AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL E MÉDIA DE NANOPARTÍCULAS POR
TÉCNICAS DE ESPALHAMENTO E DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

RODRIGO UCHIDA ICHIKAWA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez**

**São Paulo
2018**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL E MÉDIA DE NANOPARTÍCULAS POR
TÉCNICAS DE ESPALHAMENTO E DIFRAÇÃO DE RAIOS X**

RODRIGO UCHIDA ICHIKAWA

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Luis Gallego Martinez**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2018

À minha avó Kimie e tia Rosa (in memoriam).

Aos meus pais (Irene e Paulo) e ao meu irmão (Renato).

Agradecimentos

Ao Professor Luis G. Martinez pela orientação, amizade e por quem nutro a maior estima e respeito. Por me ajudar não só academicamente, mas também no âmbito pessoal, para que eu pudesse concluir este trabalho. Levarei, com carinho, todos os seus conselhos.

Ao Dr. Xavier Turrillas do *Institut de Ciència de Materials de Barcelona* (ICMAB). Igualmente importante, assim como o Prof. Luis. Pela amizade, ensinamentos sobre cristalografia e ampliar meus conhecimentos, com a oportunidade de desenvolver parte deste trabalho em Barcelona.

Ao amigo Dr. Horacio Linhares da Universidade Federal Fluminense pelas conversas e intensa colaboração com as nanopartículas de KY_3F_{10} desde o começo deste trabalho.

À Dra. Margarida J. Saeki da UNESP e ao Dr. Walter K. Yoshito do IPEN, pelas conversas, conselhos e imprescindível colaboração com as ferritas de Mn-Zn.

À Dra. Inma Peral da *Université du Luxembourg* pela paciência, discussões e os vários ensinamentos sobre difração de raios X, em especial sobre a técnica de PDF.

Ao Dr. Josep Nogués e Dr. Alejandro Roca do *Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia* (ICN2), pela generosidade e colaboração neste trabalho com os nanocubos de FeO/Fe_3O_4 , e por terem me recebido tão bem nas vezes em que estive no seu Instituto.

Ao Prof. Paolo Scardi da *Università degli Studi di Trento* pelas discussões acerca do método WPPM e por me disponibilizar o *software* PM2K para os modelamentos.

À Dra. Marina M. Leite do IQ-USP, pela leitura e cuidadosa revisão deste texto.

Ao laboratório ALBA, na pessoa do diretor científico Dr. Miguel Ángel García Aranda, pelas medidas com radiação síncrotron. Agradeço também ao Dr. François Fauth e Dr. Oriol Vallcorba por me disponibilizarem tempo de medida na linha MSPD.

Ao LNLS e à equipe da linha XPD pelas medidas de espalhamento anômalo com radiação síncrotron.

Ao ICMAB por me acolher durante 1 ano, referente ao período sanduíche em Barcelona.

À todos os meus amigos e colegas do laboratório de cristalografia aplicada, da USP, do IPEN, da Editora Moderna e que fiz ao longo dessa jornada, obrigado por todo o apoio!

Faço questão também de mencionar o Dr. Kengo Imakuma do IPEN que, apesar de não ter participado diretamente deste trabalho, foi responsável por me apresentar à cristalografia ainda como aluno de iniciação científica.

À CAPES pela bolsa de doutorado pleno e ao CNPq que me possibilitou, através do programa *Ciência sem Fronteiras* (Processo No. 206983/2014-0), realizar o período sanduíche por um ano em Barcelona, na Espanha. O programa *Ciência sem Fronteiras* foi um maiores programas para o engrandecimento da ciência no país e para a formação de futuros cientistas, me orgulho bastante de poder ter participado e espero, um dia, poder retribuir à altura.

Ao IPEN pela infraestrutura fornecida para a realização deste trabalho.

“Mucha gente pequeña, en lugares pequeños, haciendo cosas pequeñas, puede cambiar el mundo.”

- Eduardo Galeano

“Feliz aquele que transfere o que sabe e aprende o que ensina.”

- Cora Coralina

INVESTIGAÇÃO DA ESTRUTURA LOCAL E MÉDIA DE NANOPARTÍCULAS POR TÉCNICAS DE ESPALHAMENTO E DIFRAÇÃO DE RAIOS X

RODRIGO UCHIDA ICHIKAWA

RESUMO

Neste trabalho, a estrutura local e média de nanopartículas foi estudada utilizando-se métodos de espalhamento e difração de raios X. Os métodos utilizados foram: Análise da Função de Distribuição de Pares Atômicos (*Atomic Pair Distribution Function Analysis*, em inglês) para o estudo do ordenamento estrutural de curto alcance, Refinamento de Rietveld e Modelamento Total do Perfil de Difração de Pó para o estudo do ordenamento médio. Os materiais estudados foram: nanopartículas de KY_3F_{10} dopadas com Tb, nanocubos núcleo-camada (*core-shell*, em inglês) de $FeO-Fe_3O_4$ e nanopartículas de ferritas de Mn-Zn. O trabalho teve como objetivo demonstrar como os métodos mencionados podem ser utilizados de forma complementar para fornecer informações de curto, médio e longo alcance usando-se dados de espalhamento e difração de raios X. Neste trabalho, ressalta-se a importância de cada método no estudo da estrutura cristalina e demonstra avanço e desenvolvimento de metodologias para a sua aplicação.

Palavras-chave: espalhamento de raios X, difração de raios X, nanopartículas, estrutura local, método de Rietveld, função distribuição de pares atômicos, modelamento total do padrão de difração de pó, nanocubos núcleo-camada de $FeO-Fe_3O_4$, KY_3F_{10} , ferritas de Mn-Zn.

LOCAL AND AVERAGE STRUCTURE INVESTIGATION OF NANOPARTICLES USING X-RAY SCATTERING AND DIFFRACTION METHODS

RODRIGO UCHIDA ICHIKAWA

ABSTRACT

In this work, local and average structure of nanoparticles were studied using X-ray scattering and diffraction methods. The methods used were: Atomic Pair Distribution Function Analysis to study the short-range ordering, Rietveld refinement and Whole Powder Pattern Modelling to study the long-range ordering. The studied materials were: Tb-doped KY_3F_{10} nanoparticles, core-shell $FeO-Fe_3O_4$ nanocubes and Mn-Zn ferrite nanoparticles. The objective of this work was to demonstrate how the methods mentioned can be used in a complementary way to provide short, average and long range information about the structure using X-ray scattering and diffraction data. The importance of each method to study the crystalline structure is highlighted demonstrating progress and development of methodologies for its application.

Keywords: X-ray scattering, diffraction, nanoparticles, local structure, Rietveld analysis, atomic pair distribution function, whole powder pattern modelling, core-shell $FeO-Fe_3O_4$ nanocubes, KY_3F_{10} , Mn-Zn ferrite.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	1
2	OBJETIVOS	2
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	3
3.1	Materiais nanoestruturados	3
3.2	Nanopartículas de conversão ascendente à base de terras raras	4
3.2.1	Nanopartículas de KY_3F_{10}	5
3.3	Nanopartículas magnéticas	6
3.3.1	Nanocubos núcleo-camada de $FeO-Fe_3O_4$	7
3.3.2	Nanopartículas de ferrita de Mn e Zn	7
3.4	Análise de materiais nanoestruturados	8
3.4.1	O problema da determinação da nanoestrutura	9
3.5	Análise de perfis de difração	10
3.5.1	Contribuição do tamanho médio de cristalitos	12
3.5.2	Contribuição da microdeformação	14
3.5.3	Contribuição instrumental	15
3.6	Radiação síncrotron	17
3.6.1	Fontes síncrotron	17
4	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DOS MÉTODOS	21
4.1	Difração de pó	21
4.2	Método de Rietveld	22
4.3	Método de Pawley	24
4.4	Modelamento total do padrão de difração de pó	25
4.4.1	Modelo geral para a microdeformação	26
4.5	Método de Warren-Averbach	26
4.5.1	Distribuição do tamanho de cristalitos	28
4.6	Espalhamento total	29
4.7	Equação de espalhamento de Debye	30
4.8	Função distribuição de pares atômicos	31
4.9	Espalhamento ressonante de raios X	35

5	MÉTODOS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS	37
5.1	Coleta de dados	37
5.2	Processamento de dados	39
5.2.1	Modelamento <i>small box</i> e <i>big box</i>	39
5.2.2	Programas computacionais utilizados	40
5.3	Materiais	40
5.3.1	Estratégias para os refinamentos	40
5.3.2	Nanopartículas de KY_3F_{10}	42
5.3.3	Nanocubos núcleo-camada de $FeO-Fe_3O_4$	46
5.3.4	Nanopartículas de ferrita de Mn e Zn	49
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	50
6.1	Nanopartículas de KY_3F_{10}	50
6.2	Nanocubos núcleo-camada de $FeO-Fe_3O_4$	68
6.3	Nanopartículas de ferrita de Mn e Zn	91
7	CONCLUSÕES	107
8	PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS	109
9	PRODUÇÃO CIENTÍFICA DERIVADA DESTE TRABALHO	110
	Referências Bibliográficas	113

Lista de Figuras

3.1	Representação do processo de luminescência.	5
3.2	Escala demonstrando o alcance de cada método.	9
3.3	Representação do pico de difração medido.	11
3.4	Determinação do tamanho médio de cristalitos ponderado pela área, $\langle L \rangle_A$	14
3.5	Largura a meia altura por vetor espalhamento dos perfis de difração de Si NIST 640d medidos no ALBA e LNLS.	16
3.6	Perfil de difração de uma amostra nanocristalina de KY_3F_{10} e a contribuição instrumental.	17
3.7	Representação do anel de armazenamento.	18
3.8	Representação do anel de armazenamento e seus principais dispositivos.	19
3.9	Comparação do brilho das diferentes fontes em função do tempo, desde a sua descoberta.	20
4.1	Informação fornecida por um perfil de difração.	21
4.2	Separação da contribuição da microdeformação e do tamanho de cristalito através do método de Warren-Averbach.	28
4.3	Representação ilustrativa da $G(r)$ para o grafeno.	32
4.4	Variação da correção de dispersão com energia.	35
5.1	Amostra para ser medida na linha MSPD-ALBA.	37
5.2	Amostra para ser medida na linha XPD-LNLS	38
5.3	Processo de convergência com máximos e mínimos locais.	42
5.4	Unidade básica da estrutura.	43
5.5	Aglomerados básicos $[Y_6F_{20}]^{2-}$ centrado em um cubo vazio (a) e centrado em um cuboctaedro vazio (b).	44
5.6	Estrutura global do KY_3F_{10} ao longo das direções $[1\ 0\ 0]$ e $[1\ 1\ 0]$	45
5.7	Estrutura cristalina do FeO.	47
5.8	Estrutura cristalina do espinélio.	48
6.1	Refinamento de Rietveld para a amostra de KY_3F_{10} como sintetizada dopada com Tb.	51
6.2	Refinamento de Rietveld para a amostra de KY_3F_{10} como sintetizada dopada com Tb e tratada termicamente.	52

6.3	Refinamento de Rietveld para a amostra de KY_3F_{10} pura e tratada termicamente.	52
6.4	Obtenção da função $G(r)$ para a amostra Si NIST 640d. (a) Tela do programa pdfgetx3. (b) Perfil de difração mais a contribuição do capilar vazio. (c) Função $S(Q)$ por Q . (d) Função $G(r)$ por r	53
6.5	Modelamento da $G(r)$ da amostra de Si NIST 640d.	54
6.6	Funções $G(r)$ das amostras de KY_3F_{10}	55
6.7	Refinamentos PDF usando o modelo cúbico.	56
6.8	Representação da unidade básica e da cela unitária tetragonal do KY_3F_{10}	57
6.9	Refinamentos PDF usando o modelo tetragonal.	58
6.10	Refinamento dos dados de PDF até 100 Å.	60
6.11	Evolução da razão de distorção com r	61
6.12	Microscopia eletrônica de veredura e transmissão das nanopartículas de $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$	62
6.13	Microscopia eletrônica de transmissão em diferentes escalas das nanopartículas de $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$	63
6.14	Deconvolução dos picos de difração para a aplicação do método de WA.	64
6.15	Refinamento por WPPM da amostra $\text{Tb:}(\text{CS})$	66
6.16	Distribuição do tamanho de cristalitos para as várias direções comparadas com a distribuição obtida pelo método WPPM.	67
6.17	(a) Gráfico de Warren para a Fase 1. (b) Perfil de difração modelado, com a contribuição de cada fase.	68
6.18	(a) TEM dos nanocubos em escala de 50 nm.(b) HRTEM de um nanocubo.	69
6.19	(a) Distribuição de tamanhos e (b) Transformada de Fourier.	70
6.20	Perfis de difração das amostras NC2013, NC2014, NC2015 e NC2017.	71
6.21	Perfis de difração das amostras NC2013, NC2014, NC2015 e NC2017 (ampliado).	73
6.22	Ajuste por WPPM na região ≈ 4.2 Å que apresenta uma superposição dos picos de difração de Fe_3O_4 e FeO	74
6.23	Ajuste por WPPM na região ≈ 4.2 Å que apresenta uma superposição dos picos de difração de Fe_3O_4 e FeO	75
6.24	Esquerda - Imagens HRTEM de três diferentes partículas da amostra NC 2017. Centro - Imagens obtidas pela Transformada de Fourier (TF) inversa depois de filtrar os planos compartilhados entre as fases de FeO e Fe_3O_4 . Direita - Imagens obtidas pela Transformada de Fourier (TF) inversa depois de filtrar a reflexão $(220)_M$	76
6.25	Refinamento WPPM para os dados de difração com radiação síncrotron dos nanocubos medidos em 2013 e 2014.	78

6.26	Refinamento WPPM para os dados de difração com radiação síncrotron dos nanocubos medidos em 2015 e 2017.	79
6.27	Evolução temporal do tamanho médio de cristalitos, largura da distribuição e da espessura de cada camada do modelo.	82
6.28	(a) Imagem HR-TEM de um nanocubo. A inserção revela a formação de defeitos. (b) Transformada de Fourier inversa usando a reflexão (220).	84
6.29	Gráficos de Warren para as camadas externas obtidos através do refinamento WPPM.	85
6.30	Gráficos de Warren para as camadas internas obtidos através do refinamento WPPM.	86
6.31	Refinamento PDF até 10 Å.	87
6.32	Refinamento PDF até 25 Å.	88
6.33	Refinamento PDF até 50 Å.	90
6.34	Perfis de difração das 5 amostras de nanopartículas de ferrita de Mn-Zn.	91
6.35	Perfil de difração da amostra MZF02.	92
6.36	Espectro de raios X por dispersão em energia da amostra MZF02.	92
6.37	Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas da amostra MZF02.	94
6.38	Modelamentos por WPPM para as amostras de ferrita de Mn-Zn precipitadas precipitadas com [NaOH] de (a) 0,1 mol/L e (b) 0,2 mol/L.	95
6.39	Modelamentos por WPPM para as amostras de ferrita de Mn-Zn precipitadas precipitadas com [NaOH] de (a) 0,5 mol/L e (b) 1,0 mol/L.	96
6.40	Distribuição de tamanhos de cristalitos.	97
6.41	Gráfico de Warren.	98
6.42	PDFs de todas as amostras das nanopartículas de ferrita de Mn-Zn.	100
6.43	Modelamentos PDF de todas as amostras das nanopartículas de ferrita de Mn-Zn até 4 Å.	101
6.44	Modelamentos PDF de todas as amostras das nanopartículas de ferrita de Mn-Zn entre 4 e 20 Å.	102
6.45	Intensidades integradas normalizadas para as várias reflexões medidas nas diferentes energias.	103
6.46	Refinamento de Rietveld dos dados de espalhamento ressonante.	104
6.47	Refinamento dos dados de PDF considerando a nova distribuição de cátions.	105

Lista de Tabelas

3.1	Dimensões típicas de algumas nanoestruturas.	4
5.1	Condições das medidas de difração de raios X.	38
5.2	Programas computacionais utilizados.	40
5.3	Distribuição dos átomos de KY_3F_{10} no grupo espacial $Fm\bar{3}m$	43
5.4	Distribuição dos átomos de FeO no grupo espacial $Fm\bar{3}m$	46
5.5	Distribuição dos átomos de Fe_3O_4 no grupo espacial $Fd\bar{3}m$	48
5.6	Distribuição dos átomos de ferritas de Mn-Zn no grupo espacial $Fd\bar{3}m$	48
6.1	Resultado dos refinamentos de Rietveld para as amostras dopadas com Tb e pura, como sintetizadas (CS), tratadas termicamente (TT) e valores reportados pela ficha cristalográfica CIF (No. 409643).	50
6.2	Parâmetros obtidos do refinamento dos dados de PDF usando-se as simetrias cúbica e tetragonal para a amostra Tb:KY ₃ F ₁₀ (CS).	58
6.3	Parâmetros obtidos do refinamento dos dados de PDF usando-se as simetrias cúbica e tetragonal para a amostra Tb:KY ₃ F ₁₀ (TT).	59
6.4	Parâmetros obtidos do refinamento dos dados de PDF usando-se as simetrias cúbica e tetragonal para a amostra KY ₃ F ₁₀ pura.	59
6.5	Resultados para os tamanhos médios de cristalitos ponderados pela área e pelo volume. Tamanho médio de cristalitos da média da distribuição obtidos com WA e WPPM, com os respectivos desvios padrões.	65
6.6	Valores dos parâmetros refinados por WPPM.	77
6.7	Volume relativo (V) calculado por Rietveld e espessura relativa (t).	81
6.8	Parâmetro de rede, fator de deslocamento atômico e fração em massa determinados pelo refinamento de dados PDF até 10 Å e 25 Å.	89
6.9	Resultados da análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios.	93
6.10	Resultados da aplicação do método WPPM para as nanopartículas de ferrita de Mn-Zn usando-se duas fases.	94
6.11	Deformação quadrática média (RMSS) calculada para $L = 8$ nm e quantificação de fases.	99
6.12	Resultados do refinamento de Rietveld dos dados de espalhamento ressonante para a amostra MZF020.	104

1 INTRODUÇÃO

Com o advento da nanotecnologia, a busca por técnicas que possam fornecer informações detalhadas sobre a sua estrutura cristalina é cada vez maior. Isso se deve ao fato das propriedades de muitos nanomateriais estarem relacionadas ao ordenamento dos seus átomos. Nesse sentido, técnicas envolvendo a difração e o espalhamento de raios X podem ser utilizadas para obter informações confiáveis sobre esse ordenamento atômico. Isso porque os métodos de difração e espalhamento de raios X levam em conta, na análise, um volume considerável de amostra, fornecendo resultados com ótima estatística.

Através da difração e espalhamento de raios X, o ordenamento atômico de curto, médio e longo alcance podem ser estudados utilizando-se um único perfil de difração, aplicando-se métodos de análise diferentes. A saber, o ordenamento de curto alcance pode ser estudado com o uso da análise da função de distribuição de pares atômicos (*Pair Distribution Function Analysis*, em inglês), no qual o espalhamento difuso (proveniente de átomos desordenados, por exemplo) e coerente (proveniente do ordenamento periódico dos átomos) são levados em consideração. Para a análise de nanomateriais, o estudo do ordenamento de curto alcance é importantíssimo, devido às suas dimensões nanométricas.

Já o ordenamento de médio e longo alcance podem ser estudados pelos clássicos métodos de Pawley [1] e Rietveld [2, 3], para informações a respeito da cela unitária e posições atômicas. E por fim, o ordenamento de longo alcance, no que diz respeito às propriedades tais como o tamanho médio de cristalitos e microdeformação, podem ser estudadas pelo chamado modelamento total do padrão de difração (*Whole Powder Pattern Modelling* [4, 5], em inglês).

Neste trabalho, demonstra-se como os métodos acima mencionados podem ser utilizados de forma complementar para se extrair o máximo de informações a respeito da estrutura cristalina de nanomateriais, focando-se no seu ordenamento de curto, médio e longo alcance. Foram analisados três diferentes tipos de nanomateriais: nanopartículas de KY_3F_{10} dopadas com Tb, nanocubos núcleo/camada de FeO/Fe_3O_4 e nanopartículas de ferritas de Mn e Zn.

2 OBJETIVOS

O objetivo deste trabalho foi elucidar as vantagens e limites da aplicação conjunta das técnicas de análise da função de distribuição de pares atômicos (*Pair Distribution Function Analysis*, em inglês), Rietveld e modelamento total do padrão de difração de pó, para analisar a estrutura cristalina de nanopartículas. Espera-se com este trabalho, que o crítico problema de se analisar conjuntamente a estrutura local e média de nanopartículas com difração e espalhamento de raios X seja fomentado, estimulando assim, a pesquisa sob o ponto de vista fundamental, experimental e tecnológico.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 Materiais nanoestruturados

Materiais nanoestruturados (nanomateriais) são aqueles que possuem uma das suas três dimensões (comprimento, largura ou altura) entre 1 a 100 nm. Um nanometro (nm) é a bilionésima parte do metro (10^{-9} m), sendo a nanotecnologia, a ciência que estuda as propriedades e a aplicação desses materiais.

Materiais na escala micrométrica ainda exibem propriedades similares às aquelas apresentadas por materiais *bulk*, mas este fato muda radicalmente na escala nanométrica, onde diferentes propriedades do material em questão emergem [6]. A principal razão disto é porque os materiais exibem propriedades únicas quando o seu tamanho atinge um comprimento crítico associado a uma dada propriedade (propriedades que podem ser mecânicas, elétricas, magnéticas e luminescentes, por exemplo).

Evidências das mudanças dessas propriedades são conhecidas há bastante tempo, mas somente nas últimas décadas é que os métodos experimentais tornaram possível a síntese de nanomateriais de maneira controlada e reprodutível, bem como a caracterização das suas propriedades. A disponibilidade do tamanho como um novo parâmetro, que permite o ajuste fino de propriedades químicas e físicas, ampliou exponencialmente o estudo e aplicação dos nanomateriais [7].

Mas não somente o tamanho é importante; o formato é também um fator que governa outras propriedades. Vale a pena citar também que a porosidade e rugosidade da superfície mudam a razão entre a superfície e o volume da partícula, logo, também as suas propriedades.

Ainda sobre o formato, ele é um fator tão importante que a classificação dos nanomateriais pode ser feita de acordo com a sua dimensionalidade [8]: 0D – *nanodots*; 1D – nanofios, nanotubos; 2D – filmes finos, sistemas nanocristalinos multicamadas; 3D – sólidos nanocristalinos.

A Tabela 3.1 lista algumas dimensões típicas de nanoestruturas.

Tabela 3.1: Dimensões típicas de algumas nanoestruturas. Adaptado da referência [9].

Nanoestrutura	Tamanho	Material
Pontos quânticos	Raio, 1 - 10 nm	Isolantes, semicondutores
Nanobiomateriais	Raio, 5 - 10 nm	Proteína de membrana
Nanofios	Diâmetro, 1 - 100 nm	Metais, semicondutores, óxidos
Nanotubos	Diâmetro, 1 - 100 nm	Carbono, GaN
Nanobiobastões	Diâmetro, 5 nm	DNA
Nanopartículas 2D	Área, dezenas de nm ²	Metais, semicondutores, materiais magnéticos
Filmes finos	Espessura, 1 - 100 nm	Isolantes, semicondutores
Nanopartículas 3D	Dezenas de nm em 3D	Metais, semicondutores, materiais magnéticos
Outras nanopartículas	Raio, 1 - 100 nm	Óxidos cerâmicos

3.2 Nanopartículas de conversão ascendente à base de terras raras

Durante as primeiras décadas depois do seu descobrimento, nos anos 1960, as nanopartículas de conversão ascendente a base de terras raras (*Up-conversion nanoparticles* - UCNP, em inglês) não atraíram muito a atenção da comunidade científica, até o final do anos 1990. Mais especificamente, os estudos envolvendo o fenômeno da conversão ascendente somente vieram à tona nos últimos dez anos, em pesquisas que envolvem o seu mecanismo de luminescência com diversas aplicações como, por exemplo, em lasers de estado sólido, imageamento, terapia fotoativada, células solares, fotocatalisadores, armazenamento óptico, entre outros [10–12].

No processo de luminescência convencional, a absorção de um fóton de maior energia por um sistema no estado fundamental faz com que o sistema se torne excitado. Pode ocorrer decaimento não radioativo para um estado de menor excitação, seguido pela relaxação ao estado fundamental acompanhado da emissão de um fóton com menor energia. Já no processo de conversão ascendente, o sistema no estado fundamental é inicialmente promovido ao primeiro estado excitado através de um fóton de excitação ou por processo de transferência de energia. O sistema é então levado a um terceiro nível, ao receber outro fóton excitado ou transferência de energia. A transição do estado excitado para o estado fundamental ou outro estado de menor energia leva à emissão de conversão ascendente, no qual o fóton emitido possui energia maior do que os fótons de excitação individuais [13].

Figura 3.1: Representação do processo de luminescência (a) convencional e por (b) conversão ascendente. Adaptado da referência [13].

Em particular, as UNCPs dopadas com terras raras possuem múltiplos estados intermediários metaestáveis, pois possuem configuração eletrônica com vários níveis de energia devido à repulsão eletrônica e ao acoplamento spin-órbita [11]. Esta configuração maximiza o processo de luminescência por conversão ascendente. Essas UNCPs podem, então, eficientemente converter luz infravermelha em luz ultravioleta ou visível. Tal fato é extremamente atraente, por exemplo, para a área biomédica já que os comprimentos de onda de excitação estão na faixa de 650–1300 nm, que é a faixa espectral de mínima absorção do tecido humano [14].

Vale salientar também que, devido ao rápido desenvolvimento da nanotecnologia, a síntese de UNCPs dopadas com terras raras de alta qualidade também desenvolveu-se rapidamente. São vários os métodos de síntese: decomposição térmica, reação hidrotérmica e sínteses baseadas em soluções iônicas.

3.2.1 Nanopartículas de KY_3F_{10}

Neste trabalho, UNCPs de KY_3F_{10} foram estudadas. As nanopartículas de KY_3F_{10} são interessantes devido às suas propriedades luminescentes, especialmente quando dopadas com terras raras [15]. São utilizadas em ímãs de alto desempenho, dispositivos catalisadores, fotovoltaicos, detectores de radiação, dosímetros de estado sólido, entre outros materiais funcionais [16–18]. Mais recentemente vêm sendo utilizadas em espectroscopia no infravermelho próximo [19], em lasers de estado sólido [20], e como material multifuncional, ou seja, que exhibe simultaneamente mais de uma funcionalidade como, por exemplo, luminescente, magnética, catalítica ou bioatividade [21].

No mais, KY_3F_{10} puro é um material ideal para atuar como matriz para íons de terras raras trivalentes como Yb^{3+} , Tm^{3+} , Er^{3+} , Tb^{3+} ou Ho^{3+} , já que podem facilmente substituir os íons de Y^{3+} em seu sítio não-centrossimétrico (simetria $C4v$) [22].

O material matriz é extremamente importante, pois provê um sistema ideal para

que o fenômeno da conversão ascendente possa ocorrer, ou seja, para que haja transferência de energia de forma satisfatória [12]. O material matriz determina o ambiente ao redor dos dopantes, o que influencia na eficiência de luminescência, que por sua vez é um dos grandes problemas enfrentados pelos pesquisadores da área atualmente [14].

A síntese e as propriedades luminescentes desse material na forma de nanopartículas, quando dopadas com terras raras, foram estudadas em detalhes por Linhares [23] e Gomes et al. [15, 22]; e o estudo estrutural foi aprofundado neste trabalho, usando-se técnicas de difração e espalhamento de raios X, fornecendo assim uma visão geral sobre sua estrutura. Recomenda-se também a referência [23], caso o leitor deseje obter informações mais detalhadas a respeito dos processos de luminescência aqui citados.

3.3 Nanopartículas magnéticas

Nanopartículas magnéticas são igualmente interessantes tanto para a indústria como para a pesquisa científica, devido às suas aplicações em várias áreas, que vão da engenharia (gravação magnética ou selos magnéticos) até a área biológica (por exemplo, em imagens por ressonância magnética, carreamento de fármacos e/ou hipertermia) [24–27].

As propriedades estruturais e físico-químicas dessas nanopartículas estão em grande parte associadas ao seu tamanho médio de cristalitos e a sua distribuição, seu formato, ordenamento cristalino e características da sua superfície, que podem ser controladas através do método de síntese.

No caso de propriedades magnéticas de nanopartículas de óxido de ferro, há uma forte dependência das suas propriedades não somente com a superfície, mas também com o grau de cristalinidade. Nas nanopartículas que possuem tamanho médio de cristalitos e distribuição próximos, é o seu grau de ordem estrutural, tanto na superfície quanto no seu interior, que determina diferentes comportamentos magnéticos [28].

Avanços nas técnicas de síntese permitiram um controle extraordinário dos parâmetros de crescimento das nanopartículas, o que levou ao desenvolvimento de sistemas mais complexos como, por exemplo, os que apresentam configuração núcleo-camada (*core-shell*, em inglês). Esses tipos de nanoestruturas multifásicas permitem combinar diferentes funcionalidades catalíticas, ópticas, magnéticas e/ou biomédicas [25].

Um interessante caso de nanopartículas magnéticas *core-shell* são as bi-magnéticas. Nesse caso, o núcleo e a camada apresentam propriedades ferromagnéticas (FM), ferrimagnéticas (FiM) ou antiferromagnéticas (AFM).

Um importante fenômeno que surge desses sistemas bi-magnéticos é a polarização por intercâmbio (*exchange-bias*, em inglês) [29, 30]. Este fenômeno é associado à interação entre materiais FM e AFM e suas possíveis aplicações se dão em ímãs permanentes, gravação magnética, estabilização magnética entre outras [29].

