

UNIVERSIDADE FEDERAL DE GOIÁS
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Rafael Silva Nunes

**Aplicação do método de Rietveld à determinação da
distribuição de cátions em ferritas de cobalto e de
magnésio**

GOIÂNIA
2010

Rafael Silva Nunes

**Aplicação do método de Rietveld à determinação da
distribuição de cátions em ferritas de cobalto e de
magnésio**

*Dissertação apresentada ao Instituto de Física
da Universidade Federal de Goiás como parte
dos requisitos para a obtenção do título de Mes-
tre em Física.*

ORIENTADOR: *Prof. Dr. José Ricardo Sabino*

GOIÂNIA
2010

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação na (CIP)
GPT/BC/UFG

N972a	Nunes, Rafael Silva. Aplicação do método de Rietveld à determinação da distribuição de cátions em ferritas de cobalto e de magnésio [manuscrito] / Rafael Silva Nunes. – 2010. 107 p. Orientador : Prof. Dr. José Ricardo Sabino. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Goiás, Instituto de Física, 2010. 1. Nanopartículas 2. Ferritas 3. Rietveld 4. Distribuição de cátions I. Título. CDU:620.3:549.73
-------	--

*Aos meus pais, Cristina Valéria Oliveira da
Silva e Reinaldo Nunes de Almeida e à minha
avó Marlene de Oliveira e Silva*

Agradecimentos

- Aos meus pais, que sempre me apoiaram em minhas decisões;
- Aos meus avós Marlene, Valdivino e Adélia, e à minha madrinha Marylene, por se orgulharem tanto de mim;
- À Laiz Galvão Gonzaga, pela companhia e apoio em todos os momentos, enquanto estivemos juntos;
- À todos meus amigos do Instituto de Física, Ardersão, Marcelo dos Santos, Tião, Carrião, Leo, Michele, Adolfo, Lorraine, Thiaguim, Emile, Emilio, Zanine, Salviano, Nicodemos, por todas as boas conversas, relacionadas à Física ou não. Em especial à Kelly de Souza Fernandes, por todo apoio pessoal na reta decisiva e final deste trabalho.
- Ao Professor Doutor José Ricardo Sabino, pela liberdade intelectual;
- À Professora Doutora Emilia Celma de Oliveira Lima, pela paciência em me ajudar no laboratório de Química;
- Ao Professor Doutor Andris Bakuzis, pela importante contribuição ao trabalho;
- Ao Professor Doutor Carlos Oliveria Paiva Santos, do Instituto de Química de Araraquara - Unesp, pela ajuda e discussão durante os refinamentos de Rietveld;
- Aos meus familiares, Rômulo, Luana, Tom Júnior, Gabriel, tio Ricardo e todos outros tantos primos e tios que amo.
- Ao Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, por permitir realizarmos medidas de fundamental importância para este trabalho;
- Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela bolsa de mestrado;
- A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e a Universidade Federal de Goiás (UFG), pelo suporte financeiro.

“...Não tenham medo. Porque se tiverem medo, nunca poderão criar nada de original. É preciso que não tenham medo de dizer alguma coisa que possa ser considerada como um erro. Porque tudo que é novo aparece aos olhos antigos como coisa errada. É sempre nessa violação do que é considerado certo que nasce o novo e há a criação.”

Mário Schemberg

Conteúdo

Lista de Abreviaturas	iii
Lista de Abreviaturas	iv
Lista de Figuras	v
Lista de Tabelas	viii
Resumo	xi
Abstract	xii
1 Introdução	1
2 Magnetismo e Materiais Magnéticos	4
2.1 Magnetismo da Matéria	4
2.1.1 Tipos de magnetismo	5
2.2 Materiais Ferrimagnéticos e Ferritas	6
2.2.1 Propriedades e Aplicações	7
3 Cristalografia	9
3.1 Raios X	9
3.1.1 Equações de Maxwell	9
3.1.2 Produção de Raios X	10
3.1.3 Espectros Contínuo e Característico	11
3.1.4 Absorção	13
3.1.5 Radiação Síncrotron	15
3.2 Introdução aos Cristais	16
3.2.1 Materiais Amorfos e Semicristalinos	16
3.2.2 Materiais Cristalinos	16

3.2.3	Rede Cristalina	18
3.2.4	Tipos Fundamentais de Rede	19
3.2.5	Ferritas Cúbicas do Tipo Espinélio	20
3.3	Difração de Raios X	22
3.3.1	Espaço Recíproco	24
3.3.2	A Intensidade dos Feixes Difractados	26
3.3.3	Direções de Difração	32
3.3.4	Regras de Seleção para os Planos (h k l)	33
3.4	Introdução a Difração por Pó	34
3.4.1	Modo de reflexão - Geometria de Bragg-Brentano	35
3.4.2	Informação Contida no Padrão de Difração por Pó	36
4	O Método de Rietveld	42
4.1	Descrição Matemática	44
4.1.1	Função pseudo-Voigt	46
4.1.2	Índices de Refinamento	48
5	Métodos de Preparação e Caracterização das Amostras	50
5.1	Reação de Combustão	50
5.2	Método de Coprecipitação	55
5.3	Difração de Raios X	60
5.3.1	Radiação Convencional - Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)	60
5.3.2	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS	61
6	Resultados e Discussões	67
6.1	Refinamento de Rietveld	67
6.1.1	Ferritas de Magnésio	67
6.1.2	Ferritas de Cobalto	72
6.2	Magnetômetro de Amostra Vibrante - VSM	82
7	Conclusões	86
	Bibliografia	86

Lista de Abreviaturas

Γ_G	Largura a meia altura da função Gaussiana
Γ_L	Largura a meia altura da função Lorentziana
λ	Comprimento de onda
μ_B	Magneton de Bohr
ϕ_{rsi}	Correção da rugosidade superficial no ponto i
ρ	densidade de carga-fonte
$\vec{D}$	Vetor deslocamento
$\vec{H}$	Intensidade do campo magnético
$\vec{J}$	densidade de corrente
$\vec{M}$	Intensidade de magnetização
a_{hi}	Valor da função assimetria
d'	Distância do espaçamento entre os planos atômicos do cristal
f' e f''	Componentes real e imaginária da dispersão dos raios X
$f(\vec{S})$	Fator de espalhamento atômico
$F(hkl)$	Fator de estrutura
G_{hi}	Valor da função de perfil
J_h	Multiplicidade da reflexão h
K_{α_1} , K_{α_2} e K_{β_1}	Linhas características da camada atômica K
Lp_h	Fator de Lorentz e de polarização

P_h	Função para corrigir a orientação preferencial
S	Fator de escala
S_y	Quantidade minimizada no refinamento de mínimos quadrados ou residual
T_C	Temperatura de Curie
y_{bi}	Intensidade da radiação de fundo
(hkl)	Índices de Miller
EXAFS	Absorção de raios X estendida de estrutura fina
FWHM	Largura a meia altura da intensidade
IRM	Imagem de ressonância magnética
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
LNLS	Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
MCT	Ministério da Ciência e Tecnologia
NEXAFS	Região próximo a borda de absorção de raios X de estrutura fina
R_B , R_F , R_{wp} e S	Índices de refinamento
shft	Zero do difratômetro
Uiso	Energia de deslocamento
XANES	Espectro de absorção de raios X próxima à borda da estrutura

Lista de Figuras

3.1	O espectro contínuo é um conjunto de diferentes comprimentos de onda λ , e de acordo com a variação da voltagem aplicada ao tubo, novas intensidades com seus respectivos λ surgirão.	11
3.2	Os picos que aparecem na curva do espectro característico são chamados de radiação característica e dependem do tipo do material que constitui o anodo.	12
3.3	Transição eletrônica para a camada K seguida de emissão de radiação.	13
3.4	Espectro de absorção de raios X , para um átomo hipotético, com as divisões de áreas de estudo.	15
3.5	Exemplo de um padrão de interferência decorrente do experimento de difração de raios X realizado por Laue em um cristal de sulfato de cobre.	18
3.6	Representação tridimensional das 14 redes de Bravais.	20
3.7	Esquema interno de um cristal com os átomos arranjados em planos paralelos bombardeados por feixes de raios X que satisfazem a condição de difração.	23
3.8	Esfera de Ewald de raio $1/\lambda$ com o cristal no centro.	25
3.9	Diagrama de um espalhamento de raios X por um átomo.	28
3.10	Fator de espalhamento dos átomos de Fe e Co com radiação de cobre [18].	30
3.11	Fator de espalhamento dos átomos Fe e Co com radiação da borda de absorção do Fe [18].	30
3.12	Fator de espalhamento dos átomos Fe e Co com radiação da borda de absorção do Co [18].	31
3.13	Diagrama de Argand para a soma de cinco fatores de espalhamento.	32
3.14	Difração por dois cristalitos, em uma amostra de pó, orientados no ângulo correto para difratar a partir dos planos hkl	35
3.15	Difratômetro com a geometria de Bragg-Brentano (Shimadzu XRD 6000), instalado no IQ/UFG usado para caracterização das amostras.	36
3.16	Representação de um cristalito de espessura t bombardeado por feixes de raios X que satisfazem ou não a condição de difração.	39

3.17	Efeito do tamanho de partícula sobre a curva de difração.	40
4.1	Exemplo de um refinamento de Rietveld. A amostra é uma ferrita de cobalto do grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A intensidade observada, y_i , é plotada no campo superior como pontos; o padrão calculado é mostrado no mesmo campo como uma curva de linha sólida. A diferença entre as intensidades observada e calculada é mostrada no campo inferior (residual). As pequenas barras verticais no campo do meio indica as posições das possíveis reflexões de Bragg.	44
4.2	Espalhamento de um feixe monocromático que incide paralelamente na amostra que é rotacionada através de um ângulo de Bragg.	45
5.1	Representação esquemática da curva Temperatura-Tempo durante a síntese SAA [26].	51
5.2	Etapas do processo de síntese por combustão. (a) solução dos reagentes, (b) aquecimento direto em uma placa aquecedora, (c) aumento da viscosidade, (d) combustão, (e) sólido resultante, (f) amostra policristalina.	54
5.3	Etapas do processo de síntese por coprecipitação. (a) solução dos reagentes, (b) precipitação, (c) separação do precipitado com ajuda de um ímã, (d) precipitado, (e) sólido resultante, (f) amostra policristalina.	58
5.4	Difratogramas das amostras $Mg_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, $Mg_{1,0}Fe_{2,0}O_4$, $Mg_{1,2}Fe_{1,8}O_4$ e $MgFe_2O_4$ (30,600) obtidos com radiação de Cobre.	60
5.5	Difratogramas das amostras $Co_{0,8}Fe_{2,2}O_4$, $Co_{1,0}Fe_{2,0}O_4$, $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$, $CoFe_2O_4$ (30,600) e $CoFe_2O_4$ (100) obtidos com radiação de Cobre.	61
5.6	Visão superior do anel geral do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.	62
5.7	Comportamento de f' e f'' na variação de energia em que está a borda de absorção do Fe.	64
5.8	Comportamento de f' e f'' na variação de energia em que está a borda de absorção do Co.	64
5.9	Comparação entre os difratogramas obtidos para a amostra $CoFe_2O_4$ (100) com radiação síncrotron.	65
5.10	Comparação entre os difratogramas obtidos para a amostra $Co_{1,2}Fe_{1,8}O_4$ com radiação síncrotron.	66
5.11	Comportamento das intensidades dos picos seguintes ao do plano (3 1 1) provenientes das fases CoO/Co_3O_4 e $CoFe_2O_4$, devido à variação da energia de coleta. . .	66
6.1	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $Mg_{0,8}Fe_{2,2}O_4$	68

6.2	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	69
6.3	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	69
6.4	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra MgFe_2O_4 (30,600).	70
6.5	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	72
6.6	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	73
6.7	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (30,600).	73
6.8	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (100) ($E = 7, 038$ KeV).	76
6.9	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (100) ($E = 7, 112$ KeV).	76
6.10	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (100) ($E = 7, 122$ KeV).	77
6.11	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (100) ($E = 7, 718$ KeV).	77
6.12	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ($E = 7, 038$ KeV).	79
6.13	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ($E = 7, 112$ KeV).	79
6.14	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ($E = 7, 122$ KeV).	80
6.15	Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ($E = 7, 718$ KeV).	80
6.16	Comparação entre as curvas de histerese das ferritas de magnésio obtidas à temperatura ambiente.	82
6.17	Comparação entre as curvas de histerese das ferritas de cobalto obtidas à temperatura ambiente.	83

Lista de Tabelas

3.1	Sistemas cristalinos em ordem decrescente de simetria.	20
3.2	Regras de seleção dos índices de Miller.	34
5.1	Número de mols e massa dos reagentes ($\text{g} \cdot 10^{-2}$).	53
5.2	Número de mols e massa dos reagentes ($\text{g} \cdot 10^{-2}$).	55
5.3	Temperatura de síntese e massa dos reagentes (g).	57
5.4	Temperatura de síntese e massa dos reagentes (g).	59
5.5	Comparação da proporção de Fe e os íons divalentes (Mg e Co) calculada a partir dos reagentes e a proporção medida por espectroscopia atômica.	59
5.6	Parâmetro de rede e diâmetro médio do cristalito.	61
5.7	Relação das energias utilizadas com seus respectivos comprimentos de onda. . .	63
6.1	Índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para as ferritas de magnésio. . . .	70
6.2	Análise quantitativa de fases das ferritas de magnésio.	71
6.3	Distribuição dos cátions de Fe e Mg entre os sítios tetraédrico e octaédrico determinada a partir do refinamento de Rietveld.	71
6.4	Índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para as ferritas de cobalto (Radiação Cu).	74
6.5	Análise quantitativa de fases das ferritas de cobalto (Radiação Cu).	74
6.6	Componentes real e imaginária do termo de dispersão anômalo, f' e f''	75
6.7	Índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para a CoFe_2O_4 (100).	78
6.8	Índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para a $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	81
6.9	Análise quantitativa de fases das ferritas de cobalto (LNLS).	81
6.10	Distribuição dos cátions de Fe e Co entre os sítios tetraédrico e octaédrico determinada a partir do refinamento de Rietveld.	82
6.11	Relação das propriedades medidas a partir das respectivas curvas de histerese. .	83
6.12	Momento magnético calculado a partir da distribuição determinada em unidade de magneton de Bohr.	84

6.13	Comparação entre a magnetização calculada a partir da distribuição e a obtida da curva de histerese.	85
------	--	----

Resumo

As nanopartículas de ferritas de cobalto, $(\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4)$, e de magnésio, $(\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4)$, foram sintetizadas por reação de combustão e por coprecipitação. O estudo da difração de raios X em pó, com radiação CuK_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), nos permitiu uma análise qualitativa das fases, a determinação do parâmetro de rede e o tamanho médio dos cristalitos; como o fator de espalhamento dos átomos de Co e Fe são próximos com esta radiação, também fizemos o estudo de difração de raios X com radiação síncrotron com as energias 7,038 KeV, 7,112 KeV, 7,122 KeV e 7,718 KeV. Com o refinamento de Rietveld pudemos fazer a análise quantitativa das fases presentes, onde encontramos Fe_2O_3 , MgO e MgO_2 como fases adicionais para as $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ e as fases CoO e Co_3O_4 para a $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, todas obtidas pelo método de combustão. A distribuição determinada para todas nanopartículas caracterizou ferritas cúbicas do tipo espinélio mista, ou seja, encontramos íons divalentes nos dois sítios. Com experimentos no magnetômetro de amostra vibrante (VSM) conseguimos comparar a magnetização de saturação das nossas amostras com a magnetização da cela unitária calculada a partir da distribuição determinada experimentalmente.

Abstract

We present cobalt ferrites ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) and magnesium ferrites ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) nanoparticles synthesized by combustion reaction and coprecipitation. The study by powder diffraction, with CuK_α ($\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$) radiation, allowed us a phase qualitative analysis, determine the lattice parameter and the crystallites average size. How Co and Fe scattering factor are close to this radiation, we also used synchrotron radiation with energies 7.038 KeV, 7.112 KeV, 7.122 KeV and 7.718 KeV. With Rietveld refinement we made a phase quantitative analysis, we found Fe_2O_3 , MgO and MgO_2 as additional phases for $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ and we found CoO and Co_3O_4 as additional phases for $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, all obtained by combustion method. The distribution determined for all ferrites nanoparticles characterized a cubic spinel type mixed, i.e. divalent ions were found in both sites. With experiments on a vibrating sample magnetometer (VSM) we compare the saturation magnetization of our samples with the magnetization of the unit cell calculated from the distribution determined experimentally.

Capítulo 1

Introdução

As Ferritas de magnésio e de cobalto, são óxidos ferrimagnéticos com estrutura cristalina semelhante ao espinélio natural MgAl_2O_4 ; as aplicações desses materiais dependem das propriedades magnéticas que, por sua vez dependem de vários fatores, tanto externos (como tamanho e forma dos cristalitos) quanto internos (como arranjo estrutural e distribuição atômica).

A distribuição dos cátions entre os dois sítios cristalográficos presentes nas ferritas (tetraédrico e octaédrico) pode ser representada pela fórmula $(\text{M}_\delta\text{B}_{1-\delta})[\text{M}_{1-\delta}\text{B}_{1+\delta}]\text{O}_4$ (M é um íon divalente e B um íon trivalente), os cátions entre parênteses estão nos sítios tetraédricos e os cátions entre colchetes estão nos sítios octaédricos, onde os casos extremos, com $\delta = 1$ e $\delta = 0$ correspondem às estruturas cúbica do tipo espinélio direta e inversa, respectivamente; quando $0 < \delta < 1$ temos uma mista.

Muitos métodos são utilizados para sintetizar este tipo de amostras. O método de combustão compõe-se da combinação entre reagentes oxidantes (usualmente nitratos metálicos) em meio aquoso, utilizando um agente complexante (combustível), que será oxidado pelos íons dos agentes [1]; são utilizados como combustível: ácido cítrico $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_8$, ácido oxálico de dihidrazida $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (ODH), tetraformol de trisazina $\text{C}_4\text{H}_12\text{N}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (TFTA), glicina $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$, ureia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ [2,3] entre outros.

No método de coprecipitação, o efeito da supersaturação relativa influencia o tamanho da partícula assumindo que o precipitado é formado por dois processos, chamados nucleação e crescimento da partícula. Nucleação é o processo de produção, dentro de uma fase mãe

metaestável, de fragmentos iniciais de uma fase nova e mais estável, capaz de desenvolver espontaneamente fragmentos brutos da fase estável [4]. As taxas de crescimento das partículas produzidas pelo método de diluição representa a difusão de uma substância em um estado termodinamicamente instável na superfície de um núcleo [5,6].

Preparamos nanopartículas de ferritas de cobalto, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, e de magnésio, $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$ ($x = 0,8; 1,0; 1,2$), a partir das sínteses de coprecipitação e reação de combustão com ureia como combustível.

Caracterizamos as amostras por difração de raios X , ou seja, identificamos as fases, determinamos o tamanho médio dos cristalitos e o parâmetro de rede.

A técnica de difração por pó foi desenvolvida independentemente por Debye e Scherrer na Alemanha em 1916 e por Albert W. Hull nos Estados Unidos em 1917 e a grande limitação dos dados de difração por pó é que a informação tridimensional da difração por monocristal é condensada em uma única dimensão no padrão de difração por pó levando a uma sobreposição acidental e até sistemática dos picos de difração.

Os átomos de Fe e Co, por serem vizinhos na tabela periódica, apresentam um fator de espalhamento muito parecido, por este motivo o estudo por difração de raios X das ferritas de cobalto só é possível utilizando efeitos de dispersão de raios X , que surgem quando a amplitude e a fase do fator de espalhamento atômico dependem do comprimento de onda (em outras palavras, da energia ou frequência) do feixe de raios X incidente.

Refinamos as estruturas cristalinas com o método de Rietveld, o que nos possibilitou fazer a análise quantitativa de fases e determinar a distribuição atômica nos sítios cristalinos. Este método foi desenvolvido por Hugo Rietveld em 1966, que conseguiu separar a sobreposição dos picos e modulá-los por uma função Gaussiana a partir do método dos mínimos quadrados. Em 1977, Malmros e Thomas, Young et al. e Khattak e Cox publicaram as primeiras aplicações usando o método com dados de difração de raios X ; hoje fazemos os refinamento modulando os picos por uma função chamada pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada.

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são: medidas precisas

de intensidades dadas em intervalos 2θ ; um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal; informações do instrumento.

Capítulo 2

Magnetismo e Materiais Magnéticos

O magnetismo é um dos campos de estudos mais antigos da ciência. Na Grécia Antiga já se conhecia as propriedades de um minério de ferro encontrado na região da Magnésia, a *magnetita* (Fe_3O_4) que é um *ímã permanente* [7]; há evidências históricas do uso, por antigos chineses, de pedras de magnetita na navegação (primeiras bússolas) [8]. Em 1600, um médico inglês, William Gilbert (1540-1603) estendeu as observações sobre o magnetismo em sua obra **De magnete, magneticisque corporibus, et de magno magnete tellure** onde, pela primeira vez, demonstra que a própria Terra era um grande ímã, por esse feito, é considerado por muitos o pai do magnetismo, entretanto, a primeira teoria sobre o magnetismo é atribuída ao filósofo e matemático francês René Descartes que desenvolveu a idéia de Gilbert de que um ímã teria ao redor de si um fluxo de uma matéria sutil formando um vórtice, que penetra em canais existentes nos magnetos e na Terra atravessando-os de um polo ao outro.

2.1 Magnetismo da Matéria

Polos magnéticos individuais nunca foram observados [9]; mas ocorrem em pares, por isso são chamados de dipolos magnéticos.

A intensidade de magnetização $\vec{M}$, é o momento magnético total dos dipolos por unidade de volume,

$$\vec{M} = \lim_{\Delta v \rightarrow 0} \frac{1}{\Delta v} \sum_i \vec{\mu}_i. \quad (2.1)$$

No estado desmagnetizado, a soma $\sum_i \vec{\mu}_i$ dará zero como resultado da orientação aleatória dos $\vec{\mu}_i$, porém em presença de um campo magnético externo, $\vec{M}$ geralmente depende deste campo [7]. Do ponto de vista puramente macroscópico, todos os efeitos magnéticos devidos à matéria podem ser adequadamente descritos em termos de $\vec{M}$ ou por suas derivadas.

No vácuo, um campo magnético produz uma indução magnética dada por $\vec{B} = \mu_0 \vec{H}$. Se o espaço é preenchido com qualquer material magnético, no qual a magnetização induzida seja $\mu_0 \vec{M}$, a indução total se torna

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}). \quad (2.2)$$

Logo, tanto o campo magnetizante como a magnetização contribuem para a indução. No sistema CGS, como $\mu_0 = 1$, (equação 2.2) se torna

$$\vec{B} = \vec{H} + 4\pi \vec{M}. \quad (2.3)$$

O fator 4π surge pelo fato que um único dipolo produz um único campo em todo lugar sobre uma superfície de uma esfera de raio igual a 1 cm envolvendo o dipolo e, a área da superfície desta esfera é $4\pi \text{ cm}^2$.

2.1.1 Tipos de magnetismo

As propriedades magnéticas da matéria originam essencialmente a partir dos momentos magnéticos dos elétrons nas camadas incompletas dos átomos, e a partir dos elétrons desemparelhados na banda de condução.

Materiais magnéticos são aqueles que apresentam momentos magnéticos permanentes, espontâneos e de longo alcance; isto é devido a uma interação de origem eletrostática e natureza quântica, chamada interação de troca [10]. A interação responsável pela ordem magnética pode ser de curto alcance (interação de troca direta), ou de longo alcance (interação indireta). O grau de ordenamento estrutural é importante para o magnetismo do material.

Algumas classes de materiais magnéticos [10]:

- **Diamagnetismo.** A origem está na blindagem atômica, efeito devido ao movimento de elétrons atômicos.
- **Paramagnetismo.** A ordenamento aleatório dos momentos magnéticos resulta em uma magnetização líquida nula.
- **Ferromagnetismo.** Alinhamento paralelo espontâneo dos momentos magnéticos atômicos. Esta ordem desaparece acima de uma certa temperatura T_C , chamada temperatura de Curie.
- **Antiferromagnetismo.** Momentos atômicos alinhados antiparalelamente, $\vec{M} = 0$.
- **Ferrimagnetismo.** (1) dois ou mais tipos de espécies magnéticas (átomos ou íons), (2) ordenamento de todos íons constituintes, (3) uma configuração, de acoplamento dos spins, mista de ferromagnético e antiferromagnético, e (4) magnetização líquida [8].
- **Superparamagnetismo.** Observado em partículas com monodomínio [8]. Os momentos magnéticos das partículas se comportam de um forma análoga ao sistema paramagnético, com momento total de magnitude maior que dos átomos individuais. O comportamento magnético é bem descrito pela expressão clássica de Langevin; a curva de magnetização versus B/T é independente da temperatura. Os momentos de cada uma dessas partículas pode apontar ao longo de diferentes direções, definido pelo campo cristalino. Abaixo de uma certa temperatura (chamada temperatura de bloqueio), as mudanças em direção, que são devido à ação térmica, ocorre em escala temporal maior que o tempo de observação, fazendo os momentos parecerem congelados.

2.2 Materiais Ferrimagnéticos e Ferritas

Ferritas são óxidos ferrimagnéticos com estrutura cristalina semelhante ao espinélio natural MgAl_2O_4 ; são usualmente isolantes ou semicondutores, uma propriedade importante em aplicações práticas, onde correntes induzidas devem ser minimizadas.

