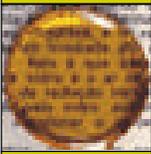


<b>LQES</b>	<b>MONOGRAFIA</b>
	<p data-bbox="331 281 1442 390" style="text-align: center;"><i>EXAFS COMO TÉCNICA DE CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL DE MATERIAIS: FUNDAMENTOS TEÓRICOS E APLICAÇÕES</i></p> <p data-bbox="716 443 1052 478" style="text-align: center;"><i>Italo Odone Mazali</i></p>

## 1. INTRODUÇÃO

A espectroscopia de absorção de raios X (XAS) é conhecida desde 1920 quando Fricke e Hertz, de maneira independente, realizaram as primeiras experiências de XAS, embora não tenham apresentado uma descrição satisfatória para o fenômeno <sup>(1)</sup>. Em 1930, Kronig desenvolveu corretamente as idéias fundamentais, mas a interpretação permaneceu confusa até meados de 1970, quando Sayers, Stern e Lytle formularam a teoria que permanece aceita até hoje <sup>(2-5)</sup>. À esses autores seguiram-se vários outros <sup>(6,7)</sup>, descrevendo os conceitos teóricos envolvidos na espectroscopia de absorção de raios X, a qual compreende duas técnicas: XANES e EXAFS, as quais envolvem princípios físicos e tratamentos matemáticos distintos, além de fornecerem diferentes informações.

Até meados dos anos 80, a utilização de XAS era limitada pela baixa energia das fontes de radiação contínua. Entretanto, com o surgimento de diversos laboratórios de luz síncrotron em todo mundo, os anéis de armazenamento de elétrons de alta energia ( $E > 1$  GeV) tornaram-se fontes ideais para a espectroscopia de absorção de raios X, uma vez que se tornou possível a obtenção de um espectro com uma boa relação sinal/ruído.

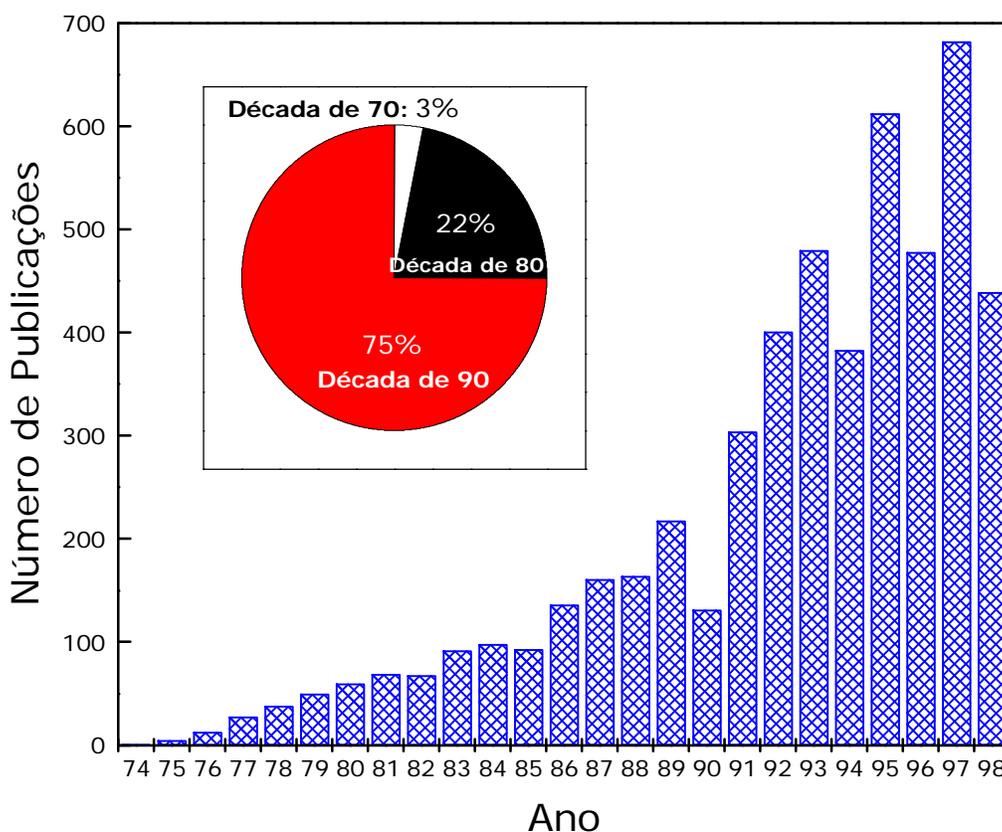
A evolução da utilização da espectroscopia EXAFS pode ser avaliada analisando-se o número de publicações envolvendo a técnica. No histograma da Figura 1 pode ser observado que o grande desenvolvimento ocorreu principalmente a partir do início da década de 90, na qual foram publicados 75% dos artigos envolvendo EXAFS, dos 5204 contabilizados de 1974 até outubro/1998, de acordo com a fonte *Web of Science*.