Assim, o estudo da estrutura cristalina de tais materiais é extremamente importante para melhor compreender as suas propriedades. Neste trabalho, foi estudada a estrutura de dois materiais magnéticos: nanocubos núcleo-camada de FeO-Fe₃O₄ e nanopartículas de ferrita de Mn-Zn.

3.3.1 Nanocubos núcleo-camada de FeO-Fe₃O₄

Recentemente, particular atenção tem sido dada à classe de nanopartículas do tipo wustita (FeO) devido às suas propriedades magnéticas relacionadas a defeitos e à sua habilidade de se transformar quando processada quimicamente ou termicamente [31].

A wustita é um óxido de ferro não estequiométrico (Fe_xO, 0.84 < x < 0.95) [31] e, quando em *bulk*, não é estável em condições ambientes, desproporcionando-se em α-Fe e magnetita (Fe₃O₄) [32]. Em temperatura ambiente a formação de FeO somente é alcançada na forma nanométrica, devido à alta energia superficial das nanopartículas.

Além disso, FeO pode se oxidar em Fe₃O₄, o que dá origem a um sistema *core-shell* (núcleo-camada, em português). Estas nanopartículas núcleo-camada de FeO-Fe₃O₄ tem sido propostas para diversas aplicações, incluindo bioensaios magnéticos, como absorvedores de micro-ondas, em baterias de Li como anodo, na produção solar de hidrogênio via eletrólise de água, dispositivos de armazenamento e biomedicina [32].

Além disso, esse sistema é altamente reconhecido por apresentar *exchange-bias* [29] devido ao núcleo de FeO antiferromagnético e à camada ferromagnética de Fe₃O₄.

Com relação à morfologia das nanopartículas, muitos estudos têm se focado em formatos esféricos devido à facilidade em sintetizá-los. No entanto, o estudo de nanopartículas que diferem do formato esférico, em particular as com formato cúbico, vêm se intensificando [32–34]. Isso se dá, muito em parte, como discutido por Hai et al. (2010) [35], devido a diferentes formatos para as nanopartículas introduzirem propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas diferentes daquelas observadas quando as nanopartículas são esféricas.

3.3.2 Nanopartículas de ferrita de Mn e Zn

Ferritas de Mn e Zn são um importante material tecnológico devido às suas propriedades únicas, tais como alta permeabilidade magnética inicial, alta resistividade e baixa perda por histerese [36, 37].

Uma aplicação interessante se dá na área biomédica como traçador magnético em Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC), Imagem por Ressonância Magnética (IMR), no diagnóstico de câncer e outras doenças como diabetes e mal de Parkinson, cuja anormalidade causada nas funções gastrointestinais pode ser analisada pela motilidade usando sondas magnéticas [24, 26, 27].

A técnica de BAC é muito promissora devido ao seu baixo custo e por não requer radiação ionizante, o que permite exames rotineiros [38].

Grandes avanços têm sido feitos em se desenvolver bio-nanocompósitos usando as ferritas como núcleo magnético e não somente para o diagnóstico, mas também para o tratamento do câncer de mama como carreador de fármacos ou como agente de hipertermia [39].

3.4 Análise de materiais nanoestruturados

Como visto nas seções anteriores, as propriedades dos materiais dependem fortemente da sua estrutura atômica, bem como da composição química e sua escala de tamanho.

O estudo de como propriedades mecânicas, elétricas, magnéticas e luminescentes se transformam quando as suas dimensões são reduzidas a escalas nanométricas (10^{-9} m) é uma grande questão da área de ciência de materiais. Essa tarefa, no entanto, requer a utilização de métodos considerados estado-da-arte, o que inclui modelagem e experimentos, muitas vezes, realizados em concomitância.

Devido ao grande avanço tecnológico dos recursos computacionais existentes, o modelamento de dados experimentais se tornou uma ferramenta indispensável para a análise de sistemas nanocristalinos, não somente para entender as observações experimentais, mas também prever suas funcionalidades e propriedades. No lado experimental, métodos *in-situ* são bastante importantes já que os nanomateriais são geralmente metaestáveis, ou seja, longe da condição de equilíbrio perfeita, o que requer o estudo do comportamento de sua transformação de um estado para o outro.

A análise de materiais nanoestruturados pode ser realizada através de técnicas que envolvem o espalhamento e a difração de raios X. Uma das vantagens vem do fato de não serem destrutivas e considerarem um grande volume da amostra analisada. Além disso, devido aos grandes avanços dos laboratórios que produzem radiação síncrotron, métodos cada mais sofisticados se fazem disponíveis. Algumas das técnicas mais utilizadas de espalhamento e difração de raios X e o que fornecem são [40]:

- Difração de Bragg: estrutura cristalina, tensão residual, textura, distribuição de tamanhos de cristalitos, etc;
- Espalhamento a baixo-ângulo: formato da partícula, distribuição de tamanhos, fração volumétrica de fases, etc;
- Espalhamento elástico difuso: arranjo atômico local de materiais amorfos e/ou com cristalinidade reduzida, desordem, deformação, etc;
- Fluorescência: análise quantitativa de elementos;

- Espectroscopia de absorção de raios X: determinação da estrutura local;
- Técnicas de imagem: radiografia, tomografia, topografia e difração coerente, fornecendo imagem 2D e 3D de componentes e seus campos de tensão.

Como diferentes tipos de nanomateriais vêm sendo desenvolvidos e aperfeiçoados a cada dia, é muito importante que também se desenvolva o estudo dos métodos para caracterizá-los, para que se possa acompanhar tal evolução. Métodos para o estudo estrutural de nanomateriais são apresentados na Figura 3.2.

Figura 3.2: Escala demonstrando o alcance de cada método.

Assim sendo, nanomateriais oferecem uma grande oportunidade no campo tecnológico mas também propõe novos desafios para a comunidade científica, no que tange à sua caracterização. Em 1959, o físico Richard Feynman proferiu a sua famosa palestra **“Há muito espaço lá embaixo”** (*There's plenty of room at the bottom*) na Caltech, onde foi apresentada uma visão tecnológica sobre a miniaturização de componentes. Agora, mais de 50 anos depois, suas ideias tornam-se cada vez mais realidade, muito em parte, devido ao avanço de laboratórios especializados na análise da estrutura cristalina através da aplicação dos métodos descritos na Figura 3.2 e vários outros, como é o caso dos laboratórios síncrotron.

3.4.1 O problema da determinação da nanoestrutura

Os mais recentes materiais funcionais complexos, como é o caso de nanopartículas, possuem seu ordenamento atômico limitado a alguns nanômetros [41]. No passado, o avanço no estudo de materiais complexos se deu com a determinação da estrutura desses materiais através do estudo de monocristais.

Essa determinação, no entanto, é mais difícil se monocristais não estão disponíveis [42]. Técnicas envolvendo monocristais e difração de pó possuem soluções bem

estabelecidas e robustas para a determinação quantitativa da sua estrutura atômica, pelo menos quando se deseja obter informações sobre a sua estrutura cristalina média [41, 43]. Pode-se, por exemplo, colocar uma amostra em um difratômetro de raios X e rapidamente identificar a sua estrutura a partir de programas de computador.

No caso de materiais nanoestruturados, nem sempre tal procedimento é possível, já que este tipo de material tende a cristalizar com um ordenamento de curto alcance [42]. Logo, o seu perfil de difração é composto por uma distribuição de picos largos e contínuos, nem sempre fornecendo de imediato a identificação da sua estrutura. A necessidade de se determinar o arranjo atômico de materiais nanoestruturados de forma quantitativa e com alta precisão é o que chamamos de o **“problema da determinação da nanoestrutura”** [41].

Neste trabalho, procurou-se abordar este problema através da aplicação conjunta das técnicas de difração e espalhamento de raios X.

3.5 Análise de perfis de difração

Os picos presentes no perfil de difração podem se alargar, principalmente devido à convolução das seguintes propriedades [44]: tamanho finito dos cristalitos, discordâncias, defeitos planares (por exemplo, falhas de empilhamento), heterogeneidades químicas, relaxação de superfície (por exemplo, em nanopartículas) e contribuição devido ao instrumento de medida.

O procedimento de se determinar os efeitos citados acima é conhecido como análise de perfis de difração (*X-ray line profile analysis* - XLPA, em inglês). Apesar do termo XLPA somente ter sido usado muito tempo depois [45], a análise foi introduzida pioneiramente em 1918 por Scherrer [46]. Na Figura 3.3 alguns métodos de XLPA estão representados.

Figura 3.3: Representação do pico de difração medido como a convolução dos efeitos provocados pela amostra e pelo instrumento de medida. O perfil de difração pode ser analisado por vários métodos de XLPA para se obter informações sobre a amostra.

Desde então, muitos avanços foram feitos em XLPA. As principais contribuições foram feitas nos anos 1950 por Bertaut [47], Warren e Averbach [48, 49] e Williamson e Hall [50], que introduziram métodos para se estimar, além do tamanho médio de cristalitos, a microdeformação presente no material.

Posteriormente, avanços relevantes foram feitos para a estimativa das microdefor-

mações por Krivoglaz¹ [51] e Wilkens² [52], no estudo de densidade de discordâncias.

Pode-se citar ainda, nos anos 1990, as contribuições dadas por Ungár [53] e Balzar [54], também no estudo de densidade de discordâncias e no desenvolvimento de métodos para a determinação do tamanho e deformação dos cristalitos, respectivamente.

Atualmente, nesta área de caracterização microestrutural utilizando dados de difração de raios X, é reconhecido o sofisticado método desenvolvido por Scardi e Leoni [4,5]. Este método foi utilizado neste trabalho e será explicado com mais detalhes nas próximas seções.

Para uma detalhada descrição dos métodos de análise de perfis de difração (Scherer, Williamson-Hall e Warren-Averbach), em português, sugere-se a referência [55].

3.5.1 Contribuição do tamanho médio de cristalitos

Os picos de difração são alargados se o perfeito ordenamento dos átomos em um sólido cristalino é perdido, seja pela distorção da rede cristalina (microdeformação) ou por se “fragmentar” em domínios cristalinos menores com diferentes orientações cristalográficas. Esses pequenos domínios são geralmente chamados de cristalitos e o alargamento do pico de difração é devido à influência do seu tamanho finito. Quanto menor o cristalito (na direção perpendicular aos planos que refletem o raio X), maior é o alargamento do pico [44]. Esse alargamento também pode ser medido como largura integrada (área do pico/máxima intensidade do pico). De maneira mais formal, para um cristalito cúbico de arestas $D = Na$ (N é um número positivo inteiro e a é uma medida de comprimento), a largura integrada (β) pode ser definida como [5]:

$$\beta(s) = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} I(s) ds}{I_0} = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} \frac{\sin^2(\pi Nas)}{(\pi as)^2} ds}{\lim_{s \rightarrow 0} \frac{\sin^2(\pi Nas)}{(\pi as)^2}} = \frac{Na}{(Na)^2} = \frac{1}{D} \quad (3.1)$$

onde I_0 é a intensidade máxima do pico, $I(s)$ a intensidade observada no ponto s , sendo s uma variável do espaço recíproco definida como (para quantidades infinitesimais):

$$s = \frac{1}{d} - \frac{1}{d_{hkl}} = d \left(\frac{2 \sin \theta}{\lambda} - \frac{2 \sin \theta_{hkl}}{\lambda} \right) = (2 \cos \theta / \lambda) d\theta = (\cos \theta / \lambda) d2\theta \quad (3.2)$$

e $(\theta - \theta_{hkl})$ é o intervalo angular do pico de difração [56].

A Equação 3.1 é a conhecida equação de Scherrer, no espaço recíproco, para a determinação do tamanho de cristalitos. De forma mais geral, e no espaço real, pode

¹KRIVOGLAZ, M. A.; RYABOSHAPKA, K. P. Theory of X-ray scattering by crystals containing dislocation walls, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, v. 15, p.18-31, 1963 apud [51].

²WILKENS, M. The determination of density and distribution of dislocations in deformed single crystals from broadened X-ray diffraction profiles, *Physica Status Solidi A*, v. 2, p. 359-370, 1970 apud [52].

ser escrita como:

$$\beta(s) = \frac{K_\beta}{D} \quad (3.3)$$

onde K_β é uma constante que pode ser calculada para uma determinada reflexão hkl e diferentes formatos de cristalitos [57].

Substituindo a Equação 3.2 na Equação 3.3, temos:

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda K_\beta}{D \cos \theta} \quad (3.4)$$

A equação acima é a equação de Scherrer no espaço real. Para um sistema polidisperso, o tamanho de cristalitos D assume um outro significado, o de tamanho médio de cristalitos ponderado pelo volume (considerando uma distribuição do tamanho dos cristalitos):

$$\beta(2\theta) = \frac{\lambda K_\beta}{\langle L \rangle_V \cos \theta} \quad (3.5)$$

O parâmetro $\langle L \rangle_V$ na Equação 3.5 é o tamanho médio de cristalitos ponderado pelo volume e geralmente depende das características do sistema estudado, já que diferentes materiais possuem distribuições de tamanho diferentes. Por esta razão, este parâmetro também é chamado de tamanho de cristalitos aparente.

Além da contribuição do tamanho de cristalitos no perfil de difração demonstrada acima, pode-se também considerar a contribuição do tamanho como demonstrada por Bertaut [47] e Warren e Averbach [48].

Considerando uma função $V(t)$ que é comum ao cristal e a sua “dupla”, dupla obtida pela translação L na direção normal aos planos refletos, dividido pelo volume do cristal [58]:

$$V(L) = \int_{t=|L|}^{\infty} \left(1 - \frac{|L|}{V_c}\right) \frac{t da_t}{V_c} = \int_{t=|L|}^{\infty} \left(1 - \frac{|L|}{V_c}\right) g(t) dt \quad (3.6)$$

V_c é o volume do cristalito, da_t é a seção transversal total. Da derivada da Equação 3.6, temos:

$$\left. \frac{dV}{dL} \right|_{L=0} = - \int_0^{\infty} \frac{1}{t} g(t) dt = - \frac{1}{V} \int_0^{\infty} da_t = - \frac{1}{\langle L \rangle_A} \quad (3.7)$$

$\langle L \rangle_A$ é o tamanho médio de cristalitos ponderado pela área, definido como:

$$\langle L \rangle_A = \frac{\int_0^{\infty} t da_t}{\int_0^{\infty} da_t} \quad (3.8)$$

Normalizando $V(0) = 1$, $\langle L \rangle_A$ pode ser determinado através de um gráfico de $V(L)$ por L como a intersecção da abscissa e da tangente de $V(L)$ em $L = 0$ (vide Figura 3.4).

Figura 3.4: Determinação do tamanho médio de cristalitos ponderado pela área, $\langle L \rangle_A$. Adaptado da referência [44].

O método de determinação de $\langle L \rangle_A$ mostrado na Figura 3.4 é conhecido como método de Bertaut-Warren-Averbach ou simplesmente método de Warren-Averbach. Os tamanhos médios $\langle L \rangle_A$ e $\langle L \rangle_V$ apresentados são as formas mais comuns de se representar o tamanho médio de cristalitos de uma amostra policristalina, quando obtidos através de dados de difração de raios X.

3.5.2 Contribuição da microdeformação

Conforme discutido no início da seção anterior, os picos de difração podem ser alargados se as posições atômicas não seguem o ordenamento característico da estrutura cristalina. Os deslocamentos atômicos não-ideais são chamados de distorções na rede cristalina ou microdeformações.

Devido à complexidade deste assunto, nesta seção será feita a descrição da contribuição da microdeformação aos perfis de difração de forma heurística. Para mais detalhes sobre este assunto recomenda-se o Capítulo 3 da referência [44], o Capítulo 3 da referência [49] e o Capítulo 6 da referência [58].

Considerando uma deformação macroscópica homogênea (ou macrodeformação), que pode ser expressa como $\epsilon = \Delta d/d$ e diferenciando a Lei de Bragg tendo o comprimento de onda λ como variável, temos:

$$0 = 2\Delta d \sin\theta + 2d\Delta\theta \cos\theta \quad (3.9)$$

Colocando ϵ na Equação 3.9:

$$\Delta 2\theta = -2 \operatorname{tg} \theta \frac{\Delta d}{d} = -2\epsilon \operatorname{tg} \theta \quad (3.10)$$

A macrodeformação (ϵ) na Equação 3.10 provoca um deslocamento do pico de difração, bem definido na teoria de tensões residuais. Porém, se a deformação não for homogênea, diferentes partes do material difratarão em ângulos ligeiramente diferentes, o que provocará o alargamento do pico de difração. No caso, essa deformação é também chamada de microdeformação e a largura do pico e o formato dependerão da distribuição da microdeformação na amostra.

Geralmente, a microdeformação é expressa como $\sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle}$, que é denominada como raiz da microdeformação quadrática média (*root mean square strain* - RMSS, em inglês). Considerando a equação 3.10, temos:

$$\beta(2\theta) \propto \sqrt{\langle \epsilon^2 \rangle} \operatorname{tg} \theta \quad (3.11)$$

Aplicando a Equação 3.2 na Equação 3.11, temos:

$$\beta(s) \propto \frac{2 \operatorname{sen} \theta}{\lambda} = d^* \quad (3.12)$$

Da Equação 3.12 pode-se verificar que a microdeformação possui um efeito particular no espaço recíproco. Enquanto a influência do tamanho de cristalito é o mesmo para todos os pontos do espaço recíproco, a influência da microdeformação varia de ponto a ponto.

3.5.3 Contribuição instrumental

Além das contribuições da amostra ao perfil de difração, há também a contribuição do instrumento de medida. Por este motivo, é importante que se faça a correção da contribuição instrumental para que a análise seja feita considerando-se apenas a contribuição física da amostra.

Os fatores mais importantes que influenciam a largura e o formato dos picos de difração são [44]: (i) o tamanho da fonte de raios X, (ii) a divergência equatorial e axial do feixe (observados paralelamente e perpendicularmente, respectivamente, aos planos do feixe incidente e difratado), (iii) a largura da fenda de recepção, (iv) transparência da amostra, (v) distribuição do comprimento de onda do feixe incidente (dispersão espectral) e (vi) desalinhamento do difratômetro.

A correção é feita mais comumente usando-se um material padrão, por exemplo, Si 640d [59] e LaB₆ 660b [60] do NIST, para se obter uma descrição paramétrica do perfil instrumental (vide Figura 3.5). O material padrão deve possuir tamanho de cristalitos grande e pouca ou quase nenhuma microdeformação para que a contribuição no perfil

medido seja somente devido ao instrumento.

Figura 3.5: Largura a meia altura (*Full Width at Half Maximum* - FWHM, em inglês) por vetor espalhamento dos perfis de difração de Si NIST 640d medidos no ALBA (linha BL04 - MSPD) e LNLS (linha D10B-XPD).

Além dessas características, um bom material padrão geralmente possui vários picos, já que o alargamento instrumental varia com o ângulo, e um determinado pico próximo do material padrão pode ser utilizado para se corrigir o pico do material analisado [5].

De maneira resumida, o perfil instrumental (g) está convoluído perfil físico (f) da amostra (tamanho e deformação), resultado no perfil medido (h) [61]:

$$h = f * g \quad (3.13)$$

O perfil instrumental pode ser modelado através de funções analíticas simples, como Voigt, pseudo-Voigt, etc [5]. Assim sendo, o perfil obtido pode ser facilmente desconvoluído do perfil medido. Na Figura 3.6 o perfil instrumental simulado sobreposto ao perfil de difração medido por ser visto, conforme considerado pelo método de Rietveld. O perfil instrumental simulado foi obtido fixando-se os parâmetros da função de perfil, obtidos refinando-se previamente uma amostra padrão como o Si NIST 640d.

Figura 3.6: Perfil de difração de uma amostra nanocristalina de KY_3F_{10} e a contribuição instrumental simulada no software *TOPAS 6*.

3.6 Radiação síncrotron

A estrutura cristalina de materiais nanoestruturados pode ser estudada de forma muito eficiente utilizando-se difração de radiação síncrotron, isso porque o alto brilho espectral do feixe desse tipo de radiação, combinada com a radiação altamente focalizada permite a obtenção de dados com extrema qualidade.

Para melhor entender como a radiação síncrotron é eficiente no estudo de materiais nanoestruturados, podemos definir alguns conceitos básicos, começando pela sua definição básica. A luz síncrotron (ou radiação síncrotron) é a radiação eletromagnética emitida quando partículas carregadas que movem-se com velocidade próxima à da luz são forçadas a mudarem de direção por um campo magnético.

É interessante saber que luz síncrotron pode ser emitida naturalmente por objetos astronômicos, como é o caso da Nebulosa do Caranguejo [62] (uma remanescente de supernova na constelação de Touro). Porém, desde os anos 1940, a radiação síncrotron pode ser produzida artificialmente em anéis de armazenamento de elétrons que, devido justamente ao fenômeno da produção da luz síncrotron, são também chamados de síncrotrons.

3.6.1 Fontes síncrotron

As fontes de radiação síncrotron mais comuns atualmente são as de formato circular, também conhecidas como anéis de armazenamento, onde um feixe de elétrons é armazenado e mantido em trajetória circular produzindo a radiação síncrotron para

ser utilizada nos estudos com materiais.

Basicamente, o anel consiste de tubos a vácuo por onde os elétrons são forçados a seguir uma trajetória circular através da ação de ímas (*bending magnets*, em inglês). Os elétrons adentram o anel depois de serem acelerados por um acelerador linear (*linear accelerator* - LINAC, em inglês) e um intensificador (*booster*, em inglês), que lhes dá energia da ordem de GeV (vide Figura 3.7).

Figura 3.7: Representação do anel de armazenamento de um síncrotron. Adaptado da referência [63]

Ao seguir a trajetória circular (devido a ação dos ímãs), os elétrons perdem parte da sua energia, emitindo radiação síncrotron. A energia é recuperada através do campo elétrico de cavidades de radio frequência. Em suma, o anel basicamente é composto de seções que possuem ímãs (que focam e “curvam” o feixe) e cavidades de rádio frequência (que aceleram o feixe). Veja o anel de armazenamento com mais detalhes na Figura 3.8.

Figura 3.8: Representação do anel de armazenamento e seus principais dispositivos. Adaptado da referência [64].

O uso pioneiro da radiação síncrotron (após sua descoberta em 1947) nos anos 1960 e começo de 1970 se deu nos chamados síncrotrons de primeira geração, em máquinas que não eram dedicadas para esse propósito. Os experimentos com radiação síncrotron eram conduzidos durante experimentos de alta energia. Somente em meados de 1970 é que síncrotrons dedicados foram construídos, os chamados síncrotrons de segunda geração. Nestes síncrotrons, dispositivos magnéticos chamados *wigglers* começaram a ser utilizados, oferecendo melhora do brilho da radiação em comparação com ímãs usados anteriormente.

Com o aperfeiçoamento dos dispositivos magnéticos e a utilização de *undulators* que melhoraram ainda mais o brilho, surgiram os síncrotrons de terceira geração, que possuem arquitetura mais elaborada e um melhor controle do feixe [65]. Por exemplo, muitos experimentos de microscopia são conduzidos em síncrotrons, o que requer um feixe altamente focalizado em um pequeno ponto. Neste caso e em vários outros, a propriedade chamada de brilho espectral³ se torna muito importante, que possui unidade: $\text{fótons s}^{-1} \text{ mm}^{-2} \text{ mrad}^{-2} (0.1\% \text{ largura de banda})^{-1}$. Nos síncrotrons

³Brilho, brilhância ou brilho espectral? Na literatura, estes termos são usados muitas vezes com ambiguidade. Neste trabalho, adota-se o termo **brilho espectral** conforme definido referência [66].

de terceira geração, o brilho espectral é várias ordens de magnitude maior do que o alcançado pelos síncrotrons de primeira e segunda geração.

Por último, a quarta geração de síncrotrons (por exemplo, o SIRIUS) está sendo desenvolvida baseada em lasers de elétrons livres (*free electron laser* - FEL, em inglês), que são capazes de produzir curtos pulsos de luz coerentes com alta intensidade e brilho.

Na Figura 3.9 é feita uma comparação do brilho espectral das diferentes fontes em função do tempo, desde a sua descoberta.

Figura 3.9: Comparação do brilho das diferentes fontes em função do tempo, desde a sua descoberta. Adaptado das referências [63,67].

4 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA DOS MÉTODOS

4.1 Difração de pó

A difração de pó têm sido utilizada por mais de 100 anos (o método foi desenvolvido em 1916 por Debye e Scherrer [68,69] e em 1917 por Hull [70]) e se firma com uma das ferramentas mais essenciais para a caracterização estrutural de materiais. Os perfis de difração são obtidos em função de uma única variável independente, o ângulo de Bragg, que faz o método de difração de pó ser fundamentalmente simples. Um experimento bem executado fornece uma variedade enorme de informações estruturais a respeito da amostra. Na Figura 4.1 é possível visualizar as informações que podem ser obtidas de um perfil de difração.

Figura 4.1: Informação fornecida por um perfil de difração. Adaptado da referência [69].

Em termos mais formais, a distribuição radial, no espaço recíproco, da intensidade coerentemente espalhada por um dado conjunto de planos de uma amostra de pó, a reflexão de Bragg, pode ser caracterizada por parâmetros que definem a sua posição, máxima intensidade, área (intensidade integrada), dispersão, formato e assimetria.

As técnicas de difração de pó baseiam-se em um ou mais desses parâmetros e em quantas reflexões forem necessárias (ou puderem ser medidas) para uma dada aplicação. As reflexões de Bragg ainda podem se apresentar sobrepostas com a radiação de fundo (*background*, em inglês) devido ao espalhamento difuso dado pela amostra (nas próximas seções será visto que o espalhamento difuso fornece informações importantíssimas sobre a estrutura local do material).

O número, posição e intensidade das reflexões em um padrão de difração depende principalmente da simetria, tamanho da cela unitária e do ordenamento dos átomos dentro dela. A intensidade observada em um ponto x_i no perfil de difração é a soma das contribuições de todas as reflexões $h_j(x_i)$, mais o *background* $b(x_i)$ naquele ponto [70].

$$y(x_i) = \sum_j h_j(x_i) + b(x_i) \quad (4.1)$$

Geralmente, em um experimento por ângulo dispersivo, x é o ângulo de espalhamento 2θ (também chamado de ângulo de Bragg) e em um experimento por energia dispersiva, x é geralmente a energia ou a distância interplanar (d). Portanto, para se obter as reflexões individuais é necessário realizar uma desconvolução.

Como discutido nas seções anteriores, a largura e formato das linhas de difração individuais dependem de características do instrumento ou imperfeições estruturais presentes na amostra (tamanho finito dos cristalitos, deformações, etc). A linha de um perfil de difração $h(x)$ é portanto a convolução da contribuição dada pela amostra $f(x)$ mais contribuição do instrumento $g(x)$.

$$h(x) = f(x) * g(x) \quad (4.2)$$

Em estudos que envolvem a microestrutura da amostra, $f(x)$ é obtido removendo-se $g(x)$ de $h(x)$, por um processo de desconvolução. A contribuição instrumental provém da distribuição do comprimento de onda da radiação usada, convoluída por sua vez com várias outras funções devido à geometria do instrumento usado (tamanho da fonte, divergência do feixe, largura das fendas, desalinhamento, etc) [70]. Assim sendo, é sempre desejável se minimizar a contribuição instrumental, até onde seja possível, e corrigi-la de forma apropriada através do uso de materiais padrões certificados.

4.2 Método de Rietveld

O principal objetivo do método de Rietveld [2,3] é refinar parâmetros em um modelo que possa representar a estrutura cristalina, a partir de dados de difração. O método de Rietveld permite simultaneamente [71]: (i) indexar fases cristalinas, (ii) refinar a cela unitária, (iii) estimar o tamanho médio de cristalitos e microdeformação da rede

cristalina, (iv) analisar quantitativamente as fases, (v) refinar estruturas cristalinas, (vi) determinar orientação preferencial (textura), entre outros.

No geral, o método de Rietveld calcula o melhor difratograma que possa representar os dados obtidos experimentalmente.

Várias reflexões de Bragg contribuem para a intensidade (I_i) observada em um dado ponto i do difratograma. A intensidade calculada (I_{ci}) pelo método de Rietveld é determinada pelo fator de estrutura $|F_{hkl}|^2$ calculado através do modelo estrutural assumido *a priori*, que pode ser expresso pela Equação 4.3 [72]:

$$I_{ci} = s \sum_K L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_K A + I_{bi} \quad (4.3)$$

onde s é o fator de escala, L_{hkl} representa o fator de Lorentz, polarização e multiplicidade, ϕ é a função de perfil, P_K é o fator de orientação preferencial, A é o fator de absorção, F é o fator de estrutura para a reflexão hkl correspondente e I_{bi} é a intensidade do *background* no i -ésimo ponto.

Vale salientar que a equação acima representa apenas uma fase do material. Caso haja mais de uma fase, o que é comum, uma somatória sobre as fases deve ser adicionada:

$$I_{ci} = \sum_{f=1}^N s \sum_K L_{hkl} |F_{hkl}|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) P_K A + I_{bi} \quad (4.4)$$

onde N é o número de fases.

Cada parte da Equação 4.4 reflete a contribuição dada pela amostra analisada e pelo instrumento utilizado na medida. Por exemplo, a função de perfil (ϕ) é determinada por parâmetros microestruturais e pelo instrumento, o *background* (I_{bi}) possui informações a respeito da estrutura local e do instrumento.

Devido ao método de Rietveld requerer valores iniciais para todos os parâmetros refináveis, é recomendável que se refine cada parâmetro separadamente e em sequência apropriada, com base em modelos empíricos, fenomenológicos ou físicos [73].

A descrição dos parâmetros definidos acima pode ser consultada com riqueza de detalhes nas referências [71–73].