Os íons metálicos na estrutura espinélio ocupam duas posições de simetrias diferentes. A posição (A) tem simetria tetraédrica e a posição [B] é de simetria octaédrica. Na cela unitária do cristal há 8 posições (A) e 16 posições [B]. Nas ferritas a interação entre os spins dos íons magnéticos que entram na posições (A) e [B] é ferrimagnética, isto é, os spins nessas posições são antiparalelos. Para magnetita, por exemplo, os 16 íons de Fe^{+3} ($S = 5/2$) estão divididos igualmente entre as duas posições, ou seja, 8 íons de Fe^{+3} na posição (A) e os outros 8 íons de Fe^{+3} na posição [B], com isso a contribuição dos spins desses íons é cancelada. O momento magnético resultante é, portanto, devido exclusivamente aos íons Fe^{+2} , que tem $S = 2$. O momento magnético medido experimentalmente a $T \simeq 0$ K é $8 \times 4,07\mu_B$ por cela unitária, que é um valor próximo do calculado da forma

$$|\vec{\mu}| = 8 \times g\mu_B S, \quad (2.4)$$

ou seja, $8 \times 4\mu_B$, onde μ_B é o magneton de Bohr. A diferença é devido à pequena contribuição do momento magnético orbital que aqui consideramos $L \cong 0$, por se tratar de íons do grupo 3d em sólidos; este fenômeno é chamado supressão do momentum angular e faz com que o momento magnético dos materiais contendo íons 3d seja quase inteiramente devido aos spins dos elétrons e por isso o momento magnético é calculado com $g \cong 2$.

2.2.1 Propriedades e Aplicações

As propriedades magnéticas e elétricas das ferritas possibilitam amplas aplicações práticas como: sistema de armazenamento de informação, ferrofluido, refrigeração magnetocalórica e diagnóstico médico. As propriedades magnéticas dependem fortemente da preparação da amostra, quantidade de metal divalente, tamanho e forma, além de outros fatores.

O uso de nanopartículas magnéticas para aplicações biológicas e clínicas representa uma área de pesquisa muito desafiante no campo do nanomagnetismo, sendo que as nanopartículas de óxido de ferro já são usadas para purificação e separação de células e como agente de contraste para imagem de ressonância magnética (IRM); outras aplicações também são investigadas,

incluindo transporte de drogas no organismo e nanobiosensores.

Ferritas de cobalto, CoFe_2O_4 , são especialmente interessantes por causa de sua anisotropia magnetocristalina cúbica (sendo a única ferrita do tipo espinélio com constante de anisotropia cristalina positiva), alta coercividade, magnetização de saturação moderada, alta estabilidade química, resistência à abrasão e isolamento elétrico. São também materiais fotomagnéticos que mostram uma mudança na coercividade, induzida pela luz [11].

Também as ferritas de magnésio, MgFe_2O_4 , recebem muita atenção devido à vasta gama de aplicações tecnológicas. Além das aplicações de suas propriedades magnéticas, são usadas como um catalisador heterogêneo, sensor de adsorção e de umidade.

Capítulo 3

Cristalografia

3.1 Raios X

Em 1895, o físico alemão Wilhelm Conrad Roëntgen (1845 – 1923) diretor do Instituto de Física da Universidade Wurzburg, na Alemanha, fazia em seu laboratório um experimento com tubo de raios catódicos, quando observou que uma placa de um material fluorescente chamado cianeto de platina e bário brilhou, o brilho persistiu mesmo quando ele colocou um livro e uma folha de alumínio entre o tubo e a placa. Alguma coisa saía do tubo e atravessava as barreiras atingindo a placa, como ele não conseguia explicar a natureza desse fenômeno deu o nome de raios X .

Hoje sabemos que esses raios X são uma radiação eletromagnética que classicamente é considerada uma onda (equações 3.1, 3.2, 3.3 e 3.4), porém quanticamente pode ser tratada também como partícula (quanta ou fóton), isso significa que a radiação eletromagnética tem um comportamento dual.

3.1.1 Equações de Maxwell

Em 1873, o físico e matemático James Clerk Maxwell (1831-1879) publicou o livro **A Treatise on Electricity and Magnetism**, onde formulou matematicamente as equações fundamentais dos campos eletromagnéticos produzidos pelas densidades de carga-fonte e de corrente, ρ e $\vec{J}$ respectivamente [7]. A seguir apresentamos essas equações no S.I.:

$$\vec{\nabla} \times \vec{H} = \frac{\partial \vec{D}}{\partial t} + \vec{J} \quad \text{Lei de Ampère generalizada} \quad (3.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \vec{E} = -\frac{\partial \vec{B}}{\partial t} \quad \text{Lei de Faraday} \quad (3.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{D} = \rho \quad \text{Lei de Gauss} \quad (3.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \vec{B} = 0 \quad \text{Ausência de monopolos magnéticos} \quad (3.4)$$

$\vec{H}$ é a intensidade do campo magnético e $\vec{D}$ é o vetor deslocamento elétrico.

Cada uma delas representa uma generalização de certas observações experimentais: a equação 3.1 representa uma extensão da lei de Ampère; a equação 3.2 é a forma diferencial da lei de Faraday da indução eletromagnética; a equação 3.3 expressa a lei de Gauss, que por sua vez proveio da lei de Coulomb; a equação 3.4 geralmente representa o fato de que não existem monopolos magnéticos.

3.1.2 Produção de Raios X

Os tubos de raios X devem ter, uma fonte para emitir os elétrons, uma voltagem alta para acelerá-los e um alvo constituído de algum metal. Além disso, é preciso que o alvo seja resfriado, com intuito de evitar que o mesmo venha a se fundir. Os tubos de raios X possuem dois eletrodos, um anodo (o alvo) e um catodo com um alto potencial negativo, normalmente de 30.000 a 50.000 volts [12].

Esses tubos podem ser divididos em dois tipos básicos, de acordo com a maneira que se obtém os elétrons: catodo frio ou tubo de gás, semelhante ao usado por Roëntgen, em que os elétrons são obtidos através da ionização de uma pequena quantidade de ar que sobra após a redução da pressão dentro do tubo, cerca de 0,01 mmHg; e o catodo quente ou tubo de filamento, onde os elétrons são obtidos de um filamento muito quente e, a pressão dentro desse

tubo é muito pequena se comparada à pressão atmosférica, cerca de 0,0001 mmHg, um valor muito perto do autovácuo [13].

3.1.3 Espectros Contínuo e Característico

Os raios X são produzidos quando algumas partículas com uma energia cinética suficientemente grande são rapidamente desaceleradas. De toda essa energia apenas 1% dá origem aos raios X , os outros 99% são transformados em calor. Os raios gerados possuem uma mistura de diferentes comprimentos de onda λ , e de acordo com a variação da voltagem aplicada ao tubo, novas intensidades com seus respectivos comprimentos de onda surgirão [12].

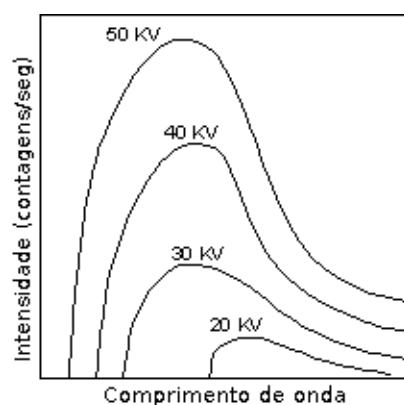


Figura 3.1: O espectro contínuo é um conjunto de diferentes comprimentos de onda λ , e de acordo com a variação da voltagem aplicada ao tubo, novas intensidades com seus respectivos λ surgirão.

Quando um elétron para na primeira colisão há uma transferência máxima de energia $h\nu_{max}$, ou seja, o comprimento de onda é mínimo λ_{min} . Os elétrons que não param na primeira vez, perdem energia através de sucessivas colisões com o alvo, o que faz surgir novos comprimentos de onda, esse conjunto de comprimentos de onda, formam o chamado espectro contínuo, que pode ser observado na figura 3.1.

O material de que o alvo é feito interfere na intensidade, mas não no espectro contínuo.

No entanto, quando a voltagem em um tubo de raios X é levada acima de um valor crítico, característico do material que é feito o alvo, aparece um pico de intensidade dominante

de um certo comprimento de onda, superposto ao espectro contínuo. Esses picos que aparecem na curva são chamados de radiação característica, ou raios X característicos, que dependem do tipo do material que constitui o anodo (figura 3.2). Estas linhas são associadas às transições eletrônicas para a camada K em ordem decrescente de energia e formam juntas o espectro característico do material usado. Geralmente apenas as linhas K_α são usadas na difração de raios X . Estas linhas características dos raios X foram descobertas por W. H. Bragg e sistematizadas por H. G. Moseley.

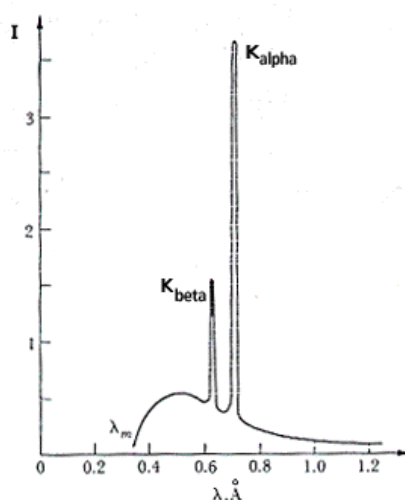


Figura 3.2: Os picos que aparecem na curva do espectro característico são chamados de radiação característica e dependem do tipo do material que constitui o anodo.

Tem várias linhas no conjunto K , mas apenas três são observadas no trabalho de difração normal. São elas K_{α_1} , K_{α_2} e K_{β_1} . Na figura 3.2 não é possível observar os picos de intensidade respectivos às linhas K_{α_1} e K_{α_2} separadamente porque são muito próximas uma da outra.

Enquanto o espectro contínuo é obtido da rápida desaceleração do elétron, a origem do espectro característico vem do átomo do material que forma o alvo. Para entender este fenômeno, basta considerar um átomo constituído de um núcleo central envolto por vários elétrons distribuídos em camadas, onde a designação $K, L, M, \dots$, correspondem aos números quânticos principais $n = 1, 2, 3, \dots$. Se um elétron bombardeia o alvo com uma energia cinética

suficiente, ele pode tirar um elétron da camada K , levando o átomo à excitação ou estado de maior energia. Imediatamente após isso, um elétron de uma camada exterior ocupa essa “vaga” e emite energia neste processo, assim o átomo volta ao seu estado fundamental (figura 3.3).

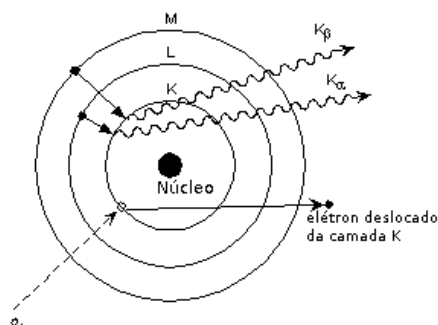


Figura 3.3: Transição eletrônica para a camada K seguida de emissão de radiação.

3.1.4 Absorção

Quando os raios X encontram certos tipos de materiais, eles são parcialmente transmitidos e parcialmente absorvidos. A interação entre a radiação e o material é complexa e os fótons que não aparecem na transmissão do feixe podem ter sido sujeitos a várias transformações:

- a)** Alguns fótons são desviados do seu curso sem perda de energia, fato chamado de *espalhamento coerente*, neste caso o comprimento de onda permanece o mesmo do feixe incidente. Quando há uma pequena perda de energia, consequentemente uma pequena variação no comprimento de onda ocorrerá, o que chamamos de *espalhamento incoerente* [13];
- b)** Fótons podem ser absorvidos pelos átomos a partir do efeito fotoelétrico. Depois de absorver um fóton, o átomo é excitado e um elétron é ejetado [12]. O átomo pode voltar ao seu estado emitindo fótons X que são a fluorescência de raios X , ou *radiação fluorescente*, irradiada em todas as direções e tem o comprimento de onda da radiação característica do átomo excitado; uma outra maneira seria a emissão de um elétron (efeito Auger).

Os raios X com comprimentos de onda menores são altamente penetrantes e são ditos

duros, enquanto que os raios X com comprimentos de onda maiores são facilmente absorvidos e são ditos moles.

Espectro de Absorção de Raios X Próxima à Borda da Estrutura - XANES

A física do espectro de absorção de raios X próxima à borda da estrutura (x-ray absorption near-edge structure - XANES) pode ser descrita usando a aproximação de espalhamento múltiplo [14]: a onda de fotoelétrons é espalhada por átomos que circundam o átomo que está absorvendo. Este método é usado para cálculos do processo de espalhamento em pequenos clusters de átomos. Neste tipo de espectroscopia, as interações dos fótons com a matéria são estudadas pela medida da seção transversal de fotoabsorção.

Devido à excitação de um átomo usando uma fonte de raios X , a configuração eletrônica do átomo muda. O sucesso desta espectroscopia se deve ao fato de que os fotoelétrons agem como sondas muito sensíveis que podem “sentir” a distribuição de carga e o arranjo dos átomos na vizinhança do átomo que está absorvendo (ambiente químico). Quando a energia de um fóton é grande o suficiente, o efeito fotoelétrico em um dos átomos pode ocorrer. Isto resulta na forma do espectro de absorção: o aumento da seção transversal de fotoabsorção devido ao espalhamento de um elétron é chamada de borda de absorção (figura 3.4). A seção transversal de um átomo ligado, entretanto, depende da posição e do tipo de vizinhos que é diferente de um átomo isolado.

Quando a energia do fóton é baixa, os fotoelétrons podem preencher qualquer estado ligado desocupado ou estados contínuo. Esta parte do espectro (figura 3.4) é chamada região XANES. Na figura 3.4, temos ainda que abaixo da energia desta região temos a região de pré-borda; logo após a região XANES temos a região próxima à borda de absorção de raios X de estrutura fina (near edge x-ray absorption fine structure - NEXAFS); a região seguinte é conhecida como absorção de raios X estendida de estrutura fina (Extended X-ray Absorption Fine Structure - EXAFS).

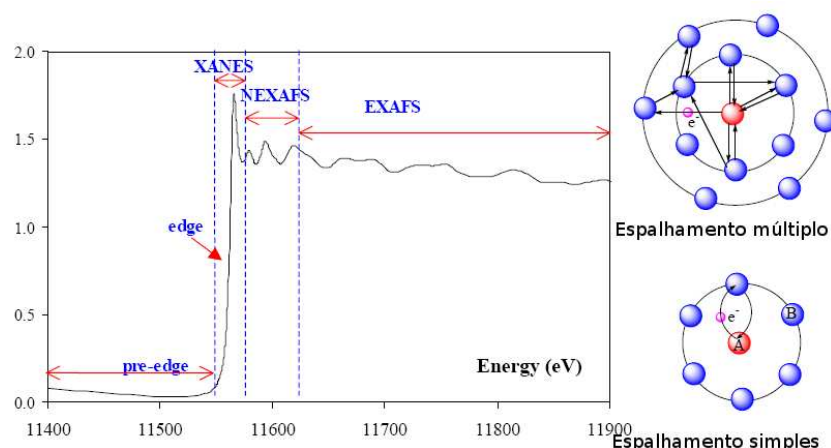


Figura 3.4: Espectro de absorção de raios X , para um átomo hipotético, com as divisões de áreas de estudo.

Borda de Absorção K do Fe e do Co

O uso da espectroscopia de absorção de raios X pode provar o estado químico de um elemento. As características que aparecem na região de pré-borda são geralmente devido à transição de elétrons a partir do nível central para os orbitais vazios ou quase preenchidos (por exemplo, $s \rightarrow p$, ou $p \rightarrow d$). Na região XANES do espectro de absorção, transições ocorrem para os estados ligados, dando origem à característica espectral na vizinhança da borda de absorção. Estas estruturas dão informações sobre os números de coordenação e distorções do sítio e o estado de oxidação do átomo central absorvente. Esta técnica espectroscópica oferece a vantagem de ser seletiva e potencialmente muito sensível às pequenas concentrações em espécies diluídas; além disso, pode fornecer informações sobre o ambiente local de um elemento específico na presença de outras espécies que compartilham do mesmo sítio cristalográfico [15].

No entanto, esse tipo de análise não será feita neste trabalho; o espectro de absorção de raios X foi obtido como objetivo único de selecionar os comprimentos de onda adequados para fazer o estudo de forma quantitativa pelo método de Rietveld.

3.1.5 Radiação Síncrotron

Luz síncrotron é a intensa radiação eletromagnética produzida por elétrons de alta

energia num acelerador de partículas, circular ou anel de armazenamento. Quando partículas carregadas, como os elétrons são aceleradas, elas emitem ondas eletromagnéticas. Esta emissão é particularmente intensa e focalizada quando os elétrons tem energias muito altas, tais que suas velocidades são muito próximas da velocidade da luz. A luz síncrotron abrange uma ampla faixa do espectro eletromagnético: raios X , luz ultravioleta e infravermelha, além da luz visível, que sensibiliza o olho humano.

3.2 Introdução aos Cristais

De um modo geral podemos classificar os sólidos em amorfos, semicristalinos e cristalinos.

3.2.1 Materiais Amorfos e Semicristalinos

Apesar de não serem cristalinos, os materiais amorfos sempre apresentam uma certa regularidade estrutural média de curto alcance ao redor de qualquer átomo. Esta regularidade leva a efeitos de difração que permitem deduzir a natureza da ordem a curto alcance, principalmente quanto às distâncias médias existentes ao redor de um átomo.

Os materiais semicristalinos apresentam um ordenamento parcial, em geral apenas em uma ou duas dimensões. Exemplos muito importantes são materiais biológicos, como DNA e proteínas fibrosas, como colágeno, queratina e também polímeros vegetais, como celulose, além de vários polímeros sintéticos. O estudo desses materiais é realizado através de metodologia específica denominada difração por fibras.

3.2.2 Materiais Cristalinos

Um cristal pode ser definido como um sólido composto de átomos arranjados periodicamente nas três dimensões. Podemos classificá-los, de forma geral, como:

- **Monocristalinos**

Um monocristal é o resultado de um sólido cristalino com arranjo periódico e repetido

de átomos perfeitamente estendidos ao longo da totalidade da amostra e descritos por 3 vetores de base $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$. Usualmente, os monocristais são de crescimento difícil, pois o ambiente de crescimento deve ser bem controlado.

- **Policristalinos**

Policristais são constituídos por pequeníssimos monocristais, cujo efeito de difração corresponde à superposição dos efeitos de difração de cada um dos microcristais que constituem a amostra. Por essa razão, não é possível obter experimentalmente as intensidades difratadas por cada uma das famílias de planos cristalográficos paralelos caracterizadas pelos índices de Miller (hkl), separadamente. A metodologia usada na análise estrutural destes materiais é denominada Método do Pó ou Método de Debye-Scherrer (em homenagem a Debye e Scherrer que deram contribuições fundamentais para o desenvolvimento do método).

O surgimento da Cristalografia Estrutural foi em 1912, após a primeira experiência de difração de raios X realizada no laboratório de Max von Laue (1879-1960) que teve como resultado duas descobertas fundamentais: a natureza ondulatória eletromagnética dos raios X e a natureza descontínua da matéria. Essa descoberta proporcionou uma mudança importantíssima na ciência.

No experimento realizado foi lançado sobre uma amostra de sulfato de cobre um feixe de raios X , que quando difratado gerou diversos pontos em uma placa fotográfica, como na figura 3.5.

Em 1913 W. H. Bragg (1862-1942) e seu filho W. L. Bragg (1890-1971) estudaram os efeitos de difração de raios X sobre cristais e resolveram as estruturas do NaCl, KCl, KBr e KI. Este foi o primeiro estudo completo da estrutura de um cristal.

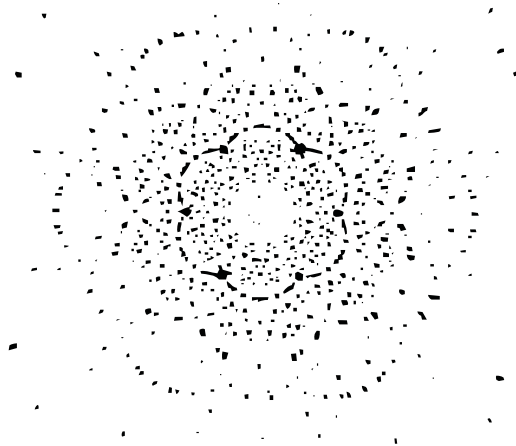


Figura 3.5: Exemplo de um padrão de interferência decorrente do experimento de difração de raios X realizado por Laue em um cristal de sulfato de cobre.

3.2.3 Rede Cristalina

A estrutura de todos os cristais pode ser descrita em termos de uma rede cristalina, com um grupo de átomos ligados a cada ponto da rede. Este grupo é denominado base; ele se repete no espaço para formar a estrutura cristalina.

Três vetores fundamentais, $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, compõem o cristal de modo que as configurações atômicas sejam exatamente iguais tanto para um observador situado em $\vec{r}$ quanto para um situado em $\vec{r}'$

$$\vec{r}' = \vec{r} + u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}, \quad (3.5)$$

onde u , v e w são inteiros arbitrários. O conjunto de pontos $\vec{r}'$ para todos os valores inteiros de u , v , w define a rede.

Quando não existe nenhuma cela com volume menor que possa servir de bloco elementar para a construção da estrutura, esses vetores são chamados de vetores de translação primitivos. Frequentemente os usamos para definir os eixos cristalinos, eles formam as três arestas adjacentes da cela primitiva ou cela unitária.

O volume de uma cela unitária definida pelos eixos $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$ é

$$V_c = |\vec{a} \times \vec{b} \cdot \vec{c}|. \quad (3.6)$$

Para uma dada estrutura, é possível existir mais de uma rede e, para uma dada rede, é sempre possível escolher mais de um conjunto de eixos cristalinos.

3.2.4 Tipos Fundamentais de Rede

As operações de simetria de um cristal são as operações que transformam uma estrutura cristalina nela própria. Existem operações de translação, pontuais e compostas que são constituídas por combinações de operações de translação e pontuais.

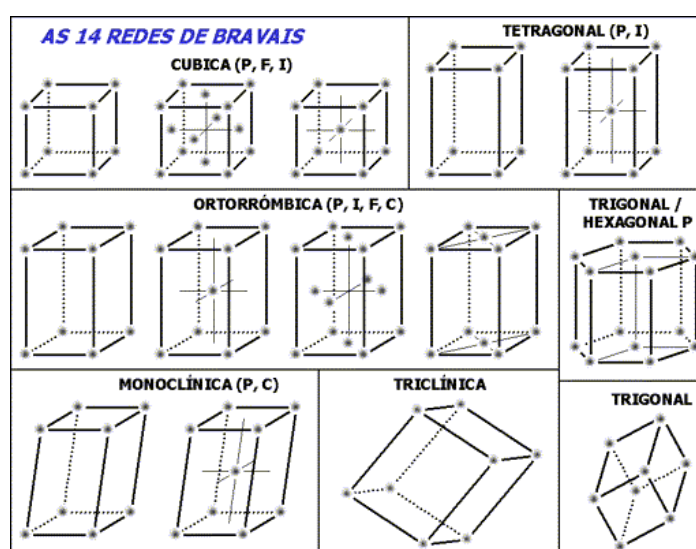
Uma operação de simetria própria é a de rotação em torno de um eixo que passa por um ponto da rede. Existem redes com eixos de rotação unitários, binários, ternários, quaternários e senários, que, por meio de rotações de 2π , $\frac{2\pi}{2}$, $\frac{2\pi}{3}$, $\frac{2\pi}{4}$, $\frac{2\pi}{6}$ radianos transformam a rede cristalina nela mesma. Estas rotações são designadas pelos símbolos 1, 2, 3, 4 e 6. Não existem redes que se transformem nelas próprias quando submetidas a outras rotações como $\frac{2\pi}{5}$ ou $\frac{2\pi}{7}$ radianos. Uma única molécula desenhada apropriadamente pode ter qualquer grau de simetria de rotação, porém uma rede periódica infinita não pode.

Além das possíveis operações de rotação, temos também reflexões em relação a planos que passam através de pontos da rede. A operação de inversão pode ser produzida por uma rotação de π seguida por uma reflexão num plano perpendicular ao plano de rotação; o efeito total é o de trocar $\vec{r}$ por $-\vec{r}$; estas são operações impróprias.

Cada tipo distinto de rede cristalina é denominado rede de Bravais. Em três dimensões temos 14 redes de Bravais. Os 14 tipos de rede estão convenientemente agrupados em sete sistemas cristalinos, como podemos observar na tabela 3.1 e na figura 3.6.

Tabela 3.1: Sistemas cristalinos em ordem decrescente de simetria.

Sistema Cristalino	Tipos de Rede	Eixos da cela	Ângulos da cela
Cúbico	P, I e F	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Hexagonal	P	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ ; \gamma = 120^\circ$
Tetragonal	P, I	$a = b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Trigonal	R	$a = b = c$	$\alpha = \beta = \gamma < 90^\circ$
Ortorrômico	P, I, F, C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$
Monoclínico	P, C	$a \neq b \neq c$	$\alpha = \beta = 90^\circ$ e $\gamma \neq 90^\circ$; $\alpha = \gamma = 90^\circ$ e $\beta \neq 90^\circ$
Triclínico	P	$a \neq b \neq c$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

**Figura 3.6:** Representação tridimensional das 14 redes de Bravais.

3.2.5 Ferritas Cúbicas do Tipo Espinélio

Cristalograficamente as ferritas abrangem naturalmente três tipos: (I) ferritas cúbicas do tipo espinélio, (II) ferritas cúbicas do tipo granada e (III) ferritas hexagonais [16].