Atualmente, a espectroscopia de absorção de raios X tem sido vastamente utilizada em diversas áreas químicas, principalmente na química do estado sólido, na ciência dos materiais, catálise, na química bio-inorgânica, além de outras áreas que atuam em sistemas desordenados, como em vidros e líquidos.

## 2. ESPECTROSCOPIA DE ABSORÇÃO DE RAIOS X (XAS)

Nesta seção descreveremos as idéias básicas da teoria e dos processos envolvidos em XAS. Uma descrição mais detalhada da teoria, dos métodos experimentais e da análise de dados, pode ser obtida consultando-se algumas publicações originais <sup>(1-16)</sup> e revisões <sup>(17-19)</sup>.

Um espectro de absorção de raios X fornece informações a respeito das transições eletrônicas nos níveis mais internos de um átomo, sendo que o processo básico de XAS consiste na excitação dos elétrons localizados em níveis 1s ou 2p através da absorção de raios X.

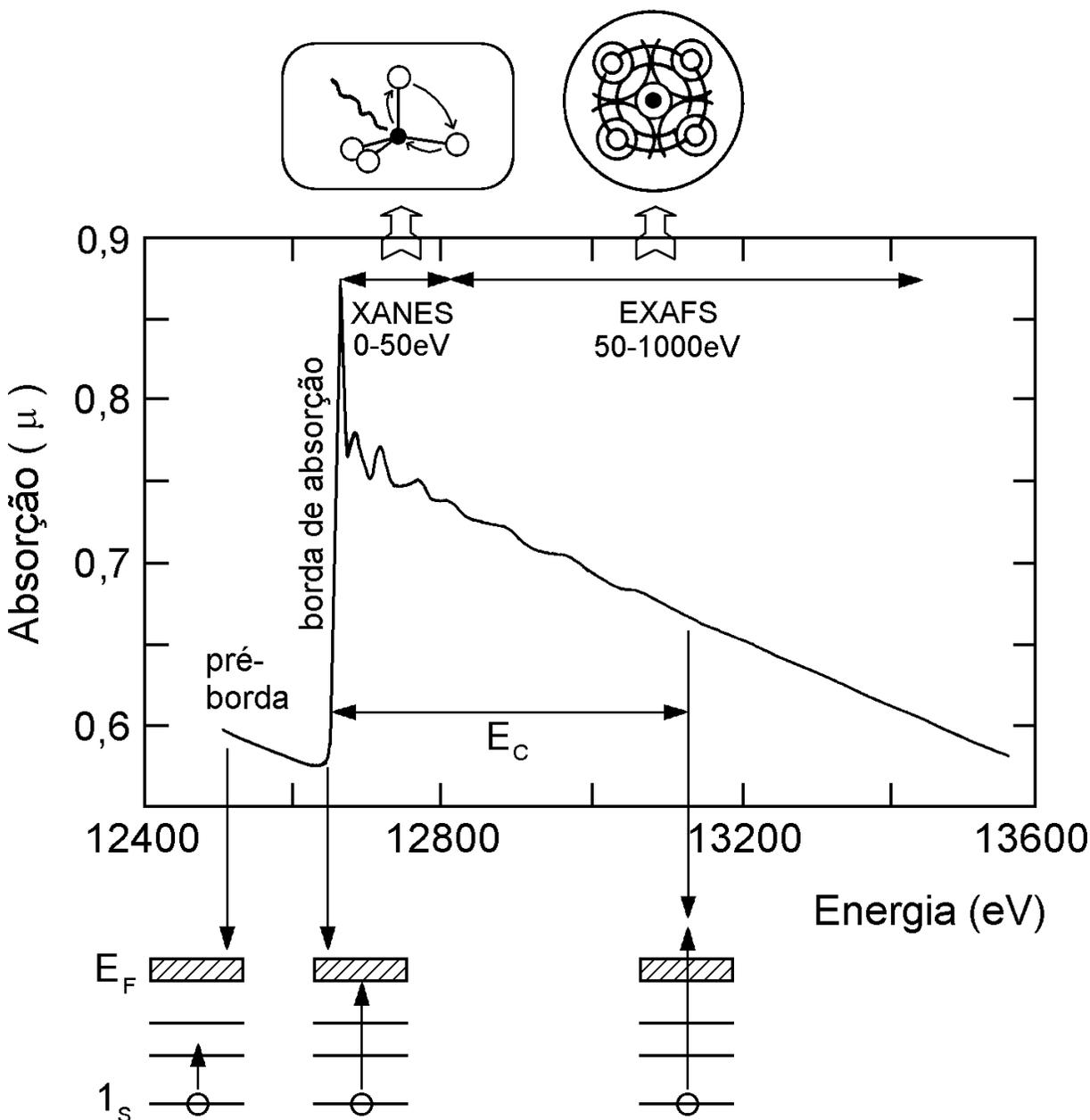


**Figura 1:** Histograma do número de publicações envolvendo a técnica de EXAFS por ano (Fonte: *Web of Science*, palavra-chave: EXAFS).