Os parâmetros da Equação 4.4 são refinados através do método de mínimos quadrados, sendo que o princípio do método de Rietveld é fazer com que a diferença da intensidade calculada e observada (I_i e I_{ci} , respectivamente) seja a menor possível. Ou seja, os parâmetros da Equação 4.4 são variados de forma que a soma do quadrado da diferença entre I_i e I_{ci} seja mínima. Essa quantidade a ser minimizada por ser definida pela função S :

$$S = \sum_i w_i (I_i - I_{ci})^2 \quad (4.5)$$

onde w_i é tomado como $1/I_i$.

Diz-se que o refinamento terminou quando a função S atinge o valor mínimo, ou seja quando:

$$\frac{\partial S}{\partial p_j} = 0 \quad (4.6)$$

Sendo que o processo para se chegar à condição estabelecida pela Equação 4.6 pode ser acompanhado através de índices de concordância, os chamados índices R . Estes índices são definidos em detalhes nas referências [71, 74].

4.3 Método de Pawley

Apesar do método de Pawley não ter sido diretamente utilizado neste trabalho, a sua fundamentação teórica é muito interessante, pois permite a introdução de conceitos utilizados no modelamento total de difração de pó, método que foi extensivamente usado neste trabalho.

O método de Pawley [1] consiste em um ajuste total do padrão de difração (*Whole Powder Pattern Fitting - WPPF*, em inglês) onde as intensidades são parâmetros ajustáveis, ou seja, não são condicionados a um modelo estrutural.

Pawley [1] sugeriu que o perfil de difração pode ser ajustado considerando-se os seguintes parâmetros:

1. Intensidade de cada reflexão hkl ;
2. Parâmetros da cela unitária $a, b, c, \alpha, \beta, \gamma$;
3. Erro na posição $2\theta_0$;
4. Parâmetros de alargamento dos picos (U, V, W);
5. Outros parâmetros de forma do pico η , etc.

A intensidade teórica é calculada através da seguinte equação [75]:

$$I(2\theta_i)_{calc} = b(2\theta_i) + \sum_j I_j P(2\theta_i - 2\theta_j)_j \quad (4.7)$$

onde $b(2\theta_i)$ é a intensidade do *background*, I_j é a intensidade integrada da j -ésima reflexão, $2\theta_j$ é a posição de máxima intensidade do pico, $P(2\theta_i)_j$ é a função de perfil e a soma é realizada sobre as reflexões vizinhas, que dá a contribuição em $2\theta_i$.

Em suma, neste método os picos do difratograma são ajustados sem um modelo estrutural mas em valores de 2θ fixos pelo tamanho e a simetria da cela unitária. Ele pode ser aplicado preliminarmente ao método de Rietveld, fornecendo valores de intensidade, parâmetros de cela e formato dos picos sem estar condicionado a um modelo estrutural.

4.4 Modelamento total do padrão de difração de pó

O modelamento total do padrão de difração de pó (*Whole Powder Pattern Modeling* – WPPM, em inglês) propõe a modelagem de perfis de difração sem usar funções de perfil analíticas através do refinamento de parâmetros microestruturais. Para isso, diferentes modelos para distorções da rede cristalina, o tamanho e formato dos cristallitos podem ser testados para simular ou modelar os dados de difração [4].

A contribuição dada pelos efeitos dos domínios cristalinos pode ser descrita pelo formato dos cristallitos (esférico, cúbico) e por sua distribuição de tamanho. As distorções podem ser consideradas através de modelos adequados para cada tipo de microdeformação, como por exemplo, a atribuição de um modelo geral que considere os desvios presentes na rede ou a presença de densidade de discordâncias.

Para se evitar o uso de funções de perfil previamente selecionadas, cujos parâmetros podem não ser diretamente e univocamente relacionados à quantidades físicas observáveis, o método WPPM propõe, então, descrever de forma direta a microestrutura através da Equação 4.8 [5].

$$I_{hkl}(s_{hkl}) = k(s_{hkl}) \sum_{hkl} w_{hkl} \int_{-\infty}^{\infty} \mathbb{T}_{hkl}(L) \exp[2\pi i L(s_{hkl} - \delta_{hkl})] dL \quad (4.8)$$

A soma da Equação 4.8 estende-se a todos planos (hkl) equivalentes que compõem a família de planos $\{hkl\}$. w_{hkl} e δ_{hkl} são, respectivamente, o peso e o deslocamento da condição de Bragg (causada por defeitos na rede, por exemplo, falhas de empilhamento) para a componente (hkl). Dessa maneira fica evidente que cada tipo de defeito na rede produz diferentes efeitos para diferentes (hkl)s.

A parte principal da Equação 4.8 é a transformada de Fourier (TF) $\mathbb{T}_{hkl}$ que pode ser escrita como o produto de TF's de todas as contribuições extrínsecas e intrínsecas ao perfil [4]:

$$\mathbb{T}_{hkl}(L) = T^{IP} \cdot A_{hkl}^T \cdot A_{hkl}^D \cdot A_{hkl}^{MGM} \cdot \dots \quad (4.9)$$

onde T^{IP} é a TF da função instrumental obtida de uma medida de um material padrão de referência, A_{hkl}^T é a contribuição do tamanho, A_{hkl}^D é a contribuição de discordâncias, A_{hkl}^{MGM} é a contribuição de um modelo geral para microdeformações e assim por diante.

Sendo assim, essa é a base do método WPPM, que baseia-se no modelamento em oposição ao ajuste, já que modelamento envolve o uso de informações físicas da amostra e do instrumento utilizado na aquisição dos dados, em todos os estágios da análise, e o ajuste usa *a priori* uma forma previamente selecionada (mas muitas das vezes flexível) para se descrever o perfil de difração de pó.

4.4.1 Modelo geral para a microdeformação

Neste trabalho, ao se usar o método WPPM, a microdeformação foi modelada usando o chamado modelo geral para a microdeformação. Este modelo assume que a Transformada de Fourier da contribuição da microdeformação pode ser escrita como [76, 77]:

$$A_{hkl}^{MD} = \exp[-Q^2 L^2 \langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle / 2] \approx \exp[-Q^2 \Gamma_{hkl} (aL + bL^2) / 2] \quad (4.10)$$

onde $Q = 4\pi \sin\theta / \lambda$ é o vetor espalhamento, $L = \frac{n\lambda}{2(\sin\theta_2 - \sin\theta_1)}$ é o comprimento de Fourier ($\theta_2 - \theta_1$ é a extensão do pico de difração), $\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle$ é a deformação quadrática média, a e b são parâmetros refináveis do programa *PM2K* [5]. Γ_{hkl} é a forma invariante elevada à quarta dos índices de Miller para materiais cúbicos, definido como [76–78]:

$$\Gamma_{hkl} = A + B \left[\frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right] \quad (4.11)$$

onde A e B também são parâmetros refináveis obtidos através do programa *PM2K*. Então, das Equações 4.10 e 4.11, $\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle$ pode ser calculado através de:

$$\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle = \left[A + 2(B - A) \frac{h^2 k^2 + k^2 l^2 + l^2 h^2}{(h^2 + k^2 + l^2)^2} \right] \left(\frac{a}{L} + b \right) \quad (4.12)$$

Portanto, a deformação quadrática média pode ser obtida através do programa *PM2K*. Logo, é possível calcular a raiz da deformação quadrática média (*Root Mean Square Strain* - RMSS, em inglês) e a raiz do deslocamento quadrático médio (*Root Mean Square Displacement* - RMSD, em inglês), dados pelas expressões $\sqrt{\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle}$ e $L(\sqrt{\langle \epsilon_{hkl}^2 \rangle})$ [76], respectivamente, permitindo assim a construção do gráfico de Warren [48].

4.5 Método de Warren-Averbach

O método de Warren-Averbach foi brevemente introduzido na Seção 3.5.1. Porém, não foi mencionada a microdeformação e como o método faz a separação entre essa contribuição e o tamanho. Logo, é interessante discuti-lo com mais detalhes. Conforme a descrição feita por Warren [48], o perfil de difração medido pode ser representado por uma série de Fourier no espaço recíproco:

$$P(2\theta) = \frac{KNF^2}{\text{sen}^2\theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [\cos 2\pi h(n + Z_n) + i \cdot \text{sen} 2\pi h(n + Z_n)] \quad (4.13)$$

onde $P(2\theta)$ é o perfil de difração medido por 2θ , F é o fator de estrutura e K é o fator angular. N representa o número de celas unitárias no material analisado, n é o número harmônico e h é dado por:

$$h = \frac{2 \text{sen}\theta}{\lambda |\vec{b}|} = \frac{2|\vec{a}| \text{sen}\theta}{\lambda} \quad (4.14)$$

Ainda da Equação 4.13, Z_n é a distância entre pares de celas unitárias que possuem um n -ésimo vizinho com o mesmo número de colunas e pode ser representado por $Z_n = n\langle\epsilon_L\rangle$, onde $\langle\epsilon_L\rangle$ é a deformação média causada por uma distorção na rede cristalina ao longo da direção $\vec{a}$. Dada a definição de que $Z_{-n} = -Z_n$ [48], a somatória sobre seno (função ímpar) será nula. Logo, a Equação 4.13 pode ser reescrita como:

$$P(2\theta) = \frac{KNF^2}{\text{sen}^2\theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} \langle \cos 2\pi h(n + Z_n) \rangle \quad (4.15)$$

Através de relações trigonométricas e definindo-se $A_n = N' \cos(2\pi h Z_n)$, onde N' é um termo relacionado com o comprimento de colunas de células unitárias e é derivado de N , a Equação 4.15 se torna:

$$P(2\theta) = \frac{KN'F^2}{\text{sen}^2\theta} \sum_{n=-\infty}^{+\infty} [\cos(2\pi h n)] \quad (4.16)$$

Portanto, o coeficiente de Fourier real é o produto de dois termos, um dependente do comprimento de colunas de celas unitárias e, portanto, relacionado ao tamanho médio de cristalitos por outro relacionado à deformação e que depende de $1/d$, onde d é a distância interplanar do material analisado. Logo, o coeficiente real pode ser considerado como sendo:

$$A\left(L, \frac{1}{d}\right) = A^T(L) \cdot A^D\left(L, \frac{1}{d}\right) \quad (4.17)$$

onde os sobrescritos T e D referem-se a tamanho e deformação, respectivamente. L é o chamado comprimento de Fourier.

É possível, portanto, separarmos os dois coeficientes, já que o coeficiente relacionado à deformação $A^D(L, 1/d)$ depende da ordem da reflexão e pode ser reescrito como $\cos 2\pi \epsilon_L L/d$ [48]. Logo, assumindo que L tende a zero e aplicando o logaritmo dos dois lados da Equação 4.17, temos:

$$\ln A\left(L, \frac{1}{d}\right) = \ln A^S(L) - \frac{2\pi^2 \langle \epsilon_L^2 \rangle L^2}{d^2} \quad (4.18)$$

onde $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ é a deformação quadrática média (*mean squared strain*) relacionada a L .

Portanto, utilizando-se múltiplas ordens de reflexão (pelo menos duas) é possível separar os dois coeficientes construindo-se um gráfico de $\ln A(L, 1/d)$ por $1/d^2$. O coeficiente relacionado ao tamanho $A^S(L)$ é obtido pelo coeficiente linear da reta ajustada no gráfico e $\langle \epsilon_L^2 \rangle$ pode ser obtido do coeficiente angular (Vide Figura 4.2).

Figura 4.2: Separação da contribuição da microdeformação e do tamanho de cristalito através do método de Warren-Averbach.

Para a determinação do tamanho médio de cristalitos pode-se construir um gráfico de $A^S(L)$ por L , assim como o apresentado na Seção 3.5.1. A derivada de $A^S(L)$ em relação a L , para L tendendo a zero (derivada negativa), nos dá o tamanho médio de cristalito. Ou seja, a intersecção da reta ajustada à inclinação inicial da curva no gráfico no eixo L , nos dá o tamanho médio de cristalito ponderado pela área $\langle L \rangle_A$.

4.5.1 Distribuição do tamanho de cristalitos

Além do tamanho médio é possível também calcular a distribuição de tamanhos utilizando a função lognormal e o tamanhos médios de cristalitos ponderado pela área $\langle L \rangle_A$ e pelo volume $\langle L \rangle_V$. Para isso, pode-se considerar as seguintes relações [79]:

$$\langle L \rangle_A = - \frac{A^S(0)}{\lim_{L \rightarrow 0} \left(\frac{dA^S}{dL} \right)} \quad (4.19)$$

$$\langle L \rangle_V = 2 \int_0^{\infty} A^S(L) dL \quad (4.20)$$

Alem das Equações 4.19 e 4.20 é conveniente expressar o cristalito através de uma esfera ou poliedro convexo regular. Assim sendo, considera-se como parâmetro de

tamanho de cristalito (D) o diâmetro (no caso de esferas) ou o lado do polígono que forma o poliedro. A distribuição de tamanho de cristalitos de materiais nanocristalinos geralmente é bem descrita pela distribuição lognormal [80, 81]:

$$g(D) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}D \ln \sigma} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln \frac{D}{D_0}}{\ln \sigma} \right)^2 \right] \quad (4.21)$$

onde D_0 e σ são a média e a variância da distribuição lognormal.

Através de relações entre $\langle L \rangle$ e D a Equação 4.21 pode ser obtida. Estas relações dependem do formato assumido para o cristalito. Para cristalitos esféricos, temos [79]:

$$\langle L \rangle_A = \frac{2}{3} D_0 \exp \left(\frac{5}{2} \ln^2 \sigma \right) \quad (4.22)$$

$$\langle L \rangle_V = \frac{3}{4} D_0 \exp \left(\frac{7}{2} \ln^2 \sigma \right) \quad (4.23)$$

Portanto, resolvendo as Equações 4.22 e 4.23, os parâmetros D_0 e σ podem ser facilmente obtidos, o que permite a descrição da distribuição.

4.6 Espalhamento total

Como discutido nas seções anteriores, com o advento da nanotecnologia, materiais que apresentam cada vez menos periodicidade do arranjo atômico são produzidos, e os métodos de cristalografia tradicionais que estão fundamentados na Lei de Bragg, e assumem a perfeita periodicidade da rede cristalina, podem não ser suficientes para se determinar a estrutura desses materiais mais complexos.

Isso se deve ao fato dos picos de Bragg em perfis de difração de raios X, para amostras nanocristalinas, geralmente se sobrepõem, principalmente, devido ao seu tamanho nanométrico que alarga os picos de difração. Tais perfis de difração, que geralmente também apresentam considerável desordenamento estrutural local, são difíceis de serem estudados por técnicas de difração tradicionais.

Portanto, para materiais nos quais há quebra do ordenamento tridimensional dos domínios que difratam coerentemente, é interessante se determinar a posição relativa dos átomos que se encontram próximos o bastante para interagirem entre si. Tal estudo pode ser realizado analisando o seu ordenamento de curto e médio alcance, utilizando-se métodos de espalhamento total (*Total Scattering*, em inglês) derivados a partir da Equação de Espalhamento de Debye (*Debye Scattering Equation*, em inglês).

Neste trabalho, propõe-se aplicar a chamada técnica de análise por função de distribuição de pares atômicos (*Atomic Pair Distribution Function* - PDF, em inglês), que considera o espalhamento total da amostra, no estudo de materiais nanoestruturados.

4.7 Equação de espalhamento de Debye

Para se entender a análise por função de distribuição de pares atômicos (PDF) é necessário antes se conhecer a Equação de Espalhamento de Debye (*Debye Scattering Equation*, em inglês) que explica o espalhamento dado por materiais não-cristalinos. O desenvolvimento das equações apresentado a seguir foi baseado em trabalhos realizados por Alloyeau et al. [82] e Warren [49].

Há uma expressão que descreve a amplitude espalhada por um átomo, mais comumente chamada de fator de espalhamento (f_m) que pode ser escrita como:

$$f_m(\vec{s} - \vec{s}_0) = \int_V \rho_m(\vec{r} - \vec{r}_m) e^{(\frac{2\pi i}{\lambda})(\vec{s} - \vec{s}_0)(\vec{r} - \vec{r}_m)} d^3\vec{r} \quad (4.24)$$

Onde ρ_m é a densidade eletrônica do átomo na posição $\vec{r}_m$, sendo a densidade total dada por:

$$\rho_{total}(\vec{r}) = \sum_m \rho_m(\vec{r} - \vec{r}_m) \quad (4.25)$$

Considerando a amostra estudada composta por átomos arranjados de forma quase ou totalmente aleatória (por exemplo, gases, líquidos, sólidos amorfos, materiais nanoestruturados) é possível estudar o seu arranjo atômico considerando-se a posição de cada átomo. A intensidade espalhada pela amostra pode ser calculada somando-se a amplitude de espalhamento dos diferentes átomos que compõem a amostra e multiplicando pelo seu complexo conjugado:

$$I = \sum_m f_m e^{(\frac{2\pi i}{\lambda})(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{r}_m} f_n^* e^{(-\frac{2\pi i}{\lambda})(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{r}_n} \quad (4.26)$$

onde m, n são átomos que compõem a amostra e $\vec{r}_m, \vec{r}_n$ são os vetores que descrevem as posições de m, n .

A Equação 4.26 é a mesma para um cristal, porém agora não se assume a periodicidade da posição dos átomos. Logo, neste caso, não se assume relação alguma entre os vetores $\vec{r}_m$. A Equação 4.26 pode ser simplificada reescrevendo-a em termos do vetor diferença $\vec{r}_{mn} = \vec{r}_m - \vec{r}_n$:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n e^{(\frac{2\pi i}{\lambda})(\vec{s} - \vec{s}_0)\vec{r}_{mn}} \quad (4.27)$$

Considerando que cada vetor $\vec{r}_{mn}$ pode assumir todas as direções no espaço (assumindo esse espaço esférico) [49], em termos de $Q = \frac{4\pi \sin\theta}{\lambda}$, a média do termo exponencial da Equação 4.27 é dada por:

$$\left\langle e^{\left(\frac{2\pi i}{\lambda}\right)(\vec{s}-\vec{s}_0)\vec{r}_{mn}} \right\rangle = \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} \quad (4.28)$$

Substituindo a Equação 4.28 na Equação 4.27 temos que:

$$I = \sum_m \sum_n f_m f_n \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} \quad (4.29)$$

A Equação 4.29 é conhecida como *Equação de Espalhamento de Debye* (*Debye Scattering Equation*, em inglês) e é a base dos métodos de espalhamento total.

4.8 Função distribuição de pares atômicos

Conforme discutido anteriormente, em análises cristalográficas convencionais, os picos de Bragg e o espalhamento difuso são analisados separadamente. A estrutura é determinada somente com base na informação fornecida pela posição, intensidade e formato dos picos de difração, enquanto informação a respeito de desvios na rede cristalina de sua forma perfeita é obtida através do estudo do espalhamento difuso.

A técnica que permite a análise simultânea tanto dos picos de Bragg como do espalhamento difuso é chamada de *espalhamento total*, onde os dados de todo o espaço recíproco sobre um amplo intervalo do vetor de espalhamento $\vec{Q}$ são utilizados. Para isso, a Transformada de Fourier ($\mathcal{F}$) dos dados de espalhamento é necessária.

A análise de Fourier dos dados de espalhamento total é realizada sobre a função distribuição de pares atômicos (*Pair Distribution Function* - PDF, em inglês). Em suma, a PDF $G(r)$ nos dá a probabilidade de se encontrar pares de átomos separados por uma distância r . Sendo que a $G(r)$ para uma dada estrutura pode ser obtida ao nos posicionarmos em um dado átomo m e “olharmos” em volta dele [83]. Um pico é gerado toda vez que um átomo n é “encontrado” a uma distância r_{mn} , sendo que este procedimento repete-se para todos os átomos e a $G(r)$ total pode ser obtida (veja a Figura 4.3).

Figura 4.3: Representação ilustrativa da função distribuição de pares $G(r)$ para o grafeno.

Para se deduzir as equações utilizadas no método de análise por PDF pode-se calcular, primeiramente, a chamada *função de estrutura de espalhamento total* $S(\vec{Q})$. Vale salientar que $S(\vec{Q})$ (que é uma intensidade [84]) não deve ser confundida com o fator de estrutura, F . Com estas observações em mente, consideremos a Equação de Espalhamento de Debye (EED) dada pela Equação 4.29 e simplificando para o caso em que amostra contém apenas um tipo de átomo, a EED pode ser reescrita como:

$$I = N f^2 \sum_m \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} \quad (4.30)$$

onde $Q = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}\theta$ é o vetor de espalhamento.

No entanto, deve-se considerar na soma da Equação 4.30 que há N termos referentes à interação de cada átomo com ele mesmo [85]. Sendo que essa soma vai a 1, já que, $r_{mn} \rightarrow 0 \Rightarrow \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} \rightarrow 1$. Portanto, a Equação 4.30 pode ser reescrita como:

$$I = Nf^2 \left(1 + \sum_{m'} \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} \right) \quad (4.31)$$

Considerando agora que a distribuição de átomos é descrita por uma função contínua, em que $\rho(r)$ é o número de átomos por volume a uma distância r do átomo de referência, distribuídos em uma casca esférica de raio r e espessura dr , a Equação 4.31 torna-se [86]:

$$I = Nf^2 \left[1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho(r) \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} dr \right] \quad (4.32)$$

Seja ρ_0 a densidade média de átomos na amostra, a Equação 4.32 pode ser reescrita como:

$$I = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} dr + \int_0^\infty 4\pi r^2 \rho_0 \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} dr \right\} \quad (4.33)$$

A integral do último termo é o chamado espalhamento central que ocorre para baixos ângulos, que geralmente não é resolvido experimentalmente [86]. Logo, considerando apenas as quantidades que podem ser obtidas experimentalmente, a Equação 4.33 torna-se:

$$I = Nf^2 \left\{ 1 + \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} dr \right\} \quad (4.34a)$$

$$\frac{I}{Nf^2} - 1 = \int_0^\infty 4\pi r^2 [\rho(r) - \rho_0] \frac{\text{sen}(Qr_{mn})}{(Qr_{mn})} dr \quad (4.34b)$$

Aplicando-se a $\mathcal{F}$ na Equação 4.34b temos:

$$r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{1}{2\pi^2} \int_0^\infty Q \left(\frac{I}{Nf^2} - 1 \right) \text{sen}(rQ) dQ \quad (4.35)$$

Sendo que:

$$\frac{I}{Nf^2} - 1 = S(\vec{Q}) \quad (4.36)$$

$S(\vec{Q})$ é a chamada *função de estrutura de espalhamento total*, muito importante nas análises por PDF, já que é uma quantidade que pode ser diretamente medida [84].

A Equação 4.36 foi deduzida em detalhes por Klug e Alexander [86], considerando que vários tipos de átomos compõem a amostra, sendo que o resultado é obtido de forma totalmente análoga à apresentada anteriormente. Multiplicando-se ambos os lados da Equação 4.35 por 4π , temos:

$$4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty Q \left(\frac{I}{Nf^2} - 1 \right) \sin(rQ) dQ \quad (4.37)$$

A Equação 4.37 é a forma usual de se representar a função para se obter a *função distribuição de pares*.

Neste ponto, todas as equações utilizadas na análise por PDF foram obtidas. O primeiro termo da Equação 4.37 pode ser reescrito da seguinte forma:

$$4\pi r [\rho(r) - \rho_0] = 4\pi\rho_0 \left[\frac{\rho(r)}{\rho_0} - 1 \right] = 4\pi\rho_0 [g(r) - 1] \quad (4.38)$$

Sendo que o termo $g(r)$ corresponde à *função distribuição de pares atômicos* (*atomic pair distribution function*, em inglês) [84]. A função $g(r)$ é uma quantidade física de extrema importância, pois a estrutura cristalina pode ser determinada através dela. Isto é possível, já que $\rho_0 \cdot g(r)$ é a representação microscópica da densidade de pares atômicos. Com esta relação é possível se determinar diretamente as posições relativas dos átomos em um sólido, permitindo, portanto, um estudo do ordenamento estrutural de curto e médio alcance do material.

Pode-se definir, agora, a chamada função distribuição de pares reduzida ($G(r)$).

$$G(r) = 4\pi\rho_0 [g(r) - 1] \quad (4.39)$$

A vantagem da $G(r)$ é o fato dela ser obtida diretamente da $\mathcal{F}$ de $S(Q)$ e não ser necessário assumir um valor para ρ_0 .

Idealmente seria necessário medir Q até o infinito, já que a $\mathcal{F}$ é realizada. O uso do valor finito de Q faz com que a resolução no espaço real diminua. Logo, altas energias são necessárias para que altos valores de Q possam ser acessados. Tais valores de energia devem ser maiores que 30 keV [84].

Em suma, $G(r)$ é uma função que oscila ao redor de zero. Os picos positivos indicam a probabilidade de se achar distâncias entre pares de átomos, ou seja, uma região em que a densidade de pares é maior que a densidade média do material ($\rho(r) > \rho_0$). Por sua vez, os picos negativos correspondem a regiões nas quais a densidade de pares é menor que a densidade média ($\rho(r) < \rho_0$). Para nêutrons, picos positivos indicam dois núcleos com comprimento de espalhamento ambos negativos ou positivos, enquanto picos negativos indicam pares com comprimento de espalhamento de sinais opostos [87].

É interessante ainda ressaltar que, recentemente, a análise por PDF foi aplicada também no estudo da distribuição do tamanho de cristalitos de nanopartículas de Pt [88]. Tal fato é muito interessante, pois amplia a aplicação da análise por PDF, não somente para o estudo da estrutura local e média, mas também para o estudo da estrutura de longo alcance.

Por último, é comum comparar-se a espectroscopia de absorção de raios X (*X-ray*

absorption spectroscopy - XAS, em inglês), especialmente a espectroscopia de estrutura fina de absorção de raios X (*extended X-ray absorption fine structure* - EXAFS, em inglês) com o método PDF. Isso porque ambas permitem o estudo da estrutura local.

A maior diferença, no entanto, reside no fato da EXAFS prover informação de curto alcance ($\lesssim 5 \text{ \AA}$) de um elemento específico [89], enquanto a PDF não permite a escolha do elemento. Por sua vez, a PDF permite que, além da análise do curto alcance, camadas de coordenação maiores ($\gtrsim 5 \text{ \AA}$) sejam estudadas, o que não é possível usando-se EXAFS. Portanto, nesse sentido, as técnicas de EXAFS e PDF podem ser consideradas complementares.

4.9 Espalhamento ressonante de raios X

Cada átomo possui a sua própria borda de absorção para raios X para uma dada energia característica. Esta borda representa o limite da energia de excitação, acima da qual um elétron interno pode ser ejetado para um estado contínuo.

Este fenômeno de absorção de raios X se dá principalmente quando elétrons da camada K ou L são excitados. Logo, estudos são focados principalmente nas bordas de absorção K ou L.

Geralmente, em experimentos de difração de raios X, escolhem-se energias afastadas das bordas de absorção dos elementos do material analisado fazendo com que o fator de espalhamento f independa da energia [90].

Figura 4.4: Variação da correção de dispersão com energia para os termos f' e f'' .

No entanto, quando a energia do feixe incidente na amostra é próxima da borda de absorção dos elementos que a constituem, o fator de espalhamento f torna-se complexo, assumindo a forma (na teoria não-relativística) [90–92]:

$$f(Q, E) = f_0(Q) + f'(E) + i f''(E) \quad (4.40)$$

onde f_0 é o fator de espalhamento do elemento A , f' e f'' são a parte real e imaginária da correção de dispersão ressonante, E é a energia dos fótons incidentes e Q o vetor

de espalhamento.

Em uma energia suficientemente perto da borda de absorção do elemento A , f' e f'' tornam-se fortemente dependentes de E . A parte imaginária f'' é relacionada ao coeficiente de absorção fotoelétrico μ por [92]:

$$f''(\nu) = \frac{mc\nu}{4\pi Ne^2} \cdot \mu(\nu) \quad (4.41)$$

onde ν é a frequência dos fótons, m é a massa do elétron, c é a velocidade da luz, N a densidade dos átomos e e a carga do elétron. f' e f'' estão associados por uma relação de Kramers-Kronig dada por:

$$f'(\nu_0) = \frac{2}{\pi} \int_0^\infty \frac{\nu f''(\nu)}{\nu_0^2 - \nu^2} d\nu \quad (4.42)$$

Portanto, a Equação 4.42 fornece um método para se calcular f' sabendo-se f'' num amplo intervalo de ν , logo de E [93]. Em outras palavras, as Equações 4.41 e 4.42 fornecem uma maneira de se obter as correções de dispersão ressonante.

Tal dependência do fator de espalhamento com a energia faz com que a variação da intensidade detectada permita o estudo da estrutura fina dos estados eletrônicos de vários materiais [94].

Como um exemplo de aplicação do espalhamento ressonante de raios X em cristalografia, pode-se citar o trabalho realizado por Waseda et. al (1995) [94], no qual foram utilizadas diferentes energias do feixe incidente de raios X, perto das bordas de absorção do Zn, Co e Fe, para o estudo da distribuição de cátions na estrutura do espinélio.

5 MÉTODOS EXPERIMENTAIS E MATERIAIS

5.1 Coleta de dados

Os dados de difração e espalhamento de raios X foram coletados na linha BL04-MSPD [95] do laboratório ALBA (Barcelona, Espanha) e na linha D10B-XPD do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS - Campinas, SP).

Nas medidas efetuadas no laboratório ALBA, as amostras foram introduzidas em capilares de borossilicato com 0.8 mm de diâmetro e mantidos sob rotação durante a aquisição dos dados (Figura 5.1). Foi utilizada a geometria de transmissão (Debye-Scherrer) e um detector Mythen II de seis módulos para se coletar os dados.