Uma ferrita cúbica do tipo espinélio deriva da fórmula geral de espinélio MB_2O_4 . Nesta fórmula, B é um íon metálico trivalente e M um íon de metal divalente. A magnetita, que contém um íon ferroso (Fe^{2+}) e dois íons férricos (Fe^{3+}) em cada unidade de fórmula é uma ferrita típica.

Cada cela unitária contém oito unidades de fórmula. Portanto, existem 32 ânions de

O^{2-} , 16 cátions de B^{3+} e 8 cátions M^{2+} na cela unitária, e a constante de rede é grande, da ordem de 8,5 Å. Os sítios tetraédricos e octaédricos são assim chamados porque são cercados por 4 e 6 íons de oxigênio a distâncias iguais, respectivamente. Estes íons de oxigênio formam uma rede cúbica de face centrada. No espinélio mineral, os 16 cátions trivalentes ocupam metade dos sítos [B], e os 8 cátions divalentes ocupam um oitavo dos sítos (A), este tipo de configuração forma uma ferrita com estrutura cúbica do tipo espinélio normal, $ZnFe_2O_4$ e $CdFe_2O_4$ tem este tipo de estrutura. Entretanto, quando os 8 cátions divalentes ocupam os sítos [B] e os 16 íons de ferro são uniformemente divididos para ocupar os sítos (A) e [B], essas ferritas formam uma estrutura cúbica do tipo espinélio inversa.

Experimentos de difração de nêutrons e de raios X e medições de magnetização mostram que existem diferentes distribuições de cátions entre as estruturas normal e inversa. Esta situação é também representada pela fórmula $(M_{1-\delta}B_\delta)[M_\delta B_{2-\delta}]O_4$, onde os parêntesis e os colchetes indicam os sítos (A) e [B], respectivamente, e δ depende do histórico térmico da amostra. Para $\delta = 1$ tem-se uma estrutura do tipo espinélio inversa, para $\delta = 0$ uma estrutura do tipo espinélio normal, e para $0 < \delta < 1$ uma estrutura mista. Salienta-se que o grau de inversão é devido à alta eletronegatividade do oxigênio em relação aos íons metálicos da estrutura, visto que este favorece ligações de forte caráter iônico com os cátions divalentes e trivalentes [8].

Se $MgFe_2O_4$ tivesse uma estrutura do tipo espinélio completamente inversa, os Fe^{3+} deveriam ser divididos igualmente entre os sítos octaédricos e tetraédricos, e os Mg^{2+} deveriam ocupar os sítos octaédricos restantes. O momento magnético do íon Mg^{2+} (estrutura eletrônica $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2$) é zero, uma vez que todos seus spins tem par, logo $MgFe_2O_4$ do tipo inversa não é esperada ser ferrimagnética. Entretanto, a partir de experimento de difração de nêutrons, foi encontrado que existe uma distribuição desigual dos íons Fe^{3+} nos sítos (A) e [B]. O equilíbrio da distribuição de cátions em $MgFe_2O_4$ é dada pela fórmula

$$(\overrightarrow{Fe_{0,9}^{3+}} + Mg_{0,1}^{2+}) [Mg_{0,9}^{2+} + \overleftarrow{Fe_{1,1}^{3+}}] O_4. \quad (3.7)$$

Se a distribuição de cátions é descrita por um parâmetro δ , podemos representá-la pela fórmula

$$(\overrightarrow{Fe^{3+}} Mg^{2+}_{1-\delta}) [Mg^{2+}_{\delta} \overleftarrow{Fe^{3+}}_{2-\delta}] O_4. \quad (3.8)$$

O íon de cobalto, no entanto, possui momento magnético diferente de zero e, encontra-se na literatura que a $CoFe_2O_4$ (bulk) tem estrutura cúbica do tipo espinélio inversa. Sendo escrita da forma

$$(\overrightarrow{Fe^{3+}}) [\overleftarrow{Co^{2+}} + \overleftarrow{Fe^{3+}}] O_4. \quad (3.9)$$

Contudo, é verificado que no caso das nanopartículas de ferrita de cobalto, os íons Co^{2+} e Fe^{3+} não tem preferência pelos sítios tetraédricos ou octaédricos e apresentam estrutura cristalina predominantemente mista [17], representada por

$$(\overrightarrow{Fe^{3+}} \overrightarrow{Co^{2+}}_{1-\delta}) [\overleftarrow{Co^{2+}}_{\delta} \overleftarrow{Fe^{3+}}_{2-\delta}] O_4. \quad (3.10)$$

3.3 Difração de Raios X

A difração se deve, essencialmente, à relação entre as fases de duas ou mais ondas espalhadas, por causa de uma eventual diferença de caminho. Duas ondas estão completamente em fase quando a diferença de caminho percorrido pelas mesmas for zero ou um número inteiro de comprimento de onda.

Um feixe resultante difratado é composto por um grande número de outros feixes espalhados, que fortalecem mutuamente uns aos outros. A difração é um fenômeno de espalhamento e não envolve um novo tipo de interação entre raios X e átomos.

Na figura 3.7, exibimos uma parte de um cristal, onde os átomos estão arranados em planos paralelos A , B , C , ..., normais ao plano do desenho e espaçados a uma distância d' . Assumimos que o feixe é perfeitamente paralelo e monocromático com comprimento de onda

igual a λ e incide no cristal com ângulo θ entre o feixe incidente e o plano do cristal, chamado de ângulo de Bragg.

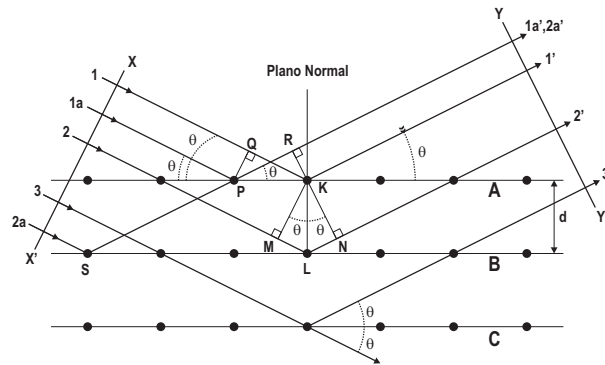


Figura 3.7: Esquema interno de um cristal com os átomos arranjados em planos paralelos bombardeados por feixes de raios X que satisfazem a condição de difração.

Os feixes difratados formam um ângulo θ de reflexão igual ao ângulo θ de incidência (veja figura 3.7). Os feixes incidentes **1** e **1a** incidem nos átomos K e P , respectivamente, e são espalhados em todas as direções, mas apenas as direções **1'** e **1a'** possuem feixes difratados completamente em fase, isso ocorre porque a diferença entre os caminhos percorridos pelas frentes de ondas XX' e YY' é igual a

$$QK - PR = PK \cos \theta - PK \cos \theta = 0. \quad (3.11)$$

Analogamente, os raios espalhados por todos os átomos no primeiro plano na direção paralela ao feixe **1** estão em fase e adicionam suas contribuições para o feixe difratado. O mesmo vai ocorrer com todos os outros planos separadamente.

Os feixes **1** e **2**, por exemplo, são espalhados pelos átomos K e L , respectivamente, e a diferença de caminho percorrido pelos feixes **1K1'** e **2L2'** é

$$ML + LN = d' \sin \theta + d' \sin \theta. \quad (3.12)$$

Esta diferença de caminho é a mesma para os feixes difratados por S e P na direção exibida. Os raios espalhados **1** e **2** estarão em fase se esta diferença de caminho for igual a um

número inteiro, n , de comprimentos de onda, então

$$n\lambda = 2d'\sin\theta \quad (3.13)$$

Esta relação foi formulada por W. L. Bragg e é conhecida como *lei de Bragg*. Essa condição é primordial para que a difração ocorra, n é chamado de ordem de reflexão. Quando os feixes espalhados estão completamente em fase chamamos de interferência construtiva, quando ficam fora de fase e se anulam chamamos de interferência destrutiva.

Desde que o coeficiente de λ seja adequado, pode-se considerar uma reflexão de qualquer ordem como uma de primeira-ordem de planos, reais ou fictícios, espaçados por uma distância $1/n$ do espaçamento precedente. Esta manobra está fora de ser uma conveniência real, então define-se $d = d'/n$ e reescreve-se a Lei de Bragg na forma

$$\lambda = 2d\sin\theta \quad (3.14)$$

3.3.1 Espaço Recíproco

Para cada retículo cristalino é possível construir um retículo recíproco, assim chamado porque suas propriedades são recíprocas às propriedades do retículo cristalino. Um retículo cristalino com cela unitária definida pelos vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$, $\vec{c}$ define uma cela unitária do retículo recíproco pelos vetores, $\vec{a}^*$, $\vec{b}^*$, $\vec{c}^*$ dados por

$$\vec{a}^* = \frac{\vec{b} \times \vec{c}}{V}, \quad \vec{b}^* = \frac{\vec{c} \times \vec{a}}{V}, \quad \vec{c}^* = \frac{\vec{a} \times \vec{b}}{V}, \quad (3.15)$$

onde V é o volume da cela unitária. Neste retículo recíproco podemos descrever o vetor $\vec{S}$, desenhando-o a partir da origem até um ponto deste retículo, com coordenadas h , k , l , e perpendicular ao plano do retículo cristalino cujos índices de Miller são os mesmos h , k , l , como mostra a figura 3.8. Este vetor pode ser expresso pela seguinte equação,

$$\vec{S} = h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^* = d_{hkl}^*. \quad (3.16)$$

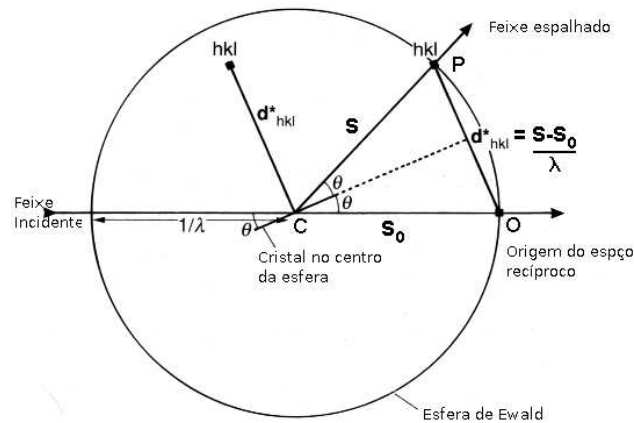


Figura 3.8: Esfera de Ewald de raio $1/\lambda$ com o cristal no centro.

As condições para difração podem ser representadas graficamente pela construção de Ewald (figura 3.8). O vetor $\vec{s}_0/\lambda$ é desenhado paralelo ao feixe incidente. O ponto O é tomado como origem do retículo recíproco. Uma esfera de raio $1/\lambda$ é desenhada em torno de C (esfera de Ewald). Assim a condição para ocorrer difração a partir dos planos $(h\ k\ l)$ é que o ponto $P(h,k,l)$ toque a superfície da esfera de Ewald, e a direção do feixe difratado $\vec{s}/\lambda$ é encontrada juntando-se C à P .

O módulo de $\vec{S}$ também está relacionado com o recíproco da distância interplanar, ou seja,

$$S = \frac{1}{d(h, k, l)} = \frac{2 |\sin \theta|}{\lambda}, \quad (3.17)$$

onde $d(h, k, l)$ é a distância interplanar (hkl) .

Para determinar a diferença de fase entre dois feixes espalhados, consideraremos ϵ como a diferença de caminho ótico e $\vec{r}$ o vetor posição dado por $\vec{r} = x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}$. Essa diferença de caminho é dada por

$$\epsilon = \vec{r} \cdot \vec{s} - \vec{r} \cdot \vec{s}_0 = \vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0). \quad (3.18)$$

A diferença de fase é

$$\phi = \frac{2\pi\epsilon}{\lambda} = \frac{2\pi\vec{r} \cdot (\vec{s} - \vec{s}_0)}{\lambda} = 2\pi\vec{r} \cdot \vec{S}. \quad (3.19)$$

A diferença de fase fica então,

$$\phi = 2\pi(x\vec{a} + y\vec{b} + z\vec{c}) \cdot (h\vec{a}^* + k\vec{b}^* + l\vec{c}^*). \quad (3.20)$$

O espalhamento só será observado quando essa diferença de fase for um múltiplo inteiro de 2π , ou seja, $\vec{a} \cdot \vec{S} = h$, onde h é um dos índices de Miller.

Para a cela unitária definida pelos vetores $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, as condições para ocorrer a difração são

$$\vec{a} \cdot \vec{S} = h, \quad \vec{b} \cdot \vec{S} = k \quad e \quad \vec{c} \cdot \vec{S} = l, \quad (3.21)$$

que são conhecidas como equações de Laue.

3.3.2 A Intensidade dos Feixes Difractados

Espalhamento

Quando um elétron é submetido a um campo elétrico oscilante, ele emite uma onda eletromagnética, que possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente, porém de fase defasada por $\frac{\lambda}{2}$, ou seja, π (espalhamento coerente). A intensidade do feixe de raios X espalhados por um elétron de carga $-e$ e massa m a uma distância r do elétron é dada por,

$$I_p = I_0 \left(\frac{\mu_0}{4\pi} \right)^2 \left(\frac{e^4}{m^2 r^2} \right) (k_{\perp} + k_{\parallel} \cos^2(2\theta)), \quad (3.22)$$

onde I_0 é a intensidade do feixe incidente e 2θ o ângulo de espalhamento da radiação, sendo a onda eletromagnética plana e polarizada [12], o termo

$$\frac{1 + \cos^2(2\theta)}{2}, \quad (3.23)$$

é conhecido como fator de polarização, e serve para uma fonte não polarizada.

A equação 3.22 é a equação de espalhamento Thomson para os raios X . Analisando a relação massa do próton/massa do elétron ($m_p/m_e = 1836$), percebemos que o espalhamento devido a um próton é muito menor que devido a um elétron.

Se considerarmos os raios X como partícula, acontecerá uma forma completamente diferente de espalhamento (efeito Compton) quando raios X incidirem sobre elétrons livres ou fracamente ligados que pode ser entendido a partir da teoria quântica. Esse tipo de espalhamento é definido como incoerente.

Experimentalmente encontra-se que a radiação espalhada pelos materiais consiste de duas partes. A primeira parte é aquela associada ao espalhamento Thomson e possui o mesmo comprimento de onda da radiação incidente; a segunda parte tem um comprimento de onda maior que a radiação incidente, com o aumento do comprimento de onda sendo dependente do ângulo de espalhamento.

A partir da equação 3.22, o núcleo do átomo não irá contribuir na intensidade espalhada, pois sua massa é muito elevada, assim se um átomo possui um número atômico Z , ou seja, ele possui Z elétrons, a intensidade total por um átomo seria uma intensidade ZI , porém, devido às distâncias entre os elétrons num átomo serem da ordem do comprimento de onda dos raios X , as ondas que eles espalham interferem umas com as outras, de forma que só teremos uma intensidade ZI na direção de incidência do feixe. Para o espalhamento em outras direções temos interferência parcialmente destrutiva (figura 3.9), assim, a amplitude total cai com o aumento do ângulo de espalhamento.

O fator de espalhamento atômico é definido como a relação entre a amplitude espalhada por um átomo (E_a) e a amplitude espalhada por um elétron (E_e) isolado, sob condições idênticas,

$$f = \frac{E_a}{E_e}. \quad (3.24)$$

Ao considerar um átomo esférico com o seu centro coincidente com a origem do sistema de coordenadas, temos que, a onda total espalhada por um pequeno volume dV numa posição r

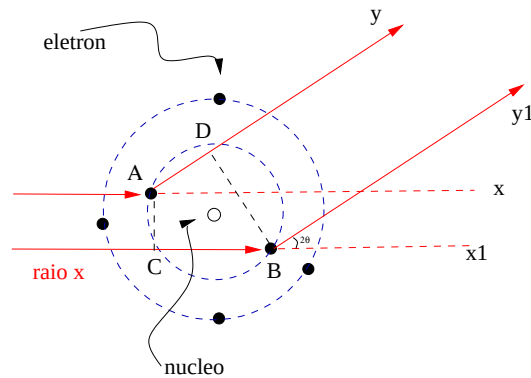


Figura 3.9: Diagrama de um espalhamento de raios X por um átomo.

relativa à onda espalhada na origem terá uma amplitude proporcional a $\rho(\vec{r})dV$ e uma fase $2\pi\vec{r} \cdot \vec{S}$, ou seja, a amplitude da onda espalhada será igual a $\rho(\vec{r})\exp(2i\pi\vec{r} \cdot \vec{S})dV$. Consequentemente o fator de espalhamento atômico é calculado pela soma das ondas espalhadas pelos elementos de volume dV do átomo

$$f(\vec{S}) = \int \rho(\vec{r})\exp(2i\pi\vec{r} \cdot \vec{S})dV. \quad (3.25)$$

$\rho(\vec{r}) = \sum_{j=1}^Z \rho_j(\vec{r})$, onde $\rho_j(\vec{r}) = |\psi_j(\vec{r})|^2$ e $\psi_j(\vec{r})$ é a função de onda eletrônica para o j -ésimo elétron. Para calcular a integral acima, o espalhamento atômico é usualmente relacionado em coordenadas esféricas e as funções de onda atômicas são assumidas esfericamente simétricas. Logo o fator de espalhamento atômico $f(\vec{S})$ é uma média esférica que envolve somente as magnitudes dos vetores $\vec{r}$ e $\vec{S}$. O fator de espalhamento atômico resultante é

$$f(\vec{S}) = \int_{r=0}^{\infty} \left\{ \sum_{j=1}^Z U_j(r) \right\} \frac{\sin 2\pi S r}{2\pi S r} dr \quad (3.26)$$

onde $S = 2\sin\theta/\lambda$, e $U_j(r)dr = 4\pi r^2 \rho_j(r)dr$ é a probabilidade de o j -ésimo elétron estar a uma distância entre r e $r + dr$.

Tabelas de f versus $\sin\theta/\lambda$ para átomos livres e íons são dadas na International Tables for X-ray Crystallography, Vol IV). Átomos vizinhos na tabela periódica, são difíceis distinguir pelo espalhamento de raios X , como para o Fe e o Co.

Espalhamento Atômico Incluindo a Dispersão de Raios X (Espalhamento “Anômalo”)

Efeitos de dispersão de raios X surgem quando a amplitude e a fase do fator de espalhamento atômico dependem do comprimento de onda (em outras palavras, da energia ou frequência) do feixe de raios X incidente. A suposição de que os elétrons ligados aos átomos espalham como elétrons livres clássicos é adequada para elétrons que estão na camada de valência de átomos pesados e também para os elétrons próximos do núcleo de átomos mais leves. Entretanto, nos átomos pesados os elétrons são fortemente atraídos pelo núcleo atômico e eles não espalham como elétrons livres. Para esta situação o fator de espalhamento atômico é definido como a relação entre a amplitude espalhada por um elétron ligado (E_l) e a amplitude espalhada por um elétron (E_e) isolado,

$$f = \frac{E_l}{E_e} = f' + if'', \quad (3.27)$$

com

$$f' = m\omega^2 \left\{ \frac{m(\omega^2 - \omega_0^2)}{m^2(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega)^2} \right\} \quad \text{e} \quad f'' = \frac{m\gamma\omega^3}{m^2(\omega^2 - \omega_0^2)^2 + (\gamma\omega)^2}, \quad (3.28)$$

onde γ é uma constante de amortecimento.

A extensão para vários elétrons resulta em um fator de espalhamento atômico escrito como

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f'(E) + if''(E) \quad (3.29)$$

onde Q e E são o vetor de onda e a energia do feixe incidente, f_0 é a contribuição do espalhamento atômico visto anteriormente. f' e f'' são as componentes real e imaginária da dispersão dos raios X .

Na figura 3.10 estão os fatores de espalhamento do Fe e do Co, onde a radiação foi gerada por um tubo de cobre convencional. Praticamente não há diferença entre os dois; na figura 3.11 a energia da radiação está na borda de absorção do Fe e na figura 3.12 a energia da

radiação está na borda de absorção do Co. Veja que na figura 3.11 o Co possui maior poder de espalhamento do que o Fe, e a situação se inverte na figura 3.12. Essa característica faz com que a radiação síncrotron seja desejada para determinação e refinamento de estruturas quando átomos vizinhos na tabela periódica estão presentes.

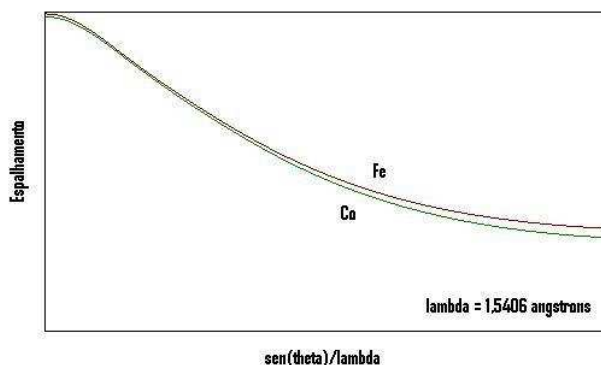


Figura 3.10: Fator de espalhamento dos átomos de Fe e Co com radiação de cobre [18].

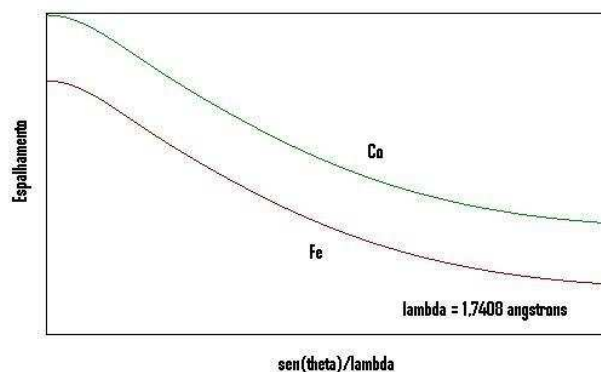


Figura 3.11: Fator de espalhamento dos átomos Fe e Co com radiação da borda de absorção do Fe [18].

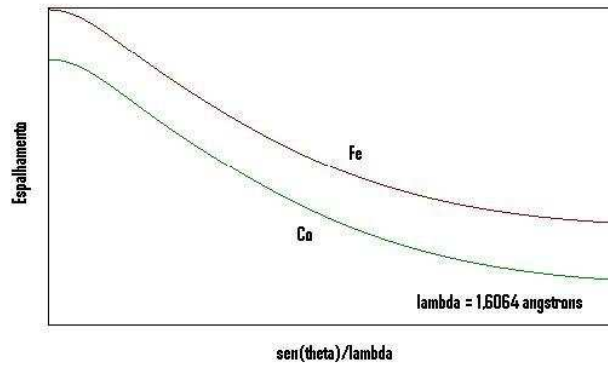


Figura 3.12: Fator de espalhamento dos átomos Fe e Co com radiação da borda de absorção do Co [18].

Espalhamento por uma Cella Unitária

O espalhamento de raios X por um cristal unidimensional com um arranjo linear de celas unitárias com um espaçamento a entre elas, terá uma amplitude total espalhada que será a soma das ondas espalhadas por cada cela unitária. A amplitude da onda espalhada pela primeira cela unitária relativo à origem é simplesmente

$$\vec{G}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2i\pi \vec{r}_j \cdot \vec{S}), \quad (3.30)$$

que é a soma vetorial das contribuições de cada átomo (figura 3.13), onde N é a quantidade de átomos existentes na cela e, f_j e $\vec{r}_j$ são o fator de espalhamento e o vetor posição desses átomos, respectivamente.

A amplitude espalhada pela segunda cela unitária relativa à mesma origem é $\vec{G}(\vec{S}) \exp(2i\pi \vec{a} \cdot \vec{S})$, visto que, todas as distâncias estão deslocadas pelo vetor $\vec{a}$. A amplitude da onda espalhada pela n -ésima cela unitária é $\vec{G}(\vec{S}) \exp(2i\pi(n-1)\vec{a} \cdot \vec{S})$. Consequentemente a amplitude total espalhada é,

$$\vec{F}(\vec{S}) = \sum_{n=1}^T \vec{G}(\vec{S}) \exp(2i\pi(n-1)\vec{a} \cdot \vec{S}), \quad (3.31)$$

onde T é o número total de celas.

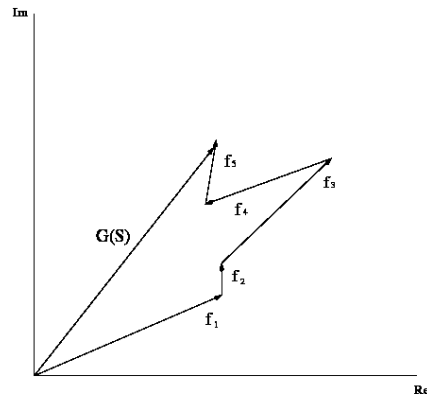


Figura 3.13: Diagrama de Argand para a soma de cinco fatores de espalhamento.

A onda de cada cela unitária está fora de fase com sua vizinha por uma quantidade de $2\pi(n-1)\vec{a} \cdot \vec{S}$. Assim, conforme o número de celas unitárias aumenta, a amplitude total espalhada, $\vec{F}(\vec{S})$, fica da mesma ordem de $\vec{G}(\vec{S})$.

