmetros médios das nanopartículas de ferritas de níquel, calculados pelo método de Scherrer, com comprimento de onda de $1,77\text{Å}$.

Esses valores de diâmetro médio estão de acordo com os valores dos diâmetros encontrados na referência 15 e os valores médios dos parâmetros de malha encontrados estão de acordo com os valores tabelados pelas fichas da ASTM, que para a ferrita de níquel é de $8,34\text{Å}$. Ainda, os valores encontrados aqui, com a equação de Scherrer, serão utilizados para comparação com os valores que serão calculados pelo método de refinamento de Rietveld, que será apresentado na seção a seguir.

III.5.2. Aplicação do refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios-X no cálculo dos diâmetros médios e do parâmetro de malha

As nanopartículas de ferrita, objetos de estudo deste trabalho, cristalizam em uma estrutura espinélio pertencendo ao grupo espacial $Fd3m$, com os cátions metálicos ocupando sítios tetraédricos (8a) e octaédricos (16d) e os íons de oxigênio na posição espacial 32e da tabela de Wyckoff¹⁶ correspondente. Os valores dos parâmetros de malha e de ocupação dos cátions metálicos nos dois tipos de sítios intersticiais, a partir dos quais iniciamos o processo de refinamento, são os valores correspondentes às ferritas maciças^{17,18}. Ainda consideramos que ambos os sítios tetraédricos e octaédricos

que devem ser ocupados, assim como as posições ocupadas pelos íons de oxigênio, são realmente preenchidos, ou seja, não há vacâncias, tanto de cátions metálicos quanto de íons de oxigênio, em nossas nanoestruturas.

O fator de estrutura é calculado a partir das coordenadas atômicas e dos fatores de forma atômica. O fator de forma atômica inclui contribuições de dispersão anômala¹ e é corrigido pela ocupação das posições atômicas e pelo fator Debye-Waller que induz uma diminuição da intensidade do feixe difratado com o aumento da temperatura. No caso das nanoestruturas estudadas neste trabalho, objetivamos a determinação do diâmetro médio das nanopartículas, bem como fatores estruturais como o parâmetro de malha e a posição do oxigênio na estrutura, para a verificação de possíveis distorções. Nesse sentido, em todos os refinamentos efetuados, o quadrado da amplitude média de vibração do átomo em relação a sua posição de equilíbrio (U) foi mantido fixo. Os valores escolhidos nesse trabalho resultam de uma média efetuada a partir dos valores coletados na literatura para as ferritas do tipo espinélio e valem $0,004 \text{ \AA}^2$ para os íons metálicos nos sítios A, $0,006 \text{ \AA}^2$ para os íons metálicos nos sítios B e $0,008 \text{ \AA}^2$ para os íons de oxigênio^{19,20}.

Ainda a contribuição do fundo contínuo é modelada utilizando uma função polinomial e a melhor função de perfil que ajusta os picos experimentais é uma função do tipo pseudo-Voigt, combinação linear de funções gaussiana e lorentziana.

Nesse contexto, as variáveis cristalográficas ajustadas são o fator de escala, o parâmetro de malha, posição dos íons de oxigênio e o diâmetro da partícula. Os valores da porcentagem de ocupação dos cátions metálicos nos sítios tetraédricos e octaédricos foram mantidos fixos durante o refinamento, no valor de 0,89 obtidos com espectroscopia Mössbauer²². No procedimento de refinamento, o valor do parâmetro que representa as imperfeições cristalinas (*strain*) não foi refinado. Cada difratograma é refinado até os critérios de convergência χ^2 e R_{wp} apresentarem valores abaixo dos níveis críticos²¹ $\chi^2 < 6,5$ e $R_{wp} < 10\%$.

Além do que foi exposto nos parágrafos anteriores, para os refinamentos em questão, consideramos que a estrutura da partícula é formada por duas fases, o núcleo e a camada superficial protetora contra a dissolução em meio ácido, modelo núcleo-superfície descrito no capítulo I. Ambas as fases empregadas são do tipo espinélio com grupo espacial $Fd3m$. O núcleo tem por composição química a composição estequiométrica da ferrita com uma fração molar de metal divalente igual a 0,33 e a camada superficial apresenta uma composição química média do tipo $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ que

reflete a substituição dos cátions divalentes na superfície dos nanogrãos por íons de Fe^{3+} , como verificado no capítulo I por resultados de dosagens químicas. Há também o fato de que o modelo utilizado considera que a fase cristalina compondo o núcleo das nanopartículas é uma ferrita que apresenta um grau de inversão determinado por medidas de espectroscopia Mössbauer em presença de um campo externo igual a $0,89^{22}$.