Figura 5.1: Amostra preparada dentro de um capilar para ser medida na linha MSPD-ALBA.

Já nas medidas efetuadas no LNLS, as amostras foram preparadas em um porta-amostras de alumínio (Figura 5.2) e mantidos sob rotação durante a aquisição dos dados. Foi utilizada a geometria de relexão (Bragg-Brentano, $\theta - 2\theta$) e um detector pontual Cyberstar X1000 (FMB Oxford) com cristal analisador. Todas as medidas foram realizadas à temperatura ambiente. As condições de medida foram sumarizadas na Tabela 5.1 .

Figura 5.2: Amostra preparada em um porta amostras de alumínio para ser medida na linha XPD-LNLS.

Tabela 5.1: Condições das medidas de difração de raios X para todas as amostras analisadas neste trabalho.

Amostra	Ano	Energia (keV)	λ (Å)	Intervalo 2θ (°)	Q_{max} (Å ⁻¹)	Local
KY ₃ F ₁₀	2014	30,02	0,413	1,005 a 123,693	26,8	ALBA
MZF005	2017	30,09	0,412	0,600 a 126,300	27,2	ALBA
MZF010	2015	29,17	0,425	1,026 a 124,992	26,2	ALBA
MZF020	2015	29,17	0,425	1,026 a 124,992	26,2	ALBA
MZF020	2017	7,09	1,748	28,000 a 91,980	5,2	LNLS
MZF020	2017	9,66	1,284	20,000 a 80,980	6,4	LNLS
MZF020	2017	6,53	1,899	30,000 a 108,000	5,4	LNLS
MZF050	2015	29,17	0,425	1,026 a 124,992	26,2	ALBA
MZF100	2015	29,17	0,425	1,026 a 124,992	26,2	ALBA
Nanocubos	2013	20,00	0,620	0,003 a 47,126	8,1	ALBA
Nanocubos	2014	30,02	0,413	1,041 a 124,095	26,8	ALBA
Nanocubos	2015	30,02	0,413	1,063 a 121,093	26,5	ALBA
Nanocubos	2017	30,09	0,412	0,526 a 126,298	27,2	ALBA

As microscopias eletrônicas de transmissão das amostras de KY₃F₁₀ e das ferritas de Mn-Zn foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JEM-200C utilizando uma tensão de aceleração de 200 kV.

As microscopias dos nanocubos foram obtidas em um microscópio JEOL modelo JEM-2011 com tensão de aceleração de 200 kV.

As medidas de fluorescência de raios X foram obtidas utilizando-se microscópios eletrônicos de varredura da Zeiss modelo EVO LS15 e Philips modelo XL30, equipados com os sistemas de detecção Oxford INCA x-act e EDAX Apollo X EDS, respectivamente.

5.2 Processamento de dados

5.2.1 Modelamento *small box* e *big box*

Para análise dos dados de PDF, geralmente duas aproximações podem ser utilizadas, os chamados modelamentos *small box* e *big box* (pequena e grande caixa, em português, respectivamente). Tais termos referem-se a como o material a ser analisado será considerado durante o modelamento.

Para o caso da aproximação *small box*, a estrutura é definida em termos da menor cela unitária possível e a partir daí calcula-se a PDF. As distribuições das distâncias entre pares de átomos são calculadas por convoluções de funções gaussianas, o que resulta na PDF calculada. Este procedimento é uma analogia quase idêntica ao método de Rietveld, já que os parâmetros sendo refinados são os mesmos. A diferença é que a estrutura local está sendo refinada, ou seja, informações sobre as correlações de curto alcance estão sendo obtidas [84].

Para a aproximação *big box*, a estrutura é descrita por uma supercela, por exemplo de $10 \times 10 \times 10$, que descreve completamente a nanopartícula, ou pelo menos, uma grande fração dela. Portanto, o modelo é criado com milhares de átomos em uma “grande caixa” que descreve o material [87]. A PDF é então calculada a partir deste modelo e comparada aos dados experimentais.

Simulações do sólido podem ser feitas, por exemplo, dada a energia de um par de átomos em função da sua separação. Pode-se colocar na caixa um grande número de átomos e calcular a energia dessa configuração.

Logo, métodos de minimização de energia devem ser aplicados neste caso, sendo este um grande problema a ser estudado, através de vários algoritmos que minimizam a energia do sistema. Um método bastante utilizado é o Monte-Carlo reverso que aplica o algoritmo de Metropolis-Hastings, uma aproximação estatística que produz um conjunto randômico de átomos que segue uma distribuição Boltzmann de energias [84].

Neste trabalho, foi aplicada a aproximação *small box*, ou seja, os modelamentos partiram da definição da cela unitária, com condições de contorno periódicas, usando o método de mínimos quadrados para se minimizar o valor residual entre o modelo calculado e os dados experimentais.

5.2.2 Programas computacionais utilizados

Os programas computacionais utilizados neste trabalho foram sumarizados na Tabela 5.2.

Tabela 5.2: Programas computacionais utilizados.

Tarefa	Programa computacional
Converter dados de difração em $G(r)$	<i>PDFgetX3</i> [97]
Modelamento de $G(r)$	<i>PDFgui 1.1</i> [98]
Refinamento Rietveld dos dados de difração	<i>TOPAS 6</i> [99]
Modelamento dos dados de difração por WPPM	<i>PM2K v.3</i> [5]
Desenhos das estruturas cristalinas	<i>ATOMS</i> [100]
Desconvoluções dos picos usando funções não lineares	<i>Origin 9.5</i> [101]

5.3 Materiais

Neste trabalho foram analisados três diferentes tipos de nanomateriais, a saber:

- Nanopartículas de KY_3F_{10} ;
- Nanocubos *core-shell* (núcleo-camada, em português) de $FeO-Fe_3O_4$;
- Nanopartículas de ferritas de Mn e Zn.

5.3.1 Estratégias para os refinamentos

Ao se realizar o refinamento ou modelamento dos dados experimentais é muito importante se definir estratégias para tal tarefa. Por exemplo, por qual parâmetro começar o refinamento, qual manter fixo, etc.

Não existe uma estratégia única, pois cada material a ser analisado apresenta características diferentes; logo, muitas vezes diferentes estratégias necessitam ser adotadas para se conseguir um bom refinamento.

Pode-se tentar, no entanto, definir alguns passos a serem seguidos a fim de facilitar o processo de análise. Frisa-se, novamente, que cada caso é particular e os passos descritos a seguir não devem ser seguidos a risca, mas tomados como um “guia”.

No caso do refinamento de Rietveld a ordem dos parâmetros refinados, adotada neste trabalho, foi:

1. Deslocamento da amostra e zero do difratômetro;
2. Parâmetros de rede e os parâmetros da função de perfil;
3. Posições atômicas;
4. Fator de deslocamento atômico;
5. Ocupação;
6. Tamanho médio de cristalitos;
7. Microdeformação.

Para o refinamento da PDF (usando-se o programa *PDFgui*) [96]:

1. Fator de escala e parâmetros de rede;
2. Posições atômicas;
3. Fator de deslocamento atômico;
4. *delta* (considera a correlação do movimento dos átomos);
5. *spdiometer* (atenuação da PDF devido ao tamanho do domínio cristalino);
6. Ocupação.

A cada passo deve-se sempre verificar os valores dos parâmetros, pois alguns programas podem fornecer valores “não-físicos”, como por exemplo, fatores de deslocamento atômico negativos ou ainda valores de incertezas muito altos, devido geralmente à correlação entre os parâmetros.

Para se validar o modelo obtido, pode-se ainda fazer variar todos os parâmetros juntos, colocando-se, por exemplo, valores um pouco mais altos ou baixos do que os refinados (20 a 30 % maiores), a fim de se verificar se a convergência ainda é atingida. Tal procedimento também pode garantir que o mínimo global do refinamento foi encontrado. Isso porque, o processo de convergência do refinamento segue uma função que possui mínimos locais e um global. Na Figura 5.3 é mostrado de forma ilustrativa como se dá o processo de convergência do refinamento.

Figura 5.3: A convergência do refinamento segue uma função com mínimos locais. Deve-se sempre que possível checar se o refinamento de fato encontra-se em um mínimo global.

5.3.2 Nanopartículas de KY_3F_{10}

Em trabalhos anteriores [15,22,23], a síntese de nanopartículas de KY_3F_{10} dopadas com terras-raras através do método de coprecipitação foi otimizado e estudado em detalhes.

Estudos de nanocristais de KY_3F_{10} dopados com Tb ($Tb:KY_3F_{10}$) mostraram satisfatórias propriedades termoluminescentes, qualificando tal material para ser utilizado em dosimetria de altas doses [23].

A análise estrutural de nanopartículas de $Tb:KY_3F_{10}$ bem como de KY_3F_{10} puro (matriz) em várias escalas de comprimento é de fundamental importância, já que a sua estrutura eletrônica, energia de superfície e reatividade química estão diretamente relacionadas ao ordenamento da sua estrutura.

Além disso, efeitos estruturais em nanopartículas podem ocorrer devido ao seu

reduzido tamanho, já que forças na sua superfície podem induzir uma pressão adicional causando desordenamento e flutuações no campo cristalino, contração ou expansão da cela unitária [102] e até mesmo mudanças na sua estrutura cristalina [103, 104].

Em temperatura ambiente, o KY_3F_{10} apresenta estrutura cúbica de face centrada pertencente ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$, com $a = 11.553(1)$ Å [105]. A descrição da estrutura é mostrada na Tabela 5.3.

Tabela 5.3: Distribuição dos átomos de KY_3F_{10} no grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225). Cada sítio é representado pela sua multiplicidade m e a sua posição de *Wyckoff* W .

Átomo	Espécie	mW	x	y	z
Y1	Y^{3+}	24e	x_{Y1}	0	0
F1	F^-	32f	x_{F1}	x_{F1}	x_{F1}
F2	F^-	48i	1/2	y_{F2}	y_{F2}
K	K^+	8c	1/4	1/4	1/4

Descrição da estrutura

A estrutura do KY_3F_{10} é tradicionalmente descrita como uma superestrutura de fluorita do tipo $2 \times 2 \times 2$, com dois grupos iônicos $[\text{KY}_3\text{F}_8]^{2+}$ e $[\text{KY}_3\text{F}_{12}]^{2-}$ alternando-se ao longo das três direções cristalográficas [106–108].

Porém, como descrito nas referências [105, 109, 110], a unidade básica da estrutura é um antiprisma quadrado composto por um átomo central de Y ligado a átomos de F que formam dois quadrados, um deles contendo quatro átomos F1 e outros quatro, átomos F2 (Figura 5.4).

Figura 5.4: Unidade básica da estrutura. Um átomo central de Y ligado a oito átomos de F. O poliedro de coordenação é um antiprisma quadrado.

Pode-se ainda considerar, para efeito de melhor visualização, dois aglomerados formados por seis antiprismas. Um deles nos quais os antiprismas estão centrados em

um cubo vazio (Figura 5.5.a) e outro centrado em um cuboctaedro vazio (veja Figura 5.5.b). Em ambos os casos, a fórmula básica do aglomerado é $[Y_6F_{20}]^{2-}$ [105,109].

Figura 5.5: Aglomerados básicos $[Y_6F_{20}]^{2-}$ compostos por seis antiprismas centrados em um cubo vazio formado por oito átomos F1 (a) e centrado em um cuboctaedro vazio formado por doze átomos F2 (b). Átomos de potássio foram omitidos para facilitar a visualização.

Os antiprismas centrados no cubo vazio compartilham arestas e os centrados no cuboctaedro compartilham vértices. Os átomos de flúor ligam antiprismas contíguos. Os cubos vazios estão localizados nos vértices e no meio das faces da cela unitária, enquanto o cuboctaedro vazio está situado no centro da cela unitária e no meio das arestas.

A representação 3D da estrutura pode ser descrita, portanto, como camadas de aglomerados de $[Y_6F_{20}]^{2-}$ centrados em um cubo vazio empilhados ao longo dos eixos $\vec{a}$, $\vec{b}$ e $\vec{c}$, veja Figura 5.6.a.

Os átomos de potássio estão distribuídos ao longo de canais que correm paralelos aos eixos $\vec{a}$, $\vec{b}$ and $\vec{c}$. Veja Figura 5.6 para a estrutura global.

Figura 5.6: Estrutura global do KY_3F_{10} ao longo das direções: (a) $[1\ 0\ 0]$ e (b) $[1\ 1\ 0]$. As conexões entre os aglomerados $[Y_6F_{20}]^{2-}$ estão destacadas com as células unitárias dentro dos retângulos.

Síntese

A síntese das nanopartículas de KY_3F_{10} analisadas neste trabalho seguiram as condições descritas na referência [111]. A amostra de KY_3F_{10} dopada com Tb (0,4 mol%) foi obtida por coprecipitação.

Sob agitação, os óxidos de terras-raras (Y_2O_3 and Tb_2O_3 – Aldrich 99.9%) foram dissolvidos em HCl (37%) e então uma solução de KF foi lentamente adicionada. Posteriormente, uma solução aquosa de NH_4HF_2 foi adicionada.

A solução resultante foi mantida a 80 °C e sob agitação por 2 h. Os nanocristais foram então lavados, separados por centrifugação e secados em um prato quente a 40 °C por 48 h.

Uma porção foi separada e tratada termicamente a 600 °C em um forno por 6 h

sob fluxo de Ar e HF (Matheson, 99.99%) numa proporção 2:1, respectivamente.

A amostra pura foi sintetizada com o mesmo procedimento, a única diferença é que somente Y_2O_3 foi dissolvido em HCl.

5.3.3 Nanocubos núcleo-camada de FeO-Fe₃O₄

O interesse em nanopartículas com formato cúbico (também chamadas de nanocubos) vem, principalmente, da sua área superficial específica, que provê um modelo ideal para o estudo das propriedades relacionadas à superfície [112].

Devido ao fato das propriedades eletrônicas, ópticas e magnéticas dos nanocubos serem relacionadas em grande parte às suas propriedades físicas, como morfologia, tamanho e ordenamento estrutural [35, 113], o estudo do seu ordenamento cristalino é de extrema importância.

Descrição da estrutura

FeO

FeO possui estrutura cúbica semelhante à do NaCl com vacâncias nas posições do Fe [114]. Pertence ao grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225), com $a = 4.323(1)$ Å [115].

A sua estrutura pode ser descrita como composta por duas estruturas cúbicas de face centrada de Fe e O. Pode também ser descrita como um conjunto de estruturas cúbicas compactas de ânions ao longo da direção $[1\ 1\ 1]$. Os planos de ânions se alternam com os planos de cátions.

A maior parte do Fe está nos interstícios octaédricos, com uma pequena proporção de Fe^{2+} nos sítios tetraédricos vacantes. O octaedro compartilha arestas e as camadas de Fe e O alternam-se ao longo da direção $[1\ 1\ 1]$ [116]. A descrição da estrutura é mostrada na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Distribuição dos átomos de FeO no grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (No. 225). Cada sítio é representado pela sua multiplicidade m e a sua posição de *Wyckoff* W .

Átomo	Espécie	mW	x	y	z
Fe	Fe^{2+}	4a	0	0	0
O	O^{2-}	4b	1/2	1/2	1/2

Figura 5.7: Estrutura cristalina do FeO. (a) Átomos de O em azul e Fe em vermelho. (b) visualização do octaedro de coordenação em vermelho, destacado em amarelo está a cela unitária.

Espinélio

Como, neste trabalho, dois materiais (Fe_3O_4 e ferritas de Mn-Zn) que possuem a estrutura do espinélio foram estudados, a descrição será feita de forma genérica para que ambas estruturas sejam exemplificadas. No caso, a descrição será feita considerando-se a estrutura espinélio da ferrita.

Esta estrutura pertence ao grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227) que pode ser representada por MeFe_2O_4 , onde Me é Fe^{2+} para o caso de Fe_3O_4 , e Mn^{2+} e Zn^{2+} para o caso de ferritas de Mn-Zn. De maneira geral, a estrutura pode ser descrita como um arranjo cúbico compacto de átomos de O, onde Me^{2+} e Fe^{3+} ocupam diferentes sítios cristalográficos.

A sua cela unitária cúbica possui $a = 8.3970(1) \text{ \AA}$ [117] para a magnetita e $a = 8.47480(8) \text{ \AA}$ [118] para a ferrita. Os sítios possuem coordenação tetraédrica (sítio A) e octaédrica (sítio B).

No espinélio há oito sítios A (coordenados tetraedricamente por O) e dezesseis sítios B (coordenados octaedricamente por O) [119]. As descrições das estruturas são mostradas nas Tabelas 5.5 e 5.6 para a magnetita e para a ferrita de Mn-Zn, respectivamente.

Tabela 5.5: Distribuição dos átomos de Fe_3O_4 no grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227). Cada sítio é representado pela sua multiplicidade m e a sua posição de *Wyckoff* W .

Átomo	Espécie	mW	x	y	z
Fe1	Fe^{3+}	8a	1/8	1/8	1/8
Fe2	Fe^{2+}	16d	1/2	1/2	1/2
O	O^{2-}	32e	x_O	x_O	x_O

Tabela 5.6: Distribuição dos átomos de ferritas de Mn-Zn no grupo espacial $Fd\bar{3}m$ (No. 227). Cada sítio é representado pela sua multiplicidade m e a sua posição de *Wyckoff* W .

Átomo	Espécie	mW	x	y	z
Mn	Mn^{2+}	8a	1/4	1/4	1/4
Zn	Zn^{2+}	8a	1/4	1/4	1/4
Fe	Fe^{3+}	16d	1/2	1/2	1/2
O	O^{2-}	32e	x_O	x_O	x_O

Figura 5.8: Estrutura cristalina do espinélio. (a) Átomos de O em azul, cátions do sítio octaédrico em vermelho e do sítio tetraédrico em roxo. (b) Os poliedros de coordenação dos sítios tetraédricos e octaédricos estão representados pelas cores roxa e vermelha, respectivamente.

Síntese

Os nanocubos de $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ foram sintetizados de acordo com o procedimento proposto na referência [34] com ligeiras modificações.

O procedimento consiste em duas etapas: 1) síntese de complexo oleato férrico e 2) decomposição térmica do oleato férrico em eicosano ($C_{20}H_{42}$) na presença de ácido oléico e oleato de sódio.

A síntese de oleato férrico foi realizada de acordo com o procedimento da referência [120] por refluxo de cloreto de ferro e oleato de sódio em uma mistura de hexano, água e etanol.

Na etapa seguinte, 11,4 mmol (10,25 g) de oleato férrico, 5,12 mmol (1,44 g) de ácido oléico e 5,12 mmol (1,56 g) de oleato de sódio foram misturados com 26 g de eicosano. A mistura foi desgaseificada à temperatura ambiente antes de ser tratada termicamente a $350\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ sob fluxo de Ar por 30 min.

Por fim, as nanopartículas foram separadas na forma de pó por centrifugação com etanol.

5.3.4 Nanopartículas de ferrita de Mn e Zn

Como mencionado na seção anterior, as ferritas de Mn-Zn possuem estrutura cúbica do tipo espinélio descrito pela fórmula AB_2O_4 , onde A se refere ao sítio tetraédrico e B ao sítio octaédrico.

A distribuição dos cátions nesses sítios determina muitas das propriedades magnéticas intrínsecas desse material. Muitas ferritas apresentam diferentes distribuições de cátions, o que resulta em diversas propriedades magnéticas diferentes daquelas apresentadas no *bulk* [121].

Síntese

Ferritas com composição nominal $Mn_{0,75}Zn_{0,25}Fe_{2,8}O_4$ foram sintetizadas através do método de coprecipitação.

Foram dissolvidos os reagentes $Mn(NO_3)_2\cdot xH_2O$, $Zn(NO_3)_2\cdot 6H_2O$ e $FeCl_3\cdot 6H_2O$ em água deionizada em razões molares apropriadas.

A solução resultante foi gotejada em solução de NaOH de diferentes concentrações, sob ebulição. As concentrações usadas foram: 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0 mol/L (as amostras foram nomeadas como MZF01, MZF02, MZF05 e MFZ10, respectivamente).

O precipitado na forma de pó foi lavado com água deionizada até atingir pH 7 (solução neutra), filtrado e secado.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 Nanopartículas de KY_3F_{10} ¹

Primeiramente, o perfil de difração de Si NIST 640d foi refinado através do método de Rietveld para se obter com maior precisão o comprimento de onda usado nas medidas. Para isso, os parâmetros de rede foram fixados ($a = 5,43123(8)$ Å, conforme o certificado fornecido pelo NIST) e permitiu-se que o comprimento de onda variasse. O valor calculado para o comprimento de onda foi $\lambda = 0,4132720(12)$ Å. Esse valor foi fixado e utilizado para os refinamentos realizados nas medidas das amostras de KY_3F_{10} .

Os perfis de difração dos materiais foram refinados usando-se o grupo espacial cúbico $Fm\bar{3}m$ (Tabela 6.1). Três amostras de KY_3F_{10} foram analisadas: (a) dopada com Tb como sintetizada; (b) dopada Tb e tratada termicamente e (c) pura tratada termicamente (ambas a 600 °C por 6 h). A amostra pura foi analisada para se comparar possíveis alterações estruturais induzidas pelo dopante. Os resultados dos refinamentos podem ser vistos nas Figuras 6.1, 6.2 e 6.3. Os resultados foram sumarizados na Tabela 6.1.

Tabela 6.1: Resultado dos refinamentos de Rietveld para as amostras dopadas com Tb e pura, como sintetizadas (CS), tratadas termicamente (TT) e valores reportados pela ficha cristalográfica CIF (No. 409643) [105]. Parâmetro de rede (a) em Å, fatores de deslocamento atômico isotrópicos em Å² e índice R em %.

Parâmetro	Tb: (CS)	Tb: (TT)	Pura (TT)	CIF
a	11.5424 (4)	11.5475 (1)	11.5465 (3)	11.553 (1)
K U_{iso}	0.03009 (95)	0.01979 (37)	0.01983 (34)	0.0202 (7)
Y U_{iso}	0.00567 (18)	0.00404 (5)	0.00371 (5)	0.0029 (3)
F1 U_{iso}	0.01795 (84)	0.00815 (41)	0.00667 (40)	0.0078 (7)
F2 U_{iso}	0.00898 (69)	0.00929 (36)	0.00895 (37)	0.0170 (10)
x_{Y1}	0.16319 (16)	0.16550 (9)	0.16560 (9)	0.1657 (2)
x_{F1}	0.24040 (8)	0.24048 (3)	0.24041 (3)	0.2403 (6)
y_{F2}	0.11566 (23)	0.11207 (9)	0.11191 (9)	0.1118 (2)
R_{wp}	6.6	7.4	7.8	-

A estrutura cúbica provê um bom ajuste aos dados experimentais. Os valores

¹Parte do trabalho descrito neste capítulo foi publicado nas referências [111, 122].

da amostra pura são compatíveis com a ficha cristalográfica CIF de referência (No. 409643) [105]. Para as amostras dopadas, os valores de U_{iso} são ligeiramente maiores, o que poderia ser explicado, em princípio, pela presença do dopante Tb, que ocupa a posição do Y.

Como Tb possui o raio iônico (1,040 Å) um pouco maior que o Y (1,019 Å), é esperado que U_{iso} aumente. Posteriormente, Tb foi incluído no modelo, mas nenhuma melhora foi detectada, indicando que o efeito do dopante na estrutura média pode ser desconsiderado.

Figura 6.1: Refinamento de Rietveld para a amostra de KY_3F_{10} como sintetizada dopada com Tb. Pontos pretos denotam os dados experimentais e linha vermelha o modelo calculado, em cinza a diferença entre o experimental e o calculado, e as barras verticais são as reflexões observadas. Nas inserções, o refinamento para ângulos maiores

Figura 6.2: Refinamento de Rietveld para a amostra de KY_3F_{10} como sintetizada dopada com Tb e tratada termicamente. Pontos pretos denotam os dados experimentais e linha vermelha o modelo calculado, em cinza a diferença entre o experimental e o calculado, e as barras verticais são as reflexões observadas. Nas inserções, o refinamento para ângulos maiores

Figura 6.3: Refinamento de Rietveld para a amostra de KY_3F_{10} pura e tratada termicamente. Pontos pretos denotam os dados experimentais e linha vermelha o modelo calculado, em cinza a diferença entre o experimental e o calculado, e as barras verticais são as reflexões observadas. Nas inserções, o refinamento para ângulos maiores

Após a aplicação do método de Rietveld, a estrutura local dos materiais foi analisada utilizando-se a função distribuição de pares atômicos (PDF). Para isso, é neces-

sário primeiramente a obtenção da função $G(r)$ conforme discutido na Seção 4.7 do Capítulo 4.

Para a obtenção de $G(r)$ o programa *PDFgetX3* foi utilizado. Para o correto cálculo de $G(r)$ é necessário o perfil de difração e também a medida da contribuição do capilar vazio (vide Figura 6.4.b). Através do programa, pode-se então fazer variar os parâmetros do vetor espalhamento $\vec{Q}$ e da contribuição do capilar vazio (*background* - BKG, em inglês) de forma a obter $G(r)$ (vide Figura 6.4.b). O programa então retorna o cálculo de $S(Q)$ e $G(r)$ (vide Figuras 6.4.c e d) corrigidos da contribuição do capilar, de modo a garantir que somente informações a respeito da amostra estão sendo analisados.

Figura 6.4: (a) Tela do programa pdfgetx3. (b) Perfil de difração mais a contribuição do capilar vazio. (c) Função $S(Q)$ por Q . (d) Função $G(r)$ por r .

Antes de começar o modelamento dos dados de PDF, deve-se obter parâmetros relacionados à contribuição instrumental que fazem com que haja o decaimento do sinal da PDF $G(r)$. Para isso, a $G(r)$ de Si NIST 640d foi modelada. Os parâmetros instrumentais obtidos são Q_{damp} e Q_{broad} , que descrevem a função envelope relacionada ao decaimento devido a Q ser finito e o alargamento dos picos da PDF devido ao ruído que geralmente se apresenta em valores altos de Q , respectivamente. Uma descrição mais detalhada sobre esses parâmetros pode ser obtido na referência [98]. Na Figura

6.5, o modelamento dos dados da PDF de Si até 600 Å pode ser visto. Os valores de $Q_{damp} = 0.002857$ e $Q_{broad} = 0.002897$ foram obtidos e mantidos fixos para todos os modelamentos posteriores.

Figura 6.5: Modelamento da $G(r)$ da amostra de Si NIST 640d para obtenção dos parâmetros de resolução instrumental, Q_{damp} e Q_{broad} .

Na Figura 6.6 são apresentados os gráficos das funções $G(r)$ versus r das amostras de KY_3F_{10} . Pode-se verificar que, conforme esperado, a amostra como sintetizada (não tratada termicamente) dopada com Tb apresenta menor coerência estrutural, denotada pela atenuação dos picos. Já as amostras tratadas termicamente possuem maior coerência estrutural.

Figura 6.6: Funções $G(r)$ das amostras de KY_3F_{10} : (a) dopada com Tb como sintetizada (CS), (b) dopada com Tb tratada termicamente (TT) e (c) pura tratada termicamente.

Após a obtenção de $G(r)$ e dos parâmetros instrumentais, os ajustes foram feitos aos dados experimentais das amostras de KY_3F_{10} . O modelamento da estrutura local analisada por PDF revela que a estrutura média cúbica (analisada por Rietveld) não reflete o ordenamento local. Um “*split*” no primeiro pico da PDF é observado, que não é reproduzido pela estrutura média. As setas na Figura 6.7 indicam o “*split*”.

Figura 6.7: $G(r)$ s experimentais (azul), calculadas (vermelho) e a sua diferença (cinza) para as amostras de KY_3F_{10} : (a) $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$ CS, (b) $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$ TT e (c) pura (TT). As setas indicam o “*split*” no primeiro pico. O modelamento foi realizado usando-se a estrutura cúbica.

O “*split*” indica, pelo menos, a existência de uma distância adicional entre Y-F que poderia, em princípio, ser atribuída à presença do dopante. Porém, a amostra não dopada também o apresenta (vide Figura 6.7); portanto, tal explicação fica afastada.

Logo, tal desvio da estrutura usual representa uma característica intrínseca da estrutura cristalina que não é afetada pelo dopante. Para se ajustar esse desvio, grupos espaciais compatíveis foram pesquisados no servidor cristalográfico de Bilbao [123], referência na área de cristalografia e que possui um vasto banco de dados cristalográficos (grupos espaciais, subgrupos, grupos planares, etc).

A ferramenta MAXSUB, disponível no site, foi usada e somente dois grupos não cúbicos compatíveis foram encontrados: $I4/mmm$ (No. 139) e $R\bar{3}c$ (No. 166). A estrutura romboédrica foi testada e descartada, pois não melhorou o ajuste. Portanto, a estrutura tetragonal foi mantida para se efetuar novos modelamentos. É interessante salientar que recentemente, apenas um trabalho mencionou a estrutura tetragonal para uma amostra de KY_3F_{10} [18].

A simetria tetragonal fornece uma nova descrição da cela unitária. Tomando-se como base a cela unitária cúbica, o eixo $\vec{c}$ permanece o mesmo, mas $\vec{a}$ e $\vec{b}$ necessitam ser reformulados de acordo com as expressões: $\vec{a}_t = \frac{1}{2}\vec{a}_c - \vec{b}_c$ e $\vec{b}_t = \frac{1}{2}\vec{a}_c + \vec{b}_c$. O subscrito “t” refere-se a tetragonal e “c” a cúbico.

Basicamente, os átomos de Y estão localizados em dois sítios e os de F em três (vide Figuras 6.8.a e b). Os átomos de K permanecem em uma posição com coordenadas fixas. Os poliedros de coordenação estão agora representados por duas diferentes cores, para se distinguir os diferentes sítios de Y (vide Figura 6.8.c). A consequência direta

desta nova descrição é que os antiprismas exibem uma pequena distorção, quando comparados aos da descrição cúbica.