Podemos reescrever a amplitude total da seguinte forma,

$$\vec{F}(\vec{S}) = \sum_{j=1}^N f_j \exp(2i\pi \vec{r}_j \cdot \vec{S}), \quad (3.32)$$

onde $\vec{r}_j = x_j \vec{a} + y_j \vec{b} + z_j \vec{c}$ e x_j, y_j, z_j são as coordenadas fracionárias do j -ésimo átomo. Quando aplicamos as equações de Laue obtemos

$$\vec{F}(hkl) = \sum_{j=1}^N f_j \exp[2i\pi(hx_j + ky_j + lz_j)], \quad (3.33)$$

conhecida como equação do fator de estrutura. Se as posições de todos os átomos na cela unitária são conhecidas, o correspondente padrão de difração pode ser calculado.

3.3.3 Direções de Difração

Ao combinar a lei de Bragg e a equação do espaçamento dos planos aplicada ao sistema cristalino envolvido, obtemos uma relação geral que prediz o ângulo de difração para um plano

ajustado.

Para um cristal cúbico, onde os três eixos cristalinos são iguais, temos

$$\lambda = 2d \sin \theta$$

e

$$\frac{1}{d^2} = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{a^2}.$$

Ao juntar estas equações, obtém-se

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4a^2} (h^2 + k^2 + l^2). \quad (3.34)$$

Pode se obter equações similares para os outros sistemas cristalinos. Todos os ângulos de Bragg possíveis em que a difração pode ocorrer para um respectivo plano (h k l), podem ser obtidos conhecendo o comprimento de onda λ e o parâmetro de cela a . Podemos concluir que os sentidos de difração são determinados unicamente pela forma e pelo tamanho da cela unitária. A recíproca também é verdadeira, ou seja, tudo que podemos determinar sobre um cristal desconhecido por medidas dos sentidos dos feixes difratados são a forma e o tamanho de sua cela unitária.

3.3.4 Regras de Seleção para os Planos (h k l)

Podemos derivar regras de seleção para os índices de Miller. Aqui, em especial, faremos para a rede de Bravais cúbica de face centrada.

Utilizando a fórmula do fator de estrutura, a rede de um cubo de face-centrada contendo quatro átomos do mesmo tipo nas posições (0, 0, 0), ($\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$, 0), ($\frac{1}{2}$, 0, $\frac{1}{2}$) e (0, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{2}$).

$$\begin{aligned} F &= f e^{2\pi i(0)} + f e^{2\pi i(h/2+k/2)} + f e^{2\pi i(h/2+l/2)} + f e^{2\pi i(k/2+l/2)} \\ &= f [1 + e^{\pi i(h+k)} + e^{\pi i(h+l)} + e^{\pi i(k+l)}]. \end{aligned}$$

Se h , k , l forem todos ímpares ou todos pares, a soma de dois deles será sempre par, então,

$$e^{\pi i(h+k)} = e^{\pi i(h+l)} = e^{\pi i(k+l)} = 1$$

$$\text{índices pares ou ímpares} \begin{cases} F &= 4f \\ F^2 &= 16f^2 \end{cases}$$

Se h , k e l forem mistos, a soma das três exponenciais será -1. Isto porque dois índices são ímpares e um par, ou o contrário. Por exemplo, h e l pares, e k ímpar. Então,

$$F = f(1 - 1 + 1 - 1) = 0$$

e nenhuma reflexão ocorre.

$$\text{índices mistos} \begin{cases} F &= 0 \\ F^2 &= 0 \end{cases}$$

O fator de estrutura é independente da forma e do tamanho da cela unitária. Na tabela 3.2 temos algumas regras de seleção.

Tabela 3.2: Regras de seleção dos índices de Miller.

Rede de Bravais	Possibilidade de reflexão presente	Ausência de reflexão
Simplex	todos	nenhuma
Base-centrada	h e k não mistos	h e k mistos
Corpo-centrado	$(h + k + l)$ par	$(h + k + l)$ ímpar
Face-centrada	h , k e l não mistos	h , k e l mistos

3.4 Introdução a Difração por Pó

O método de difração por pó é quase tão antigo quanto o método de difração por monocristal. O uso da técnica de difração por pó foi desenvolvido independentemente por Debye e Scherrer na Alemanha em 1916 e por Albert W. Hull nos Estados Unidos em 1917. Em 1947 a Philips produziu o primeiro difratômetro de pó comercial.

A grande limitação dos dados de difração por pó é que a informação tridimensional da difração por monocristal é condensada em uma única dimensão no padrão de difração por

pó levando a uma sobreposição acidental e até sistemática dos picos de difração. Com os equipamentos utilizados até a metade do último século, a análise e deconvolução destes picos sobrepostos, inerente aos padrões de difração por pó, foi uma severa limitação do método. Consequentemente, os cristalógrafos desvaliram o método de difração por pó para determinação de estrutura.

Para entendermos como ocorre a difração por pó, devemos saber que uma amostra na forma de pó é um material policristalino e o número elevado de cristais torna provável que um número grande de partículas do pó estejam orientadas corretamente para qualquer reflexão de Bragg dada (veja a figura 3.14) [19].

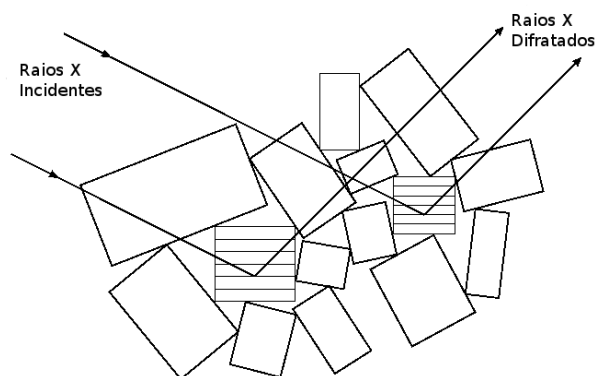


Figura 3.14: Difração por dois cristalitos, em uma amostra de pó, orientados no ângulo correto para difratar a partir dos planos hkl .

3.4.1 Modo de reflexão - Geometria de Bragg-Brentano

Existem várias geometrias utilizadas para difração por pó, umas menos comuns como as câmaras de Guinier e Seeman-Bohlin e outras mais comuns como a câmara de Debye-Scherrer e o difratômetro de Bragg-Brentano (geometria usada no desenvolvimento deste trabalho).

A maioria dos difratômetros modernos utilizam a geometria de Bragg-Brentano. O primeiro difratômetro comercial deste tipo foi produzido pela Philips no anos 40, e sua popularidade tem crescido ao longo dos anos. Diferente da câmara de Debye-Scherrer, em que ocorre a transmissão do feixe difratado através do porta-amostra em forma de bastão (capilar) [19],

na geometria de Bragg-Brentano ocorre a reflexão do feixe difratado sobre o plano da amostra. Isto elimina parte dos problemas de absorção e com isso leva a um aumento na intensidade dos feixes difratados. No difratômetro com a geometria de Bragg-Brentano (figura 3.15), os motores do difratômetro são designados de tal forma que o plano da amostra se move através de um ângulo θ , com respeito ao feixe incidente, enquanto que o corpo do detector se move sobre o mesmo eixo através de um ângulo 2θ . O centro da amostra é equidistante da fonte de raios X e a fenda do detector. O feixe de raios X emana da fonte, diverge ao tocar a amostra e é colimado ao passar pela fenda do detector.



Figura 3.15: Difratômetro com a geometria de Bragg-Brentano (Shimadzu XRD 6000), instalado no IQ/UFG usado para caracterização das amostras.

A baixo ângulo, a área irradiada na amostra será mais ampla, mas a profundidade de penetração será rasa. A alto ângulo esta área será muito mais estreita e a profundidade de penetração mais profunda. Os dois efeitos se compensam de forma que o volume irradiado é essencialmente constante. O feixe que atinge a amostra a baixo ângulo levará a dois efeitos indesejáveis, (a) a intensidade de qualquer pico nesta região será sistematicamente fraco, e (b) o espalhamento devido ao porta amostra dará um aumento no background.

3.4.2 Informação Contida no Padrão de Difração por Pó

Vale a pena considerar como mudanças na estrutura e na qualidade do cristal influen-

ciam nos três característicos pedaços de informação contido num padrão de difração: a posição, a intensidade e a forma dos picos [19].

1. Posição dos picos

- Dimensões da cela unitária
- Simetria do Grupo espacial
- Análise qualitativa da fase

2. Intensidade dos picos

- Posição e ocupação dos átomos na cela unitária
- Fatores de deslocamento atômico (temperatura)
- Análise quantitativa de fase

3. Forma dos picos

- Tamanho do cristalito (quando os cristais são menores que ~ 100 nm)
- Micro-strain (deslocamento atômico a partir de sua posição esperada devido a desordem de escala atômica de algum tipo)
- Defeito alargado de orientação e concentração (i.e. falhas de empilhamento, fronteira de antifase, etc.)

A Equação de Scherrer

A interferência destrutiva é produzida em todas as direções exceto nas direções dos feixes difratados, mas ao fazermos uma análise detalhada seremos conduzidos a um método para estimar o tamanho de cristais muito pequenos.

A condição para que ocorra a difração está no comprimento da trajetória, isto é, na fase, exatamente por um número inteiro de comprimentos de onda. Mas supor que o ângulo θ , na figura 3.7, é tal que a diferença de trajetória para os feixes espalhados, por dois planos, seja

menor que meio comprimento de onda, faz com que estes feixes não se anulem por completo, e sim unam-se, formando um feixe de amplitude menor do que aqueles feixes que tem a mesma fase. Os feixes espalhados (para o mesmo ângulo) pelos planos seguintes terão a mesma quantidade de comprimento de onda fora de fase, o que significa que os feixes dispersados por um número muito grande de planos se cancelam completamente.

A interferência destrutiva é consequência do arranjo periódico do átomo, assim como a interferência construtiva.

Quanto mais próximo de um número inteiro de comprimento de onda estiver a diferença entre os caminhos dos feixes espalhados por dois planos, maior será a quantidade de planos necessária para o cancelamento completo, tendendo a infinito. No entanto, se o cristal é tão pequeno que essa quantidade de planos não exista, o cancelamento completo não ocorrerá. Esses cristais causam uma pequena divergência angular do feixe difratado, fazendo que haja uma coexistência de feixes difratados para ângulos próximos ao ângulo de Bragg.

Cosideraremos, então, o espalhamento de feixes incidentes, sobre os plano cristalinos, em ângulos que diferem ligeiramente do ângulo de Bragg. Para um cristal com espessura t medida na direção perpendicular a um plano de reflexão (figura 3.16), existirá $(m + 1)$ planos neste conjunto.

Na figura 3.16, os feixes **A**, **D**, ..., **M** fazem exatamente o ângulo θ_B (que satisfaz a equação de Bragg) com o respectivo plano de reflexão. O feixe **D'**, espalhado pelo primeiro plano abaixo da superfície, é portanto um comprimento de onda fora de fase com **A'** e, o feixe **M'**, espalhado pelo m -ésimo plano abaixo da superfície, é m comprimentos de onda fora de fase com **A'**. De forma que o ângulo de difração $2\theta_B$, faz com que os feixes **A**, **D**, ..., **M** estejam completamente em fase formando um feixe de difração de amplitude máxima, i.e, um feixe de intensidade máxima, desde que a intensidade seja proporcional ao quadrado da amplitude.

Quando nós consideramos feixes incidentes que fazem ângulos ligeiramente diferentes de θ_B , teremos uma “interferência destrutiva incompleta”. O feixe **B'**, por exemplo, faz um ângulo um pouco maior θ_1 , tal que o feixe **L'** do m -ésimo plano abaixo da superfície seja $(m + 1)$

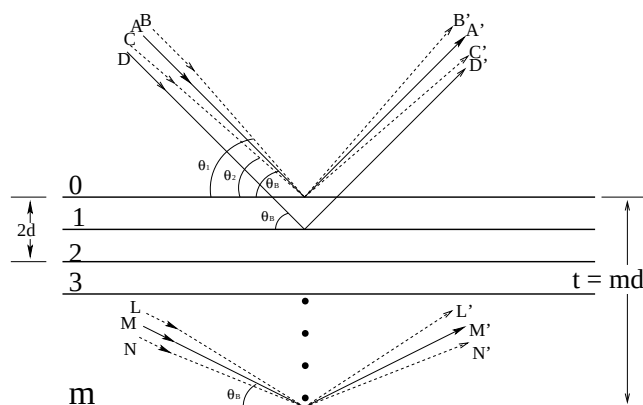


Figura 3.16: Representação de um cristalito de espessura t bombardeado por feixes de raios X que satisfazem ou não a condição de difração.

comprimentos de ondas fora de fase com B' . Isto significa que no meio do cristal haja um plano que espalha um feixe que esteja meio (na verdade, um inteiro mais meio) comprimento de onda fora de fase com o feixe B' . Estes feixes se cancelam, assim como outros pares de feixes similares por todo o cristal, o efeito líquido é que os feixes espalhados pela metade superior do cristal se anulam com aqueles espalhados pela metade inferior. A intensidade do feixe difratado em um ângulo $2\theta_1$ é zero. Ela é também zero para um ângulo $2\theta_2$, onde θ_2 é o ângulo que o feixe N' faz com o plano, este feixe está $(m - 1)$ comprimentos de onda fora de fase com o feixe C' do plano da superfície.

Segue-se, que a intensidade difratada em ângulos próximos a $2\theta_B$, mas não tão grande quanto $2\theta_1$ e nem tão pequeno quanto $2\theta_2$, não é zero, mas um valor intermediário entre zero e o máximo de intensidade do feixe difratado para o ângulo $2\theta_B$. A figura 3.17 ilustra o contraste entre a intensidade de difração para este caso e o caso hipotético da difração ocorrendo somente no ângulo de Bragg.

A largura da curva de difração da figura 3.17 aumenta com o decréscimo da espessura do cristal. A largura B é medida em radianos, em uma intensidade igual a metade da intensidade máxima. Uma medida grosseira de B pode ser escrita como

$$B = \frac{1}{2}(2\theta_1 - 2\theta_2) = \theta_1 - \theta_2.$$

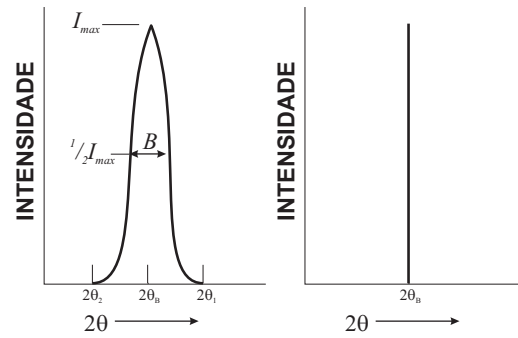


Figura 3.17: Efeito do tamanho de partícula sobre a curva de difração.

As equações de diferença de caminho para estes dois ângulos são

$$2t \sin \theta_1 = (m + 1)\lambda,$$

$$2t \sin \theta_2 = (m - 1)\lambda.$$

Ao subtraí-las encontramos

$$t(\sin \theta_1 - \sin \theta_2) = \lambda,$$

$$2t \cos \left(\frac{\theta_1 + \theta_2}{2} \right) \sin \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) = \lambda.$$

Mas θ_1 e θ_2 são muito próximos a θ_B , de forma que

$$\theta_1 + \theta_2 \cong 2\theta_B$$

e

$$\sin \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) \cong \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right). \quad (3.35)$$

Portanto,

$$2t \left(\frac{\theta_1 - \theta_2}{2} \right) * \cos(\theta_B) = \lambda,$$

$$t = \frac{\lambda}{B \cos(\theta_B)}.$$

Um tratamento mais exato do problema resulta

$$t = \frac{0.9\lambda}{B \cos(\theta_B)}, \tag{3.36}$$

que é conhecida como a equação de Scherrer. Ela é usada para estimar o tamanho de pequenos cristais.

Capítulo 4

O Método de Rietveld

Em 1966, enquanto Hugo Rietveld trabalhava com refinamento de estrutura usando difração de neutrons por pó, na antiga Reactor Centrum Netherland (hoje em dia conhecida como Netherlands Energy Research Foundation ECN), encontrou uma solução do problema da baixa resolução do padrão de difração, deixou de usar somente as intensidades dos picos de reflexão de Bragg como dados, mas também grupos de intensidades de sobreposição [20]; mas toda informação extra contida no perfil desta sobreposição de picos era perdida. Com isso, a etapa seguinte, foi separar a sobreposição dos picos e modulá-los por uma função Gaussiana a partir do método dos mínimos quadrados. É claro, que essa análise aproximada de todos pontos do padrão de difração simultaneamente só foi possível devido ao nível computacional que já existia na época e este método é chamado de método de Rietveld. Em 1977, Malmros e Thomas, Young et al. e Khattak e Cox publicaram as primeiras aplicações usando o método com dados de difração de raios X [21]. No início, foram usados dados de radiação síncrotron, devido a resolução superior, mas ao longo do tempo também foram usadas as radiações de tubo convencional.

No método de Rietveld [20] os refinamentos de mínimos quadrados são realizados até o melhor ajuste ser obtido entre todo o padrão de difração observado a partir do pó e um padrão calculado com base nos modelos, simultaneamente, refinados para: a estrutura do cristal, efeitos óticos da difração, fatores instrumentais, e outras características da amostra (como parâmetros de rede) que sejam de interesse e possam ser modeladas. Em resumo, este método pode ser

aplicado na análise quantitativa de fases, ajustes de parâmetros de cela e estudos estruturais como: determinação de tamanho de cristalitos, posições e ocupações atômicas [22, 23].

Os requisitos básicos para o refinamento pelo método de Rietveld são [22]: medidas precisas de intensidades dadas em intervalos 2θ ; um modelo inicial próximo à estrutura real do cristal; um modelo que descreva a forma, largura e erros sistemáticos nas posições dos picos de Bragg; informações do instrumento.

O padrão de difração é obtido como um valor numérico da intensidade, y_i , para todos os passos, i , do padrão. Os tamanhos típicos do passo variam entre $0,01$ e $0,06^\circ$ em 2θ para comprimentos de onda dos raios X fixo.

Muitos programas são utilizados para o tratamento matemático por Rietveld, alguns dos disponíveis no mercado são, Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan e Maud. A figura 4.1 é um exemplo gráfico do que é o refinamento e foi feito com o auxílio da Prof^a. Dr^a. Cora Lind, da University of Toledo Powder Diffraction, Solid-State Chemistry, durante o **ACA Summer Course 2009** realizado na Indiana University of Pennsylvania em julho de 2009, utilizando o programa GSAS/EXPGUI [24].

Em setembro de 2009 também participei do curso “Algumas aplicações do Método de Rietveld”, ministrado pelo Prof. Dr. Carlos Oliveira Paiva Santos e sua equipe durante a **19^a. Reunião da Associação Brasileira de Cristalografia** realizada no Departamento de Física da UFMG.

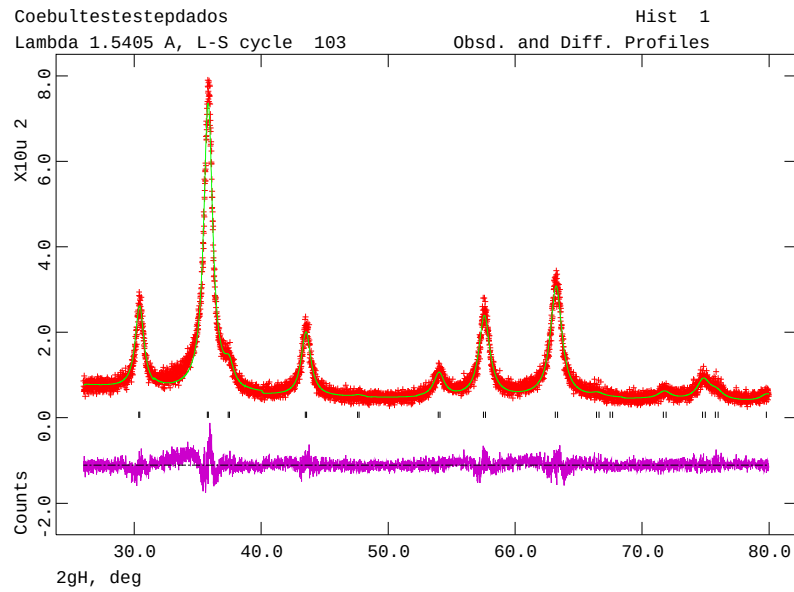


Figura 4.1: Exemplo de um refinamento de Rietveld. A amostra é uma ferrita de cobalto do grupo espacial $Fd\bar{3}m$. A intensidade observada, y_i , é plotada no campo superior como pontos; o padrão calculado é mostrado no mesmo campo como uma curva de linha sólida. A diferença entre as intensidades observada e calculada é mostrada no campo inferior (residual). As pequenas barras verticais no campo do meio indica as posições das possíveis reflexões de Bragg.

4.1 Descrição Matemática

A quantidade minimizada no refinamento de mínimos quadrados é chamada residual,

S_y :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (4.1)$$

onde $w_i = 1/y_i$, y_i é a intensidade observada no i -ésimo passo e y_{ci} é a intensidade calculada para o i -ésimo passo.

A expressão para o cálculo da intensidade, utilizada pelo método de Rietveld é dada por

$$y_i = \phi_{rsi} \sum_{\phi} S_{\phi} \sum_{h\phi} J_{h\phi} L_{p_{h\phi}} |F(hkl)_{\phi}|^2 G_{h\phi i} a_{h\phi i} P_{h\phi} + y_{bi}, \quad (4.2)$$

onde ϕ_{rsi} é a correção da rugosidade superficial no ponto i , S é o fator de escala, J_h é a

multiplicidade da reflexão h , Lp_h é o fator de Lorentz e de polarização, $F(hkl)_\phi$ é o fator de estrutura, G_{hi} e a_{hi} são, respectivamente, os valores da função de perfil e da função assimetria no i -ésimo ponto, P_h é a função para corrigir a orientação preferencial, e y_{bi} a intensidade da radiação de fundo no i -ésimo ponto. Nessa equação considera-se que apenas um pico de Bragg contribui para a intensidade nesse ponto. O somatório em ϕ leva em consideração todas as fases presentes na amostra e o somatório em $h\phi$ leva em consideração a superposição de picos de todas as fases.

Fator de multiplicidade. Há planos que, por terem a mesma distância interplanar, difratam no mesmo pico. É o caso, por exemplo, dos planos (1 0 0), (0 1 0) e (0 0 1) numa cela cúbica. Somando-se a esses três os planos com -1 ao invés de 1, temos 6 planos contribuindo para a mesma reflexão, implicando em um fator de multiplicidade 6. O fator de multiplicidade dependerá do sistema cristalino.

Fator de Lorentz. Se um feixe estreito e monocromático incide paralelamente na amostra e a mesma gira em torno de um eixo normal ao plano do papel (figura 4.2), todos os feixes espalhados pelo cristal chegarão a um filme fotográfico ou a um contador e a energia total dos feixes difratados pode ser medida. Esta energia é chamada de *intensidade integrada* da reflexão.

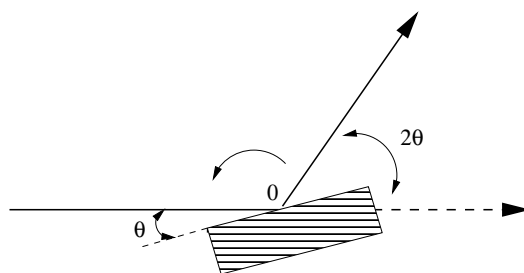


Figura 4.2: Espalhamento de um feixe monocromático que incide paralelamente na amostra que é rotacionada através de um ângulo de Bragg.

No cálculo da intensidade para este tipo de geometria, três fatores geométricos são

combinados em um só [12], chamado fator de Lorentz, que é dado por,

$$\text{Fator de Lorentz} = \left(\frac{1}{\sin 2\theta} \right) (\cos \theta) \left(\frac{1}{\sin 2\theta} \right). \quad (4.3)$$

Este fator é combinado com o fator de polarização $\frac{1}{2}(1 + \cos^2 2\theta)$ para dar o fator de Lorentz-polarização, com um fator constante 1/8 omitido, resultando em

$$\text{Fator de Lorentz-polarização} = \frac{1 + \cos^2 2\theta}{\sin^2 \theta \cos \theta}. \quad (4.4)$$

Orientação preferencial. Surge quando existe uma forte tendência dos cristalitos na amostra se alinharem de uma forma, ou um conjunto de formas, do que em todas as outras e, por produzir distorções sistemáticas das intensidades pode ser modulada matematicamente com as funções de orientação preferencial, P_h na equação 4.2.

Radiação de background. Uma boa coleta pelo método do pó tem intensidades intensas sobrepostas em um fundo de intensidade mínima. Entretanto, o alinhamento da difração varia a intensidade por causa da própria estrutura do cristal e uma intensidade apreciável de radiação pode existir, chamada radiação de background. Os dois efeitos juntos podem fazer com que uma linha mais fraca da difração seja quase invisível em relação ao fundo.

Função de perfil da reflexão. Aproxima os efeitos de características instrumentais (como perfil de reflexão assimétrico) e, possivelmente, características da amostra tal como o alargamento causado no perfil da reflexão, por exemplo, o efeito do tamanho do cristalito e microtensões.