O espectro XAS, ilustrado na Figura 2, pode ser descrito dividindo-o em três regiões principais:

i. **região de pré-borda (pre-edge):** refere-se a transições eletrônicas com absorção de energia menor que a energia de ligação, as quais ocorrem apenas quando o átomo absorvedor possui estados desocupados ou parcialmente desocupados. Tais transições têm poucas probabilidades e, portanto, produzem somente pequenas oscilações no espectro de absorção. A posição exata do pico depende de detalhes de estado de oxidação, sítio de simetria e da natureza da ligação;

- ii. **borda de absorção (egde)**: região caracterizada pelo aumento abrupto da absorção quando a energia absorvida é suficiente para retirar elétrons do átomo absorvedor;
- iii.



**Figura 2:** Representação esquemática de um espectro de absorção de raios X (borda K do Se) e das transições eletrônicas que correspondem as características básicas do espectro.

- iv. **transições para o estado do contínuo**: correspondem a absorção de energias maiores que a energia de ligação, ocorrendo transições para o estado do contínuo, não localizados no átomo absorvedor e o excesso de energia é carregado pelo fotoelétron na forma de energia cinética. Esta região é subdividida em:

iii.1. **região de XANES (X-ray absorption near edge structure)**: está compreendida na faixa de até 50 eV acima da borda de absorção, a qual apresenta variações estreitas e intensas da absorção. O espectro XANES trabalha na região onde o comprimento de onda do fotoelétron é da ordem das distâncias interatômicas e, portanto, o seu livre caminho médio é longo o suficiente para que possam ocorrer espalhamentos múltiplos antes que ele retorne ao átomo central. Dessa maneira, o espectro XANES envolve espalhamentos múltiplos e transições para níveis desocupados, sendo rico em informações cristaloquímicas do átomo absorvedor, como o estado de oxidação, a densidade de estados desocupados e a estrutura cristalina em que está inserido o átomo absorvedor.

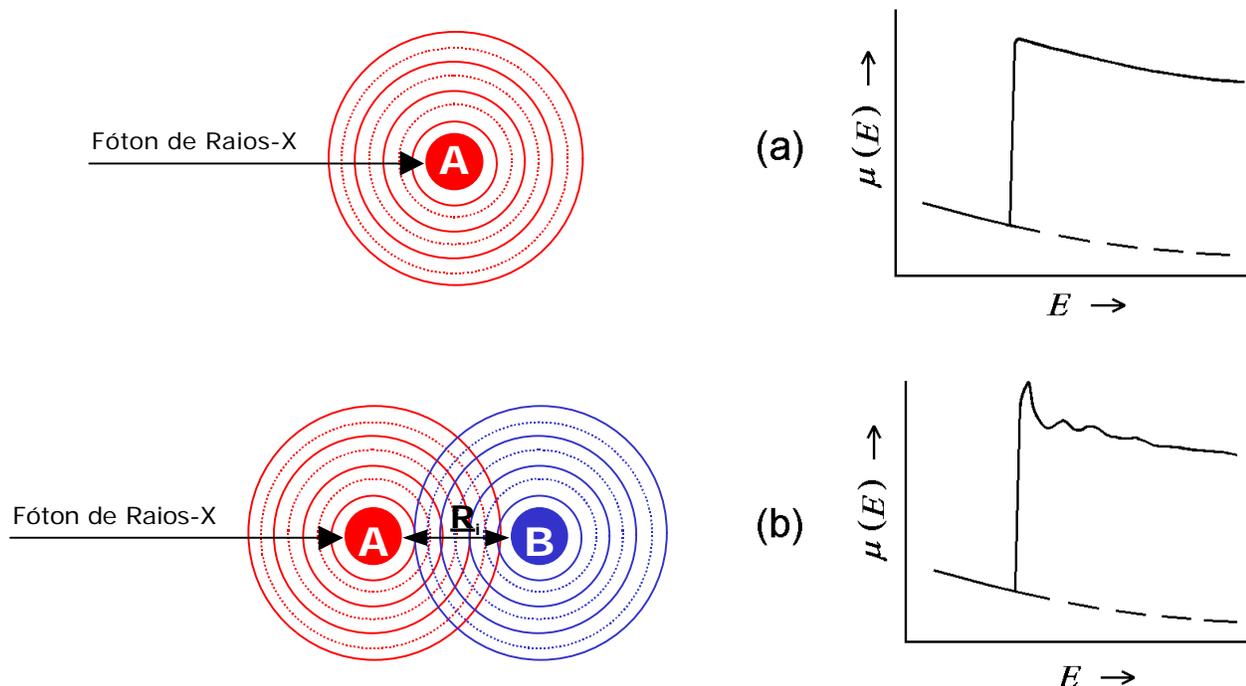
iii.2. **região de EXAFS (Extended X-ray absorption fine structure)**: a absorção de energia ocorre na faixa de 50 a 1000 eV acima da borda de absorção e apresenta oscilações mais suaves na absorção. No espectro EXAFS estão envolvidos apenas dois átomos, um absorvedor e outro retroespalhador, ocorrendo o chamado espalhamento simples, sendo possível obter informações a respeito da distância e do número de vizinhos ao redor do átomo central. Nesta região, o caminho livre médio do fotoelétron é curto e os espalhamentos múltiplos se tornam improváveis.