Nesse processo de refinamento que utiliza duas fases, o valor da porcentagem de cada fase foi fixado utilizando os valores das frações volumétricas de núcleos e de camadas superficiais normalizadas pela fração volumétrica de partícula (tabela 4 da seção I.3.3 do capítulo I).

A figura III-5 apresenta um espectro de difração de raios-X para uma amostra de ferrita de níquel (M21), mostrando os dados experimentais (+), o ajuste utilizando duas fases (linha sólida) assim como a diferença entre o espectro experimental e o calculado, indicando a boa qualidade do ajuste. As outras amostras de ferritas estudadas neste trabalho apresentam, no mínimo, a mesma qualidade do refinamento.

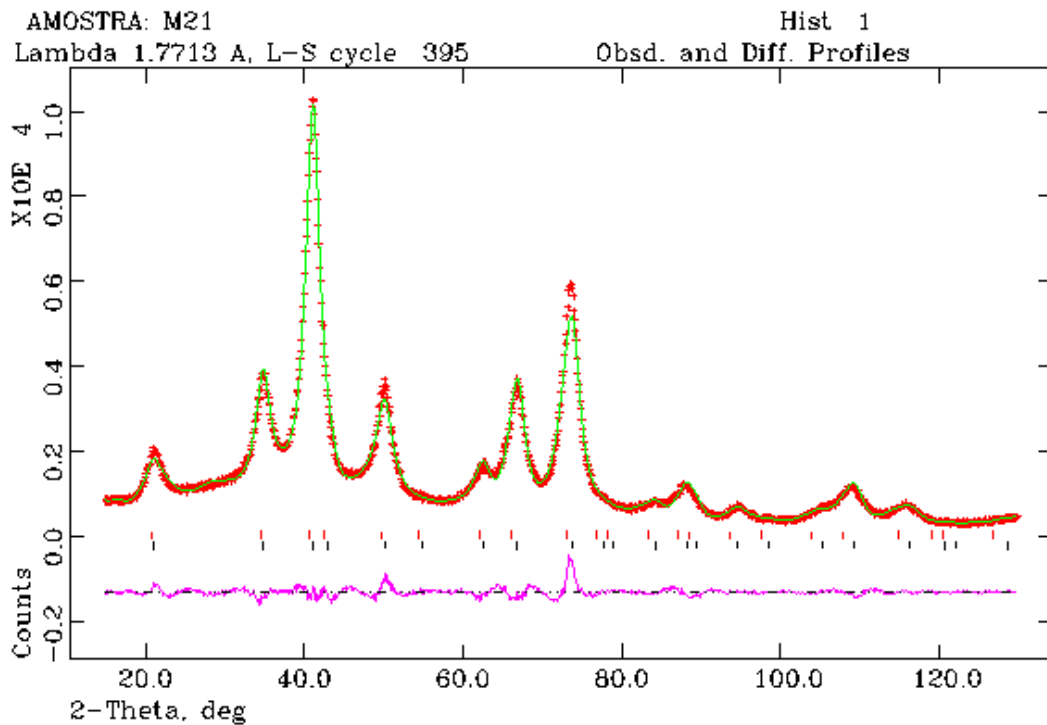


Figura III-5: Espectro de difração de raios x para o pó de uma amostra de ferrita de níquel utilizando-se duas fases no refinamento, mostrando os dados experimentais (+), o ajuste (linha sólida) e logo abaixo, a diferença entre os pontos experimentais e o ajustado pelo método de refinamento de Rietveld.

Os valores obtidos para o fator de qualidade são todos inferiores a 4,5 e para o fator residual todos inferiores a 5,5%, resultados que confirmam quantitativamente a boa qualidade do ajuste efetuado.