Figura 6.8: Representação da unidade básica (a) cúbica e (b) tetragonal do KY_3F_{10} . (c) cela unitária tetragonal, poliedros de coordenação em duas diferentes cores, para se distinguir os diferentes sítios de Y.

Outra importante consequência é que há uma nova distribuição de distâncias interatômicas de Y-F. Para o caso cúbico há duas, já para a descrição tetragonal há cinco distâncias. O modelamento da PDF utilizando a nova descrição tetragonal provê um melhor ajuste do “*split*” apresentado no primeiro pico, como pode ser visto na Figura 6.9.

Figura 6.9: $G(r)$ s experimentais (azul), calculadas (vermelho) e a sua diferença (cinza) para as amostras de KY_3F_{10} : (a) $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$ CS, (b) $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$ TT e (c) pura (TT). O modelamento foi realizado usando-se a estrutura tetragonal.

Os dados de PDF foram modelados, também, considerando-se maiores valores de r , até 100 Å usando-se para efeito de comparação, a simetria cúbica e tetragonal. Os resultados obtidos para os parâmetros de rede e o fator de convergência do ajuste R_{wp} foram sumarizados nas Tabelas 6.2, 6.3 e 6.4.

Tabela 6.2: Parâmetros obtidos do refinamento dos dados de PDF usando-se as simetrias cúbica e tetragonal para a amostra $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$ (CS). São apresentados: parâmetros de cela (a e c) em Å e R_{wp} em %.

r	Cúbica			Tetragonal		
	a	R_{wp}	a	c	$c/a\sqrt{2}$	R_{wp}
10	11.5485 (44)	19.7	8.1106 (98)	11.6672 (260)	1.0172 (26)	18.6
20	11.5502 (17)	20.4	8.1395 (39)	11.6229 (110)	1.0097 (11)	15.7
30	11.5472 (11)	17.0	8.1495 (31)	11.5935 (86)	1.0059 (8)	16.3
40	11.5475 (9)	17.9	8.1489 (20)	11.5949 (58)	1.0061 (6)	18.1
50	11.5478 (8)	18.6	8.1517 (17)	11.5891 (48)	1.0053 (5)	18.2
60	11.5478 (7)	19.5	8.1531 (15)	11.5852 (44)	1.0048 (4)	18.7
70	11.5477 (7)	20.4	8.1527 (13)	11.5855 (38)	1.0048 (4)	20.4
80	11.5477 (7)	21.2	8.1536 (12)	11.5831 (38)	1.0045 (4)	20.8
90	11.5477 (6)	21.9	8.1532 (11)	11.5847 (34)	1.0047 (3)	21.6
100	11.5477 (6)	22.4	8.1528 (11)	11.5858 (32)	1.0049 (3)	21.6

Tabela 6.3: Parâmetros obtidos do refinamento dos dados de PDF usando-se as simetrias cúbica e tetragonal para a amostra Tb:KY₃F₁₀ (TT). São apresentados: parâmetros de cela (a e c) em Å e R_{wp} em %.

Cúbica			Tetragonal			
r	a	R_{wp}	a	c	$c/a\sqrt{2}$	R_{wp}
10	11.5484 (58)	18.1	8.1388 (110)	11.6059 (270)	1.0083 (27)	16.1
20	11.5516 (20)	14.3	8.1547 (68)	11.5878 (180)	1.0048 (18)	13.6
30	11.5502 (10)	13.7	8.1556 (28)	11.5829 (76)	1.0043 (7)	13.0
40	11.5502 (7)	14.4	8.1573 (16)	11.5809 (46)	1.0039 (4)	13.4
50	11.5503 (5)	14.6	8.1608 (17)	11.5700 (50)	1.0025 (5)	12.6
60	11.5505 (4)	14.5	8.1619 (13)	11.5672 (39)	1.0021 (4)	12.7
70	11.5502 (3)	15.1	8.1615 (9)	11.5672 (26)	1.0022 (3)	12.6
80	11.5502 (2)	15.8	8.1617 (7)	11.5663 (20)	1.0021 (2)	12.9
90	11.5503 (2)	16.9	8.1615 (5)	11.5675 (15)	1.0022 (1)	13.2
100	11.5503 (2)	18.0	8.1616 (4)	11.5672 (12)	1.0022 (1)	13.6

Tabela 6.4: Parâmetros obtidos do refinamento dos dados de PDF usando-se as simetrias cúbica e tetragonal para a amostra KY₃F₁₀ pura. São apresentados: parâmetros de cela (a e c) em Å e R_{wp} em %.

Cúbica			Tetragonal			
r	a	R_{wp}	a	c	$c/a\sqrt{2}$	R_{wp}
10	11.5489 (70)	18.0	8.1461 (120)	11.5999 (320)	1.0069 (31)	16.0
20	11.5517 (24)	14.1	8.1548 (72)	11.5884 (200)	1.0048 (19)	12.9
30	11.5499 (11)	13.3	8.1575 (39)	11.5772 (110)	1.0035 (11)	12.7
40	11.5499 (8)	13.8	8.1581 (22)	11.5775 (63)	1.0035 (6)	13.0
50	11.5499 (6)	13.8	8.1593 (14)	11.5733 (40)	1.0030 (4)	13.0
60	11.5502 (4)	13.6	8.1608 (11)	11.5696 (32)	1.0025 (3)	12.9
70	11.5498 (3)	14.0	8.1603 (7)	11.5696 (21)	1.0025 (2)	13.1
80	11.5498 (3)	14.6	8.1617 (7)	11.5663 (20)	1.0021 (2)	12.9
90	11.5498 (2)	15.5	8.1606 (4)	11.5695 (12)	1.0025 (1)	13.8
100	11.5498 (2)	16.4	8.1608 (3)	11.5686 (10)	1.0024 (1)	14.4

A melhor maneira de se entender a distorção local é analisando-se a grandeza $c/a\sqrt{2}$, definida neste trabalho como razão de distorção, que representa nada mais que o desvio da estrutura cúbica. De fato, um valor igual a 1 para a razão de distorção, indica uma estrutura puramente cúbica, e valores maiores indicam um maior desvio da estrutura cúbica. Os refinamentos da PDF até 100 Å usando-se a simetria tetragonal

podem ser vistos na Figura 6.10.

Figura 6.10: Refinamento dos dados de PDF até 100 Å para as amostras: (a) Tb:KY₃F₁₀ CS, (b) Tb:KY₃F₁₀ TT e (c) KY₃F₁₀ pura TT.

As razões de distorção para as três amostras podem ser vistas na Figura 6.11. As três amostras apresentam uma alta razão de distorção para o refinamento da PDF até 10 Å, apresentando uma regular queda conforme os valores de r aumentam. As razões de distorção para as amostras tratadas termicamente são menores e decaem com comportamento similar diferindo de 0.0001 a 0.0002 (considerando as incertezas).

Os maiores valores da razão de distorção para a amostra como sintetizada indicam que a sua estrutura deve ser composta por domínios tetragonais bem pequenos até valores de r maiores, quando comparados com as amostras tratadas termicamente.

Também é importante notar que os valores de R_{wp} para a amostra como sintetizada são sempre maiores que os das amostras tratadas termicamente, o que deve acontecer devido a outros defeitos estruturais que o modelo não está considerando.

Figura 6.11: Evolução da razão de distorção com r para as três amostras analisadas neste trabalho.

Assim, a análise por Rietveld foi feita novamente considerando-se a estrutura tetragonal. Porém, nenhuma melhora considerável foi percebida. Tal fato, reforça que domínios tetragonais bem pequenos devem compor a estrutura. Porém, são tão pequenos e correspondem a uma distorção tão sutil que somente a técnica de PDF pôde detectá-la. Este resultado é corroborado pela razão de distorção, determinada por PDF e Rietveld, que para as amostras tratadas termicamente tende a 1 e para a amostra como sintetizada são compatíveis, considerando-se as incertezas: 1.0049 (3) por PDF e 1.0049 (10) por Rietveld.

Depois do estudo estrutural, dois métodos de análise de perfis de difração foram aplicados para se obter informações microestruturais, como o tamanho médio de cristaltitos, a distribuição de tamanhos e a microdeformação: (1) o método de Warren-Averbach (WA) e (2) o método WPPM.

Vale salientar que, diferentemente da análise microestrutural realizada nos outros materiais (nanocubos e ferritas de Mn-Zn), o método de WA foi incluído na análise da amostra de KY_3F_{10} . Isso porque, os picos de difração do perfil da amostra de KY_3F_{10} , apresentam pouca sobreposição. No caso dos nanocubos e das ferritas, foi visto que os picos de difração apresentam forte sobreposição, afetando inclusive o formato dos

picos. Como o método de Warren-Averbach necessita que os picos estejam ou possam ser separados, o método foi aplicado somente a este caso.

Para a correção da contribuição instrumental foi utilizado Si NIST 640d. As amostras tratadas termicamente, devido à temperatura utilizada no tratamento térmico, apresentaram no seu perfil de difração picos bem estreitos comparáveis aos da amostra padrão utilizada para se efetuar a correção instrumental. Tal fato implica que houve um crescimento do tamanho de cristalitos, tornando-os comparáveis aos da amostra padrão, o que não possibilita a correta aplicação do método de WA e WPPM. A micrografia eletrônica da Figura 6.12.a mostra grãos da ordem de 200 nm para a amostra de KY_3F_{10} pura tratada termicamente.

Figura 6.12: (a) Microscopia eletrônica de veredura da amostra $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$ tratada termicamente e (b) microscopia eletrônica de transmissão da amostra $\text{Tb:KY}_3\text{F}_{10}$ como sintetizada.

A micrografia eletrônica de transmissão mostrada na Figura 6.12.b mostra cristalitos com tamanhos entre 6 e 10 nm. Por este motivo, somente a amostra como sintetizada foi analisada por WA e WPPM. Além disso, é interessante notar na Figura 6.13.b a família de planos cristalinos $\{222\}$ e $\{002\}$ formando um ângulo de aproximadamente 55° ao longo da direção $[110]$, uma ilustração (vide Figura 6.13.a) foi feita para melhor visualização dos planos.

Figura 6.13: (a) Ilustração dos planos cristalinos em vermelho $\{002\}$ e verde $\{222\}$ na microscopia ampliada (b) que apresenta a visão ao longo da direção $[110]$ os planos $\{002\}$ e $\{222\}$ também foram destacados.

O método de WA foi aplicado conforme a metodologia discutida em trabalhos anteriores [55,124]. Para sua aplicação foram escolhidas as reflexões nas direções: $[111]$ - $[222]$, $[002]$ - $[004]$ e $[022]$ - $[044]$. Isso porque tais direções fornecem uma boa visão do tamanho médio de cristalitos em várias direções. No entanto, as reflexões nas direções $[002]$ - $[111]$, $[222]$ - $[004]$, $[044]$ - $[531]$ - $[442]$ estão ligeiramente sobrepostas. Esses picos de difração foram deconvoluídos através de um algoritmo de Levenberg e Marquardt [101], que é ideal quando funções não lineares podem ser ajustadas. Neste caso, uma função Voigt foi usada para o ajuste. As deconvoluções podem ser vistas na Figura 6.14.

Figura 6.14: Deconvolução dos picos de difração em diversas direções: (a) [044]-[531]-[442], (b) [222]-[004] e (c) [002]-[111]. Pontos experimentais em azul, calculados em vermelho e em cinza a diferença entre os dados experimentais e o calculado.

Os resultados podem ser vistos na Tabela 6.5. Os tamanhos médios de cristalitos nas várias direções são comparáveis e não muito dispersos, o que indica morfologia isotrópica para o cristalito, como esperado pelos formatos esféricos observados na Figura 6.12.b. Além disso, a análise revelou valores baixos de microdeformação; inclusive, para as direções [111]-[222] e [022]-[044], valores negativos de deformação quadrática média (*mean square strain* - MSS, em inglês) foram encontrados², indicados com asterisco na Tabela 6.5. Tal fato, MSS negativo, implica que a raiz da deformação quadrática média (*root mean square strain* - RMSS, em inglês) é desprezível [125].

Tabela 6.5: Resultados para os tamanhos médios de cristalitos ponderados pela área ($\langle L \rangle_A$) e pelo volume ($\langle L \rangle_V$). Tamanho médio de cristalitos obtido da distribuição calculada pelo método de WA ($\langle L \rangle_{WA}$) e WPPM ($\langle L \rangle_{WPPM}$), com os respectivos desvios padrões (σ). * o valor é zero pois MSS é negativo.

Direção	Warren-Averbach			Distribuição WA		WPPM	
	$\langle L \rangle_A$	$\langle L \rangle_V$	RMSS (10^{-4})	$\langle L \rangle_{WA}$	σ	$\langle L \rangle_{WPPM}$	σ
[111] - [222]	7.0(1)	9.1(3)	0*	7.9(2)	3.1(1)		
[002] - [004]	6.5(2)	7.7(2)	2.8(5)	8.8(1)	2.0(2)	9.0(4)	3.5(1)
[022] - [044]	7.6(1)	8.8(2)	0*	10.8(2)	1.8(1)		

Para a aplicação do método WPPM, inicialmente, somente uma fase cúbica foi considerada como ponto de partida (como visto anteriormente, a estrutura média é bem descrita pela simetria cúbica). Porém, observando atentamente o refinamento e os resíduos, podemos ver que o modelo não se ajusta bem ($R_{wp}=7,1\%$) nas regiões entre $6,5^\circ$ e $8,5^\circ$ e entre $10,0^\circ$ a $15,0^\circ$ (Figura 6.15.a). Além disso, o valor obtido para o tamanho médio de cristalitos é menor (≈ 4 nm) que aquele observado por microscopia eletrônica de transmissão (MET) e pelo método de WA.

Na literatura é reportado em vários trabalhos [126–130] que nanopartículas apresentam na sua superfície uma região deformada, que é em boa parte devido à alta concentração de defeitos proveniente da sua grande área superficial, efeito chamado de relaxação superficial. Considerando que esta região superficial deformada (região externa, como uma camada) não é tão diferente da região mais interna (núcleo), a sua contribuição ao perfil de difração estará localizada, principalmente, embaixo dos picos mais intensos da fase mais interna.

²por definição, o valor quadrático não pode ser negativo. Porém, salienta-se que o método de WA provê uma estimativa para este parâmetro. Logo, caso os valores sejam muito baixos, no processo de cálculo, um componente aleatório pode ser subtraído de outro levando a resultados negativos muito pequenos para este parâmetro. Quando isso ocorre, esse parâmetro é considerado desprezível, conforme discutido por Balzar et al. [125].

Figura 6.15: Refinamento por WPPM da amostra Tb:(CS) considerando-se: (a) uma fase e (b) duas fases.

Portanto, o modelamento foi realizado novamente considerando-se duas fases para simular uma configuração núcleo-camada, com uma região interna (núcleo) mais ordenada e uma superfície (camada) menos ordenada e mais deformada. Como pode ser visto na Figura 6.15.b, o refinamento melhorou ($R_{wp}=4,4\%$) nas regiões citadas anteriormente.

Além disso, o tamanho médio de cristalitos, bem como a sua distribuição é mais compatível com o obtido por MET e WA. Este resultado é melhor visualizado pelas curvas apresentadas na Figura 6.16.

Figura 6.16: Distribuição do tamanho de cristalitos para as várias direções comparadas com a distribuição obtida pelo método WPPM.

A distribuição calculada fornece $\langle L \rangle_{WPPM} = 9.0(4)$ nm para o núcleo. Calculando-se a média dos valores médios das distribuições obtidas pelo método de WA, obtém-se $\overline{\langle L \rangle_{WA}} = 9.2$ nm. Já para camada superficial obteve-se o valor de 2.4 nm, o que é plausível já que a superfície é menor quando comparada ao núcleo.

Na Figura 6.17.a é possível visualizar o gráfico de Warren [48] para o núcleo, que apresenta valores de microdeformação relativamente baixos e com comportamento monotônico, conforme esperado de uma fase mais ordenada como o núcleo.

No gráfico de Warren, a microdeformação é representada pelo deslocamento quadrático médio (*Root Mean Square Displacement* - RMSD, em inglês) das posições atômicas ideais em função da distância entre dois átomos, conforme apresentado no trabalho de Warren e Averbach [48]. Tudo isso confirma o fato de que as nanopartículas analisadas devam realmente apresentar um sistema núcleo-camada (Figura 6.17.b), no qual a partícula possui um núcleo com maior coerência estrutural do que a sua superfície.

Figura 6.17: (a) Gráfico de Warren para a Fase 1. (b) Perfil de difração modelado, com a contribuição de cada fase e a representação da nanopartícula como sistema núcleo-camada.

6.2 Nanocubos núcleo-camada de $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$

Assim como para o caso da análise das nanopartículas de KY_3F_{10} , Si NIST 640d foi refinado para obter com maior precisão o comprimento de onda utilizado na coleta de dados. O procedimento adotado foi o mesmo descrito na seção anterior.

A evolução temporal de uma amostra foi analisada em diferentes períodos, a saber: 18 de setembro de 2013, 30 de julho de 2014, 9 de fevereiro de 2015 e 3 de maio de 2017, sendo chamadas de NC2013, NC2014, NC2015 e NC2017, respectivamente. Na Figura 6.18.a pode ser vista a microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM, em inglês) dos nanocubos e também a imagem de um nanocubo, feita com microscopia eletrônica de alta resolução (*High-Resolution Transmission Electron Microscopy* - HRTEM, em inglês) (Figura 6.18.b).

O formato de cubo característico é resultado da ligação seletiva de ligantes oleato em faces que formam o cubo, isso é possível devido à síntese ter sido realizada em um regime onde o crescimento é controlado termodinamicamente. Os planos cristalinos das fases FeO e Fe₃O₄ podem ser claramente vistos na Figura 6.18.b, no núcleo e na camada externa da nanopartícula, respectivamente. A família de planos com distâncias interplanares de 2.178 Å e 2.945 Å podem ser atribuídas aos planos {200} e {220} das fases FeO e Fe₃O₄, respectivamente.

É importante ressaltar que as nanopartículas apresentam-se claramente separadas uma das outras devido à camada de surfactante (composta de ácido oleico e moléculas oleato) que as recobrem, isso gera uma distância interpartícula de 3 a 4 nm, que também pode ser vista na Figura 6.18.b.

Figura 6.18: (a) TEM dos nanocubos em escala de 50 nm.(b) HRTEM de um nanocubo. Os planos cristalinos correspondentes as fases FeO e Fe₃O₄ estão destacados em amarelo e branco, respectivamente.

As nanopartículas sintetizadas possuem a média das arestas em torno de 32 nm e estreita distribuição de tamanhos, σ , índice de polidispersividade de 0.1 (Figura 6.19.a), o que é típico para nanopartículas sintetizadas por decomposição térmica.

As distâncias interplanares atribuídas aos planos {200} e {220} das fases FeO e Fe₃O₄, respectivamente, podem ser confirmados pela Transformada de Fourier, onde os pontos correspondentes às fases puderam ser identificados, como pode ser visto na Figura 6.19.b.

Figura 6.19: (a) Distribuição de tamanhos das arestas dos nanocubos e (b) Transformada de Fourier da imagem de HRTEM. Os pontos foram identificados como (w) FeO e (m) Fe₃O₄

Os perfis de difração de raios X medidos nos diferentes anos podem ser vistos na Figura 6.20. Nestes perfis podem ser indexados os picos de difração correspondentes às fases FeO (w - wustita) e Fe₃O₄ (m - magnetita). Além disso, também pode se observar que a quantidade relativa de Fe₃O₄ aumenta com o tempo (mais claramente observada pela intensidade relativa dos picos (442)_m e (022)_w em aproximadamente 4,2 Å⁻¹). Ainda, para a amostra NC2013, uma quantidade pequena de α-Fe foi detectada (≈ 3%) que provavelmente vem dos estágios iniciais da desproporção do FeO, que rapidamente se oxida em Fe₃O₄. A fórmula da desproporção é dada por:

Figura 6.20: Perfis de difração das amostras NC2013, NC2014, NC2015 e NC2017. As letras m, w e i correspondem às fases Fe_3O_4 , Fe e $\alpha\text{-Fe}$, respectivamente.

É bem conhecido que FeO *bulk* não é estável e oxida-se em Fe_3O_4 ou $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$. No entanto, na forma de nanopartícula a superfície oxidada de Fe_3O_4 atua como uma camada de passivação, que previne, ou pelo menos dificulta a oxidação total da nanopartícula. Tal comportamento promove a característica estrutural de núcleo-camada $\text{FeO-Fe}_3\text{O}_4$, que foi reportada em vários trabalhos [32, 34, 131–134].

A oxidação começa com a adsorção de oxigênio na superfície do Fe_xO levando a um gradiente de potencial de oxigênio para dentro da partícula e uma difusão de cátions Fe(II) para fora. A transformação da fase de wustita para magnetita começa com a geração de uma interface que pode ser caracterizada pelo rearranjo dos cations. Isso se dá através das duas fases, que mantém uma relação de orientação topotaxial³ simples [136] entre os planos $(200)_w / (400)_m$ e $(220)_w / (440)_m$ [34]. Devido à sub-rede equivalente cfc de O_2 em ambas as estruturas, a sub-rede octaédrica é estendida sobre os planos equivalentes das duas fases, onde ocorre a transformação topotaxial. Posteriormente, ocorre um deslocamento interno da interface wustita-magnetita, preservando a orientação das duas fases [137], de modo que a estrutura de longo alcance nessas direções seja mantida de forma homogênea.

³topotaxial refere-se à maneira ordenada na qual o material matriz determina a orientação do material produto. Pode ser formalmente definido como o fenômeno de orientação mútua entre dois cristais de espécies diferentes resultante de uma transformação de estado-sólido ou reação química [135].

Ainda, o ordenamento tetraédrico é gerado através da acomodação de cátions de Fe(III) e da criação de novas famílias de planos característicos da magnetita, i.e. (220). Esses planos de magnetita, que não são compartilhados com a estrutura da wustita, são restritos à região da camada superficial (parte mais externa da partícula), levando a discordâncias e contornos de anti-fase na interface. À medida que o processo de oxidação continua, a evolução ocorre de forma não homogênea nas partículas, formando pequenos subdomínios com a presença de um elevado número de defeitos. Isso força a criação de um número substancial de contornos de cristalitos [137], levando à formação de uma textura na forma de “mosaico” que explica a limitada coerência estrutural nos perfis de difração, que não se assemelham aos de uma estrutura de magnetita pura.

Particularmente, para o caso do sistema FeO-Fe₃O₄, a formação dos contornos de antifase tem sido reportados durante a formação topotaxial de Fe₃O₄, o que estabiliza a estrutura núcleo-camada, inibindo a oxidação total da nanopartícula [34].

Inspecionando-se os picos de difração individualmente (vide Figura 6.21), facilmente verifica-se que o formato dos picos não apresenta forma usual (por exemplo, de uma função Voigt). Tal fato indica que os picos são fortemente afetados pela contribuição do tamanho finito dos cristalitos e também o seu formato. Por isso, o modelamento total do padrão de difração de pó (WPPM) [4, 5] foi escolhido para se realizar o estudo estrutural do sistema, já que tamanho, formato e microdeformações podem ser modelados. Vale a pena salientar que apesar do método de espaço real, análise por função de Debye [138], vir sendo cada vez mais aplicado para a análise de parâmetros microestruturais, o método ainda não é ideal para partículas com a ordem de tamanho analisados neste trabalho, já que o cálculo da função de Debye é extremamente demorado, especialmente quando defeitos estão presentes [139].

Figura 6.21: Perfis de difração ampliado das amostras NC2013, NC2014, NC2015 e NC2017.

Tentativas de se ajustar o perfil usando-se WPPM com somente duas fases (FeO e Fe_3O_4) resulta em refinamentos com grande diferença entre o modelo calculado e os dados experimentais (Figura 6.22.a.). Tal fato sugere que os picos, mesmo aqueles que pertencem somente a uma fase, podem possuir mais de uma contribuição. Ou seja, deve haver outras fases com estrutura similar ao núcleo e à camada. Tomando como base a estrutura da nanopartícula é plausível assumir que há camadas interfaciais, com parâmetros estruturais semelhantes ao núcleo e à camada, que contribuem com o perfil de difração a ponto de distorcer o formato dos picos.

Figura 6.22: Ajuste por WPPM na região $\approx 4.2 \text{ \AA}$ que apresenta uma superposição dos picos de difração correspondente à reflexão dos planos $[442] \text{ Fe}_3\text{O}_4$ e $[022] \text{ FeO}$ usando-se: (a) duas fases (Fe_3O_4 e FeO) e (b) três fases (primeira fase de Fe_3O_4 , segunda fase de Fe_3O_4 e FeO)

Portanto, o perfil de difração foi refinado introduzindo-se uma fase adicional de Fe_3O_4 (semelhante àquelas propostas por Pichon et. al [132]). O refinamento foi novamente realizado e apesar de haver uma melhora, os resultados ainda não puderam ser considerados satisfatórios (vide Figura 6.22.b.). Foi, então, introduzida dessa vez uma outra fase de FeO . Como pode-se visualizar na Figura 6.23.a, tal procedimento resulta num melhor ajuste.

Figura 6.23: Ajuste por WPPM na região $\approx 4.2 \text{ \AA}$ que apresenta uma superposição dos picos de difração correspondente à reflexão dos planos $[442] \text{ Fe}_3\text{O}_4$ e $[022] \text{ FeO}$ usando-se: (a) quatro fases atribuídas como Fe_3O_4 camada externa, Fe_3O_4 camada interna, FeO núcleo externo e FeO núcleo interno. (b) representação do modelo de camadas superpostas sugerido.

As fases foram chamadas de Fe_3O_4 camada externa, Fe_3O_4 camada interna, FeO núcleo externo e FeO núcleo interno, isto é, formando “camadas” que se “empilham” para formar o nanocubo conforme a representação na Figura 6.23.b. A adição de novas fases ao modelo não melhorou a qualidade do ajuste e é importante que também não haja um sobreajuste (*overfitting*, em inglês) dos dados, ou seja, que haja muitas fases no modelo, já que isso poderia levar o modelo a ajustar muito bem o conjunto de

dados, mas fornecendo resultados físicos não confiáveis.

Portanto, para se estudar a evolução da microestrutura com o tempo, o método WPPM foi aplicado considerando as quatro fases mostradas na Figura 6.23.b. Para o modelamento assumiu-se que cada fase é composta por cristalitos esféricos que seguem uma distribuição lognormal de tamanhos.

A utilização de cristalitos com formato esférico deve-se ao fato do ajuste apresentar melhores resultados, quando da sua utilização. Além disso, as imagens de HR-TEM, analisadas através de filtros, reforçam a utilização de cristalitos esféricos (vide Figura 6.24).

Figura 6.24: Esquerda - Imagens HRTEM de três diferentes partículas da amostra NC 2017 (barra de escala - 5 nm). Centro - Imagens obtidas pela Transformada de Fourier (TF) inversa depois de filtrar os planos compartilhados entre as fases de FeO e Fe₃O₄ [i.e., reflexões (200)_W, (400)_M, (220)_W and (440)_M]. Direita - Imagens obtidas pela Transformada de Fourier (TF) inversa depois de filtrar a reflexão (220)_M.

Na Figura 6.24 é possível ver a imagem de HR-TEM filtrada para: (i) as reflexões que as fases de FeO e Fe₃O₄ compartilham e (ii) a principal reflexão da fase Fe₃O₄ que é reconstruída ao espaço real (Transformada de Fourier inversa).

Para a reflexão (200) da magnetita, uma estrutura na forma de “mosaico” com quantidade significativa de contornos de fase pode ser observada. É interessante ressaltar que os cristalitos se aproximam do formato esférico, o que concorda e reforça os resultados obtidos por WPPM. No caso dos planos compartilhados pelas fases, a sua extensão aparece mais homogênea (o que é esperado devido ao processo de oxidação do sistema FeO/Fe₃O₄).

Para os refinamentos, permitiu-se que o parâmetro de rede das fases de Fe₃O₄ variasse $\pm 10\%$ sobre valores reportados previamente no estudo de Estrader et al. [32], onde nanocubos similares foram estudados. Esta restrição aos valores do parâmetro de rede da fase magnetita foi adotada, já que esta fase é muito estável e não é esperado tal valor variar demasiadamente. Os valores dos parâmetros refinados por WPPM são apresentados na Tabela 6.6 e os gráficos com os modelamentos nas Figuras 6.25 e 6.26.

Tabela 6.6: Valores dos parâmetros refinados por WPPM, (a) parâmetro de rede, (D) tamanho médio de cristalitos, (σ) desvio padrão da distribuição e (x) a quantidade de Fe na fase Fe_xO. * os valores foram restringidos durante o modelamento.