4.1.1 Função pseudo-Voigt

Khattak e Cox mostraram problemas fundamentais para a representação das linhas de difração de raios X por funções Gaussiana ou Lorentziana. Várias funções foram propostas para ajustar o perfil dos picos de difração. Uma delas é a função Voigt, que resulta de uma convolução analítica de uma função Gaussiana e uma Lorentziana. Esta função varia de uma Lorentziana pura para uma tipo Gaussiana e depende da proporção das largas componentes. A função normalizada tem a forma

$$V(x, \Gamma_L, \Gamma_G) = L(x/\Gamma_L) * G(x/\Gamma_G), \quad (4.5)$$

onde L é a função Lorentziana com largura a meia altura (FWHM) de Γ_L , G é a função Gaussiana com FWHM de Γ_G , e $x = \Delta 2\theta$.

A função pseudo-Voigt permite o refinamento de uma combinação de parâmetros, que determinam a fração de componentes Lorentziana e Gaussiana necessários para ajustar um perfil observado. A pseudo-Voigt, embora simétrica, permite uma variação flexível dos dois perfis mais comuns variando desde a larga Γ Gaussiana à estreita Γ Lorentziana.

A função que, de fato, iremos usar em nosso refinamento é conhecida como pseudo-Voigt de Thompson-Cox-Hastings modificada (equação 4.6), que é simplesmente a função pseudo-Voigt, mas os parâmetros da largura em Gauss e Lorentz permitem relacionar os alargamentos com as características físicas de cada fase cristalina a ser refinada,

$$V_p = \eta L + (1 - \eta)G, \quad (4.6)$$

em que L , G e η são

$$L = \sqrt{\frac{4^{1/2}}{\pi H_h}} \left[\frac{1 + C_1(\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right]^{-1} \quad (4.7)$$

onde H_h é a largura total a meia altura do pico $h = (hkl)$, o número 4 é a constante de normalização, $\Delta 2\theta_{ih}$ é a distância em graus da posição do pico de Bragg até o i -ésimo ponto onde a intensidade está sendo calculada,

$$G = \sqrt{\frac{4[\ln(2)]}{\pi H_h^2}} \exp \left[-\frac{C_0(\Delta 2\theta_{ih})^2}{H_h^2} \right] \quad (4.8)$$

onde $4[\ln(2)]$ é a constante de normalização e

$$\eta = 1,36603q - 0,47719q^2 + 0,1116q^3 \quad \text{com} \quad q = \frac{\Gamma_L}{H} \quad (4.9)$$

e

$$H = (\Gamma_G^5 + A\Gamma_G^4\Gamma_L + B\Gamma_G^3\Gamma_L^2 + C\Gamma_G^2\Gamma_L^3 + D\Gamma_G\Gamma_L^4 + \Gamma_L^5)^{1/5} \quad (4.10)$$

para $A = 2,69269$, $B = 2,42843$, $C = 4,47163$, $D = 0,07842$, que são constantes de normalização, e as componentes de Gauss Γ_G e de Lorentz Γ_L da largura total à meia altura são:

$$\Gamma_G = (Utg2\theta + Vtg\theta + W + \frac{Z}{\cos 2\theta})^{1/2} \quad \text{e} \quad (4.11)$$

$$\Gamma_L = Xtg\theta + \frac{Y}{\cos\theta}. \quad (4.12)$$

4.1.2 Índices de Refinamento

Durante o refinamento de Rietveld ajustamos os parâmetros refináveis até a residual (equação 4.1) ser minimizada de alguma forma, ou seja, até o “melhor ajuste” ser obtido. Para julgar se o refinamento está satisfatório e o momento de pará-lo, temos alguns indicadores, reportados a cada ciclo, que os usuários do método desenvolveram (R-valores) a partir de adaptações, quando necessárias, da cristalografia de monocristais.

Os R's que mais se aproximam dos R-valores da literatura de monocristais, são ‘R-Bragg’ e ‘R-fator de estrutura’ (equações 4.13 e 4.14, respectivamente), que são tendenciosos a favor do modelo usado pois são baseados em intensidades de Bragg deduzidas a partir do modelo. São úteis, porque são insensíveis aos desajustes no padrão que não envolvam as intensidades de Bragg da fase a ser modelada.

$$R_B = \frac{\sum |I_K(obs) - I_K(calc)|}{\sum I_K(obs)} \quad (4.13)$$

$$R_F = \frac{\sum |(I_K(obs))^{1/2} - (I_K(calc))^{1/2}|}{\sum (I_K(obs))^{1/2}} \quad (4.14)$$

em que I_K é a intensidade atribuída à K -ésima reflexão de Bragg ao fim dos ciclos do refinamento. Como a intensidade integrada está relacionada com a estrutura cristalina, esse é o índice de interesse para se avaliar a qualidade do modelo refinado da estrutura cristalina.

De um ponto de vista puramente matemático, temos ainda o ‘R-padrão’ e o ‘R-padrão ponderado’ (equações 4.15 e 4.16, respectivamente), onde o último é o mais significativo pois o numerador é o residual sendo minimizado, por esse motivo é o melhor indicador do progresso do refinamento.

$$R_p = \frac{|\sum y_i - y_{ci}|}{\sum y_i} \quad (4.15)$$

$$R_{wp} = \left\{ \frac{\sum w_i (y_i - y_{ci})^2}{\sum w_i (y_i)^2} \right\}^{1/2} \quad (4.16)$$

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.

Mas um outro critério numérico útil é o “goodness of fit”, S (equação 4.17), que deve estar próximo de 1,00, significando que nada mais pode ser melhorado [20],

$$S = \left[\frac{S_y}{N - P} \right]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e}, \quad (4.17)$$

sendo N o número de pontos efetivamente sendo utilizados no refinamento, e P o número de parâmetros refinados, onde

$$R_e = \text{R-esperado} = \left[\frac{N - P}{\sum w_i y_i^2} \right]^{1/2}. \quad (4.18)$$

O critério numérico é importante para a avaliação quantitativa do fit, enquanto um critério gráfico se faz necessário para uma vista geral, por ser fácil notar erros grosseiros ou omissões.

Capítulo 5

Métodos de Preparação e Caracterização das Amostras

A síntese de sólidos que possuem estruturas, composição e propriedades desejadas sempre foi um desafio aos químicos, físicos, cientistas de materiais e engenheiros; para as ferritas não é diferente. Podem ser preparadas por diversos métodos como: microemulsão água em óleo, moagem mecânica, micela reversa, sonoquímico, combustão [2, 3], hidrólise forçada, coprecipitação [25], hidrotérmico, pirólise, sol-gel, etc. Muitas das sínteses requerem calcinação dos reagentes (óxidos ou carbonatos) com durações mais longas à altas temperaturas.

Para as nanopartículas magnéticas alguns parâmetros (tamanho, cristalinidade, morfologia, uniformidade granulométrica) **influenciam no comportamento físico e químico** das partículas, afetam algumas das propriedades magnéticas como a magnetização de saturação (M_S) e o campo coercivo ou coercividade (H_C).

5.1 Reação de Combustão

A síntese de reação de combustão foi descrita em 1967, liderada por cientistas russos Borovinskaya, Skiniro e Merzhanov, que empregaram o termo síntese de autopropagação à alta temperatura (SAA). Desde o início da década de 80 um número crescente de pesquisadores, predominantemente na Rússia, E.U.A. e Japão, investigam a aplicação deste método como uma técnica eficiente e econômica para a produção de materiais avançados e compostos. Estes esforços de pesquisa têm se intensificado nos últimos 20 anos tal que centenas de compostos

foram obtidos pelo SAA. A base subjacente de SAA depende da capacidade de reações altamente exotérmicas para ser autosustentável e, portanto, energeticamente eficientes. A reação exotérmica é iniciada ao atingir a temperatura de ignição T_{ig} , e gera calor até alcançar uma temperatura máxima ou temperatura de combustão T_C , (por exemplo, 1000-6500 K), que pode volatilizar impurezas com baixo ponto de ebulição [26]. Os produtos desta reação são, em geral, extremamente porosos. Uma representação esquemática de uma curva típica de temperatura-tempo para uma reação de combustão é dada na figura 5.1.

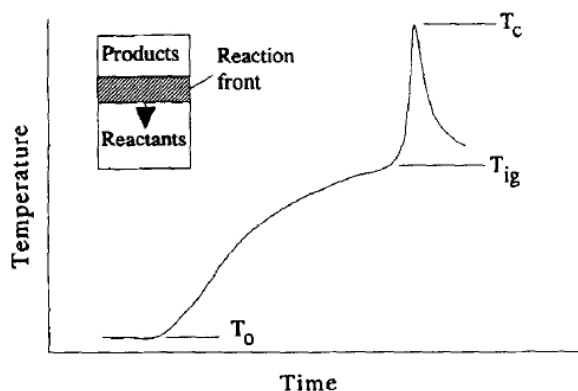


Figura 5.1: Representação esquemática da curva Temperatura-Tempo durante a síntese SAA [26].

O método é atrativo para síntese de novos materiais; no entanto, há pesquisas dedicadas à melhoria da qualidade do produto final, especialmente no que diz respeito à redução da porosidade, o controle da monodispersividade e a formação de um sistema monofásico.

Basicamente, este método compõe-se da combinação entre reagentes oxidantes (usualmente nitratos metálicos) em meio aquoso, utilizando um agente complexante (combustível), que será oxidado pelos íons dos agentes [1]; são utilizados como combustível: ácido cítrico $C_6H_{10}O_8$, ácido oxálico de dihidrazida $C_2H_6N_4O_2$ (ODH), tetraformol de trisazina $C_4H_12N_6 \cdot 2H_2O$ (TFTA), glicina NH_2CH_2COOH , ureia $CO(NH_2)_2$ [2, 3] entre outros.

Cada tipo de agente complexante pode efetivamente complexar íons metálicos de variados tamanhos iônicos, prevenindo a precipitação destes íons na formação de óxidos, mantendo a homogeneização da composição. A mistura é aquecida até sofrer a ignição autosustentável

em uma rápida reação de combustão. Deste evento resulta um produto seco, frequentemente cristalino e desaglomerado.

As nanopartículas de ferritas de Cobalto, $\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, e Magnésio, $\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$, com $x = 0,8; 1,0; 1,2$, sintetizadas pelo método de combustão, foram preparadas pela equipe do Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior e acompanhadas por mim, na Universidade Federal de Goiás.

Ferrita de Magnésio ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) [3]

Para esse processo foram utilizados como reagentes oxidantes, os nitratos $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ e $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, e ureia $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ como combustível. Durante o processo não houve controle sobre a atmosfera.

A composição estequiométrica de cada mistura foi calculada, pela equipe do Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior, com base na valência total de oxidação e redução, do oxidante e do combustível, que servem como coeficientes numéricos para o balanço estequiométrico para que a razão equivalente seja unitária e a liberação de energia seja máxima para cada reação. De acordo com conceitos termoquímicos a partir da química de propulsão [27], os elementos H, C, Mg e Fe são considerados elementos de redução com valências +1, +4, +2 e +3, respectivamente, o oxigênio é considerado como elemento de oxidação com valência -2, e o nitrogênio com valência zero [27], com isso podemos fazer o seguintes cálculos:

$$\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O} = 3 + (0 - 2 \cdot 3) \cdot 3 + 9 \cdot (1 \cdot 2 - 2) = -15 \quad (5.1)$$

$$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 2 + (0 - 2 \cdot 3) \cdot 2 + 6 \cdot (1 \cdot 2 - 2) = -10 \quad (5.2)$$

$$\text{CO}(\text{NH}_2)_2 = 4 - 2 + (0 + 1 \cdot 2) \cdot 2 = +6 \quad (5.3)$$

Daí a composição estequiométrica da mistura “redox” para liberar o máximo de energia para a reação, requer que

$$-10x - 15(3 - x) + 6n = 0 \quad (5.4)$$

$$-45 + 5x + 6n = 0$$

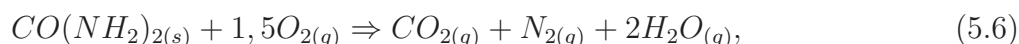
$$n = \frac{45 - 5x}{6}, \quad (5.5)$$

onde n é número de mols de ureia e x o número de mols de Mg. Devido a acentuada queima de combustível, durante o processo de aquecimento, será necessário adicionar uma quantidade maior de mols de ureia de modo que ao ocorrer a ignição, o número de mols seja próximo da calculada (veja a tabela 5.1).

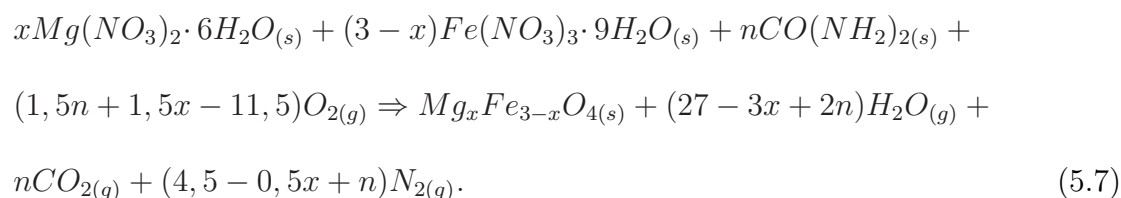
Tabela 5.1: Número de mols e massa dos reagentes ($\text{g} \cdot 10^{-2}$).

Mg	Fe	Ureia	Mg(NO ₃) ₂ ·6H ₂ O	Fe(NO ₃) ₃ ·9H ₂ O	CO(NH ₂) ₂ (200%)
0,8	2,2	6,8333	2,0513	8,8880	12,3123
1,0	2,0	6,6667	2,5641	8,0800	12,0120
1,2	1,8	6,5000	3,0769	7,2720	11,7117

A decomposição da ureia,



é exotérmica e auxilia na decomposição de sais de nitratos nos produtos desejados a uma taxa mais rápida e com baixo consumo de energia externa. A reação de combustão (em contato com o ar) é



Os reagentes e o combustível, em uma solução (figura 5.2a), foram submetidos ao aquecimento direto em uma placa aquecedora a uma temperatura de cerca de 400°C dentro de um exaustor (figura 5.2b). Com um aumento da temperatura, a fusão ocorreu e um líquido escuro foi produzido e fervido até a viscosidade do mesmo aumentar consideravelmente (figura 5.2c). Em seguida tem início a ignição (combustão) (figura 5.2d), levando ao rápido aumento da temperatura. Durante todo o processo ocorre a liberação de uma grande quantidade de gases. A reação foi rápida e produziu, como esperado, um pó seco (figuras 5.2e e 5.2f).

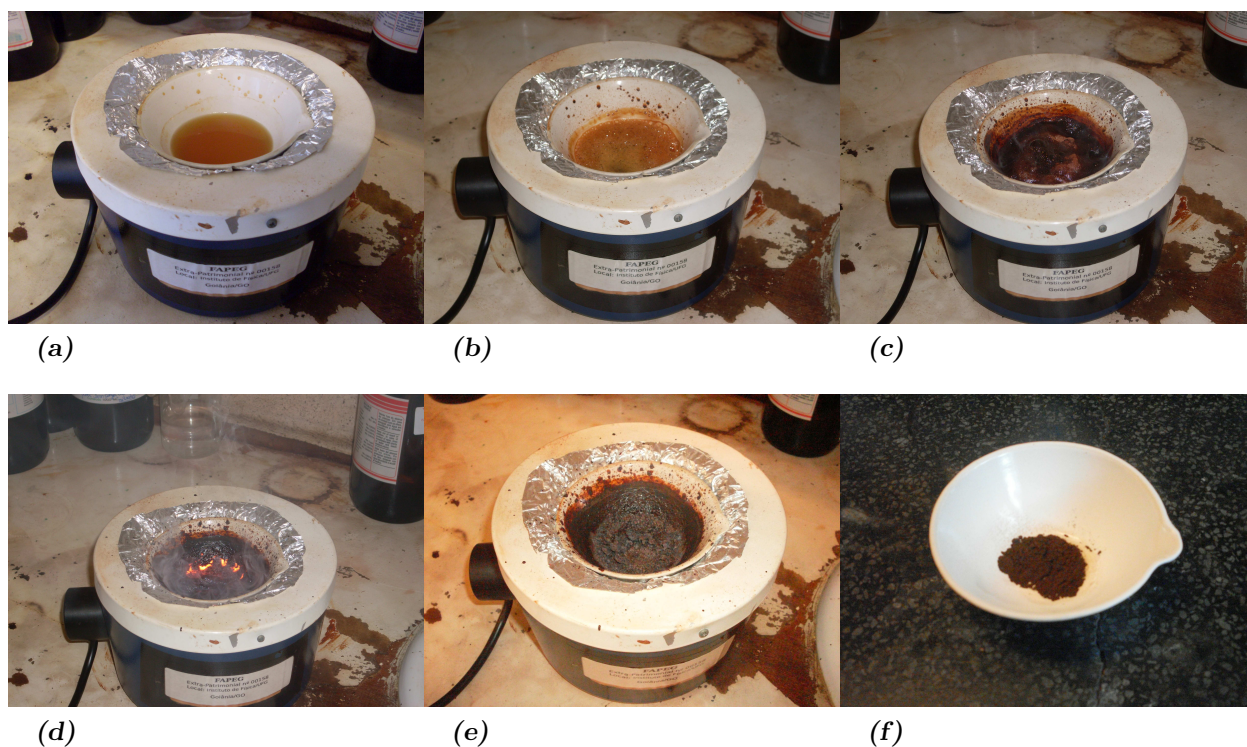


Figura 5.2: Etapas do processo de síntese por combustão. (a) solução dos reagentes, (b) aquecimento direto em uma placa aquecedora, (c) aumento da viscosidade, (d) combustão, (e) sólido resultante, (f) amostra policristalina.

Ferrita de Cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) [2]

Para a ferrita de cobalto, utilizou-se no lugar do nitrato de magnésio o nitrato $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$.

A composição estequiométrica com Co, cuja valência também é +2:

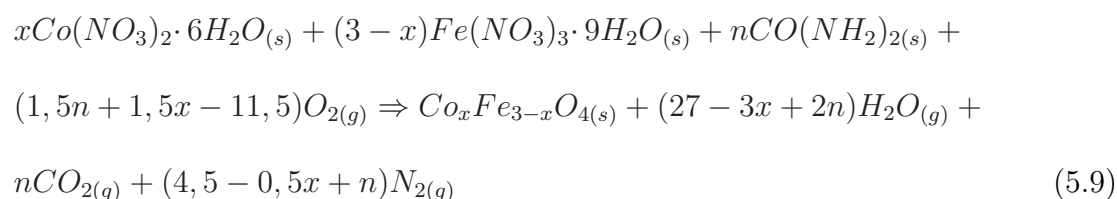
$$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O = 2 + (0 - 2 \cdot 3) \cdot 2 + 6 \cdot (1 \cdot 2 - 2) = -10 \quad (5.8)$$

A composição estequiométrica da mistura “redox” para liberar o máximo de energia para a reação é a mesma da equação 5.5. Na tabela 5.2 temos as quantidades necessárias.

Tabela 5.2: Número de mols e massa dos reagentes ($g \cdot 10^{-2}$).

Co	Fe	Ureia	$Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$	$Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$	$CO(NH_2)_2$ (200%)
0,8	2,2	6,8333	2,3282	8,8880	12,3123
1,0	2,0	6,6667	2,9103	8,0800	12,0120
1,2	1,8	6,5000	3,4924	7,2720	11,7117

Para esta reação de combustão temos



Com procedimento idêntico ao anterior também obtivemos uma reação rápida que produziu um pó seco.

5.2 Método de Coprecipitação

As primeiras publicações do método de coprecipitação ocorreram em 1947, por I. Shapiro e I.M. Kolthoff [28] nos Estados Unidos e por A.W. Wylie [29] na Inglaterra, de forma aparentemente independente. Mas para se chegar ao desenvolvimento deste método um longo caminho foi percorrido. No começo do século XVIII, Fahrenheit percebeu que a água poderia ser super resfriada com sucesso em alguns recipientes fechados, mas não em outros, sem uma razão aparente. Gay Lussac (1819) percebeu que o sal de Glauber supersaturado poderia ser cristalizado através da inserção de vários gases, que provavelmente continham outros núcleos

ativos. Lecocq de Boisbaudron (1866) notou que a precipitação espontânea ocorre apenas em soluções altamente supersaturadas, já que algumas soluções ligeiramente supersaturadas aparentemente nunca cristalizavam de forma espontânea [4].

Define-se coprecipitação como o fenômeno em que os compostos solúveis são removidos da solução durante a formação do precipitado, de maneira que a solução não é saturada com o precipitado formado. Além disso, a contaminação de um precipitado por uma segunda substância cuja solubilidade do produto tenha sido ultrapassada, não constitui coprecipitação [30].

Embora a formação do precipitado seja estudada a vários anos, o mecanismo do processo, por ser bastante complexo, ainda não é completamente compreendido. O que podemos afirmar é que o tamanho da partícula do precipitado é influenciado por variáveis experimentais como a solubilidade do precipitado, temperatura, concentração do reagente e a taxa na qual os reagentes são misturados. O efeito líquido dessas variáveis pode ser explicada, pelo menos qualitativamente, assumindo que o tamanho da partícula está relacionado a uma única propriedade que chamamos de supersaturação relativa [30].

O efeito da supersaturação relativa sobre o tamanho da partícula pode ser explicado se assumirmos que o precipitado é formado por dois processos, chamados nucleação e crescimento da partícula.

Nucleação é o processo de produção, dentro de uma fase mãe metaestável, de fragmentos iniciais de uma fase nova e mais estável, capaz de desenvolver espontaneamente fragmentos brutos da fase estável [4].

As taxas de crescimento das partículas produzidas pelo método de diluição representa a difusão de uma substância em um estado termodinamicamente instável na superfície de um núcleo [5,6].

O tamanho da partícula de um precipitado recém formado é determinado por qual desses é mais rápido. Se a nucleação predomina, o resultado é um número grande de partículas pequenas, entretanto, se o crescimento predomina, o resultado será um número pequeno de

partículas, porém maiores. Uma menor dispersão do tamanho do colóide é obtida quando a taxa de nucleação é alta e a taxa de crescimento das partículas é baixa [30].

Mais especificamente, existem quatro tipos de coprecipitação: adsorção na superfície [31], formação de cristal misto [25], oclusão e armadilha mecânica [30]. Adsorção na superfície e formação de cristal misto são processos de equilíbrio, considerando que oclusão e armadilha mecânica surgem a partir da cinética de crescimento de cristais.

Para o processo de formação de cristal misto, um dos íons na rede cristalina de um sólido é substituída por um íon de um outro elemento. Para essa “troca” acontecer, é necessário que os dois íons tenham a mesma carga e que seus tamanhos não diferenciem mais de 5%.

Ferrita de Magnésio ($\text{Mg}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$)

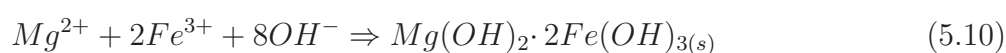
Foram feitas duas soluções de 20ml, uma a 0,697M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e outra a 0,632M de $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, adicionadas a uma solução de 400ml a 1,5M de NaOH (tabela 5.3 e figura 5.3a).

Tabela 5.3: Temperatura de síntese e massa dos reagentes (g).

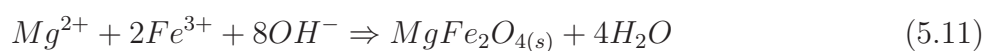
Temperatura (°C)	$\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH
30	3,202	5,608	23,999
100	3,206	5,592	24,001

A precipitação inicia-se imediatamente após a adição dos sais e muda a cor da solução para marrom escuro (figura 5.3b). Durante esse processo a solução é mantida agitada vigorosamente por 2 horas à velocidade e temperatura constantes (optamos por fazer a 30°C e 100°C).

Para a fase em que são formadas as partículas coloidais pela coprecipitação dos cátions metálicos no meio alcalino temos [32]



sugerimos portanto, que a formação da ferrita de cobalto no processo de coprecipitação é dada pela equação 5.11



O precipitado foi separado com ajuda de um ímã permanente (figura 5.3c), lavado através de centrifugação a 5000 rpm por 10 min (figura 5.3d) e secado num forno (figuras 5.3e e 5.3f).