A tabela III-2 reúne os valores dos parâmetros de malha e da posição dos íons oxigênio refinados; D_{RX} é o diâmetro cristalino médio das nanopartículas; e é o valor da espessura da camada de γ -Fe₂O₃ da superfície calculada com o programa; a_{core} é o tamanho do parâmetro de malha cúbica do núcleo; a_{shell} é o tamanho do parâmetro de malha cúbica da superfície; u_{core} é a posição dos íons oxigênio localizados no núcleo e u_{shell} é a posição dos íons oxigênio localizados na superfície.

Amostra	D_{RXcore} (nm)	e (nm)	D_{RXpart} (nm)	a_{core} (Å)	a_{shell} (Å)	u_{core}	u_{shell}
M21	4,76	0,31	5,38	8,337 (1)	8,422 (1)	0,255 (1)	0,250 (1)
M19	5,68	0,08	5,84	8,361 (1)	8,336 (1)	0,254 (1)	0,249 (1)
M20	8,59	0,02	8,63	8,361 (1)	8,310 (1)	0,255 (1)	0,253 (1)

Tabela III-2: Parâmetros refinados (posição do oxigênio e parâmetro de malha) para ambas fases (núcleo e superfície) e diâmetro da partícula.

Para cada ferrita analisada, os valores do parâmetro de malha cúbica dos núcleos de ferrita estequiométrica encontrados pelo refinamento de Rietveld estão próximos aos parâmetros tabelados pelas fichas da ASTM. Porém, é possível evidenciar uma leve distorção nos valores, onde, o parâmetro de malha do núcleo sofreu um leve aumento e o parâmetro de malha da superfície uma pequena diminuição. Isso pode estar ligado à distorção da rede devido à interface de transição do núcleo para a superfície, já que, nessa região, existe o acoplamento de duas estruturas de características diferentes. Observamos também que os valores da posição do íon oxigênio em ambas as fases espinélio não são exatamente aqueles correspondentes a um empacotamento cúbico compacto perfeito já que diferem do valor esperado 0,25. É oportuno lembrar que esse cálculo teórico efetuado no modelo de esferas rígidas não leva em conta o preenchimento dos sítios intersticiais por cátions metálicos que pode induzir uma leve distorção nas posições dos íons oxigênio. Outra característica dos refinamentos das nanopartículas, é que, em todos os casos, as espessuras da camada superficial fornecidas pelo programa são inferiores aos valores de espessura calculados por meio das dosagens químicas (tabela I-4 – Capítulo I).

Foram realizados também, refinamentos em que o parâmetro de inversão estava “solto” e os outros parâmetros do refinamento estavam fixos. Foi observado que, nesse caso, não há mudança significativa no *GOF*, mas, o parâmetro de inversão assume valores negativos. Esse resultado, aliado a pequena espessura calculada com o refinamento, mostra que o refinamento de Rietveld realizado pode ter sido prejudicado

pelo fato das configurações eletrônicas do Ni e do Fe serem parecidas. Como os fatores de forma atômica dos íons são próximos, já que seus números atômicos são próximos, haverá pouco contraste entre os espalhamentos produzidos pelos dois íons na rede, dificultando a obtenção de dados confiáveis, uma vez que a será difícil distinguir o Ni do Fe nos sítios da estrutura espinélio, além de fazer com que o programa “veja” fases constituídas de materiais que são, praticamente, indistinguíveis e por isso a espessura é praticamente desprezível das amostras apresentadas. Em refinamentos utilizando nanopartículas de ferrita de zinco¹², como os átomos de Zn e Fe possuem configurações eletrônicas bem distintas, foi possível realizar o refinamento e calcular o valor do parâmetro de inversão de modo satisfatório. Uma forma de contornar esse efeito nas nanopartículas de ferrita de níquel é inserir a maior quantidade possível de informações no refinamento, fazendo com que a convergência dos cálculos seja a de verificação de que os dados que foram obtidos por outras técnicas são confiáveis.