Fe ₃ O ₄ CE	2013	2014	2015	2017
a (nm)*	0.83950	0.83950	0.83950	0.83950
D (nm)	3.6(1)	2.4(1)	1.3(1)	2.6(1)
σ (nm)	1.7(1)	1.3(1)	0.7(2)	1.4(1)
Fe ₃ O ₄ CI	2013	2014	2015	2017
a (nm)*	0.83910	0.83910	0.83910	0.83910
D (nm)	19.7(3)	8.1(2)	6.4(2)	16.2(9)
σ (nm)	8.7(4)	2.4(4)	2.0(5)	4.3(9)
FeO NE	2013	2014	2015	2017
a (nm)	0.42318(8)	0.42254(3)	0.42192(6)	0.42174 (1)
D (nm)	8.3(9)	7.8(2)	12.7(8)	18.7 (6)
σ (nm)	1.2(1)	4.1(2)	5.2(4)	4.0(1)
x	0.79	0.77	0.76	0.76
FeO NI	2013	2014	2015	2017
a (nm)	0.42946(6)	0.42860(5)	0.42829(8)	0.42814 (1)
D (nm)	20.6(2)	11.4(1)	17.8(6)	8.5(3)
σ (nm)	9.0(1)	6.0(6)	5.9(2)	3.5(1)
x	0.92	0.90	0.89	0.89

Figura 6.25: Refinamento WPPM para os dados de difração com radiação síncrotron dos nanocubos usando-se duas fases de Fe_3O_4 e duas fases de FeO , em diferentes períodos: (a) 2013 e (b) 2014. Pontos pretos são os dados experimentais, a linha vermelha é o modelo calculado e a linha cinza a diferença entre o calculado e o experimental. Na inserção é mostrada a distribuição do tamanho de cristalitos. Linha preta: Fe_3O_4 camada externa, linha vermelha: Fe_3O_4 camada interna, linha azul: FeO núcleo externo e linha rosa: FeO núcleo interno.

Figura 6.26: Refinamento WPPM para os dados de difração com radiação síncrotron dos nanocubos usando-se duas fases de Fe₃O₄ e duas fases de FeO, em diferentes períodos: (a) 2015 e (b) 2017. Pontos pretos são os dados experimentais, a linha vermelha é o modelo calculado e a linha cinza a diferença entre o calculado e o experimental. Na inserção é mostrada a distribuição do tamanho de cristalitos. Linha preta: Fe₃O₄ camada externa, linha vermelha: Fe₃O₄ camada interna, linha azul: FeO núcleo externo e linha rosa: FeO núcleo interno.

Como pode ser visto na Tabela 6.6 a maioria dos parâmetros refinados evolui com o tempo. Por exemplo, os parâmetros de rede das duas fases de FeO são diferentes e claramente apresentam uma evolução temporal.

É bem conhecido que o parâmetro de rede da fase FeO depende fortemente da

quantidade de O. No estado *bulk*, foi demonstrado que o parâmetro de rede pode ser usado para se calcular a quantidade de Fe na fase Fe_xO , usando-se a relação $0.3856 + 0.0478x$ [132].

Os resultados da Tabela 6.6 indicam que na amostra NC2013, o núcleo interno de FeO é muito próximo ao estequiométrico, $\text{Fe}_{0.92}\text{O}$, enquanto o núcleo externo possui uma composição de $\text{Fe}_{0.79}\text{O}$. O uso das duas fases de FeO evidencia o processo de oxidação de FeO onde há difusão de vacâncias na direção da interface, entre as fases de wustita e magnetita, e de cátions em direção ao centro [132, 140–142].

Conforme o tempo avança, ambas as fases de FeO tornam-se mais oxidadas levando a estequiometrias mais afastadas do ideal (FeO) e mais próximas de Fe_3O_4 (preservando-se, no entanto, a estrutura do FeO). Estes resultados indicam que a oxidação do FeO evolui lentamente na direção da superfície.

De fato, a evolução temporal tende a diminuir o parâmetro de rede de ambas as fases de FeO, portanto, há um “descasamento” das celas na interface FeO/ Fe_3O_4 . Este efeito pode ser atribuído à formação de uma interface gradiente entre o núcleo externo e a camada interna que deve reduzir os defeitos formados durante a transformação topotaxial.

Dos valores de tamanho médio de cristalitos das fases de FeO (Tabela 6.6 e inserções nas Figuras 6.25 e 6.26) pode ser visto que enquanto o tamanho médio dos cristalitos do núcleo interno se torna menor, o do núcleo externo se torna maior.

A mudança de estequiometria e do tamanho do núcleo externo indica que esta camada está evoluindo para eventualmente formar a fase Fe_3O_4 . Apesar de todas as informações microestruturais fornecidas pelo método WPPM, dado o formato não usual das camadas, estas informações podem não ser suficientes para se entender completamente o sistema.

Portanto, o refinamento de Rietveld foi aplicado aos dados de difração para se quantificar cada fase, em fração volumétrica (V). Desta quantificação (V) e assumindo um cubo com diferentes camadas (Figura 6.23.b) é possível se estimar uma espessura (t). Para isso é necessário assumir que os nanocubos possuem um tamanho determinado, neste caso pode se assumir um comprimento de aresta de 32 nm, conforme a média de tamanhos obtida por MET. Logo, a espessura t pode ser calculada através das equações:

$$V_1 = 8t_1^3 \quad (6.1)$$

$$V_2 = 8[(t_1 + t_2)^3 - t_1^3] \quad (6.2)$$

$$V_3 = 8[(t_1 + t_2 + t_3)^3 - (t_1 + t_2)^3] \quad (6.3)$$

$$V_4 = 8[(t_1 + t_2 + t_3 + t_4)^3 - (t_1 + t_2 + t_3)^3] \quad (6.4)$$

onde t_1 , t_2 , t_3 e t_4 são as espessuras das camadas do núcleo interno de FeO, núcleo externo de FeO, camada interna de Fe₃O₄ e camada externa de Fe₃O₄, respectivamente.

Resolvendo o sistema dado pelas Equações 6.1, 6.2, 6.3 e 6.4, temos:

$$t_1 = \frac{1}{2}V_1^{\frac{1}{3}} \quad (6.5)$$

$$t_2 = \frac{1}{2} \left[(V_1 + V_2)^{\frac{1}{3}} - V_1^{\frac{1}{3}} \right] \quad (6.6)$$

$$t_3 = \frac{1}{2} \left[(V_1 + V_2 + V_3)^{\frac{1}{3}} - (V_1 + V_2)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (6.7)$$

$$t_4 = \frac{1}{2} \left[(V_1 + V_2 + V_3 + V_4)^{\frac{1}{3}} - (V_1 + V_2 + V_3)^{\frac{1}{3}} \right] \quad (6.8)$$

Os resultados da quantificação do volume e da espessura podem ser vistos na Tabela 6.7. Para efeito de comparação e melhor visualização dos resultados, a evolução temporal do tamanho médio de cristalitos, juntamente com a largura da distribuição e a espessura pode ser vista na Figura 6.27.

Tabela 6.7: Volume relativo (V) calculado por Rietveld e espessura relativa (t) assumindo uma nanopartícula cúbica com 32 nm de aresta. As letras significam: CE - Camada Externa, CI - Camada Interna, NE - Núcleo Externo e NI - Núcleo Interno.

		Fe ₃ O ₄ CE	Fe ₃ O ₄ CI	FeO NE	FeO NI
2013	V (%)	60.7(9)	15.9(8)	15.1(5)	8.3(6)
	t (nm)	4.3	1.8	2.9	7.0
2014	V (%)	46.3(6)	31.2(7)	12.1(3)	10.4(3)
	t (nm)	3.0	3.3	2.2	7.5
2015	V (%)	50.2(9)	32.8(9)	9.0(4)	8.1(4)
	t (nm)	3.3	3.8	2.0	6.9
2017	V (%)	54.2(6)	28.9(7)	8.7(2)	8.3(2)
	t (nm)	3.7	3.5	1.9	6.9

Figura 6.27: Evolução temporal do tamanho médio de cristalitos (D), largura da distribuição (σ) e da espessura (t) de cada camada do modelo: (a) Fe_3O_4 camada externa, (b) Fe_3O_4 camada interna, (c) FeO núcleo externo e (d) núcleo interno. Linhas tracejadas servem como guia.

Para o núcleo interno de FeO (Figura 6.27.d), comparando-se o tamanho médio de cristalitos (D) com a sua espessura, pode-se ver que enquanto na amostra NC2013 eles são similares ($2 \times t$), conforme o tempo progride, D e a largura da distribuição de tamanhos se tornam menores, enquanto a espessura se mantém praticamente constante. Note que a diferença entre os valores pode ser parcialmente levada em conta devido à característica número $\times$ volume-ponderado da imagem de MET e os dados de DRX, respectivamente.

Isto indica que na amostra NC2013 o núcleo interno era um monocristal que se “quebrou” em cristalitos menores como resultado da penetração de O, embora o volume total desta fase tenha se mantido essencialmente inalterado. A oxidação contida da fase Fe_3O_4 sobre a estrutura de FeO pré-existente, pode ser explicada através do aumento concomitante da tensão elástica, formando discordâncias que se movem e se juntam à medida que a reação progride, destruindo a cristalinidade da forma pura da fase de FeO.

Por outro lado, para o núcleo externo de FeO (Figura 6.27.c), ainda que o tamanho médio de cristalitos aumente, a sua espessura diminui com o tempo. Tal fato sugere que o núcleo externo de FeO é mais ordenado estruturalmente com o tempo, mas a sua

contribuição total à estrutura é menor. Além disso, a sua estequiometria, próxima de Fe_3O_4 , pode indicar que o núcleo externo está mais próximo de se tornar Fe_3O_4 . No geral, o volume da estrutura da fase FeO (núcleo externo + interno) diminui, indicando que a camada de Fe_3O_4 cresce como consequência do processo de oxidação da fase de FeO .

Para o caso da fase de Fe_3O_4 , a atribuição das fases como interna e externa é menos óbvia. Como é bem aceito que o parâmetro de cela da fase $\text{Fe}_{(3-\delta)}\text{O}_4$ diminui conforme se torna mais oxidada [143], seria esperado que a camada externa (provavelmente mais oxidada) tivesse um parâmetro de rede menor.

Contudo, os parâmetros de rede das duas camadas são praticamente idênticos (Tabela 6.6), pois como dito anteriormente, a esse parâmetro foi permitido variar $\pm 10\%$ sobre os valores obtidos anteriormente em um trabalho [32] com nanocubos semelhantes, desse modo, para este caso tal argumento não é confiável.

Por isso, a fase com o maior volume relativo foi alocada à camada externa, já que para uma dada espessura da camada, a contribuição do volume será muito maior na camada externa. Analisando-se o tamanho médio de cristalitos das duas camadas de Fe_3O_4 , pode-se verificar que para a camada externa (Figura 6.27.a), este permanece relativamente pequeno e sem grandes variações, enquanto a camada interna (Figura 6.27.b) possui um comportamento não-monotônico para o tamanho médio de cristalitos.

Ainda, analisando-se a evolução temporal das espessuras, pode-se considerar de modo geral, que a camada externa diminui e a interna aumenta, que é de certa forma, um comportamento irregular. Isto sugere que a estrutura da interface não é temporalmente estável e que o O se move, alterando ligeiramente a estrutura interna exata da nanopartícula, embora não se possa descartar uma oxidação parcial da camada externa formando $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$.

Além disso, deve-se levar em consideração que, por simplicidade, assumiu-se que a interface entre o núcleo externo de FeO e a camada interna de Fe_3O_4 é formada por duas fases distintas ($\text{FeO} + \text{Fe}_3\text{O}_4$). Contudo, tudo indica que a interface é uma fase gradual [144], ou seja, gradualmente formada de uma fase de FeO indo para Fe_3O_4 dentro de uma certa espessura. Como citado anteriormente há um “descasamento” das celas na interface $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$ entre o núcleo externo e a camada interna que deve induzir defeitos na nanopartículas, conforme pode ser observado na Figura 6.28.a e b.

Figura 6.28: (a) Imagem HR-TEM de um nanocubo. A inserção revela a formação de defeitos. (b) Transformada de Fourier da imagem, onde é possível verificar a presença de defeitos como discordâncias (*dislocations*) e franjas de rede (*lattice fringe*).

Caso se assumisse uma fase gradual, as características específicas desta interface e a sua evolução temporal (que não necessariamente deve ser monotônica) dificultaria a obtenção de resultados exatos, por isso neste trabalho, assumiu-se um modelo de interface $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$.

Não obstante, os resultados mostram inequivocamente que a oxidação da nanopartícula é ligeiramente mais rápida no começo e se estabiliza com o passar do tempo, o que é consistente com o papel de passivação que a camada de Fe_3O_4 deve exercer (que por sua vez, pode ser auxiliado pela formação de contornos de antifase que dificultam a difusão do Oxigênio).

Contudo é importante ressaltar que depois de 4 anos, o volume relativo de Fe_3O_4 (camada externa+interna) aumenta de 76,6% para 83,1%; um mero aumento de aproximadamente 1,1 nm na espessura, o que caracteriza a boa estabilidade do sistema núcleo-camada dessas nanopartículas.

Informações adicionais a respeito da estabilidade da microestrutura pôde ser obtida através dos gráficos de Warren [48] para as diferentes fases. A camada externa apresenta maior microdeformação do que as outras fases, o que é esperado, já que esta camada compreende a superfície da nanopartícula (Figura 6.29).

Figura 6.29: Gráficos de Warren para as camadas externas obtidos através do refinamento WPPM.

No entanto, a microdeformação diminui com o tempo, indicando que a estrutura se torna mais estável. O núcleo interno também possui considerável microdeformação, o que provavelmente deve estar relacionado ao crescimento topotaxial da camada de passivação de Fe_3O_4 [32,34].

Uma descoberta interessante é que a camada interna e o núcleo externo apresentam pouca microdeformação, o que pode indicar que as fases interfaciais possuem algum mecanismo de alívio de microdeformação, como por exemplo, falhas de empilhamento ou parâmetros de rede gradientes (devido a mudança gradual do conteúdo de O), como pode ser visto na Figura 6.30.

Figura 6.30: Gráficos de Warren para as camadas internas obtidos através do refinamento WPPM.

Exceção para a curva referente a amostra NC2017 da camada interna, que apresentou maior microdeformação. Este fato pode ser explicado pela consequente diminuição do tamanho médio de cristalitos reportado anteriormente, resultado da progressiva penetração de O no núcleo.

Finalmente, para se verificar possíveis mudanças na estrutura local, principalmente devido ao peculiar formato dos nanocubos, a análise por PDF foi aplicada. O modelo assume uma fase de Fe_3O_4 e uma fase de FeO , já que a análise por PDF não diferencia cristalinidades distintas presentes no mesmo sistema.

Quando o modelamento é realizado até 10 Å, nenhuma grande distorção local está presente, já que o modelamento converge prontamente usando-se as fases citadas (vide Figuras 6.31.a, b e c).

Figura 6.31: Refinamentos dos dados de PDF para as amostras: (a) NC 2014, (b) NC 2015 e (c) NC 2017, até 10 Å.

Os parâmetros de cela (Tabela 6.8) estão de acordo com os obtidos por WPPM. Comparando-se a evolução dos parâmetros de deslocamento atômico isotrópicos, U , para ambas as fases, pode ser visto que eles se mantêm constantes (considerando-se as incertezas), sugerindo não haver desordenamento local estrutural que aumente significativamente com o tempo.

Adicionalmente, a quantificação das fases foi obtida também por PDF e os valores são compatíveis com os obtidos pelo refinamento de Rietveld, confirmando que há um aumento de Fe_3O_4 às custas de FeO . Quando o modelamento é estendido até 25 Å, embora o modelo de duas fases ainda possa reproduzir os dados experimentais (Figuras

6.32.a, b e c), o ajuste piora. Tal fato é consistente com a baixa coerência estrutural esperada para as nanopartículas, que pode ser atribuído ao tamanho nanométrico e/ou desordem estrutural [145]. Estes efeitos causam o decaimento do sinal da PDF e, consequentemente, o ajuste é afetado.

Figura 6.32: Refinamentos dos dados de PDF para as amostras: (a) NC 2014, (b) NC 2015 e (c) NC 2017, até 25 Å.

Como movimentos atômicos correlacionados e efeitos instrumentais foram corrigidos, isto indica que alguma desordem está presente no sistema [146]. Novamente, isto é condizente com a presença de uma fase interfacial adicional (e outros defeitos como falhas de empilhamento, contornos de fase, densidade de discordâncias, etc) nas nanopartículas.

Tabela 6.8: Parâmetro de rede (a), fator de deslocamento atômico (U) e fração em massa determinados pelo refinamento de dados PDF até 10 Å e 25 Å.

até 10 Å	2014	2015	2017
$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (Å)	8.410 (8)	8.404 (6)	8.424 (7)
a_{FeO} (Å)	4.322 (9)	4.314 (8)	4.331 (9)
$U_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \text{ Fe}^{+3}$	0.006 (6)	0.006 (9)	0.006 (1)
$U_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \text{ Fe}^{+2}$	0.005 (7)	0.005 (9)	0.005 (1)
$U_{\text{FeO}} \text{ Fe}^{+2}$	0.006 (2)	0.006 (8)	0.007 (3)
FeO / Fe_3O_4	0.25 (3) /	0.21 (2) /	0.19 (3) /
fração	0.75 (3)	0.79 (2)	0.81 (3)
até 25 Å	2014	2015	2017
$a_{\text{Fe}_3\text{O}_4}$ (Å)	8.427 (3)	8.416 (2)	8.422 (9)
a_{FeO} (Å)	4.298 (3)	4.289 (3)	4.330 (9)
$U_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \text{ Fe}^{+3}$	0.008 (1)	0.008 (1)	0.005 (1)
$U_{\text{Fe}_3\text{O}_4} \text{ Fe}^{+2}$	0.012 (2)	0.013 (1)	0.012 (1)
$U_{\text{FeO}} \text{ Fe}^{+2}$	0.009 (2)	0.009 (1)	0.008 (2)
FeO / Fe_3O_4	0.23 (2) /	0.20 (2) /	0.23 (2) /
fração	0.77 (2)	0.80 (2)	0.77 (2)

Em particular, os fatores de deslocamento atômico isotrópicos obtidos do modelamento até 25 Å são maiores, indicando que há um alargamento nos picos da PDF. Para valores de r maiores que 25 Å o modelo de duas fases não pode mais descrever os dados experimentais, o que novamente, é consistente com a existência de uma fase interfacial.

Contudo, vale salientar que apesar dos dados não poderem ser ajustados com confiança para valores de r maiores, é possível verificar que o sistema é finito até aproximadamente 50 Å, ou seja, as nanopartículas apresentam, de fato, grau de coerência estrutural limitado, como é esperado para um sistema topotaxial.

Figura 6.33: Refinamentos dos dados de PDF para as amostras: (a) NC 2014, (b) NC 2015 e (c) NC 2017, até 50 $\text{\AA}$. Nas inserções, a região ampliada de 25 $\text{\AA}$ a 50 $\text{\AA}$ mostra com mais detalhes o mau ajuste nesta região.

6.3 Nanopartículas de ferrita de Mn e Zn⁴

Cinco amostras de nanopartículas de ferrita de Mn-Zn foram estudadas. Em princípio, para verificar se alguma modificação estrutural decorre das condições de síntese utilizadas, em especial da concentração de NaOH usada na precipitação das nanopartículas. As amostras foram nomeadas como MZF005, MZF010, MZF020, MZF050 e MFZ100, referente à concentração de NaOH utilizada de 0,05, 0,1, 0,2, 0,5 e 1,0 mol/L, respectivamente. Assim como para as outras amostras, o comprimento de onda utilizado para as análises foi obtido através do refinamento de Si NIST 640d. Os perfis de difração apresentados na Figura 6.34 correspondem a estrutura do espinélio (cúbica).

Figura 6.34: Perfis de difração das 5 amostras de nanopartículas de ferrita de Mn-Zn.

Foi observada a contribuição de uma fase menos cristalina em todos os perfis de difração medidos. A contribuição menos cristalina pode ser melhor vista na Figura 6.35, entre os ângulos 7,5° até 11,0° e 13,0° até 17,5°.

⁴Parte do trabalho descrito neste capítulo foi publicado na referência [27].

Figura 6.35: Perfil de difração da amostra MZF02. Linha preta representa os dados experimentais, linha vermelha a contribuição menos cristalina (obtida através de simulação no programa *TOPAS 6*). Na inserção é mostrada a região onde essa contribuição é mais pronunciada.

Para verificar se essa contribuição menos cristalina não provinha dos agentes precursores usados, como os nitratos e cloretos, uma análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios X (por dispersão de energia - EDX) foi realizada. Como exemplo, um dos espectros EDX pode ser visualizado na Figura 6.36. da amostra MZF02 e os resultados foram sumarizados na Tabela 6.9. Vale salientar que Si não foi considerado na análise, já que pode vir do aparato experimental usado na síntese.

Figura 6.36: Espectro de raios X por dispersão em energia da amostra MZF02.

Tabela 6.9: Resultados da análise semiquantitativa por espectrometria de fluorescência de raios. Todos os valores são dados em %at.

Elemento	Nominal	MZF005	MZF010	MZF020	MZF050	MZF100
Mn	19,7	1,5(3)	20,0(5)	19,9(1)	20,3(1)	19,9(1)
Zn	6,6	5,2(7)	6,6(4)	6,2(1)	4,8(1)	3,1(1)
Fe	73,7	93,3(4)	73,4(3)	74,0(1)	74,9(1)	77,0(2)

Da análise por EDX, pode ser visto que somente cátions de Mn, Zn e Fe compõem as amostras, o que exclui a possibilidade de que a fase menos cristalina seja composta por outros tipos de elementos. Ainda da Tabela 6.9, pode-se ver que a composição é próxima da nominal para as amostras precipitadas com NaOH em concentrações menores que 0,2 mol/L.

É possível observar também que quanto maior a concentração de NaOH, menor é a quantidade de Zn quando $[\text{NaOH}] > 0,2$ mol/L. Tal fato é esperado, dada a formação de espécies com Zn solúveis ($\text{Zn}(\text{OH})^-$ e $\text{Zn}(\text{OH})^{2-}$) na solução alcalina [147]. Pode-se afirmar que, apesar do excesso de Fe (na solução inicial), fases secundárias não se formam. Contudo, a formação de uma fase menos cristalina é evidente.

O método WPPM foi aplicado em todos os perfis de difração, com exceção da amostra MZF005, já que o modelamento não fornecerá resultados confiáveis devido aos picos muito largos e sobrepostos do seu perfil. O modelamento foi realizado considerando-se duas fases: uma mais cristalina e outra menos, denominados de “fase 1” e “fase 2”, respectivamente.

Foram considerados cristalitos esféricos, confirmados pela micrografia eletrônica de transmissão (MET), apresentada na Figura 6.37. É interessante verificar um espaçamento de aproximadamente 3 Å dos planos cristalinos correspondentes a família $\{0\ 2\ 2\}$. Os resultados foram sumarizados na Tabela 6.10 e os modelamentos podem ser visualizados nas Figuras 6.38 e 6.39.

Figura 6.37: Micrografia eletrônica de transmissão das nanopartículas da amostra MZF02. Em diferentes escalas: (a) 5 nm e (b) 20 nm.

Tabela 6.10: Resultados da aplicação do método WPPM para as nanopartículas de ferrita de Mn-Zn usando-se duas fases. Valores de parâmetro de rede (a), tamanho médio de cristalitos (D) e desvio padrão da distribuição (σ), todos em nm. Fator de qualidade do ajuste R_{wp} em %.

Amostra	Fase 1			Fase 2			R_{wp}
	a	D	σ	a	D	σ	
MZF010	0,83897(3)	5,3(4)	2,8(3)	0,84320(4)	1,1(2)	0,4(0,1)	2,3
MZF020	0,84026(2)	6,4(2)	3,4(1)	0,84211(2)	1,1(2)	0,5(0,6)	2,8
MZF050	0,83958(2)	7,7(5)	4,1(2)	0,84039(1)	1,1(1)	0,5(0,4)	2,9
MZF100	0,84353(2)	14,5(9)	7,7(8)	0,83952(8)	1,1(1)	0,6(0,4)	3,4

Figura 6.38: Modelamentos por WPPM para as amostras de ferrita de Mn-Zn precipitadas precipitadas com [NaOH] de (a) 0,1 mol/L e (b) 0,2 mol/L.

Figura 6.39: Modelamentos por WPPM para as amostras de ferrita de Mn-Zn precipitadas precipitadas com [NaOH] de (a) 0,5 mol/L e (b) 1,0 mol/L.

Conforme a concentração de NaOH aumenta, tanto o tamanho médio de cristalitos quanto a largura da distribuição aumenta para a fase 1 (vide Figura 6.40.a). Já a fase 2 não apresenta variação significativa (vide Figura 6.40.b).

Ainda para a fase 1, mesmo que D e σ tenham variado bastante, o parâmetro de rede permaneceu relativamente estável, indicando que a estrutura média não sofre grandes alterações. Além disso, houve perda de Zn conforme aumentou-se a concentração de NaOH, o que em princípio deveria causar alguma flutuação nos parâmetros de rede. Isso significa que a perda de Zn deva ter ocorrido mais, para a fase 2.

Figura 6.40: Distribuição de tamanhos de cristalitos para a (a) fase 1 e (b) fase 2. Os pontos unidos pela linha tracejada são os tamanhos médios de cristalitos da distribuição.

A microdeformação foi analisada através dos gráficos de Warren, obtidos através do modelo geral de microdeformação. Os gráficos de Warren (vide Figuras 6.41.a, b e c) apresentam o comportamento da raiz do deslocamento quadrático médio (*Root Mean Square Displacement* - RMSD, em inglês) entre dois pontos separados por uma distância L dentro do cristalito, para uma dada direção cristalográfica.

É possível verificar que as amostras MZF050 e MZF100 possuem as curvas mais inclinadas, o que significa a presença de maior microdeformação. Já as curvas das amostras MZF010 e MZF020 se alternam. Por exemplo, na Figura 6.41.c as curvas se sobrepõem para $L \approx 7$ nm.

Este comportamento dificulta a comparação entre as microdeformações. Portanto,

a deformação quadrática média (*Root Mean Square Strain* - RMSS, em inglês) dentro de um intervalo de L foi calculada através do coeficiente angular de uma reta entre o ponto de origem ao ponto de L que se deseja obter a média, conforme o trabalho de Warren e Averbach [48].

Figura 6.41: Gráficos de Warren nas três direções cristalográficas: (a) $[hhh]$, (b) $[h00]$ e (c) $[hh0]$.

No caso, o valor de L escolhido foi 8 nm já que representa o maior valor de tamanho médio de cristalitos para a amostra MZF010 (que possui o menor tamanho), de forma a normalizar a comparação. Os valores calculados são apresentados na Tabela 6.11.

Tabela 6.11: Deformação quadrática média (RMSS) calculada para $L = 8$ nm e quantificação de fases (erro no último algarismo).

Amostra	RMSS	Fase 1 (%)	Fase 2 (%)
MZF010	0,0217(3)	28	72
MZF020	0,0208(4)	39	61
MZF050	0,0238(4)	22	78
MZF100	0,0271(3)	20	80

As quantificações das fases foram realizadas assumindo que o espalhamento da amostra inclui as duas contribuições, da fase 1 e fase 2. Considerando que a intensidade de cada fase é proporcional ao seu volume na amostra, a quantificação pode ser feita usando-se a área sob as curvas calculadas. É importante ressaltar, que o perfil de difração foi corrigido, subtraindo-se uma medida do equipamento sem amostra, para que nenhuma contribuição sem ser o da amostra fosse considerada na análise.

Da Tabela 6.11 pode-se ver que a amostra MZF020 é a que apresenta a maior quantidade de fase 1 e o menor valor de RMSS entre as amostras analisadas. As outras amostras apresentam uma grande porcentagem de fase 2, maiores que 70 % um valor relativamente alto. Em outras palavras, a amostra precipitada com concentração de NaOH de 0.2 mol/L, apresenta menores cristalitos com pouca microdeformação.

Assim como na análise das nanopartículas de KY_3F_{10} , onde considerou-se que as partículas possuem uma configuração núcleo-camada (*core-shell*), considerando estes resultados, é também plausível propor tal configuração para as nanopartículas de feritas de Mn-Zn. Novamente, frisando que tal configuração já foi proposta em outros trabalhos [126–130].

Os resultados microestruturais apresentados acima são muito importantes, pois permitem o melhor entendimento de propriedades como a magnetização de saturação e carga superficial dessas nanopartículas [27]. Neste trabalho, tais propriedades não serão apresentadas. Porém, já foram discutidas e apresentadas na referência [27]. No entanto, é interessante salientar que a amostra MZF020, que apresenta menor tamanho médio de cristalitos, menor microdeformação e maior quantidade de fase 1 (fase mais cristalina), possui maior magnetização de saturação e alta carga superficial. Tais propriedades são bastante desejáveis para a aplicação dessas nanopartículas na área biomédica, mais especificamente como traçadores magnéticos nos métodos de Biosusceptometria de Corrente Alternada (BAC) e Imagem por Ressonância Magnética (IMR) [27].

A explicação aprofundada desses métodos bem como uma detalhada explicação da correlação entre as propriedades microestruturais, magnetização de saturação e carga superficial foi feita nas referências [27, 148–150].

Para a caracterização da estrutura local, a amostra MZF005 foi incluída novamente ao estudo. A análise por PDF neste caso é muito interessante, já que permite a análise de materiais que apresentam baixa coerência estrutural, que é o caso da amostra MZF005 (conforme visto anteriormente pelo seu perfil de difração na Figura 6.34).

As PDFs até 80 Å podem ser visualizadas na Figura 6.42. Como esperado, a amostra MZF005 apresenta a menor coerência estrutural, facilmente observada pelo decaimento do sinal da PDF. É interessante notar, no entanto, que características da estrutura do espinélio se mantêm até 20 Å aproximadamente.

Figura 6.42: PDFs de todas as amostras de nanopartículas de ferrita de Mn-Zn.

As funções $G(r)$ apresentadas na Figura 6.42 modeladas partindo do modelo estrutural dado pela ficha CIF ICSD No. 184159 [151], com distribuição dos átomos de acordo com a Tabela 5.6. Como pode-se observar pela Figura 6.43, o modelo não se ajusta corretamente aos picos centrados em 3.0 e 3.5 Å, aproximadamente. Estes picos correspondem às distâncias entre os pares de átomos Fe-Fe e Mn-Zn, respectivamente.