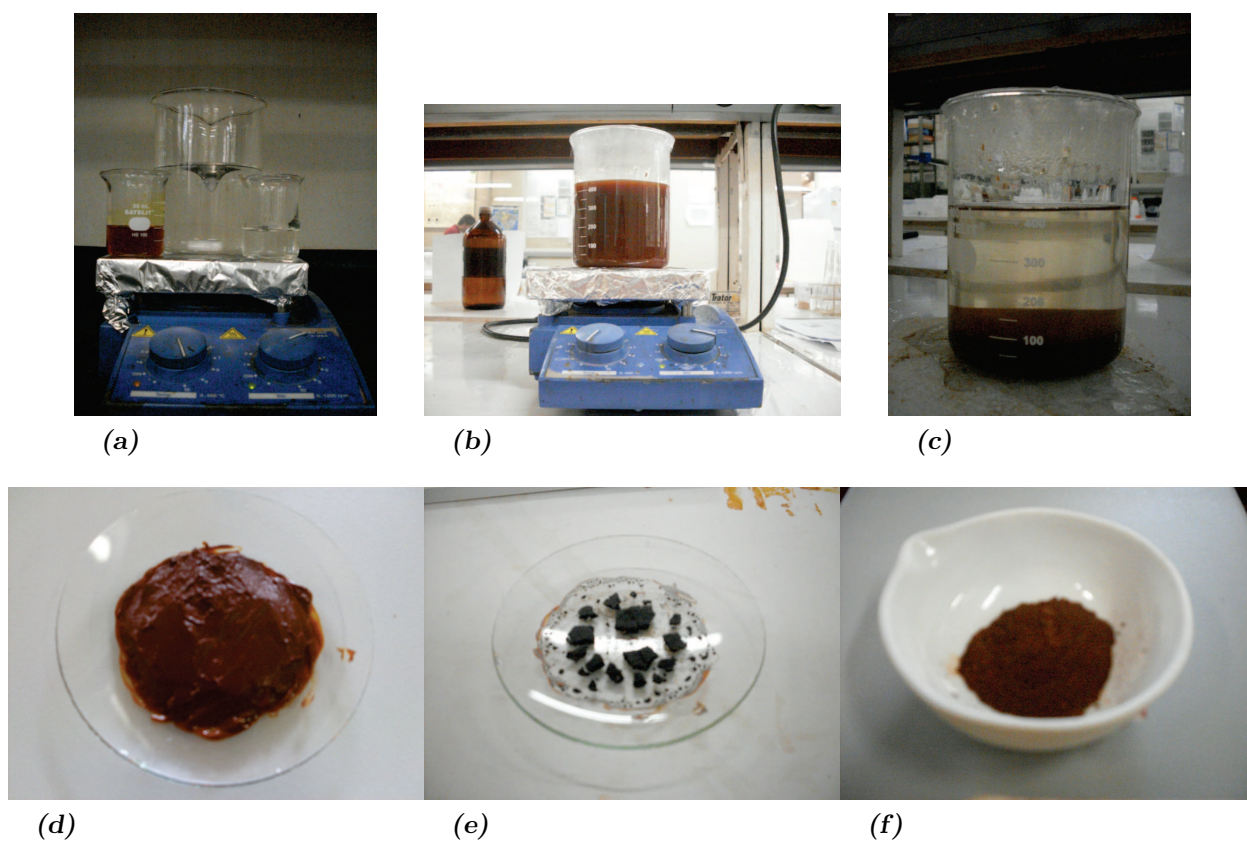


Figura 5.3: Etapas do processo de síntese por coprecipitação. (a) solução dos reagentes, (b) precipitação, (c) separação do precipitado com ajuda de um ímã, (d) precipitado, (e) sólido resultante, (f) amostra policristalina.

Após a obtenção do pó verificamos que não havia sido formada uma estrutura do tipo espinélio, de forma que foi necessário fazer uma calcinação a 600°C por 2 horas, com taxa de 10°C/min. No entanto, para a síntese feita a 100°C a ferrita de magnésio não foi obtida, resultou em uma material amorfo.

Ferrita de Cobalto ($\text{Co}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4$) [25]

Todo o processo inicial foi feito da mesma maneira descrita anteriormente, com a ressalva que usamos o sal $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ no lugar do $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (tabela 5.4).

Tabela 5.4: Temperatura de síntese e massa dos reagentes (g).

Temperatura (°C)	$\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	$\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	NaOH
30	1,807	2,889	12,056
100	3,678	5,655	24,182

Observamos que apenas a amostra sintetizada a 100°C formou a estrutura do tipo espinélio, com isso fizemos o mesmo processo de calcinação apenas para a amostra sintetizada a 30°C.

Fizemos análise de espectroscopia atômica em todas amostras na FunMineral Laboratórios em Goiânia-GO; os resultados medidos são comparados com os calculados na tabela 5.5. As ferritas de cobalto sintetizadas por combustão e a amostra $\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ apresentaram uma boa diferença entre as razões calculadas e medidas.

Tabela 5.5: Comparação da proporção de Fe e os íons divalentes (Mg e Co) calculada a partir dos reagentes e a proporção medida por espectroscopia atômica.

Amostra	Razão Fe/M	
	calculado	medido
$\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	2,75	2,73
$\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	2,00	2,07
$\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	1,50	1,63
MgFe_2O_4 (30,600)	1,66	1,79
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	2,75	2,97
$\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	2,00	2,14
$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	1,50	1,09
CoFe_2O_4 (30,600)	1,72	1,75
CoFe_2O_4 (100)	1,66	1,70

5.3 Difração de Raios X

5.3.1 Radiação Convencional - Cu ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$)

Para as medidas de difração de raios X convencional, usamos o difratômetro Shimadzu (modelo 6000) que tem tubo de Cobre e filtro para a linha K_α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$). Os difratogramas das ferritas de magnésio e cobalto estão nas figuras 5.4 e 5.5, respectivamente.

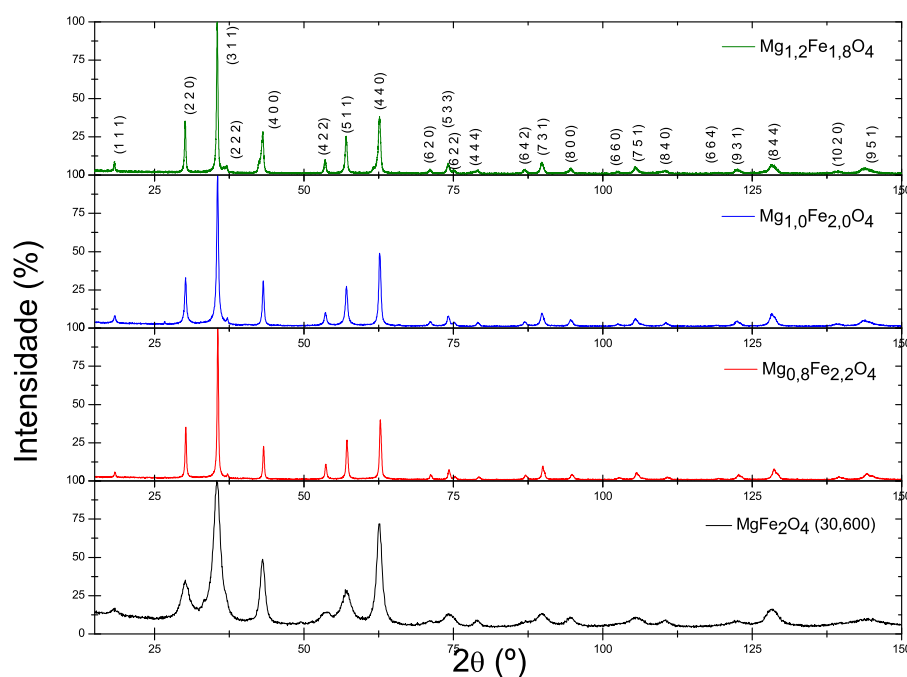


Figura 5.4: Difratogramas das amostras $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$, $\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ e MgFe_2O_4 (30,600) obtidos com radiação de Cobre.

Na tabela 5.6 estão listados os parâmetros de rede refinados pelo software do difratômetro e também os tamanhos médios dos cristalitos calculados a partir da equação 3.36.

Ao analisar os padrões de difração e os tamanhos médios dos cristalitos, fica evidente o efeito do tamanho de partícula no padrão, onde a largura dos picos variam com o inverso do tamanho do cristalito, ou seja, quanto menor o cristalito mais largos serão os picos.

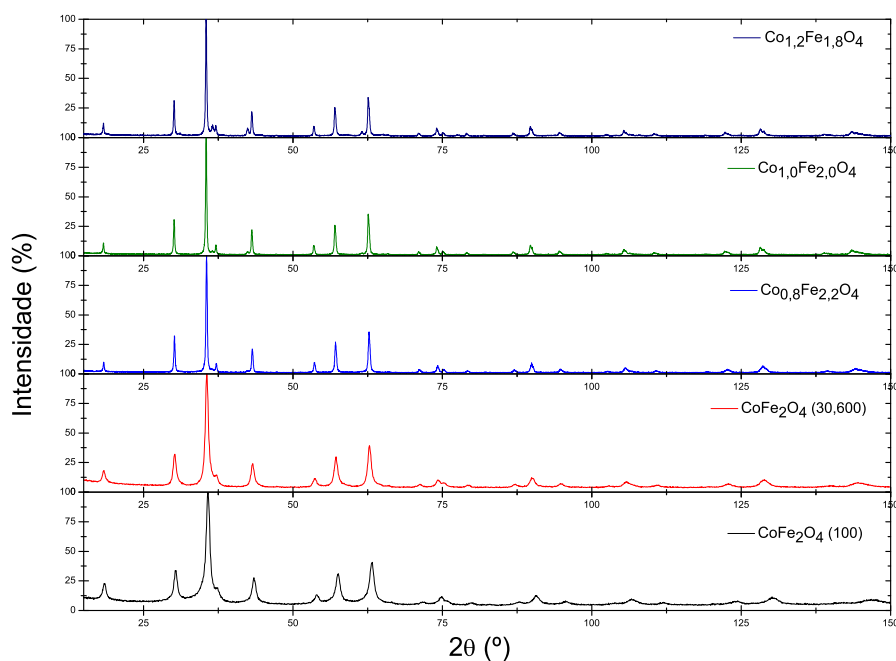


Figura 5.5: Difratogramas das amostras $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$, $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, CoFe_2O_4 (30,600) e CoFe_2O_4 (100) obtidos com radiação de Cobre.

Tabela 5.6: Parâmetro de rede e diâmetro médio do cristalito.

Amostra	a (Å)	d (nm)
$\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	8,367	52 ± 5
$\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	8,379	38 ± 4
$\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	8,386	46 ± 5
MgFe_2O_4 (30,600)	8,394	7 ± 1
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	8,373	56 ± 6
$\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	8,388	64 ± 6
$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	8,389	64 ± 6
CoFe_2O_4 (30,600)	8,371	16 ± 2
CoFe_2O_4 (100)	8,322	13 ± 1

5.3.2 Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS

O LNLS é um laboratório aberto aos usuários do Brasil e do exterior, localizado em Campinas-SP, é mantido com recursos financeiros do Ministério da Ciência e Tecnologia (MCT),



Figura 5.6: Visão superior do anel geral do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron.

o laboratório possui uma infra-estrutura que inclui Linhas de Luz com estações experimentais (figura 5.6), microscópios eletrônicos de alta resolução, microscópios de varredura de ponta e espectrômetros de ressonância magnética nuclear e outras instrumentações de uso científico.

No LNLS, os elétrons possuem uma energia de 1,37 GeV. Para produzir estes elétrons, utiliza-se um canhão eletrostático, onde os elétrons são gerados e pré-acelerados à energia de 80 KeV, e um acelerador linear (LINAC), onde eles são acelerados até atingir a energia de 120 MeV. Eles são transportados para um acelerador circular intermediário, o síncrotron injetor, onde adquirem a energia de 500 MeV. Finalmente, eles são transportados para o anel de armazenamento onde, primeiro, são acelerados até atingir a energia final de 1,37 GeV e ficam então armazenados por várias horas (tempo de vida de 12 horas). Este anel é, na verdade, um poliedro, formado por 12 seções retas e 12 pontos de inflexão da trajetória, permitindo completar a circunferência. Estes pontos de inflexão são produzidos por doze eletroímãs que curvam a trajetória do anel. É neste processo que a emissão de luz síncrotron ocorre, com a luz sendo emitida tangencialmente à curvatura dos elétrons. Para realizar os experimentos, constroem-se as linhas que tem como função coletar a luz síncrotron, selecionar o comprimento de onda de interesse e a focalizar. No seu final são acopladas estações experimentais, que permitem então a análise do material desejado [33].

XRD1 - Difração de raios X (5-14 keV, 0,9-2,5 Å)

XRD1 foi a linha de pesquisa que utilizamos no LNLS. É comumente utilizada para o estudo de estruturas policristalinas, com a técnica de difração de pó de alta resolução em temperatura ambiente, e de estruturas monocristalinas por difração múltipla de feixes. A linha oferece também recursos para a realização de medidas por difração por incidência rasante, difração anômala, medidas de tensões residuais por DRX e montagem de experimentos em configurações especiais.

Radiação Síncrotron

No LNLS determinamos as bordas de absorção do Fe e do Co (figuras 5.7 e 5.8, respectivamente) da amostra CoFe_2O_4 (100), selecionamos as energias para as quais o espalhamento de ambos fosse diferenciado. Já que a escolha de um comprimento de onda incidente longe da borda de absorção de um elemento torna o fator de espalhamento atômico independente da energia e, se escolhermos um comprimento de onda incidente perto da borda de absorção, as componentes real e imaginária do termo de dispersão, f' e f'' , respectivamente, se tornam significativos.

Após obtermos os espectros de absorção, selecionamos as energias que estão relacionadas na tabela 5.3.2. As energias 7,12202 e 7,71799 KeV são as energias das bordas de absorção do Fe e do Co respectivamente.

Tabela 5.7: Relação das energias utilizadas com seus respectivos comprimentos de onda.

Coleta	Energia (KeV)	λ (Å)
1 ^a	7,03804	1,761630
2 ^a	7,11195	1,743322
3 ^a	7,12202	1,740857
4 ^a	7,71799	1,606431

Devido ao limitado tempo para o uso do feixe (48h), fizemos medidas (com essas energias) somente no padrão de alumina (Al_2O_3) e, nas amostras CoFe_2O_4 (100) e $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

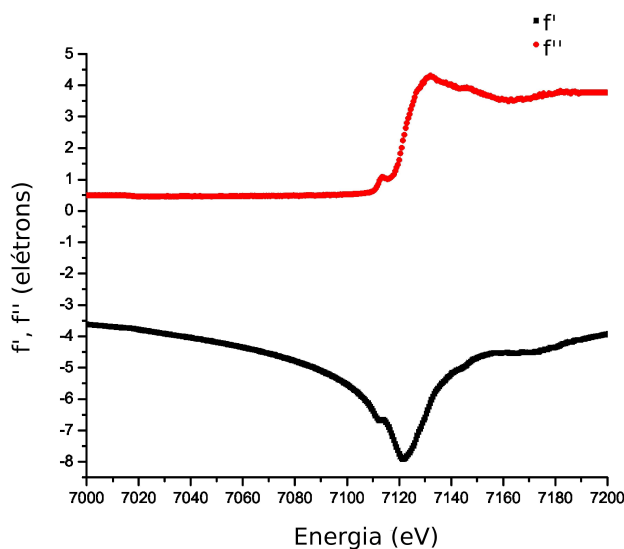


Figura 5.7: Comportamento de f' e f'' na variação de energia em que está a borda de absorção do Fe.

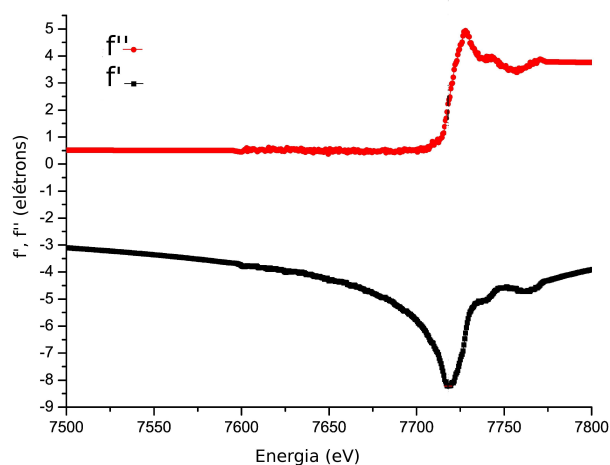


Figura 5.8: Comportamento de f' e f'' na variação de energia em que está a borda de absorção do Co.

Todas as medidas foram coletadas entre $2\theta = 15^\circ - 145^\circ$.

Ao comparar os difratogramas da amostra CoFe_2O_4 (100) (figura 5.9) podemos observar o aumento da contribuição da radiação de fundo para as coletas com as energias da borda de absorção, isto se deve ao efeito de fluorescência.

Nos difratogramas da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ (figura 5.10) podemos fazer uma análise

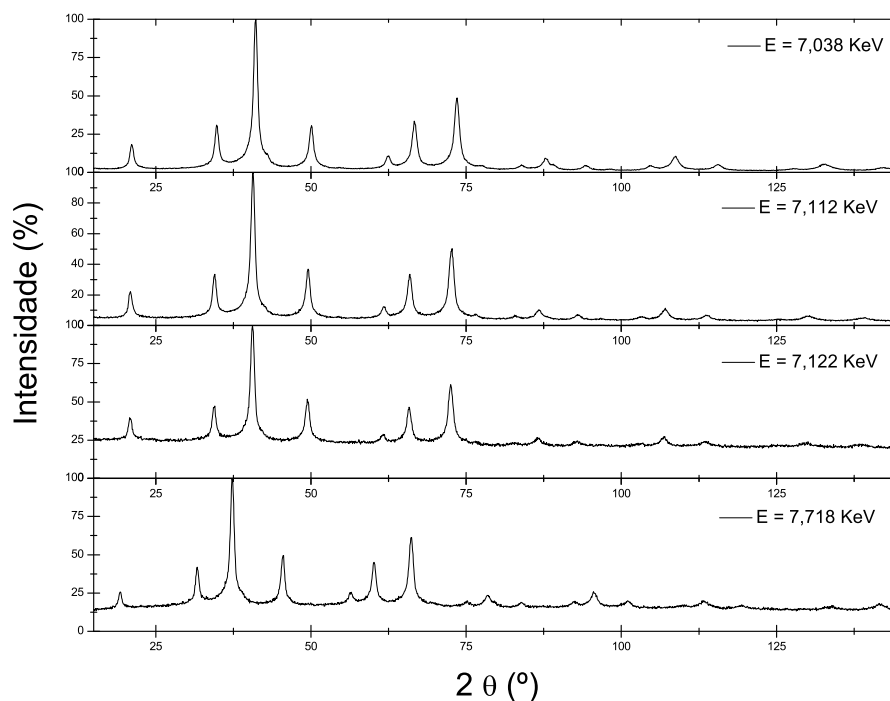


Figura 5.9: Comparação entre os difratogramas obtidos para a amostra CoFe_2O_4 (100) com radiação síncrotron.

qualitativa de fases a partir da variação dos perfis dos picos de intensidade para as diferentes energias. Na figura 5.11 apresentamos de forma ampliada esse comportamento dos picos seguintes ao do plano (3 1 1). Para energia longe da borda de absorção ($E = 7,038$ KeV) temos dois picos bem definidos, sendo o primeiro (da esquerda para direita) referente à sobreposição das fases CoO e Co_3O_4 e o segundo referente à fase CoFe_2O_4 . Quando analisamos o comportamento das mesmas com as energias próximas à borda de absorção do Fe e do Co ($E = 7,122$ KeV e $E = 7,718$ KeV respectivamente) observamos uma maior atenuação das intensidades referentes às fases CoFe_2O_4 e $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$, respectivamente. Isso já era esperado, pois a fase ferrita (que tem Fe presente) espalha menos na energia da borda de absorção do Fe que as fases $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ (que só tem Co), e o inverso se aplica para energia da borda de absorção do Co.

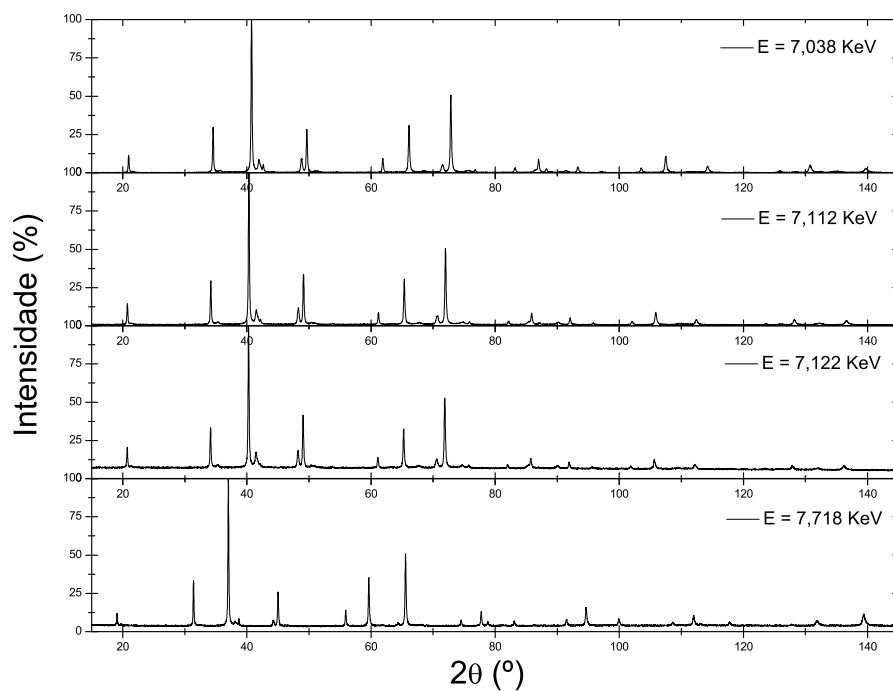


Figura 5.10: Comparação entre os difratogramas obtidos para a amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ com radiação síncrotron.

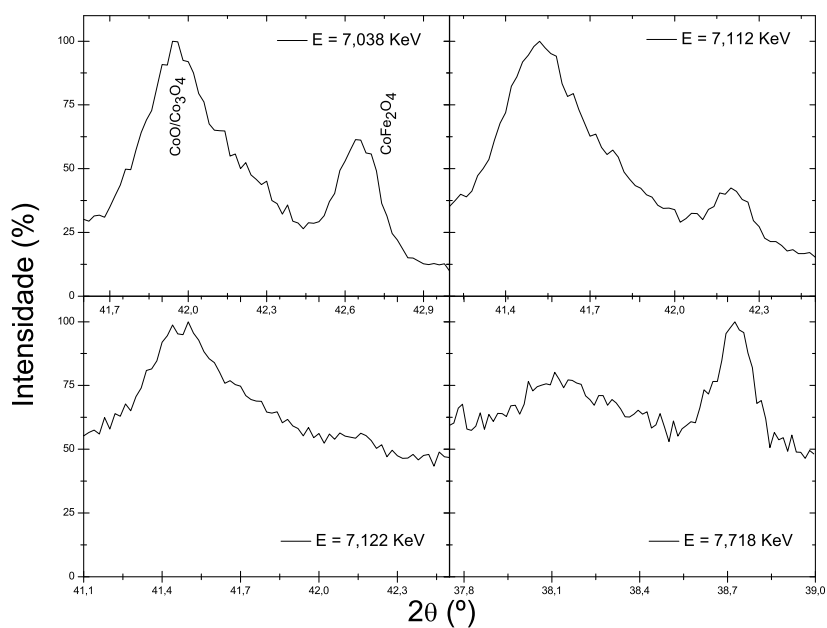


Figura 5.11: Comportamento das intensidades dos picos seguintes ao do plano (3 1 1) provindas das fases $\text{CoO}/\text{Co}_3\text{O}_4$ e CoFe_2O_4 , devido à variação da energia de coleta.

Capítulo 6

Resultados e Discussões

6.1 Refinamento de Rietveld

6.1.1 Ferritas de Magnésio

Os refinamentos das ferritas de magnésio (figuras 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4) foram feitos utilizando um padrão de Si para ponderar o efeito de alargamento do equipamento (arquivo *.prm). Em todos os refinamentos utilizamos o mesmo procedimento, onde em uma parte inicial consideramos a presença apenas da fase MgFe_2O_4 , de grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$, com todo Mg ocupando apenas o sítio octaédrico. Após finalizar o refinamento para esta fase acrescentamos as seguintes: Fe_2O_3 ($\text{R}\bar{3}\text{c}:\text{H}$), MgO ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) e MgO_2 ($\text{P}\bar{3}\text{m}1$).

Na primeira etapa (refinamento com 1 fase), começamos com o ajuste do background com a função Shifted Chebyshev com 6 termos (exceto para a MgFe_2O_4 (30,600) que usamos 12 termos) e o refinamento do fator de escala; na sequência ajustamos a posição dos picos refinando o parâmetro de cela e mudamos o tipo da função perfil para a número 4; no perfil refinamos os parâmetros lorentziano, gaussiano, o zero do difratômetro (shft) e, quando necessário também os parâmetros como S/L e H/L; refinamos a rugosidade superficial selecionando a função número 3 (modelo de Suortti) usada para a geometria Bragg-Brentano e depois os harmônicos esféricos para orientação preferencial. Antes de refinar a ocupação dos cátions, a posição do oxigênio e a energia de vibração, precisamos adicionar vínculos que fazem a energia de deslocamento (Uiso) dos íons no mesmo sítio ser a mesma e vínculos que possibilitam aos íons se movimentar

entre os sítios tetraédrico e octaédrico; foi necessário também incluir um histograma de cargas visando que a distribuição determinada não infira o equilíbrio de carga.

Ao adicionarmos as outras fases passamos a refinar a fração de escala além dos respectivos parâmetros de cela; na função perfil foi possível refinar apenas os parâmetros shift e o lorentziano.

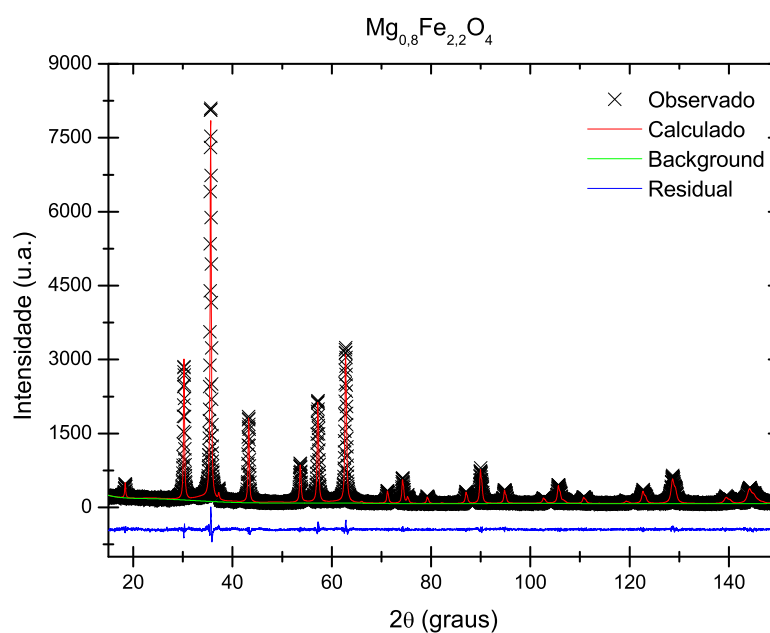


Figura 6.1: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$.