III.6. REFERÊNCIAS

-
- ¹C. Giacovazzo, H.L. Monaco, D. Viterbo, F. Scarderi, G. Gilli, G. Zanotti and M. Catti. “*Fundamentals of Crystallography*”. C. Giacovazzo, International Union of Crystallography (IUCr), Oxford Science Publications (1995).
- ²P. Scherrer. *Nachr. Ges. Wiss. Göttingen* **26**, 98 (1918).
- ³C. Hammond. “The basics of Crystallography and Diffraction” – Third edition. International Union of Crystallography (IUCr), Institute for Materials Research, University of Leeds, Oxford Science Publications (2009).
- ⁴R.A. Young. “*The Rietveld Method*”; International Union of Crystallography: New York (1993).
- ⁵C. O. P. Santos. “*Aplicações do Método de Rietveld*”. UNESP
- ⁶C. Larson and R.B. Von Dreele. “*General Structure Analysis System*”, Los Alamos National Laboratory. <ftp://ftp.lanl.gov/public/gsas> (2001).
- ⁷F.A. Tourinho. *Thèse de Doctorat d’Etat*, Université Paris 6 (1988).
- ⁸M.H. Sousa, F.A. Tourinho, J. Depeyrot, G.J. da Silva and M.C.F.L. Lara. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 1168 (2001).
- ⁹R. Rosensweig. “*Ferrohydrodynamics*”. Cambridge Univ. Press, Cambridge (1985).

- ¹⁰B. R. Rehani, P. B. Joshi, K. N. Lad and A. Pratap. “Crystallite size estimation of elemental and composite silver nano-powders using XRD principles”. *Indian J. of Pure and App. Phys.*, **44**, 157. (2006).
- ¹¹L. Alexander. “Geometrical Factors Affecting the Contours of X-Ray Spectrometer Maxima. II. Factors Causing Broadening”. *J. Appl. Phys.* **21**, 126 (1950).
- ¹²J. A. Gomes. “*Thèse de Doctorat*”, Université Paris 6, Universidade de Brasília, 2007.
- ¹³L. Alexander and H. P. Klug. “Determination of Crystallite size with the X-Ray Spectrometer”. *J. App. Phys.* **21**, 137 (1950).
- ¹⁴B. E. Warren. “X-Ray Diffraction Methods”. *J. Appl. Phys.* **12**, 375 (1941)
- ¹⁵ M.H. Sousa. *Thèse de Doctorat*, Université Paris 6, Universidade de Brasília (2003)
- ¹⁶W.G.R. Wyckoff. “*Crystal Structures*”, Second Edition, John Willey & Sons Inc., New York, (1965).
- ¹⁷U. Koenig and G. Chol. *J. of Appl. Crystallography* **1**, 124 (1968).
- ¹⁸K.N. Subramanyam. *J. of Phys. C* **4**, 2266 (1971).
- ¹⁹T.A.S. Ferreira, J.C. Waerenborgh, M.H.R.M. Mendonça, M.R. Nunes and F.M. Costa. *Solid State Sci.* **5**, 383 (2003).
- ²⁰T. Kamiyama, K. Haneda, T. Sato, S. Ikeda and H. Asano. *Sol. Stat. Comm.* **81**(7), 563 (1992).
- ²¹D. Ko, K.R. Poepelmeier, D.R. Kammler, G.B. Gonzalez, T.O. Mason, D.L. Williamson, D.L. Young and T.J. Coutts. *J. Solid State Chem.* **163**, 159 (2002).
- ²²E.C. Sousa, M.H. Sousa, G.F. Goya, H.R. Rechenberg, M.F.C.L. Lara, F.A. Tourinho and J. Depeyrot. *J. Metastable Nanocryst. Mater.* **20-21**, 694 (2004).

CONCLUSÃO GERAL

A redução do tamanho das nanopartículas à escala nanométrica modifica significativamente suas propriedades magnéticas ao levar em conta, por um lado os efeitos de redistribuição catiônica em sítios intersticiais da estrutura cristalina e por outro lado efeitos de tamanho finito e interface. Nesse trabalho o nosso objetivo é a investigação da estrutura local dos nanocristais de ferrita de níquel utilizados na elaboração de líquidos magnéticos, utilizando as técnicas de absorção e difração de raios-X. Estes apresentam uma peculiaridade devido à composição química não homogênea com um núcleo de ferrita estequiométrica envolvido por uma camada superficial enriquecida com ferro. Do ponto de vista da estrutura interna, foi evidenciado uma distribuição catiônica diferente da distribuição ideal por espectroscopia Mössbauer. Esses dois efeitos foram incluídos para prever o valor de sua magnetização espontânea.