O pico em 3.0 Å exibe um deslocamento à direita, enquanto o pico em 3.5 Å exibe um deslocamento à esquerda, revelando que a distância Fe-Fe é maior e a Mn-Zn menor nas amostras do que as distâncias calculadas pelo modelo. Como apontado no estudo de Antic et al. 2013 [152] este fato pode ser explicado pela distribuição dos cátions na estrutura do espinélio. Como Mn, Zn e Fe possuem diferentes raios iônicos, a sua distribuição entre os sítios tetraédricos e octaédricos podem alterar as distâncias entre

os pares de átomos, o que explica as flutuações observadas nos dados de PDF.

Na Figura 6.44, o modelamento da PDF entre 4 e 20 Å apresenta um bom ajuste dos dados experimentais, indicando que a estrutura média pode ser bem descrita pelo modelo dado pela ficha CIF.

Figura 6.43: Modelamentos PDF de todas as amostras das nanopartículas de ferrita de Mn-Zn até 4 Å, as linhas verticais azul e rosa identificam as distâncias teóricas de Fe-Fe e Mn-Zn, respectivamente.

Figura 6.44: Modelamentos PDF de todas as amostras das nanopartículas de ferrita de Mn-Zn entre 4 e 20 Å.

Para melhor entender tal comportamento, ou seja, o não correto modelamento dos primeiros picos da PDF, uma análise complementar foi realizada. A distribuição dos cátions foi estudada através de espalhamento ressonante de raios X em energias próximas às bordas de absorção dos três elementos (Mn, Fe e Zn) e refinando-se os dados experimentais simultaneamente pelo método de Rietveld.

Neste experimento, as medidas foram realizadas próximas às três energias das bordas de absorção do Mn (6,528 keV), Fe (7,092 keV) e Zn (9,652 keV) usando-se um detector pontual (as energias foram determinadas através do refinamento de Al_2O_3

NIST 676a SRM). Devido a isso, para se obter uma boa estatística, dois dias foram necessários para se medir corretamente uma amostra. Para se otimizar o experimento, a amostra que apresentou a melhor propriedade magnética foi escolhida para ser analisada por espalhamento ressonante, a MZF02.

Na Figura 6.45 é mostrada a variação da intensidade integrada das várias reflexões presentes nos perfis de difração medidos nas diferentes energias, de modo a facilitar a visualização. Pode-se verificar que as maiores diferenças ocorrem para as reflexões (4 0 0), (5 3 3) e (6 2 2).

Figura 6.45: Intensidades integradas normalizadas das várias reflexões medidas com energias próximas à das bordas de absorção do Mn (6,528 keV), Fe (7,092 keV) e Zn (9,652 keV).

Os dados foram refinados através do método de Rietveld e a estratégia de refinamento foi mudar e testar várias distribuições de cátions possíveis, sempre refinando-se o perfil experimental simultaneamente usando-se as três energias. O melhor resultado foi obtido quando a distribuição de cátions proposta no estudo realizado por Mathew e Juang [119] foi utilizada. Essa distribuição propõe Mn, Zn e Fe ocupando o sítio A (tetraédrico) e Mn e Fe no sítio B (octaédrico).

Um fator $R_{wp} \approx 3,3 \%$ foi atingido ao final do refinamento. Além disso, com esta configuração foi possível refinar os fatores de deslocamento atômico isotrópicos (de forma global) de forma satisfatória. Os resultados são apresentados na Tabela 6.12.

Tabela 6.12: Resultados do refinamento de Rietveld dos dados de espalhamento ressonante para a amostra MZF020 do parâmetro de inversão (δ), parâmetro de rede (a), posição atômica do O (x_O), fator de deslocamento atômico isotrópico global (U_{iso}), tamanho médio de cristalitos (D) e fator de qualidade R_{wp} .

δ	a (nm)	x_O	U_{iso} ($\text{\AA}^2$)	D (nm)	R_{wp} (%)
0,60 (5)	0,83904 (13)	0,25157 (86)	0,00024 (17)	9,5 (4)	3,3

Figura 6.46: Refinamento de Rietveld dos dados de espalhamento ressonante próximo às três energias do Mn, Zn e Fe para a amostra MZF02.

O fator de inversão δ representa a fração do sítio A ocupado por cátions Fe^{3+} [153], que pode ser calculado por $\delta = 1 - x - y$, dada a fórmula estrutural das ferritas de Mn-Zn como: $\text{Zn}_x^{2+}\text{Mn}_y^{2+}\text{Fe}_{1-x-y}^{3+}[\text{Mn}_{1-x-y}^{2+}\text{Fe}_{1+x+y}^{3+}]$, sendo que cátions fora dos colchetes ocupam o sítio A e os de dentro o sítio B.

Quando $\delta = 0$ a estrutura é chamada de espinélio normal e de espinélio inverso quando $\delta = 1$. Se $0 < \delta < 1$ a estrutura é chamada de espinélio misto. Com os valores refinados das ocupações foi possível calcular a composição formal como sendo $\text{Mn}_{0,7}\text{Zn}_{0,3}\text{Fe}_2\text{O}_4$.

Em suma, Mn^{2+} possui um raio iônico maior (0,96 $\text{\AA}$) e está agora dividindo o sítio octaédrico com o Fe (para uma coordenação octaédrica o Fe possui raio iônico de 0,78 $\text{\AA}$), e do mesmo jeito, Fe gora ocupa também o sítio tetraédrico (para uma

coordenação tetraédrica o Fe possui raio iônico de 0,49 Å). Tudo isso deve dar origem às diferenças nos ajustes dos picos nas regiões 3.0 e 3.5 Å.

Para verificar se a distribuição de cátions proposta acima pode ser considerada válida, o refinamento dos dados de PDF foi realizado novamente. Na Figura 6.47 o modelo pode ser visto.

Figura 6.47: Refinamento dos dados de PDF na região de 2.6 Å até 4.0 Å. Considerando (a) o modelo inicial da ficha CIF e (b) a nova distribuição de cátions.

Apesar da leve melhora no ajuste dos picos nas regiões 3.0 e 3.5 Å, o modelo ainda não pode ser considerado ideal para descrever as diferenças observadas. Vale salientar que, no modelo proposto, as valências foram mantidas como no modelo da ficha CIF. Deve-se se ter em mente que a variação das valências, em especial do Fe, também influencia no raio iônico e, conseqüentemente, nas distâncias entre os pares de cátions.

Além disso, não se deve descartar a possibilidade de que a fase 2 (menos cristalina) esteja também contribuindo para a diferença observada nessa região. Conforme visto pelo perfil de difração esta fase apresenta baixo grau de coerência estrutural, o que pode contribuir para distorcer os picos observados da PDF.

Espera-se, futuramente, realizar experimentos para analisar com maior precisão a

inversão dos sítios (usando espectroscopia Mössbauer, por exemplo) e a valência dos cátions (usando espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X ou novamente AXS, conforme o trabalho de Ferreira et al. 2008 [154]). Sendo que o modelo proposto acima pode ser usado como ponto de partida para futuros modelamentos.

7 CONCLUSÕES

Neste trabalho mostrou-se como a detalhada análise de perfis de difração e espalhamento de raios X, utilizando diferentes métodos, permite a obtenção de informação sobre a estrutura local e média de nanopartículas.

1. quanto às nanopartículas de KY_3F_{10} , pela análise por PDF pôde-se observar um “split” referente a distância interatômica de Y-F, que pôde ser explicada a partir da simetria tetragonal. Além disso, o modelamento dos dados de PDF para a região entre 10 a 100 Å mostrou que se pode definir uma razão de distorção $c/(a\sqrt{2})$ que decai com o aumento de r . Este resultado é corroborado pelo resultado da análise de Rietveld, considerando a precisão do método. Por fim, a análise por WPPM mostrou que o sistema deve ser formado por duas fases, uma mais cristalina e outra menos, que deve estar na configuração de um sistema núcleo-camada.
2. quanto aos nanocubos de $\text{FeO}/\text{Fe}_3\text{O}_4$, a análise temporal dos perfis de difração usando a análise por WPPM e Rietveld em concomitância, permitiu concluir a relativa estabilidade do sistema núcleo-camada, devido à efetiva ação da camada de Fe_3O_4 como agente de passivação, bem como a progressiva oxidação do núcleo de FeO . Os resultados indicam que no total 4 fases são necessárias para se modelar corretamente os perfis de difração: duas fases de Fe_3O_4 atribuídas como camada externa e interna; e duas fases de FeO atribuídas como núcleo externo e interno. Além disso, deve haver uma camada interfacial formada pelo gradiente das duas fases $\text{FeO}+\text{Fe}_3\text{O}_4$, conforme indicado pela análise da estrutura local por PDF, já que o modelo de duas fases não descreve os dados experimentais para valores de r maiores que 25 Å. Ainda, para valores de r maiores, é possível verificar que o sistema é finito até 50 Å, o que implica grau de coerência estrutural limitado, como é esperado para um sistema topotaxial.
3. quanto à análise das nanopartículas de ferritas de Mn-Zn foi possível concluir que a concentração de NaOH utilizada na precipitação influencia nas propriedades microestruturais das partículas tais como: tamanho médio de cristalitos e microdeformação. O tamanho médio de cristalitos e a dispersão da sua distribuição aumenta, conforme a concentração de NaOH também aumenta. Além disso, verificou-se que a amostra precipitada com concentração de NaOH de 0,2 mol/L apresentou menor microdeformação e maior fração da desejada fase na-

nocristalina. Adicionalmente, o estudo da sua estrutura local por PDF revelou que as distâncias interatômicas de Fe-Fe e Mn-Zn estão levemente deslocadas da sua posição ideal. Através do estudo da distribuição de cátions para a amostra precipitada com concentração de NaOH de 0,2 mol/L, foi possível refinar as posições do Mn, Zn e Fe através de dados de espalhamento anômalo de raios X, e propor um novo modelo inicial para a distribuição dos cátions, na forma de Mn, Zn e Fe ocupando o sítio A (tetraédrico) e Mn e Fe no sítio B (octaédrico).

Como conclusão geral, considera-se que este trabalho contribuiu com a demonstração da importância da utilização de diversas técnicas de espalhamento e difração de raios X e, ainda, com a importância da escolha de estratégias apropriadas para a combinação das metodologias, visando modelar a estrutura e parâmetros microestruturais de materiais nanoestruturados, que vêm sendo atualmente cada vez mais estudados.

8 PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

Como proposta para trabalhos futuros, sugere-se o estudo estrutural das nanopartículas de KY_3F_{10} em função da temperatura. Isso porque a sua condutividade pode estar relacionada à sua estrutura cristalina. No trabalho realizado por Ayala et al. [106] observa-se um aumento da condutividade elétrica quando o material é aquecido a 600 K. Medidas para a realização desse estudo, tanto da estrutura local, quanto da estrutura média já foram coletadas nos laboratórios DIAMOND (Oxfordshire, Inglaterra) e LNLS (Campinas, Brasil) e não foram incluídos nesta tese. Pretende-se dar continuidade a esse estudo como projeto de pós-doutorado.

Propõe-se, ainda, aprofundar o estudo da formação das nanopartículas de ferritas de Mn-Zn através da combinação das técnicas utilizadas neste trabalho, com a variação das condições de síntese, pode-se acompanhar a evolução da estrutura da nanopartícula de forma mais detalhada.

9 PRODUÇÃO CIENTÍFICA DERIVADA DESTE TRABALHO

Artigos completos publicados em periódicos

1. ICHIKAWA, R. U.; ROCA, A. G.; LOPEZ-ORTEGA, A.; ESTRADER, M.; PERAL, I.; TURRILLAS, X.; NOGUÉS, J. Combining X-ray Whole Powder Pattern Modeling, Rietveld and Pair Distribution Function analyses as a novel bulk approach to study interfaces in heteronanostructures: Oxidation front in FeO/Fe₃O₄ core/shell nanoparticles as a case study. Artigo aceito para publicação. *Small*. 2018.
2. ICHIKAWA, R. U.; PARRA, J. P. R. L. L.; MARTINS, M. L.; YOSHITO, W. K.; SAEKI, M. J.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Size-strain analysis of iron-excess Mn-Zn ferrite nanoparticles using synchrotron diffraction and its correlation with magnetic saturation and isoelectric pH. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, p. 5697-5703, 2018.
3. ICHIKAWA, R. U.; LINHARES, H. M. S. M. D.; PERAL, I.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Evidence for a core-shell configuration in Tb-doped KY₃F₁₀ nanoparticles using synchrotron x-ray line profile and pair distribution function analyses. *Materials Research Express*, v. 5, p. 015006, 2018.
4. CUESTA, A.; ICHIKAWA, R. U.; LONDONO-ZULUAGA, D.; DE LA TORRE, A. G.; SANTACRUZ, I.; TURRILLAS, X.; ARANDA, M. A. G. Aluminum hydroxide gel characterization within a calcium aluminate cement paste by combined Pair Distribution Function and Rietveld analyses. *Cement and Concrete Research*, v. 96, p. 1-12, 2017.
5. ICHIKAWA, R. U.; LINHARES, H. M. S. M. D.; PERAL, I.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Insights into the Local Structure of Tb-Doped KY₃F₁₀ Nanoparticles from Synchrotron X-ray Diffraction. *ACS Omega*, v. 2, p. 5128-5136, 2017.
6. ICHIKAWA, R. U.; YOSHITO, W. K.; SAEKI, M. J.; MARANHÃO, W. C. A.; GOULART, F.; MARTINEZ, L. G. Characterization of Mn_{0.67}Zn_{0.33}Fe₂O₄ Na-

nanoparticles Synthesized under Different pH. *Materials Science Forum (Online)*, v. 899, p. 48-53, 2017.

7. GOMES, L.; LINHARES, H. M. S. M. D.; ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G.; BALDOCHI, S. L. Luminescence properties of Yb:Er:KY₃F₁₀ nanophosphor and thermal treatment effects. *Optical Materials*, v. 54, p. 57-66, 2016.
8. GOMES, L.; LINHARES, H. M. S. M. D.; ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G.; RANIERI, I. M. Luminescence properties of Yb:Nd:Tm:KY₃F₁₀ nanophosphor and thermal treatment effects. *Journal of Luminescence*, v. 157, p. 285-292, 2014.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

1. DARIN, G.; IMAKUMA, K.; MARTINEZ, L. G.; TURRILLAS, X.; ICHIKAWA, R. U.; SILVA, A. S. B.; DURAZZO, M.; RIELLA, H. G.; URANO, E. Structural and microstructural analysis of the Gd-U-O system using X-ray diffraction data. In: International Nuclear Atlantic Conference, Belo Horizonte/MG. 2017.
2. ICHIKAWA, R. U.; GARCIA, R. H. L.; SILVA, A. S. B.; TURRILLAS, X.; SALIBA-SILVA, A. M.; LIMA, N. B.; MARTINEZ, L. G. Structural and microstructural characterization of U₃Si₂ nuclear fuel using X-ray diffraction. In: International Nuclear Atlantic Conference, Belo Horizonte/MG. 2017.
3. ICHIKAWA, R. U.; LINHARES, H. M. S. M. D.; SILVA, A. S. B.; TEIXEIRA, M. I.; RANIERI, I. M.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. X-ray diffraction analysis of KY₃F₁₀ nanoparticles doped with Nd and preliminary studies for its use in high-dose radiation dosimetry. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2017, Belo Horizonte/MG. 2017.
4. ICHIKAWA, R. U.; LINHARES, H. M. S. M. D.; TEIXEIRA, M. I.; RANIERI, I. M.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Synchrotron diffraction characterization of nanostructured KY₃F₁₀:Tb. In: International Nuclear Atlantic Conference, 2015, São Paulo/SP. 2015.
5. ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G.; IMAKUMA, K.; TURRILLAS, X. Development of a methodology for the application of the Warren-Averbach method. In: V Encontro Científico de Física Aplicada, Vitoria. Anais do V Encontro Científico de Física Aplicada. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2014. v.1. p.107-110.

6. ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G.; IMAKUMA, K.; LINHARES, H.M.S.M.D.; RANIERI, I. M.; TURRILLAS, X. Size-strain analysis in RE-doped KY_3F_{10} fluorides using X-ray line profile analysis In: V Encontro Científico de Física Aplicada, Vitoria. Anais do V Encontro Científico de Física Aplicada. São Paulo: Editora Edgard Blücher, 2014. v.1. p.111-114.

Trabalhos publicados em anais de congressos na forma de resumos

1. ICHIKAWA, R. U.; PARRA, J. P. R. L. L. ; VALLCORBA, O. ; PERAL, I. ; YOSHITO, W. K. ; SAEKI, M. J. ; TURRILLAS, X. ; MARTINEZ, L.G. . Mn-Zn ferrite nanoparticles probed by synchrotron pair distribution function analysis and anomalous X-ray scattering. In: 27th RAU Annual Users Meeting CNPEM/LNLS, 2017, Campinas/SP. Livro de resumos, 2017.
2. ICHIKAWA, R. U.; PARRA, J. P. R. L. L.; MARTINS, M. L.; YOSHITO, W. K.; SAEKI, M. J.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Size-Strain Analysis of Nanostructured Mn-Zn Ferrites using X-ray Line Profile Methods. In: VII Size-Strain, Oxford/UK. Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials, 2015.
3. ICHIKAWA, R. U.; LINHARES, H. M. S. M. D.; PERAL, I.; RANIERI, I. M.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Structural and microstructural analysis of luminescent KY_3F_{10} nanophosphor using X-ray synchrotron diffraction. In: 14th PSI Summer School on Condensed Matter Research, Zuzo/Switzerland. Livro de resumos, 2015.
4. ICHIKAWA, R. U.; TURRILLAS, X. ; MARTINEZ, L. G. Yttrium Oxide Standard Reference Material Produced at IPEN Studied by Rietveld and Pair Distribution Function Analysis. In: 25th RAU Users Meeting LNLS/CNPEM, Campinas/SP. Livro de resumos, 2015. v. 1. p. 53.

Referências Bibliográficas

- [1] PAWLEY, G. S. Unit-cell refinement from powder diffraction scans. *Journal of Applied Crystallography*, v. 14, p. 357-361, 1980.
- [2] RIETVELD, H. M. Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. *Acta Crystallographica*, v. 22, p. 151-152, 1967.
- [3] RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, v. 2, p. 65-71, 1969.
- [4] SCARDI, P.; LEONI, M. Whole powder pattern modelling. *Acta Crystallographica A*, v. 58, p. 190-200, 2002.
- [5] SCARDI, P. Microstructural properties: lattice defects and domain size effects. In: DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. (Eds.). *Powder Diffraction: Theory and Practice*. Cambridge, The Royal Society of Chemistry, 2008. p. 376 - 413.
- [6] CAO, G.; WANG, Y. Nanostructures and nanomaterials: synthesis, properties, and applications. World Scientific series in nanoscience and nanotechnology, World Scientific, 2010.
- [7] RODUNER, E. Size matters: why nanomaterials are different. *Chemical Society Reviews*, v. 35, p. 583-592, 2006.
- [8] VAJTAI, R. Science and Engineering of Nanomaterials. In: VAJTAI, R. (Ed.). *Springer Handbook of Nanomaterials*. Springer-Verlag, Heidelberg, 2013. p. 1-36.
- [9] RAO, C. N. R.; CHEETHAM, A. K. Materials Science at the Nanoscale. In: GOGOTSI, Y. (Ed.). *Nanomaterials Handbook* CRC Press, Taylor & Francis Group, EUA, 2006. p. 13-24.
- [10] SUN, L-D.; WANG, Y-F.; YAN, C-H. Paradigms and Challenges for Bioapplication of Rare Earth Upconversion Luminescent Nanoparticles: Small Size and Tunable Emission/Excitation Spectra. *Accounts of Chemical Research*, v. 47, p. 1001-1009.
- [11] ZHOU, B.; SHI, B.; JIN, D.; LIU, X. Controlling upconversion nanocrystals for emerging applications. *Nature Nanotechnology*, v. 10, p. 924-936, 2015.

- [12] CHEN, C.; LI, C.; SHI, Z. Current Advances in Lanthanide-Doped Upconversion Nanostructures for Detection and Bioapplication. *Advanced Science*, v. 3, p. 1600029, 2016.
- [13] LIU, Q.; FENG, W.; YANG, T.; YI, T.; LI, F. Upconversion luminescence imaging of cells and small animals. *Nature Protocols*, v. 8, p. 2033-2044, 2013.
- [14] ALTAVILLA, C. Upconverting Nanomaterials: Perspectives, Synthesis, and Applications, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, Florida, EUA, 2016.
- [15] GOMES, L.; LINHARES, H. M. S. M. D.; ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G.; RANIERI, I. M. Luminescence properties of Yb:Nd:Tm:KY₃F₁₀ nanophosphor and thermal treatment effects. *Journal of Luminescence*, v. 157, p. 285-292, 2015.
- [16] KUI, H. W.; LO, D.; TSANG, Y. C.; KHAIDUKOV, N. M.; MAKHOV, V. N. Thermoluminescence properties of double potassium yttrium fluorides singly doped with Ce³⁺, Tb³⁺, Dy³⁺ and Tm³⁺ in response to α and β irradiation. *Journal of Luminescence*, v. 117, p. 29-38, 2006.
- [17] ZHU, L.; CAO, X. Q.; YANG, D. W. Facile Synthesis of Monodisperse KY₃F₁₀ Nanospheres. *Advanced Materials Research*, v. 233-235, p. 2736-2738, 2011.
- [18] CAO, C.; YANG, H. K.; MOON, B. K.; CHOI, B. C.; JEONG, J. H.; KIM, K. H. Hydrothermal synthesis, phase evolution, and optical properties of Eu³⁺-doped KF-YF₃ system materials. *Journal of Materials Research*, v. 27, p. 2988-2995, 2012.
- [19] ORLOVSKII, YU. V.; VANETSEV, A. S.; KEEVEND, K.; KALDVEE, K.; SAMSONOVA, E. V.; PUUST, L.; DEL ROSAL, B.; JAQUE, D.; RYABOVA, A. V.; BARANCHIKOV, A. E.; LANGE, S.; SILDOS, I.; KIKAS, J.; LOSCHENOV, V. B. NIR fluorescence quenching by OH acceptors in the Nd³⁺ doped KY₃F₁₀ nanoparticles synthesized by microwave-hydrothermal treatment. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 661, p. 312-321, 2016.
- [20] DEBELO, N. G.; DEJENE, F. B.; RORO, K. Thermoluminescence and photoluminescence study of KY₃F₁₀:Ho³⁺ commercial phosphor powder. *Physica Scripta*, v. 91, p. 065701+06, 2016.
- [21] RUNOWSKI, M. Color-tunable up-conversion emission of luminescent-plasmonic, core/shell nanomaterials – KY₃F₁₀:Tm³⁺/SiO₂-NH₂/Au. *Journal of Luminescence*, v. 186, p. 199-204, 2017.

- [22] GOMES, L.; LINHARES, H. M. S. M. D.; ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G.; BALDOCHI, S. L. Luminescence properties of Yb:Er:KY₃F₁₀ nanophosphor and thermal treatment effects. *Optical Materials*, v. 54, p. 57-66, 2016.
- [23] LINHARES, H. M. S. M. D. Síntese de nanocristais de KY₃F₁₀ pelo método de co-precipitação visando aplicações ópticas. 2014. 136 p. Tese. (Doutorado em Tecnologia Nuclear - Materiais) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2014. doi:10.11606/T.85.2014.tde-04042014-130428
- [24] MARTINS, M. L.; SAEKI, M. J.; TELLING, M. T. F.; PARRA, J. P. R. L. L.; LANDSGESELL, S.; SMITH, R.; BORDALLO, H. N. Development and characterization of a new bio-nanocomposite (bio-NCP) for diagnosis and treatment of breast cancer. *Journal of Alloys and Compounds*. v. 584, p. 514-519, 2014.
- [25] LÓPEZ-ORTEGA, A.; ESTRADER, M.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; ROCA, A. G.; NOGUÉS, J. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. *Physics Reports*, v. 553, p. 1-32, 2015.
- [26] MARTINS, M. L.; CALABRESI, M. F.; QUINI, C.; MATOS, J. F.; MIRANDA, J. R.; SAEKI, M. J.; BORDALLO, H. N. Enhancing the versatility of alternate current biosusceptometry (ACB) through the synthesis of a dextrose-modified tracer and a magnetic muco-adhesive cellulose gel. *Materials Science and Engineering: C*, v, 48, p. 80-85, 2015.
- [27] ICHIKAWA, R. U.; PARRA, J. P. R. L. L.; MARTINS, M. L.; YOSHITO, W. K.; SAEKI, M. J.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Size-strain analysis of iron-excess Mn-Zn ferrite nanoparticles using synchrotron diffraction and its correlation with magnetic saturation and isoelectric pH. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 18, p. 5697-5703, 2018.
- [28] ROCA, A. G.; MARCO, J. F.; MORALES, M. P.; SERNA, C. J. Effect of Nature and Particle Size on Properties of Uniform Magnetite and Maghemite Nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, p. 18577-18584, 2007.
- [29] NOGUÉS, J.; SCHULLER, I. K. Exchange bias. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 192, p. 203-232, 1999.
- [30] NOGUÉS, J.; SORT, J.; LANGLAIS, V.; SKUMRYEV, V.; SURINACH, S.; MUÑOZ, J. S.; BARÓ, M. D. Exchange bias in nanostructures. *Physics Reports*, v. 422, p. 65-117, 2005.

- [31] KHURSHID, H.; LI W.; CHANDRA, S.; PHAN, M. H.; HADJIPANAYIS, G. C.; MUKHERJEE, P.; SRIKANTH, H. Mechanism and controlled growth of shape and size variant core/shell FeO/Fe₃O₄ nanoparticles. *Nanoscale*, v. 5, p. 7942-7952, 2013.
- [32] ESTRADER, M.; LÓPEZ-ORTEGA, A.; GOLOSOVSKY, I.; ESTRADÉ, S.; ROCA, A. G.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; LÓPEZ-CONESA, L.; TOBIA, D.; WINKLER, E.; ARDISSON, J. D.; MACEDO, W. A.; MORPHIS, A.; VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N.; GUKASOV, A.; MIREBEAU, I.; MAKAROVA, O. L.; ZYSLER, R. D.; PEIRÓ, F.; BARÓ, M. D.; BERGSTRÖM, L.; NOGUÉS, J. Origin of the large dispersion of magnetic properties in nanostructured oxides: Fe_(x)O/Fe₃O₄ nanoparticles as a case study. *Nanoscale*, v. 7, p. 3002-3015, 2015.
- [33] MAHMOUD, W. E.; BRONSTEIN, L. M.; AL-HAZMI, F.; AL-NOAISER, F.; AL-GHAMDI, A. A. Development of Fe/Fe₃O₄ core-shell nanocubes as a promising magnetic resonance imaging contrast agent. *Langmuir*, v. 29, p. 13095-13101, 2013.
- [34] WETTERSKOG, E.; TAI, C. W.; GRINS, J.; BERGSTRÖM, L.; SALAZAR-ALVAREZ, G. Anomalous magnetic properties of nanoparticles arising from defect structures: topotaxial oxidation of Fe_(1-x)O|Fe_(3-δ)O₄ core|shell nanocubes to single-phase particles. *ACS Nano*, v. 7, p. 7132-7144, 2013.
- [35] HAI, H. T.; KURA, H.; TAKAHASHI, M.; OGAWA, T. Phase transformation of FeO/Fe₃O₄ core/shell nanocubes and facile synthesis of Fe₃O₄ nanocubes, *Journal of Applied Physics*, v. 107, p. 09E301-3, 2013.
- [36] HU, P.; YANG, H.; PAN, D.; WANG, H.; TIAN, J.; ZHANG, S.; WANG, X.; VOLINSKY, A. A. Heat treatment effects on microstructure and magnetic properties of Mn-Zn ferrite powders. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 322, p. 173-177, 2010.
- [37] SYUE, M.-R.; WEI, F.-J.; CHOU, C.-S.; FU, C.-M. Magnetic, dielectric, and complex impedance properties of nanocrystalline Mn-Zn ferrites prepared by novel combustion method. *Thin Solid Films*, v. 519, p. 8303-8306, 2011.
- [38] ANNINGA, B.; AHMED, M.; VAN HEMELRIJCK, M.; POUW, J.; WESTBROEK, D.; PINDER, S.; TEN HAKEN, B.; PANKHURST, Q.; DOUEK, M. Magnetic sentinel lymph node biopsy and localization properties of a magnetic tracer in an in vivo porcine model. *Breast Cancer Research and Treatment*, v. 141, p. 33-42, 2013.