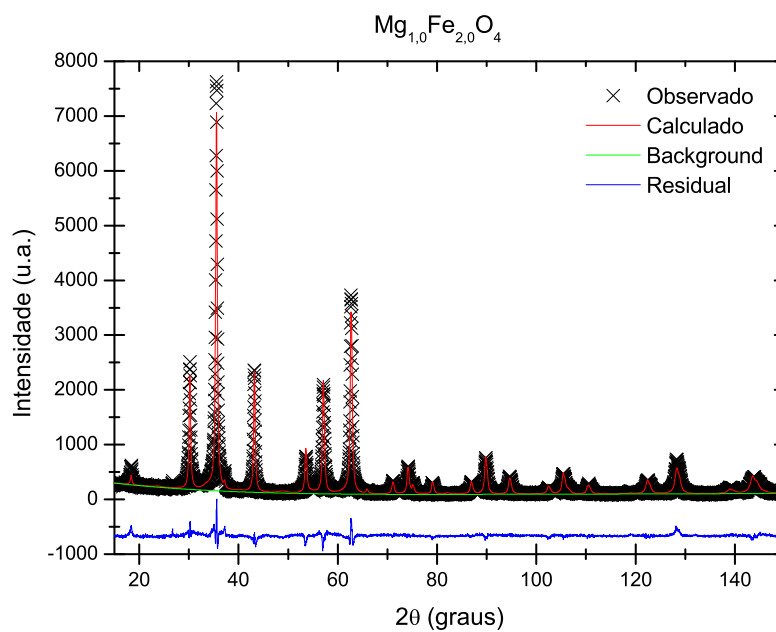


Figura 6.2: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Mg}_{1.0}\text{Fe}_{2.0}\text{O}_4$.

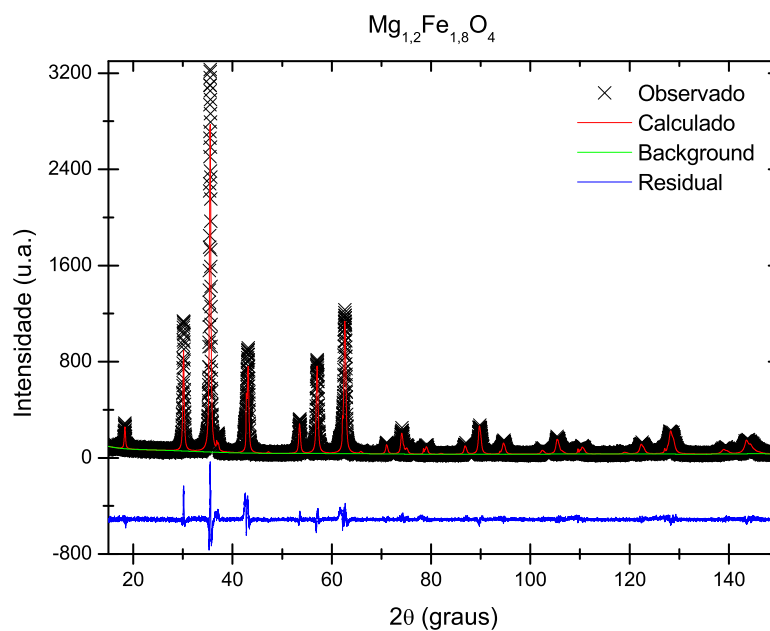


Figura 6.3: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Mg}_{1.2}\text{Fe}_{1.8}\text{O}_4$.

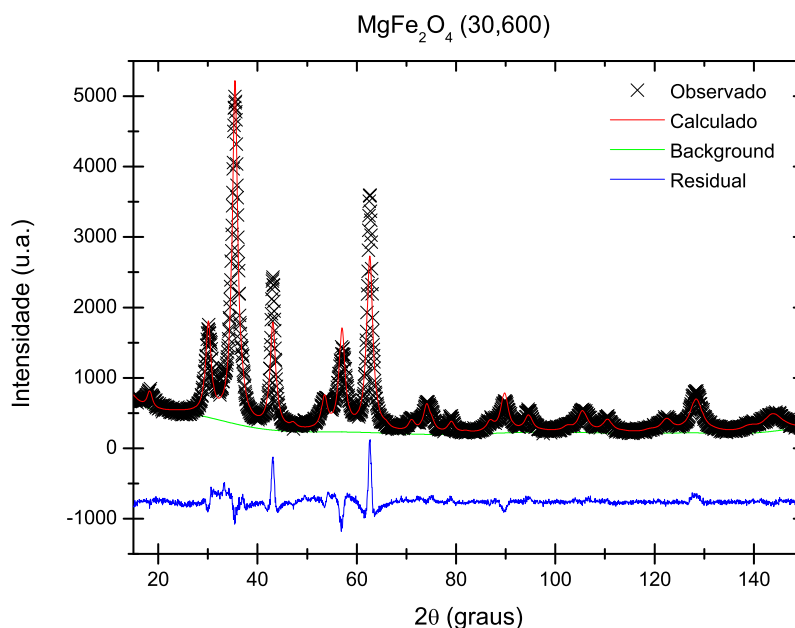


Figura 6.4: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra MgFe_2O_4 (30,600).

Os índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para as ferritas de magnésio estão na tabela 6.1, os χ^2 obtidos foram satisfatórios, mesmo o $\chi^2 = 5,812$ para MgFe_2O_4 (30,600) pois sabemos que para nanopartículas muito pequenas (neste caso 6,7 nm) o método não é tão eficiente, ainda assim os respectivos RF^2 e R_{wp} ficaram entre os mais baixos.

Tabela 6.1: Índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para as ferritas de magnésio.

x	0,8	1,0	1,2	(30,600)
χ^2	1,518	3,006	2,396	5,812
RF^2 (%)	5,14	7,96	9,07	4,50
R_{wp} (%)	8,83	11,01	17,44	10,25
a (Å)	8,376	8,390	8,389	8,390
(x)O	0,2543	0,2573	0,2533	0,2508

A seguir (tabela 6.2) temos a análise quantitativa de fase. Observamos um fato interessante: na amostra com excesso de ferro ($\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$) tivemos uma grande quantidade de hematita (13,03%) enquanto na amostra com excesso de magnésio ($\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$) uma boa

quantidade de MgO surgiu (7,91%), onde essa porcentagem é referente a massa de material cristalino. Esse fato interessante nos leva a acreditar que o excesso de mols de um íon forma fases adicionais ao invés de formar ferritas na estequiometria desejada, ou seja, temos ferritas do tipo MgFe_2O_4 mais outras fases. No entanto, a MgFe_2O_4 (30,600) foi a única monofásica, o que demonstra a eficácia do método.

Tabela 6.2: Análise quantitativa de fases das ferritas de magnésio.

x	MgFe_2O_4	Fe_2O_3	MgO	MgO_2
0,8	86,97%	13,03%	-	-
1,0	90,10%	6,92%	1,92%	1,06%
1,2	92,03%	0,06%	7,91%	-
(30,600)	100%	-	-	-

Finalmente, na tabela 6.3 apresentamos a distribuição de cátions determinada a partir do refinamento de Rietveld; comprovamos que a ferrita de magnésio tem realmente uma estrutura do tipo espinélio mista [8] e, mais uma vez encontramos indícios de que a afirmação anterior sobre a estequiometria obtida está correta, pois em todas distribuições determinadas encontramos a razão de Mg e Fe igual 1:2.

Tabela 6.3: Distribuição dos cátions de Fe e Mg entre os sítios tetraédrico e octaédrico determinada a partir do refinamento de Rietveld.

x	Distribuição dos cátions	Estequiometria
0,8	$(\text{Fe}_{0,8177}^{+3}\text{Mg}_{0,1823}^{+2})[\text{Fe}_{1,1842}^{+3}\text{Mg}_{0,8158}^{+2}]\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,9981}\text{Fe}_{2,0019}\text{O}_4$
1,0	$(\text{Fe}_{0,8720}^{+3}\text{Mg}_{0,1280}^{+2})[\text{Fe}_{1,1280}^{+3}\text{Mg}_{0,8720}^{+2}]\text{O}_4$	$\text{Mg}_{1,0000}\text{Fe}_{2,0000}\text{O}_4$
1,2	$(\text{Fe}_{0,7130}^{+3}\text{Mg}_{0,2870}^{+2})[\text{Fe}_{1,2912}^{+3}\text{Mg}_{0,7088}^{+2}]\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,9958}\text{Fe}_{2,0042}\text{O}_4$
(30,600)	$(\text{Fe}_{0,6400}^{+3}\text{Mg}_{0,3600}^{+2})[\text{Fe}_{1,3650}^{+3}\text{Mg}_{0,6350}^{+2}]\text{O}_4$	$\text{Mg}_{0,9950}\text{Fe}_{2,0050}\text{O}_4$

6.1.2 Ferritas de Cobalto

Radiação CuK_α

Para os primeiros refinamentos (figuras 6.5, 6.6 e 6.7), cujos difratogramas foram obtidos com radiação CuK_α , foram feitos com a mesma estratégia descrita anteriormente, ou seja, usamos um padrão de Si, consideramos inicialmente a presença apenas da fase CoFe_2O_4 , de grupo espacial $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$ e, depois acrescentamos as seguintes: Fe_2O_3 ($\text{R}\bar{3}\text{c}:\text{H}$), CoO ($\text{Fm}\bar{3}\text{m}$) e Co_3O_4 ($\text{Fd}\bar{3}\text{m}$). Mas como sabemos, o comprimento de onda desta radiação incidente não consegue diferenciar bem os íons de Fe e Co, por isso não refinamos a ocupação dos íons nos sítios tetraédricos e octaédricos.

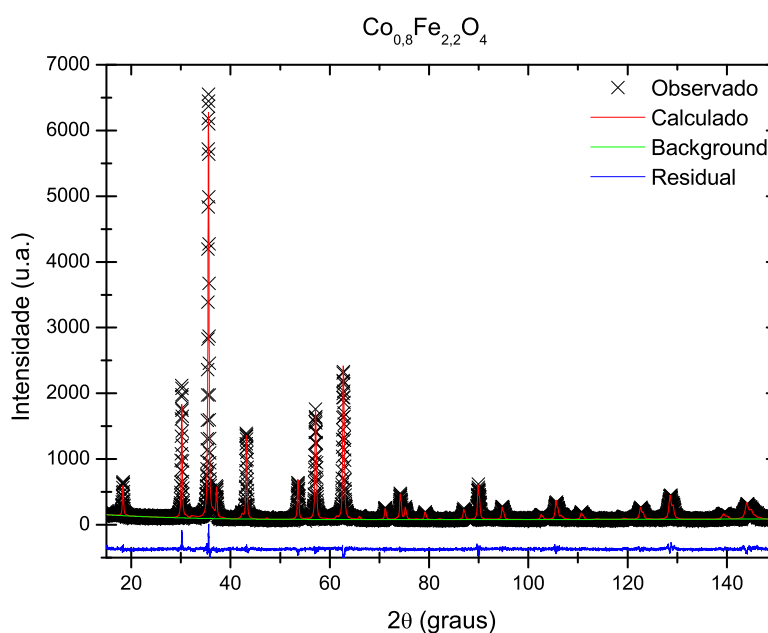


Figura 6.5: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$.

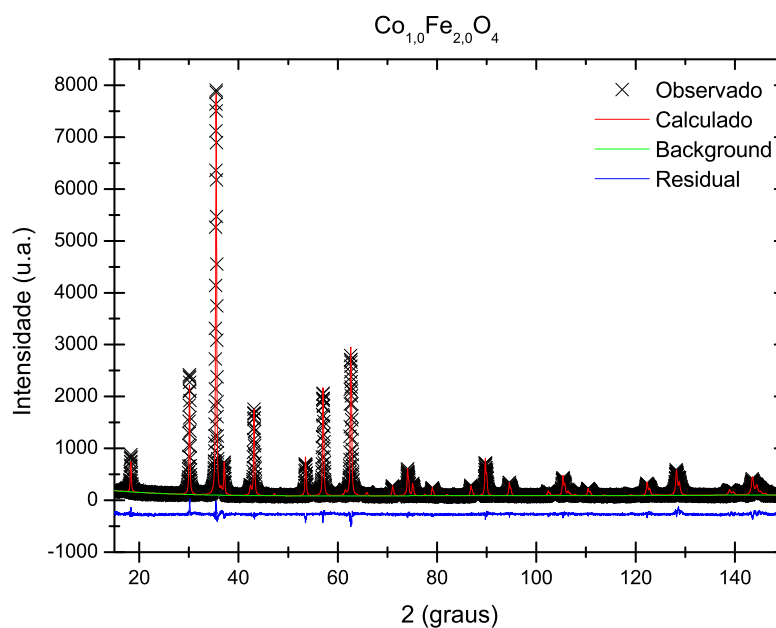


Figura 6.6: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$.

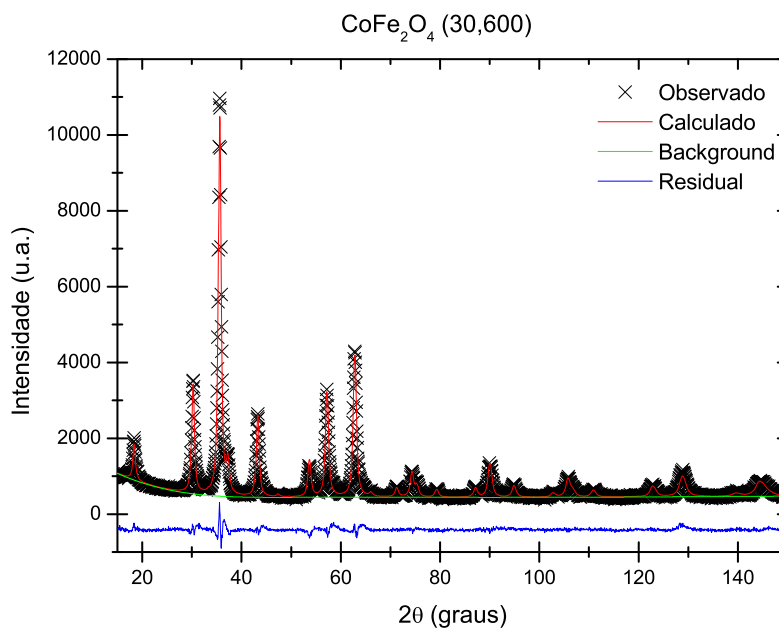


Figura 6.7: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (30,600).

Os índices obtidos para esses refinamentos estão listados na tabela 6.4, os χ^2 obtidos foram satisfatórios; aqui percebemos uma pequena melhora na eficiência do método de Rietveld para nanopartículas pequenas, neste caso 16,1 nm para CoFe_2O_4 (30,600).

Tabela 6.4: Índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para as ferritas de cobalto (Radiação Cu).

x	0,8	1,0	(30,600)
χ^2	1,598	1,767	2,446
RF^2 (%)	12,53	47,25	4,67
R_{wp} (%)	10,22	10,24	5,75
a (Å)	8,379	8,390	8,374

Mesmo com pouca precisão na diferenciação entre Fe e Co, fizemos também para essas amostras a análise quantitativa de fase. E mais uma vez observamos o fato de que na amostra com excesso de ferro ($\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$) tivemos uma boa quantidade de hematita (9,07%). Novamente a amostra sintetizada pelo método de coprecipitação (CoFe_2O_4 (30,600)) se mostrou monofásica.

Tabela 6.5: Análise quantitativa de fases das ferritas de cobalto (Radiação Cu).

x	CoFe_2O_4	Fe_2O_3	CoO	Co_3O_4
0,8	88,47%	9,07%	1,75%	0,71%
1,0	96,86%	0,05%	3,13%	-
(30,600)	100%	-	-	-

Radiação Síncrotron

Aqui apresentamos os refinamentos com os dados obtidos no LNLS. Para esses refinamentos usamos um padrão de Al_2O_3 para ponderar o efeito de alargamento do equipamento (arquivo *.prm). Adotamos o mesmo procedimento quanto às fases presentes (CoFe_2O_4 , Fe_2O_3 , CoO e Co_3O_4).

Uma das principais diferenças destes refinamentos para os anteriores, é que para cada amostra teremos quatro histogramas, sendo cada um para um comprimento de onda diferente. Por isso, os primeiros passos para iniciar o refinamento são: selecionar todos os histogramas para editar uma função “background” geral (que também será a função Shifted Chebyshev) e adicionar um vínculos para que o parâmetro “shft” tenha o mesmo valor para a função perfil (número 4) de todos histogramas.

Feito isso, na sequência do refinamento utilizamos a mesma estratégia anterior, ou seja, refinamos na ordem: o fator de escala, o parâmetro de cela, os parâmetros da função perfil e a rugosidade superficial (modelo de Suortti). Porém, antes de refinar a ocupação dos cátions, a posição do oxigênio e a energia de vibração, além de adicionarmos vínculos que fazem a “Uiso” dos íons no mesmo sítio ser a mesma, vínculos que possibilitam os íons se movimentar entre os sítios tetraédrico e octaédrico e incluir um histograma de cargas visando que a distribuição determinada não infira o equilíbrio; tivemos que entrar com os valores das componentes real e imaginário do termo de dispersão anômalo, f' e f'' (tabela 6.6); para os valores de f' referente ao íon Fe^{+3} retiramos do comportamento do espectro de absorção (figura 5.7), ou seja, para as energias 7,038 KeV, 7,112 KeV e 7,122 KeV, fizemos o mesmo para o valor de f' do íon de Co (figura 5.8) para energia 7,718 KeV; para tentarmos diferenciar os íons Fe^{+3} dos Fe^{+2} usamos os valores de f' para Fe^{+2} que encontramos na literatura [34] para as energias 7,038 KeV e 7,7122 KeV; para todos os outros valores de f' e f'' usamos os valores dados pelo programa fprime [18].

Tabela 6.6: Componentes real e imaginária do termo de dispersão anômalo, f' e f'' .

Energia (KeV)	Fe^{+3}		Fe^{+2}		Co		O	
	f'	f''	f'	f''	f'	f''	f'	f''
7,038	-4,0	0,5	-3,4	0,5	-2,16	0,56	0,062	0,043
7,112	-8,0	2,4	-8,0	2,4	-2,26	0,55	0,061	0,042
7,122	-6,6	1,1	-8,0	1,1	-2,28	0,55	0,060	0,042
7,718	-1,64	3,41	1,64	3,41	-8,4	2,1	0,053	0,035

As figuras 6.8, 6.9 e 6.10 6.11 são os gráficos finais do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (100).

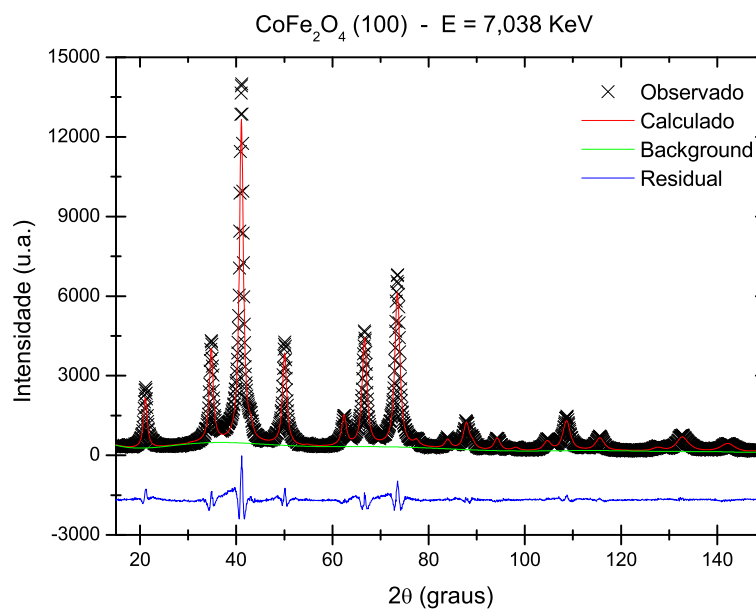


Figura 6.8: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (100) ($E = 7,038$ KeV).

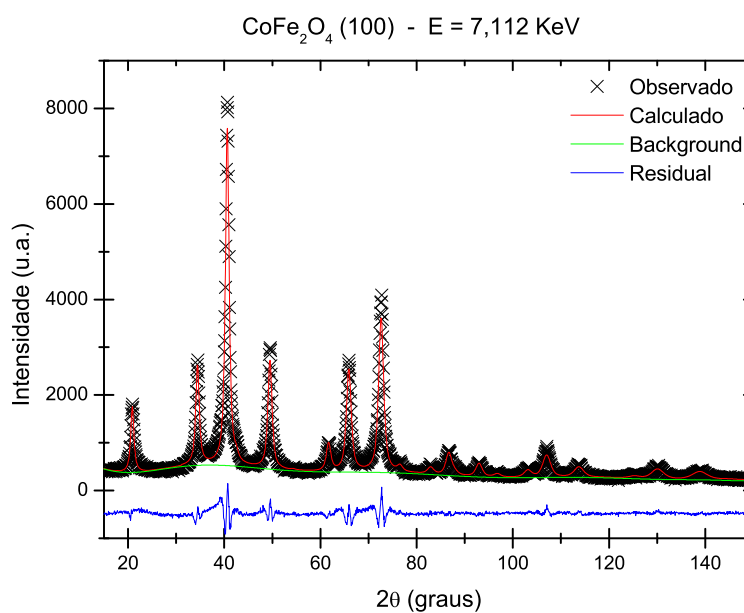


Figura 6.9: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe_2O_4 (100) ($E = 7,112$ KeV).

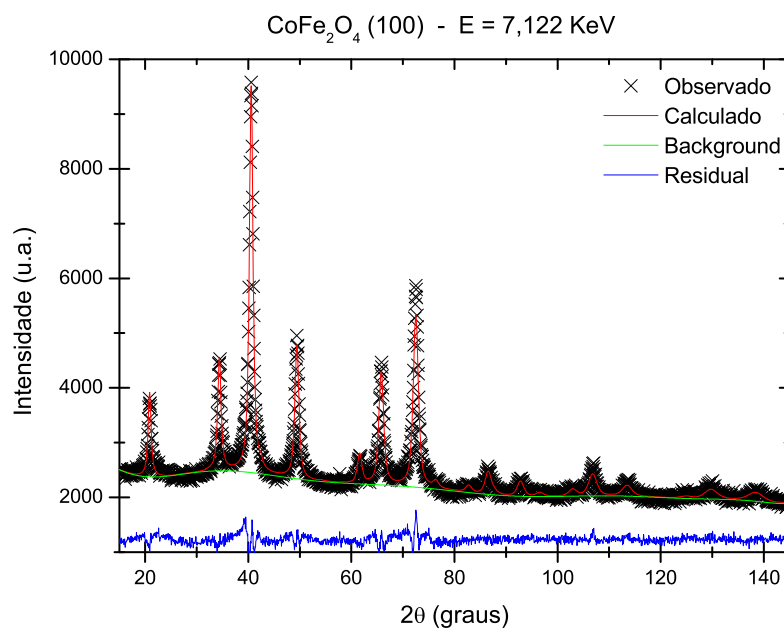


Figura 6.10: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe₂O₄ (100) ($E = 7,122$ KeV).

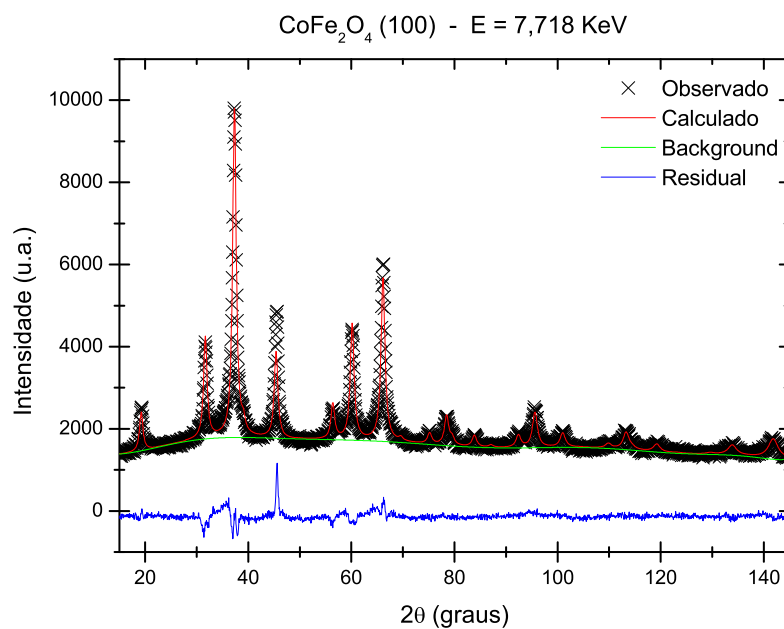


Figura 6.11: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra CoFe₂O₄ (100) ($E = 7,718$ KeV).