A espectroscopia de absorção de raios-X na borda dos metais nos forneceu informações sobre a valência média dos íons e sobre a distribuição catiônica das nanopartículas investigadas. Por um lado, na região de XANES, a determinação da energia da borda permitiu, utilizando comparação com óxidos padrões, mostrar que a valência média dos íons na estrutura espinélio não sofre modificações devido à redução em tamanho. Os íons de ferro se encontram no estado de oxidação +3 e os íons de níquel no estado de oxidação +2. Ainda a região da pré-borda apresenta geralmente um pré-pico. Na borda do Fe, este foi evidenciado (Síncrotron) nos padrões de maguemita e magnetita cujos espectros mostram um pré-pico mais intenso no caso da magnetita, que apresenta o maior número de íons de ferro em sítio tetraédrico. Infelizmente os espectros relativos às nanopartículas e ao material maciço de ferrita de níquel (espectrômetro Rigaku) não apresentam boa resolução na região da pré-borda. Na borda do Ni, conseguimos observar a presença de um pré-pico no caso das nanopartículas. Futuros experimentos estão planejados para no LNLS para completar essas investigações.

Por outro lado, ao investigar a região de EXAFS na borda K do ferro, observa-se que um comportamento característico de redistribuição catiônica do pico associado às contribuições da segunda camada de coordenação. Este apresenta dois desdobramentos correspondendo a espalhamentos simples pelos cátions em sítio B e espalhamentos simples e múltiplos pelos cátions em sítios A e B. A intensidade relativa dessas duas contribuições respectivas aumenta do material maciço para a nanopartícula, indicando, portanto, a presença de íons Ni em sítio tetraédrico. Ainda, na borda K do níquel, uma

análise similar confirma uma distribuição catiônica diferente do equilíbrio. Essa evidência qualitativa é confirmada pelos resultados quantitativos de Espectroscopia Mössbauer, que confirmam que as nanopartículas de ferritas de níquel apresentam grau de inversão igual a 0,89.

A transformada de Fourier dos espectros de EXAFS das nanopartículas apresenta uma redução sistemática de amplitude, em particular, no que diz respeito às contribuições da segunda camada de coordenação. Isto reflete desordem estrutural e/ou redução do número de coordenação devido à combinação de efeitos de tamanho finito e interface, pois, a fração de átomos da superfície, mal coordenados, aumenta drasticamente do material maciço para as nanopartículas. Ainda essa redução afeta mais fortemente a segunda camada de coordenação quando comparada com a primeira, devido ao forte caráter iônico da ligação entre o metal e o oxigênio.

Foram efetuados experimentos de difração de raios-X no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron. Entretanto, a semelhança entre a configuração eletrônica do Fe e do Ni dificultou a nossa análise devido a uma falta de contraste, já que os fatores atômicos de espalhamento são muito próximos. Nesse sentido, após a indexação do diagrama de difração, determinamos inicialmente, utilizando o método de Scherrer, o tamanho dos nanocristais. Utilizamos também o pacote GSAS de ajuste dos espectros no sentido de refinar os difratogramas obtidos. Quando o grau de inversão é solto os cálculos efetuados pelo programa não convergem em razão da falta de contraste. Uma forma de contornar esse efeito nas nanopartículas de ferrita de níquel é inserir a maior quantidade possível de informações no refinamento, fazendo com que a convergência dos cálculos seja a de verificação de que os dados que foram obtidos por outras técnicas são confiáveis. Portanto, fixamos o grau de inversão no valor obtido por espectroscopia Mössbauer e nesse caso os refinamentos foram satisfatórios. Utilizamos duas fases cristalinas do tipo espinélio, uma relativa ao núcleo de ferrita de níquel estequiométrica e outra associada à camada superficial de maguemita. Os valores parâmetros de malha de cada fase estão em bom acordo com os valores tabelados. Os valores para a posição do oxigênio indicam pouca deformação da rede e os diâmetros calculados estão em bom acordo com os valores obtidos pelo método de Scherrer. O volume da fase de maguemita permite determinar uma espessura, associada à camada superficial rica em ferro. Os valores obtidos são sempre pequenos provavelmente, mais uma vez, em razão da semelhança entre as configurações eletrônicas dos cátions.