- [39] SHARMA, R.; CHEN, C. J. Newer nanoparticles in hyperthermia treatment and thermometry. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 3, p. 671-689, 2009.
- [40] PETEGEM, S. V. Nanoscale materials in material sciences and engineering. In: GUAGLIARDI, A; MASCIOCCHI, N. (Eds.). *Diffraction at the nanoscale nanocrystals, defective and amorphous materials*. Varese, Insubria University Press, 2010. p. 1-16.
- [41] BILLINGE, S. J. L.; LEVIN, I. The Problem with Determining Atomic Structure at the Nanoscale. *Science*, v. 316, p. 561-565, 2007.
- [42] JUHÁS, P.; CHERBA, D. M.; DUXBURY, P. M.; PUNCH, W. F.; BILLINGE, S. J. L. Ab initio determination of solid-state nanostructure. *Nature*, v. 440, p.655-658, 2006.
- [43] BILLINGE, S. J. L.; KANATZIDIS, M. G. Beyond crystallography: the study of disorder, nanocrystallinity and crystallographically challenged materials with pair distribution functions. *Chemical Communications*, v. 7, p.749-760, 2004.
- [44] GUBICZA, J. X-Ray Line Profile Analysis in Materials Science. Engineering Science Reference, IGI Global, EUA, 2014.
- [45] LANGFORD, J. I. Line profile analysis: a historical overview. In: MITTEMEIJER, E. J.; SCARDI, P. (Eds.). *Diffraction Analysis of the Microstructure of Materials*. Oxford University Press, 2004. p. 3-11.
- [46] SCHERRER, P. Bestimmung der Größe und der inneren Struktur von Kolloidteilchen mittels Röntgenstrahlen. Nachrichten von der Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. *Mathematisch-Physikalische Klasse*, v. 1918, p. 98-100, 1918.
- [47] BERTAUT, E. F. Raies de Debye-Scherrer et Répartition des Dimensions des Domaines de Bragg dans les Poudres Polycristallines. *Acta Crystallographica*, v. 3, p. 14-18, 1950.
- [48] WARREN, B. E.; AVERBACH, B. L. The Effect of Cold Work Distortion on X-Ray Patterns. *Journal of Applied Physics*, v. 21, p. 595-599, 1950.
- [49] WARREN, B. E. X-Ray Diffraction. Addison-Wesley, (Addison-Wesley Series in Metallurgy and Materials), 1969.
- [50] WILLIAMSON, G. K.; HALL, W. H. X-ray line broadening from filled aluminium and wolfram. *Acta Metallurgica*, v. 1, p. 22-31, 1953.

- [51] MARTINEZ-GARCIA, J.; LEONI, M.; SCARDI, P. Analytical expression for the dislocation contrast factor of the $\langle 001 \rangle \{100\}$ cubic slip-system: Application to Cu_2O . *Physical Review B*, v. 76, p. 174117-1-8, 2007.
- [52] UNGÁR, T. Dislocation Model of Strain Anisotropy. *Powder Diffraction*, v. 23, p. 125 - 132, 2008.
- [53] UNGÁR, T.; BORBÉLY, A. The effect of dislocation contrast on x-ray line broadening: A new approach to line profile analysis. *Applied Physics Letters*, v. 69, p.3173-3175, 1996.
- [54] BALZAR, D. Voigt-function model in diffraction line-broadening analysis. In: SNYDER, R. L.; BUNGE, H. J.; FIALA, J. (Eds.). *Microstructure Analysis from Diffraction*. International Union of Crystallography, 1999.
- [55] ICHIKAWA, R. U. Aplicações do método de Warren-Averbach de análise de perfis de difração. 2013. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear - Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013. doi:10.11606/D.85.2013.tde-10012014-103427.
- [56] UNGÁR, T.; GUBICZA, J.; RIBÁRIK, G.; BORBÉLY, A. Crystallite size distribution and dislocation structure determined by diffraction profile analysis: principles and practical application to cubic and hexagonal crystals. *Journal of Applied Crystallography*, v. 34, p. 298-310, 2001.
- [57] LANGFORD, J. I.; WILSON, A. J. C. Scherrer after sixty years: A survey and some new results in the determination of crystallite size. *Journal of Applied Crystallography*, v. 11, p. 102-113, 1978.
- [58] GUINIER, A. X-ray diffraction. In crystals, imperfect crystals, and amorphous bodies. W. H. Freeman and Company, EUA, 1963.
- [59] BLACK, D. R.; WINDOVER, D.; HENINS, A.; GIL, D.; FILLIBEN, J.; CLINE, J. P. Standard Reference Material 640a for Xray Metrology. *Advances in X-ray Analysis*, v. 53, p. 172-179, 2009.
- [60] BLACK, D. R.; WINDOVER, D.; HENINS, A.; FILLIBEN, J.; CLINE, J. P. Certification of standard reference material 660B. *Powder Diffraction*, v. 26, p. 155-158, 2012.
- [61] GOZZO, F.; CERVELLINO, A.; LEONI, M.; SCARDI, P.; BERGAMASCHI, A.; SCHMITT, B. Instrumental profile of MYTHEN detector in Debye-Scherrer geometry. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 225, p. 616-624, 2010.

- [62] ROBINSON, A. L. History of Synchrotron Radiation. *Synchrotron Radiation News*, v. 28, p. 4-9, 2015.
- [63] BALERNA, A. Introduction to Synchrotron Radiation. In: MOBILIO, S.; BOSCHERINI, F.; MENECHINI, C. (Eds.). *Synchrotron Radiation: Basics, Methods and Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2015. p. 3-28.
- [64] BARNES, P.; COCKROFT, J. K.; JACQUES, S.; VICKERS, M. How do Synchrotrons Work? Birkbeck College, 2006. Disponível em: <<http://pd.chem.ucl.ac.uk/pdnn/inst2/work.htm>>. Acesso em: 22 fev. 2018.
- [65] WINICK, H.; BROWN, G.; HALBACH, K.; HARRIS, J. Wiggler and Undulator Magnets. *Physics Today*, v. 34, p. 50-63, 1981.
- [66] MILLS, D. M.; HELLIWELL, J. R.; KVICK, A.; OHTA, T.; ROBINSON, I. A.; AUTHIER, A. Report of the Working Group on Synchrotron Radiation Nomenclature – brightness, spectral brightness or brilliance? *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 12, p. 385, 2005.
- [67] WINICK, H. Synchrotron radiation sources - present capabilities and future directions. *Journal of Synchrotron Radiation*, v. 5, p. 168-175, 1998.
- [68] PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials, Kluwer Academic Publishers, Boston, 2003.
- [69] DINNEBIER, R. E.; BILLINGE, S. J. L. Powder Diffraction: Theory and Practice, The Royal Society of Chemistry, Reino Unido, 2008.
- [70] LANGFORD, J.I.; LOUER, D. Powder diffraction. *Reports on Progress in Physics*, v.59, p.131-234, 1996.
- [71] PAIVA-SANTOS, C. O. Aplicações do Método de Rietveld e Potencialidades do Método de Scarlett-Madsen. Instituto de Química - UNESP, 2009.
- [72] YOUNG, R. A. The Rietveld Method. Oxford University Press. New York. 1993.
- [73] DINNEBIER, R.; MÜLLER, M. Modern Rietveld Refinement, a Practical Guide. In: MITTEMEIJER, E. J.; WELZEL, U. (Eds.). *Modern Diffraction Methods*. Weinheim, Alemanha, Wiley-VCH Verlag Co. KGaA, 2013. p. 27-60.
- [74] TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? *Powder Diffraction*, v. 21, p. 67-70, 2006.

- [75] TORAYA, H. Whole-Powder-Pattern Decomposition Method. *The Rigaku Journal*, v.6, p. 28-34, 1989.
- [76] SCARDI, P.; LEONARDI, A.; GELISIO, L.; SUCHOMEL, M. R.; SNEED, B. T.; SHEEHAN, M. K.; TSUNG, C.-K. Anisotropic atom displacement in Pd nanocubes resolved by molecular dynamics simulations supported by x-ray diffraction imaging. *Physical Review B*, v. 91, p. 155414, 2015.
- [77] LEONARDI, A.; SCARDI, P. Dislocation Effects on the Diffraction Line Profiles from Nanocrystalline Domains. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 47, p. 5722–5732, 2016.
- [78] GELISIO, L.; SCARDI, P. On the Modeling of the Diffraction Pattern from Metal Nanocrystals. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v. 45, p. 4786–4795, 2014.
- [79] KRILL, C. E.; BIRNINGER, R. Estimating grain-size distributions in nanocrystalline materials from X-ray diffraction profile analysis. *Philosophical Magazine A*, v.77, p. 621-640, 1998.
- [80] POPA, N. C.; BALZAR, D. An analytical approximation for a size-broadened profile given by the lognormal and gamma distributions. *Journal of Applied Crystallography*, v. 35, p. 338–346, 2002.
- [81] IDA, T.; SHIMAZAKI, S.; HIBINO, H.; TORAYA, H. Diffraction peak profiles from spherical crystallites with lognormal size distribution. *Journal of Applied Crystallography*, v. 36, p. 1107-1115, 2003.
- [82] ALLOYEAU, D.; MOTTET, C.; RICOLLEAU, C. Nanoalloys Synthesis, Structure and Properties. London. Springer. 2012.
- [83] QIU, X. Local Structure Study of Disordered Crystalline Materials with the Atomic Pair Distribution Function Method. 2004. Tese. (Doutorado) - Department of Physics and Astronomy, Michigan State University. Michigan, EUA. 2004.
- [84] EGAMI, T.; BILLINGE, S. J. L. Underneath the Bragg Peaks: Structural Analysis of Complex Materials, Pergamon Materials Series, 2^a ed., Vol. 16. Oxford: Pergamon, 2012.
- [85] CASTELLVÍ, A. Pair Distribution Function on Nanostructures. 2014. Dissertação (Mestrado) - Universitat Autònoma de Barcelona, Barcelona, Espanha, 2014.
- [86] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials. New York. Wiley. 1954.

- [87] YAVUZ, M. Investigation of Local and Average Structure in Li-ion Battery Electrode Materials by X-ray Diffraction. 2016. Tese. (Doutorado) - Technische Universität Darmstad, Alemanha.
- [88] GAMEZ-MENDOZA, L.; TERBAN, T. W.; BILLINGE, S. J. L.; MARTINEZ-INESTA, M. Modelling and validation of particle size distributions of supported nanoparticles using the pair distribution function technique. *Journal of Applied Crystallography*, v. 50, p. 741-748, 2017.
- [89] HARRINGTON, R.; NEDER, R. B.; PARISE, J. B. The nature of x-ray scattering from geo-nanoparticles: Practical considerations of the use of the Debye equation and the pair distribution function for structure analysis. *Chemical Geology*, v. 329, p. 3-9, 2012.
- [90] WASEDA, Y.; MATSUBARA, E.; OKUDA, K.; OMOTE, K.; TOHJI, K.; OKUNO, S. N.; INOMATA, K. Structural study of amorphous zinc-ferrite film by the anomalous X-ray scattering method. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 4, p. 6355-6366, 1992.
- [91] DREIER, P.; RABE, P.; MALZFELDT, W.; NIEMANN, W. Anomalous Scattering Factors from X-Ray Absorption Data by Kramers-Kronig Analysis. In: BIANCONI, A.; INOCCIA, L.; STIPCICH, S. (Eds.). *EXAFS and Near Edge Structure*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1982. p. 378-380.
- [92] DREIER, P.; RABE, P.; MALZFELDT, W.; NIEMANN, W. Anomalous X-ray scattering factors calculated from experimental absorption spectra. *Journal of Physics C: Solid State Physics*, v. 17, p. 3123-313, 1984.
- [93] WASEDA, Y. Anomalous X-Ray Scattering for Materials Characterization. Atomic-Scale Structure Determination. Springer Tracts in Modern Physics (Vol. 179). Springer-Verlag Berlin Heidelberg. 2002.
- [94] WASEDA, Y.; SHINODA, K.; SUGIYAMA, K. Cation Distribution of ZnFe_2O_4 and CoFe_2O_4 Spinels From Anomalous X-Ray Scattering. *Zeitschrift für Naturforschung A*, v. 50, p. 1199-1204, 1995.
- [95] FAUTH, F.; PERAL, I.; POPESCU, C.; KNAPP, M. The new Material Science Powder Diffraction beamline at ALBA Synchrotron. *Powder Diffraction*, v. 28, p. S360-S370, 2013.
- [96] PERAL, I.; CODURI, M.; VALLCORBA, O. Hands-on course on the PDF method, 2014. Disponível em: <<https://sites.google.com/site/pdfworkshop/>>. Acesso em: 15 mar. 2018.

- [97] JUHÁS, P.; DAVIS, T.; FARROW, C. L.; BILLINGE, S. J. L. PDFgetX3: a rapid and highly automatable program for processing powder diffraction data into total scattering pair distribution functions. *Journal of Applied Crystallography*, v. 46, p. 560-566, 2013.
- [98] FARROW, C. L.; JUHÁS, P.; LIU, J. W.; BRYNDIN, D.; BOZIN, E. S.; BLOCH, J.; PROFFEN, T.; BILLINGE, S. J. L. PDFfit2 and PDFgui: computer programs for studying nanostructure in crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, p.335219, 2007.
- [99] COELHO, A. A. TOPAS Academic v.6, Brisbane, Australia (2017).
- [100] DOWTY, E. ATOMS. Shape Software, Kingsport, Tennessee, USA, 2006.
- [101] Origin 9.5 (OriginLab, Northampton, MA).
- [102] WINTERER, M.; NITSCHKE, R.; HAHN, H. Local structure in nanocrystalline ZrO_2 and Y_2O_3 by EXAFS. *Nanostructured Materials*, v. 9, p. 397-400, 1997.
- [103] NICOLAS, D.; MASENELLI, B.; MÉLINON, P.; BERNSTEIN, E.; DUJARDIN, C.; LEDOUX, G.; ESNOUF, C. Structural transition in rare earth oxide clusters. *Journal of Chemical Physics*, v. 125, p. 171104-1-4, 2006.
- [104] NIÉPCE, J. C. (2007) Structure and phase transitions in nanocrystals. In: BRECHIGNAC, C.; HOUDY, P.; LAHMANI, M. (Eds.). *Nanomaterials and Nanochemistry*. Heidelberg, Alemanha, Springer-Verlag, 2007. p. 35–54.
- [105] GRZECHNIK, A.; NUSS, J.; FRIESE, K.; GESLANDU, J.-Y.; JANSEN, M. Refinement of the crystal structure of potassium triyttrium decafluoride, KY_3F_{10} . *Zeitschrift für Kristallographie – New Crystal Structures*, v. 217, p. 460, 2002.
- [106] AYALA, A. P.; OLIVEIRA, M. A. S.; GESLAND, J.-Y.; MOREIRA, R. L. Electrical and dielectric investigations of the conduction processes in KY_3F_{10} crystals. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 10, p. 5161-5170, 1998.
- [107] GRZECHNIK, A.; CRICHTON, W. A.; GESLAND, J.-Y. Potassium triyttrium decafluoride, KY_3F_{10} , synthesized at high pressures and high temperatures. *Solid State Sciences*, v. 5, p. 757-764, 2003.
- [108] FRIESE, K.; KRÜGER, H.; KAHLENBERG, V.; BALIC-ZUNIC, T.; EME-RICH, H.; GESLAND, J.-Y.; GRZECHNIK, A. Study of the temperature dependence of the structure of KY_3F_{10} . *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, p. 2677-2687, 2006.

- [109] BEVAN, D. J. M.; GREIS, O.; STRÄHLE, J. A new structural principle in anion-excess fluorite-related superstructures. *Acta Crystallographica Section A*, v. 36, p. 889-890, 1980.
- [110] GRZECHNIK, A.; FRIESE, K. Reversible pressure-induced first-order phase transitions in anion-excess fluorite KY_3F_{10} studied with single-crystal X-ray diffraction. *Solid State Sciences*, v. 30, p. 61-67, 2014.
- [111] ICHIKAWA, R. U.; LINHARES, H. M. S. M. D.; PERAL, I.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Insights into the Local Structure of Tb-Doped KY_3F_{10} Nanoparticles from Synchrotron X-ray Diffraction. *ACS Omega*, v. 2, p. 5128–5136, 2017.
- [112] GAO, G.; LIU, X.; SHI, R.; ZHOU, K.; SHI, Y.; MA, R.; TAKAYAMA-MUROMACHI, E.; QIU, G. Shape-Controlled Synthesis and Magnetic Properties of Monodisperse Fe_3O_4 Nanocubes. *Crystal Growth & Design*, v. 10, p. 2888–2894, 2010.
- [113] YANG, H.; OGAWA, T.; HASEGAWA, D.; TAKAHASHI, M. Synthesis and magnetic properties of monodisperse magnetite nanocubes. *Journal of Applied Physics*, v. 103, p. 07D526-3, 2008.
- [114] PUTNIS, A. An Introduction to Mineral Sciences. Cambridge University Press, 1992.
- [115] KATSURA, T.; IWASAKI, B.; KIMURA, S. High-Pressure Synthesis of the Stoichiometric Compound FeO . *The Journal of Chemical Physics*, v. 47, p. 4559-4560, 1967.
- [116] CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, 2^a ed., Wiley-VCH, 2006.
- [117] O'NEILL, H.S.C.; DOLLASE, W.A. Crystal structures and cation distributions in simple spinels from powder XRD structural refinements: $MgCr_2O_4$, $ZnCr_2O_4$, Fe_3O_4 and the temperature dependence of the cation distribution in $ZnAl_2O_4$. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 20, p. 541-555, 1994.
- [118] ANTIC, B.; KREMENOVIC, A.; NIKOLIC, A. S.; STOILJKOVIC, M. Cation Distribution and Size-Strain Microstructure Analysis in Ultrafine Zn-Mn Ferrites Obtained from Acetylacetonato Complexes. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, p 12646–12651, 2004.

- [119] MATHEW, D. S.; JUANG, R.-S. An overview of the structure and magnetism of spinel ferrite nanoparticles and their synthesis in microemulsions. *Chemical Engineering Journal*, v. 129, p. 51–65, 2007.
- [120] PARK, J.; AN, K.; HWANG, Y.; PARK, J. G.; NOH, H. J.; KIM, J.Y; PARK, J. H.; HWANG, N. M.; HYEON, T. Ultra-large-scale syntheses of monodisperse nanocrystals. *Nature Materials*, v. 3, p. 891-895, 2004.
- [121] SON, S.; SWAMINATHAN, R.; McHENRY, M. E. Structure and magnetic properties of rf thermally plasma synthesized Mn and Mn–Zn ferrite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, v. 93, p. 7495-7497, 2003.
- [122] ICHIKAWA, R. U.; LINHARES, H. M. S. M. D.; PERAL, I.; BALDOCHI, S. L.; RANIERI, I. M.; TURRILLAS, X.; MARTINEZ, L. G. Evidence for a core-shell configuration in Tb-doped KY_3F_{10} nanoparticles using synchrotron x-ray line profile and pair distribution function analyses. *Materials Research Express*, v. 5, p. 015006, 2018.
- [123] AROYO, M. I.; PEREZ-MATO, J. M.; CAPILLAS, C.; KROUMOVA, E.; IVANTCHEV, S.; MADARIAGA, G.; KIROV, A.; WONDRATSCHEK, H. Bilbao Crystallographic Server: I. Databases and crystallographic computing programs. *Zeitschrift für Kristallographie*, v. 221, p. 15-27, 2006.
- [124] ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L.G.; IMAKUMA, K.; TURRILLAS, X. Development of a methodology for the application of the Warren-Averbach method. In: Anais do V Encontro Científico de Física Aplicada [= Blucher Physics Proceedings, n.1, v.1]. São Paulo: Blucher, p. 107-110, 2014.
- [125] BALZAR, D.; AUDEBRAND, N.; DAYMOND, M. R.; FITCH, A.; HEWAT, A.; LANGFORD, J. I.; LE BAIL, A.; LOUËR, D.; MASSON, O.; MCCOWAN, C. N.; POPA, N. C.; STEPHENS, P. W.; TOBY, B. H. Size-strain line-broadening analysis of the ceria round-robin sample. *Journal of Applied Crystallography*, v. 37, p.911-924, 2004.
- [126] ZHOU, X. -D.; HUEBNER, W. Size-induced lattice relaxation in CeO_2 nanoparticles. *Applied Physics Letters*, v. 79, p. 3512-3514, 2001.
- [127] GILBERT, B.; HUANG, F.; ZHANG, H.; WAYCHUNAS, G. A.; BANFIELD, J. F. Nanoparticles: strained and stiff. *Science*, v. 305, p. 651-654, 2004.
- [128] KELLERMANN, G.; CRAIEVICH, A. Melting and freezing of spherical bismuth nanoparticles confined in a homogeneous sodium borate glass. *Physical Review B*, v. 78, p. 054106, 2008.

- [129] WANG, R. M.; DMITRIEVA, O.; FARLE, M.; DUMPICH, G.; YE, H. Q.; POPPA, H.; KILAAS, R.; KISIELOWSKI, C. Layer resolved structural relaxation at the surface of magnetic FePt icosahedral nanoparticles. *Physical Review Letters*, v. 100, p. 017205-1-4, 2008.
- [130] MASADEH, A. S. Total scattering atomic pair distribution function: new methodology for nanostructure determination. *Journal of Experimental Nanoscience*, v. 11, p. 951-974, 2016.
- [131] KAVICH, D. W.; DICKERSON, J. H.; MAHAJAN, S. V.; HASAN, S. A. AND PARK, J.-H. Exchange bias of singly inverted FeO/Fe₃O₄ core-shell nanocrystals. *Physical Review B*, v. 78, 174414, 2008.
- [132] PICHON, B. P.; GERBER, O.; LEFEVRE, C.; FLOREA, I.; FLEUTOT, S.; BAAZIZ, W.; PAULY, M.; OHLMANN, M.; ULHAQ, C.; ERSER, O.; PIERRON-BOHNES, V.; PANISSOD, P.; DRILLON, M.; BEGIN-COLIN, S. Microstructural and Magnetic Investigations of Wüstite-Spinel Core-Shell Cubic-Shaped Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v.23, p. 2886–2900, 2011.
- [133] LAK, A.; KRAKEN, M.; LUDWIG, F.; KORNOWSKI, A.; EBERBECK, D.; SIEVERS, S.; LITTERST, F. J.; WELLER, H.; SCHILLING, M. Size dependent structural and magnetic properties of FeO-Fe₃O₄ nanoparticles. *Nanoscale*, v. 5, p. 12286-95, 2013.
- [134] TORRUELLA, P.; ARENAL, R.; PEÑA, F.; SAGHI, Z.; YEDRA, L.; EL-JARRAT, A.; LÓPEZ-CONESA, L.; ESTRADER, M.; LÓPEZ-ORTEGA, A.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; NOGUÉS, J.; DUCATI, C.; MIDGLEY, P. A.; PEIRÓ, F.; ESTRADÉ, S. 3D Visualization of the Iron Oxidation State in FeO/Fe₃O₄ Core-Shell Nanocubes from Electron Energy Loss Tomography. *Nano Letters*, v.16, p.5068–5073, 2016.
- [135] WOLF, D. Atomic-level geometry of crystalline interfaces. In: WOLF, D.; YIP, S. (Eds.). *Materials Interfaces: Atomic-level Structure and Properties*. London, Chapman & Hall, 1992. p. 1 - 52.
- [136] KOGA, K.; ZUBIA, D. Strain Analysis of Au_xCu_{1-x}-Cu₂O Biphasic Nanoparticles with Heteroepitaxial Interface. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, p. 2079–2085, 2008.
- [137] FIGLARZ, M.; GÉRARD, B.; DELAHAYE-VIDAL, A.; DUMONT, B.; HARB, F.; COUCOU, A.; FIEVET, F. Topotaxy, nucleation and growth. *Solid State Ionics*, v. 43, p. 143-170, 1990.

- [138] BEYERLEIN, K.; CERVELLINO, A.; LEONI, M.; SNYDER, R. L.; SCARDI, P. Debye equation versus Whole Powder Pattern Modelling: Real versus reciprocal space modelling of nanomaterials. *Zeitschrift für Kristallographie Supplements*, v. 30, p. 85-90, 2009.
- [139] BERTOLOTI, F.; MOSCHENI, D.; MIGLIORI, A.; ZACCHINI, S.; CERVELLINO, A.; GUAGLIARDI, A.; MASCIOCCHI, N. A total scattering Debye function analysis study of faulted Pt nanocrystals embedded in a porous matrix. *Acta Crystallographica A*, v. 72, p. 632-644, 2016.
- [140] MCCAMMON, C. A.; LIU, L. The effects of pressure and temperature on nonstoichiometric wüstite, Fe_xO : The iron-rich phase boundary. *Physics and Chemistry of Minerals*, v. 10, p. 106-113, 1984.
- [141] LOTTINI, E.; LÓPEZ-ORTEGA, A.; BERTONI, G.; TURNER, S.; MELEDINA, M.; VAN TENDELOO, G.; DE JULIÁN FERNÁNDEZ, C.; SANGREGORIO, C. Strongly exchange coupled core| shell nanoparticles with high magnetic anisotropy: a strategy towards Rare Earth-free permanent magnets. *Chemistry of Materials*, v. 28, p. 4214-4222, 2016.
- [142] LÓPEZ-ORTEGA, A.; LOTTINI, E.; BERTONI, G.; DE JULIÁN FERNÁNDEZ, C.; SANGREGORIO, C. Topotaxial Phase Transformation in Cobalt Doped Iron Oxide Core/Shell Hard Magnetic Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 29, p. 1279-1289, 2017.
- [143] CERVELLINO, A.; FRISON, R.; CERNUTO, G.; GUAGLIARDI, A.; MASCIOCCHI, N. Lattice Parameters and Site Occupancy Factors of Magnetite-Maghemite Core-Shell Nanoparticles. A Critical Study. *Journal of Applied Crystallography*, v. 47, p. 1755-1761, 2014.
- [144] LÓPEZ-ORTEGA, A.; ESTRADER, M.; SALAZAR-ALVAREZ, G.; ESTRADÉ, S.; GOLOSOVSKY, I. V.; DUMAS, R. K.; KEAVNEY, D. J.; VASILAKAKI, M.; TROHIDOU, K. N.; SORT, J.; PEIRÓ, F.; SURIÑACH, S.; BARÓ, M. D.; NOGUÉS, J. Strongly exchange coupled inverse ferrimagnetic soft/hard, $\text{Mn}_x\text{Fe}_{3-x}\text{O}_4/\text{Fe}_x\text{Mn}_{3-x}\text{O}_4$, core/shell heterostructured nanoparticles. *Nanoscale*, v. 4, p. 5138-5147, 2012.
- [145] HILL, A. H.; ALLIETA, M. Pair distribution function (PDF) analysis of mesoporous $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ and Cr_2O_3 . *Physical Chemistry Chemical Physics*, v. 15, p. 8583-8588, 2013.
- [146] MASADEH, A. S.; BOŽIN, E. S.; FARROW, C. L.; PAGLIA, G.; JUHAS, P.; BILLINGE, S. J. L.; KARKAMKAR, A.; KANATZIDIS, M. G. Quantitative

- size-dependent structure and strain determination of CdSe nanoparticles using atomic pair distribution function analysis. *Physical Review B*, v. 76, p. 115413.
- [147] STUMM, W.; MORGAN, J. J. Aquatic Chemistry: Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters, 3a. Ed. Wiley-Interscience. Nova Jersey, EUA. 1995.
- [148] PARRA, J. P. R. L. L.; MARTINS, M. L.; MORETTO, G. M.; ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L. G.; CORAUTO, F.; MIRANDA, J. R. A.; SAEKI, M. J. Traçadores Magnéticos $\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$ para Diagnóstico por BAC: Influência da Variável de Síntese na Estrutura e Resposta Magnética. In: X Congresso de Física Aplicada à Medicina, 2014, Botucatu/SP. Livro de Resumos X CONFIAM, 2014. v. 1.
- [149] PARRA, J. P. R. L. L.; MARTINS, M. L.; MORETTO, G. M.; ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L.G.; COLAUTO, F.; ORTIZ, W. A.; MIRANDA, J. R. A.; ZAMBUZZI, W. F.; SAEKI, M. J. Influence of Synthesis Variable on the Structure and Magnetic Response of $\text{Mn}_{0.74}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{2.8}\text{O}_4$. In: Materials Research Society, 2015, Cancun/Mexico. XXIV International Materials Research Congress, 2015.
- [150] NAVARRO, R.; MOURA, T. F. A.; YOSHITO, W. K.; ICHIKAWA, R. U.; MARTINEZ, L.G.; MATOS, R. V. R.; MIRANDA, J. R. A.; SAEKI, M. J. The influence of synthesis parameters on the structure and ACB response of $\text{Mn}_{0.75}\text{Zn}_{0.25}\text{Fe}_{(y)}\text{O}_4$. In: XXV International Materials Research Congress, 2016, Cancún Quintana Roo. XXV IMRC Abstract Book, 2016.
- [151] TONG, S-Y.; WU, J-M.; TUNG, M-J.; KO, W-S.; HUANG, Y-T.; WANG, Y-P. Effect of Ni concentration on electromagnetic wave absorption of $(\text{Ni,Mn,Zn})\text{Fe}_2\text{O}_4$ /resin particulate composites. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 525, p. 143– 148, 2012.
- [152] ANTIC, B.; PEROVIC, M.; KREMENOVIC, A.; BLANUSA, J.; SPASOJEVIC, V.; VULIC, P.; BESSAIS, L.; BOZIN, E. S. An integrated study of thermal treatment effects on the microstructure and magnetic properties of Zn-ferrite nanoparticles. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 25, p. 086001, 2013.
- [153] GOMES, J. A.; SOUSA, M. H.; TOURINHO, F. A.; MESTNIK-FILHO, J.; ITRI, R.; DEPEYROT, J. Rietveld structure refinement of the cation distribution in ferrite fine particles studied by X-ray powder diffraction. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 289, p. 184-187, 2004.
- [154] FERREIRA, F. F.; BUENO, P. R.; SETTI, G. O.; GIMÉNEZ-ROMERO, D.; GARCÍA-JAREÑO, J. J.; VICENTE, F. Resonant x-ray diffraction as a tool to

calculate mixed valence ratios: Application to Prussian Blue materials. *Applied Physics Letters*, v. 92, p. 264103, 2008.

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Diretoria de Pesquisa, Desenvolvimento e Ensino
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária CEP: 05508-000
Fone/Fax(0XX11) 3133-8908
SÃO PAULO – São Paulo – Brasil
<http://www.ipen.br>

**O IPEN é uma Autarquia vinculada à Secretaria de Desenvolvimento, associada
à Universidade de São Paulo e gerida técnica e administrativamente pela
Comissão Nacional de Energia Nuclear, órgão do
Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação.**