Os índices obtidos para os refinamentos da amostra CoFe_2O_4 (100) estão na tabela 6.7, onde temos um só χ^2 , parâmetro de rede e posição do oxigênio para todos os histogramas, apenas os índices RF^2 e R_{wp} são específicos para cada comprimento de onda. O valor do χ^2 ficou um pouco alto porque além do tamanho da nanopartícula (13 ± 1 nm) temos muitos parâmetros relacionados para o refinamento, o que dificulta a obtenção de um χ^2 reduzido mesmo que a cristalinidade da amostra seja melhor (próximo caso). No entanto, os índices RF^2 e R_{wp} ficaram baixos.

Tabela 6.7: Índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para a CoFe_2O_4 (100).

CoFe_2O_4 (100) -	χ^2	a (Å)	(x)O	
	4,253	8,3270	0,2589	
Energia (KeV)	7,038	7,112	7,122	7,718
RF^2 (%)	3,52	4,22	4,82	8,83
R_{wp} (%)	9,80	8,23	2,88	4,52

As figuras 6.12 6.13 6.14 6.15 são os gráficos finais da $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, onde mantivemos a estratégia de refinamento.

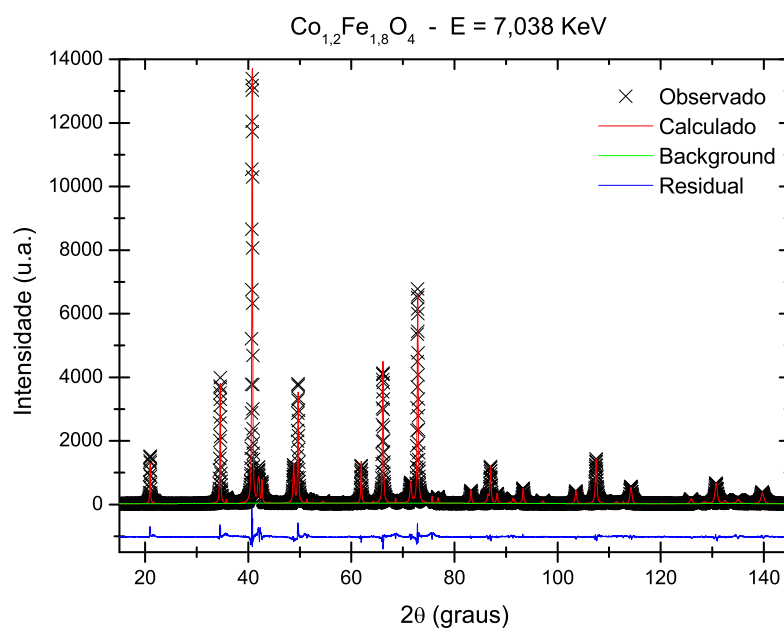


Figura 6.12: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ($E = 7,038 \text{ KeV}$).

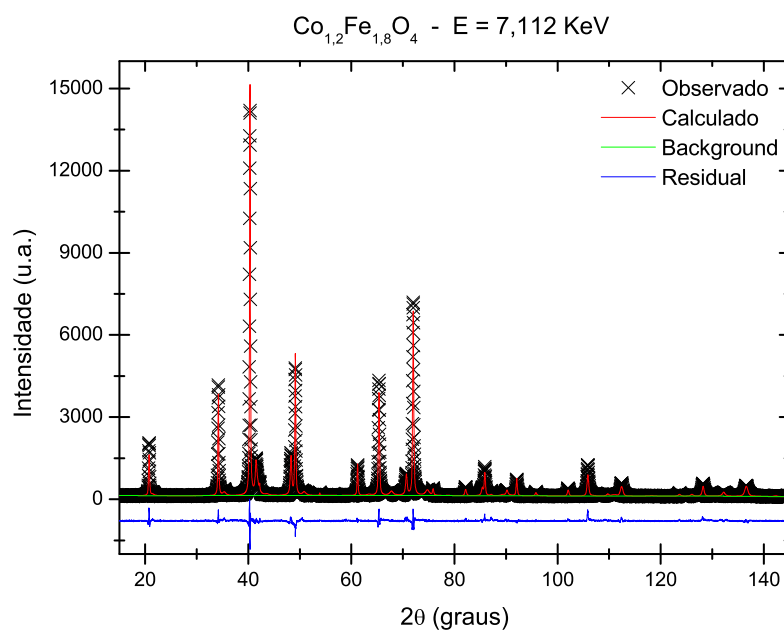


Figura 6.13: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ($E = 7,112 \text{ KeV}$).

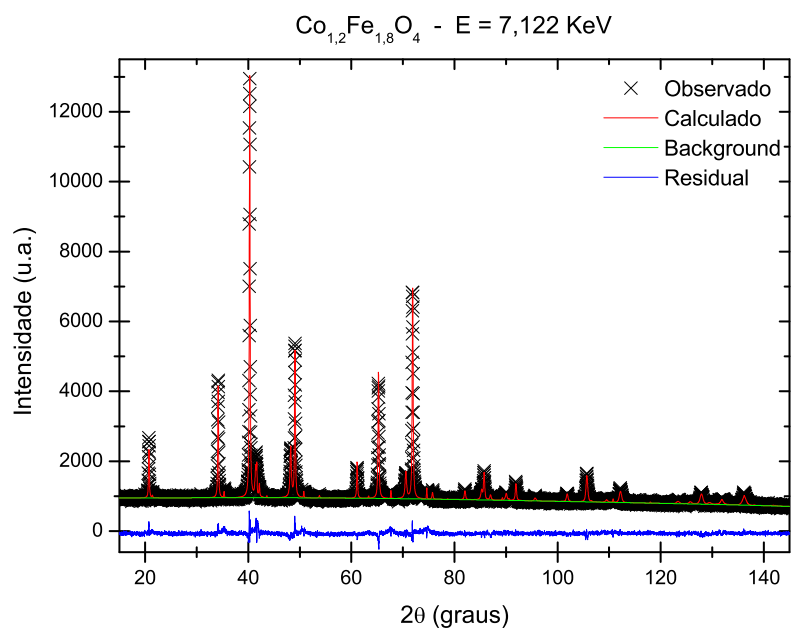


Figura 6.14: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ($E = 7,122 \text{ KeV}$).

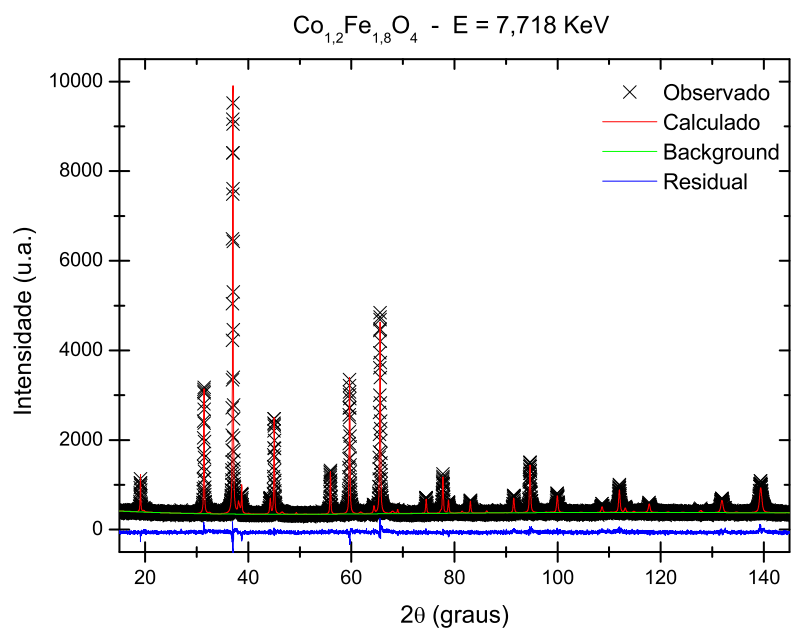


Figura 6.15: Gráfico final do refinamento de Rietveld da amostra $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ ($E = 7,718 \text{ KeV}$).

Com o valor obtido para χ^2 neste refinamento, apesar de não ser muito alto, mostra mais uma vez o problema com a quantidade de parâmetros.

Tabela 6.8: Índices obtidos nos refinamentos de Rietveld para a $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$.

$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ -	χ^2 2,686	a (Å) 8,3905(2)	(x)O 0,2563(1)	
Energia (KeV)	7,038	7,112	7,122	7,718
RF^2 (%)	7,52	6,82	10,35	9,22
R_{wp} (%)	18,23	10,36	4,59	5,79

Novamente a amostra sintetizada pelo método de coprecipitação é monofásica (tabela 6.9), enquanto que a amostra sintetizada pelo método de combustão $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$, ou seja, que deveria ter um excesso de mols de Co apresentou fases adicionais de cobalto, o que reforça o problema da estequiometria que mencionamos anteriormente.

Tabela 6.9: Análise quantitativa de fases das ferritas de cobalto (LNLS).

x	CoFe_2O_4	CoO	Co_2O_3
1,2	88,14%	8,70%	3,15%
(100)	100%	-	-

A distribuição de cátions determinada a partir do refinamento de Rietveld (tabela 6.10) mostra que a ferrita de cobalto em nanoescala realmente apresenta uma estrutura do tipo espinélio mista, diferente do que ocorre com o material bulk, corroborando com resultados obtidos anteriormente [17]; encontramos uma quantidade muito pequena do íon Fe^{+2} ocupando o sítio octaédrico na $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$. Novamente, para estequiometria obtida a razão do íon divalente (neste caso Co) e Fe é igual 1:2.

Tabela 6.10: Distribuição dos cátions de Fe e Co entre os sítios tetraédrico e octaédrico determinada a partir do refinamento de Rietveld.

x	Distribuição dos cátions	Estequiometria
1,2	$(\text{Fe}_{0,7377}^{+3}\text{Co}_{0,2623}^{+2})[\text{Fe}_{1,2620}^{+3}\text{Co}_{0,7378}^{+2}\text{Fe}_{0,0002}^{+2}]\text{O}_4$	$\text{Co}_{1,0001}\text{Fe}_{1,9997}\text{O}_4$
(100)	$(\text{Fe}_{0,7602}^{+3}\text{Co}_{0,2398}^{+2})[\text{Fe}_{1,2398}^{+3}\text{Co}_{0,7602}^{+2}]\text{O}_4$	$\text{Co}_{1,0000}\text{Fe}_{2,0000}\text{O}_4$

6.2 Magnetômetro de Amostra Vibrante - VSM

Fizemos um estudo superficial das propriedades magnéticas de todas as amostras a partir dos histogramas obtidos no magnetômetro ADE-MAGNETICS VSM (modelo EV9), instalado no Laboratório de magnetometria, coordenado pelo Professor Doutor Andris Bakuzis, no Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás. Nas figuras 6.16 e 6.17, estão as comparações entre as curvas de histerese das ferritas de magnésio e de cobalto, respectivamente.

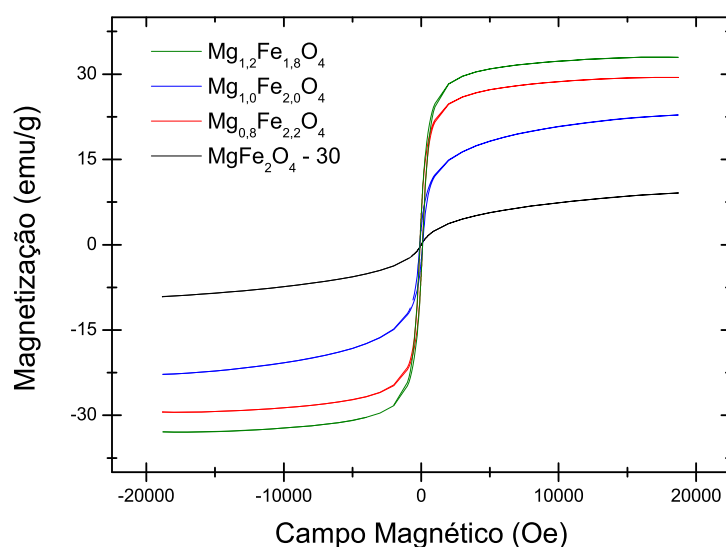


Figura 6.16: Comparação entre as curvas de histerese das ferritas de magnésio obtidas à temperatura ambiente.

A relação dos valores do campo coercitivo (H_C), as magnetizações de saturação (M_S) e remanescente (M_r) retiradas das curvas, estão na tabela 6.11. Para ter a real comprovação

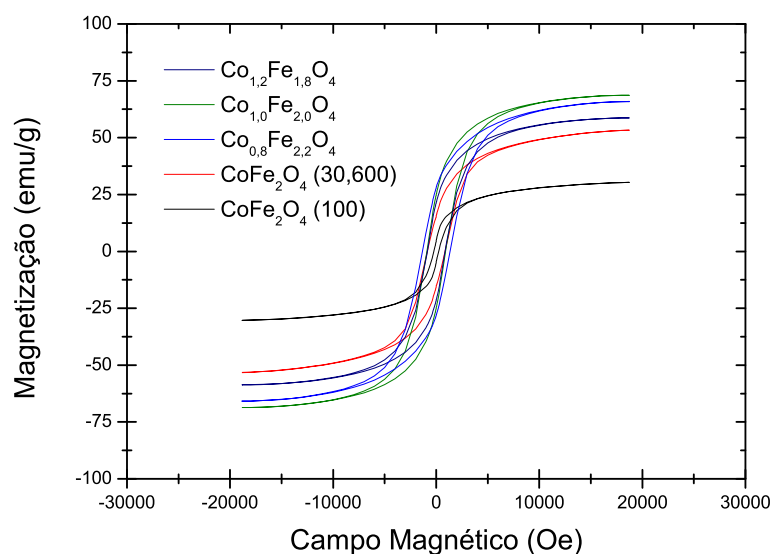


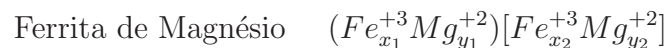
Figura 6.17: Comparação entre as curvas de histerese das ferritas de cobalto obtidas à temperatura ambiente.

de que a amostra MgFe_2O_4 (30,600) é superparamagnética seria necessário fazer um estudo da mesma em função da temperatura.

Tabela 6.11: Relação das propriedades medidas a partir das respectivas curvas de histerese.

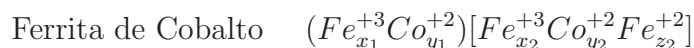
Amostra	H_C (Oe)	M_S (emu/g)	M_r (emu/g)
$\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	93	29	4
$\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	104	22	2
$\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	96	32	5
MgFe_2O_4 (30,600)		superparamagnética	
$\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$	1338	65	28
$\text{Co}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$	899	68	24
$\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$	853	58	21
CoFe_2O_4 (30,600)	855	53	15
CoFe_2O_4 (100)	228	30	4

Com a distribuição dos cátions determinada pelo refinamento de Rietveld (tabelas 6.3 e 6.10), podemos calcular o momento magnético por cela unitária a partir da equação 2.4, usando $S = 2$ para Fe^{+2} , $S = 5/2$ para Fe^{+3} , $S = 3/2$ para Co^{+2} e $S = 0$ para Mg^{+2} da seguinte forma



$$\mu = 8 \times 2\mu_B \times (\downarrow x_1 5/2 \downarrow y_1 0 \uparrow x_2 5/2 \uparrow y_2 0). \quad (6.1)$$

De maneira análoga,



$$\mu = 8 \times 2\mu_B \times (\downarrow x_1 5/2 \downarrow y_1 3/2 \uparrow x_2 5/2 \uparrow y_2 3/2 \uparrow z_2 2) \quad (6.2)$$

onde as variáveis x_i , y_i e z_2 com $i = 1, 2$ são as ocupações dos respectivos íons para os sítios tetraédrico e octaédrico respectivamente.

Os momentos magnéticos calculados são expostos na tabela 6.12:

Tabela 6.12: Momento magnético calculado a partir da distribuição determinada em unidade de magneton de Bohr.

x	Momento magnético ($16\mu_B$)
0,8	0,92
1,0	0,64
1,2	1,45
(30,600)	1,81
1,2	2,02
(100)	1,98

Em seguida, calculamos a magnetização da cela unitária usando a equação 2.1, onde usamos o volume determinado no refinamento de Rietveld. Na tabela 6.13 comparamos a magnetização da cela unitária calculada a partir da distribuição obtida com a magnetização medida a partir da curva de histerese.

A diferença entre as magnetizações calculadas e medidas experimentalmente já era esperada, uma vez que as ferritas sintetizadas pelo método de combustão ainda que apresentem

Tabela 6.13: Comparação entre a magnetização calculada a partir da distribuição e a obtida da curva de histerese.

x	Magnetização (emu/cm ³)	
	calculada	experimental
0,8	231	136
1,0	161	99
1,2	363	144
(30,600)	455	-
1,2	509	306
(100)	509	162

só uma fase também tem o problema da distribuição de tamanhos; já para as ferritas sintetizadas pelo método de coprecipitação o tamanho médio não possui uma dispersão tão grande, porém por serem muito pequenas a razão Superfície/Volume aumenta e com isso a contribuição da superfície também e bem como sabemos a distribuição dos íons nela é mais complexa devido ao truncamento da periodicidade.

Capítulo 7

Conclusões

Nanopartículas magnéticas foram sintetizadas com sucesso a partir dos dois tipos de síntese adotadas para o estudo, reação de combustão e de coprecipitação. No entanto, não conseguimos um sistema monofásico para as ferritas de magnésio e cobalto obtidas do método de combustão; para a ferrita de magnésio $\text{Mg}_{0,8}\text{Fe}_{2,2}\text{O}_4$, com excesso de ferro, formou-se uma quantidade grande de Fe_2O_3 (13,03%); para $\text{Mg}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ que é o caso inverso da anterior formou-se 7,91% de MgO e 0,06% de Fe_2O_3 ; mesmo na $\text{Mg}_{1,0}\text{Fe}_{2,0}\text{O}_4$ encontramos outras fases (6,92% Fe_2O_3 , 1,92% MgO e 1,06% MgO_2). Também para $\text{Co}_{1,2}\text{Fe}_{1,8}\text{O}_4$ quantificamos fases adicionais como CoO (8,70%) Co_3O_4 (3,15%). Dessa forma, a única síntese que se mostrou eficiente na produção da fase desejada foi o método de coprecipitação.

A distribuição dos cátions determinada para a ferrita de cobalto comprovou que, em nanoescala, ela se cristaliza em uma estrutura cúbica do tipo espinélio mista, ao invés de uma estrutura cúbica do tipo espinélio inversa como para as ferritas de cobalto bulk. Também para a ferrita de magnésio determinamos uma distribuição que a caracteriza como uma ferrita cúbica do tipo espinélio mista. As distribuições determinadas, juntamente com a quantidade de fases adicionais encontradas nas amostras obtidas por combustão, nos leva a acreditar que apenas ferritas com razão de $\text{M}:\text{Fe}$ (M é o íon divalente) igual a 1:2 estão sendo formadas neste processo.

A comparação da magnetização calculada para a cela unitária com a magnetização de saturação medida a partir da curva de histerese apresentou diferenças devido à interferência dessas fases adicionais (para o caso das amostras obtidas por combustão) e devido à relevância da razão Superfície/Volume (para o caso das amostras obtidas por coprecipitação).

Bibliografia

- [1] S. Da Dalt. Síntese por Combustão em Solução de MgFe_2O_4 Nanoestruturado Utilizando Anidrido Maleico como Combustível e sua Caracterização Estrutural e Magnética. Dissertação de Mestrado, Ministério da Educação - Universidade Federal do Rio Grande do Sul - Escola de Engenharia, 2008.
- [2] A. Franco Jr, E. C. D. Lima, M. A. Novak, e P. R. Wells. Synthesis of nanoparticles of $\text{Co}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ by combustion reaction method. Journal Of Magnetism And Magnetic Materials, (2007,).
- [3] A. Franco Jr, T. E. P. Alves, E. C. D. Lima, E. D. Nunes, e V. Zapf. Enhanced magnetization of nanoparticles of $\text{Mg}_x\text{Fe}_{(3-x)}\text{O}_4$ ($0.5 \leq x \leq 1.5$) synthesized by combustion reaction. Applied Physics A-Materials Science & Processing, (2009,).
- [4] V. K. La Mer. Nucleation in Phase Transitions. Industrial & Engineering Chemistry, (1952,).
- [5] V. K. La Mer e R. H. Dinegar. Theory, Production and Mechanism of Formation of Mono-dispersed Hydrosols. Journal of the American Chemical Society, (1950,).
- [6] H. Reiss. The Growth of Uniform Colloidal Dispersions. The Journal of Chemical Physics, **19**, 482–487, 1951.
- [7] H. M. Nussenzveig. Curso de Física Básica - Eletromagnetismo. Editora Edgard Blücher, 1997.
- [8] C.-W. Chen. Magnetism and Metallurgy of Soft Magnetic Materials. Dover Publications, Inc., 1986.
- [9] J. R. Reitz, F. J. Milford, e R. W. Christy. Fundamentos da Teoria Eletromagnética. Editora Campus, 1982.
- [10] A.P. Guimarães e I.S. Oliveira. Magnetism and Magnetic Resonance in Solids. John Wiley & Sons, Inc., 1998.

- [11] A. K. Giri, E. M. Kirkpatrick, P. Moongkhamklang, S. A. Majetich, e V. G. Harris. Photomagnetism and structure in cobalt ferrite nanoparticles. *Applied Physics Letters*, (2002,).
- [12] B. D. Cullity. *Elements of X-Ray Diffraction*. Addison-Wesley, 1978.
- [13] E. W. Nuffield. *X-Ray Diffraction Methods*. John Wiley & Sons, 1996.
- [14] A. Mihelic. XANES spectroscopy. December 2002.
- [15] G. Cruciani, P.F. Zanazzi, e S. Quartieri. Tetrahedral ferric iron in phlogopite: XANES and Mossbauer compared to single-crystal X-ray data. *European Journal of Mineralogy*, **7**, 255 – 265, 1995.
- [16] R. A. McCurrie. *Ferromagnetic Materials - Structure and Properties*. Academic Press Limited, 1994.
- [17] C. M. B. Santos. Efeito da variação do processo de síntese nas propriedades estruturais de nanopartículas de CoFe_2O_4 . Dissertação de Mestrado, Universidade de Brasília, 2008.
- [18] V. R. B. Dreele. Program FPrime for windows 1.0 for calculating real and anomalous x-ray dispersion coefficients, 1994.
- [19] J. Kaduk P. M. Woodward, B. Craven. *Introduction to Powder Diffraction*, 2006.
- [20] R. A. Young, editor. *The Rietveld Method*. International Union of Crystallography Oxford University Press, 1993.
- [21] C. O. P. Santos. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen. (2009,).
- [22] J. E. M. da Silva. Síntese, análise das propriedades magnéticas da ferrita de NiMg e características de absorção de radiação. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal do Rio Grande do Norte - Centro de Ciências Exatas e da Terra, 2008.
- [23] L. H. G. Cardoso. Nanopartículas de Magnésioferrita Produzidas pelo Método Sol-Gel/Combustão. Dissertação de Mestrado, Ministério da Defesa - Exército Brasileiro - Departamento de Ciência e Tecnologia - Instituto Militar de Engenharia, 2008.
- [24] R. B. Von Dreele A. C. Larson. General Structure Analysis System (GSAS). Los Alamos National Laboratory Report LAUR, 2004.

- [25] Y. I. Kim, D. Kim, e C. S. Lee. Synthesis and characterization of CoFe_2O_4 magnetic nanoparticles prepared by temperature-controlled coprecipitation method. *Physica B-Condensed Matter*, (2003,).
- [26] J. J. Moore e H. J. Feng. Combustion Synthesis Of Advanced Materials - Reaction Parameters. *Progress In Materials Science*, **39**, 243–273, 1995.
- [27] S. R. Jain, K. C. Adiga, e V. R. P. Verneker. A New Approach To Thermochemical Calculations Of Condensed Fuel-Oxidizer Mixtures. *Combustion And Flame*, **40**, 71–79, 1981.
- [28] I. Shapiro e I. M. Kolthoff. Studies On The Aging Of Precipitates And Coprecipitation .38. The Compressibility Of Silver Bromide Powders. *Journal Of Physical And Colloid Chemistry*, **51**, 483–493, 1947.
- [29] A. W. Wylie. Coprecipitation Of Uranous Sulphate With Rare-Earth Double Sulphates. *Nature*, **160**, 830–830, 1947.
- [30] D. A. Skoog, D. M. West, e F. J. Holler. *Fundamentals of Analytical Chemistry*. Saunders College Publishing, seventh edition, 1963.
- [31] G. Salazar-Alvarez, J. Sort, A. Uheida, M. Muhammed, S. Surinach, M. D. Baro, e J. Nogues. Reversible post-synthesis tuning of the superparamagnetic blocking temperature of $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ nanoparticles by adsorption and desorption of Co(II) ions. *Journal Of Materials Chemistry*, **17**, 322–328, 2007.
- [32] R. L. Camilo. Síntese e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Ferrita de Cobalto Recobertas por 3-Aminopropiltriethoxissilano para uso como Material Híbrido em Nanotecnologia. Tese de Doutorado, Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Autarquia associada à Universidade de São Paulo, 2006.
- [33] S. G. Antonio. Aplicação do Método de Rietveld em caracterização estrutural e nanoestrutural do espinélio $\text{Ni}_{(1-x)}\text{Co}_x\text{Fe}_2\text{O}_4$ preparado por Reação de Combustão. Dissertação de Mestrado, Unesp - Campus de Araraquara, 2006.
- [34] F. F. Ferreira, P. R. Bueno, G.O. Setti, D. Giménez-Romero, J. J. García-Jareño, e F. Vicente. Resonant x-ray diffraction as a tool to calculate mixed valence ratios: Application to Prussian Blue materials. *Applied Physics Letters*, **92**, 264103, 2008.