## 2.1. FUNDAMENTOS TEÓRICOS DE EXAFS

Basicamente, o processo físico que envolve as oscilações de absorção na região de EXAFS é a interferência entre a onda emitida pelo átomo emissor e a onda retroespalhada pelo átomo vizinho.

Se o átomo absorvedor não possui nenhum vizinho suficientemente próximo, o espectro de absorção terá um aumento abrupto na borda de absorção e, acima da borda, uma queda suave como ilustrado na Figura 3a.

As modulações no coeficiente de absorção surgem ao considerarmos uma molécula diatômica AB (Figura 3b). O fotoelétron emitido por A é suficientemente rápido para ser tratado como um elétron livre e sua função de onda pode ser considerada como uma onda quase plana. Quando atinge o potencial do átomo vizinho B, a onda é espalhada em todas as direções com uma amplitude  $f(\alpha, k)$ , a qual depende da direção e da energia cinética do elétron. A onda retroespalhada ( $\alpha = \pi$ ) retorna ao átomo absorvedor A com uma diferença de fase total dada pelo caminho óptico percorrido até B (ida e volta), mais uma diferença de fase causada por atravessar duas vezes o potencial do átomo central A.



**Figura 3:** Espectro de absorção (a) de um átomo isolado A e (b) de uma molécula diatômica AB.

As oscilações observadas no espectro de absorção resultam da interferência (construtiva e destrutiva) entre a onda emitida e a onda retroespalhada, medida na posição do átomo emissor (Figura 3b). As oscilações  $\chi(k)$  produzidas pelas diferentes camadas atômicas em torno do átomo absorvedor somam-se para produzir o sinal total de EXAFS. De acordo com a aproximação de ondas planas, a expressão geral, válida para a excitação de estados de simetria s (isto é, borda K de absorção) e para sistemas orientados aleatoriamente no espaço, é a seguinte:

$$\chi(k) = \frac{\mu - \mu_0}{\mu_0} = -\sum_i \frac{N_i}{kR_i^2} |f_i(\pi, k)| \sin(2kR_i + \psi) \cdot e^{-2\sigma_i^2 \cdot k^2} \cdot e^{-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}} \quad (1)$$

onde:

$\mu_0$  : absorção do átomo absorvedor isolado (curva suave ilustrada na Figura 3a);

$\mu$  : coeficiente de absorção atômico para uma energia E;

$\mathbf{k}$  : vetor de onda do fotoelétron, dado por:  $k = \sqrt{\frac{2 \cdot m}{\hbar^2} \cdot (E - E_0)}$ , sendo  $\mathbf{m}$  a massa do elétron e  $\hbar$

a constante de Planck. O valor  $E_0$  corresponde à origem da energia cinética do elétron, a qual é

próxima da energia da borda de absorção, mas não necessariamente coincide com esse valor.

**E** é a energia do fotoelétron incidente;

$\psi$  : defasagem total produzida no processo de retroespalhamento:  $\psi = 2\cdot\delta(k) + \theta(k)$ , sendo  $\delta$  a defasagem devida ao átomo absorvedor e  $\theta$  a defasagem devida ao átomo vizinho;

**R** : é a distância do átomo absorvedor ao átomo retroespalhador;

$f(\pi, \mathbf{k})$  : amplitude do retroespalhamento;

**N** : número de átomos vizinhos

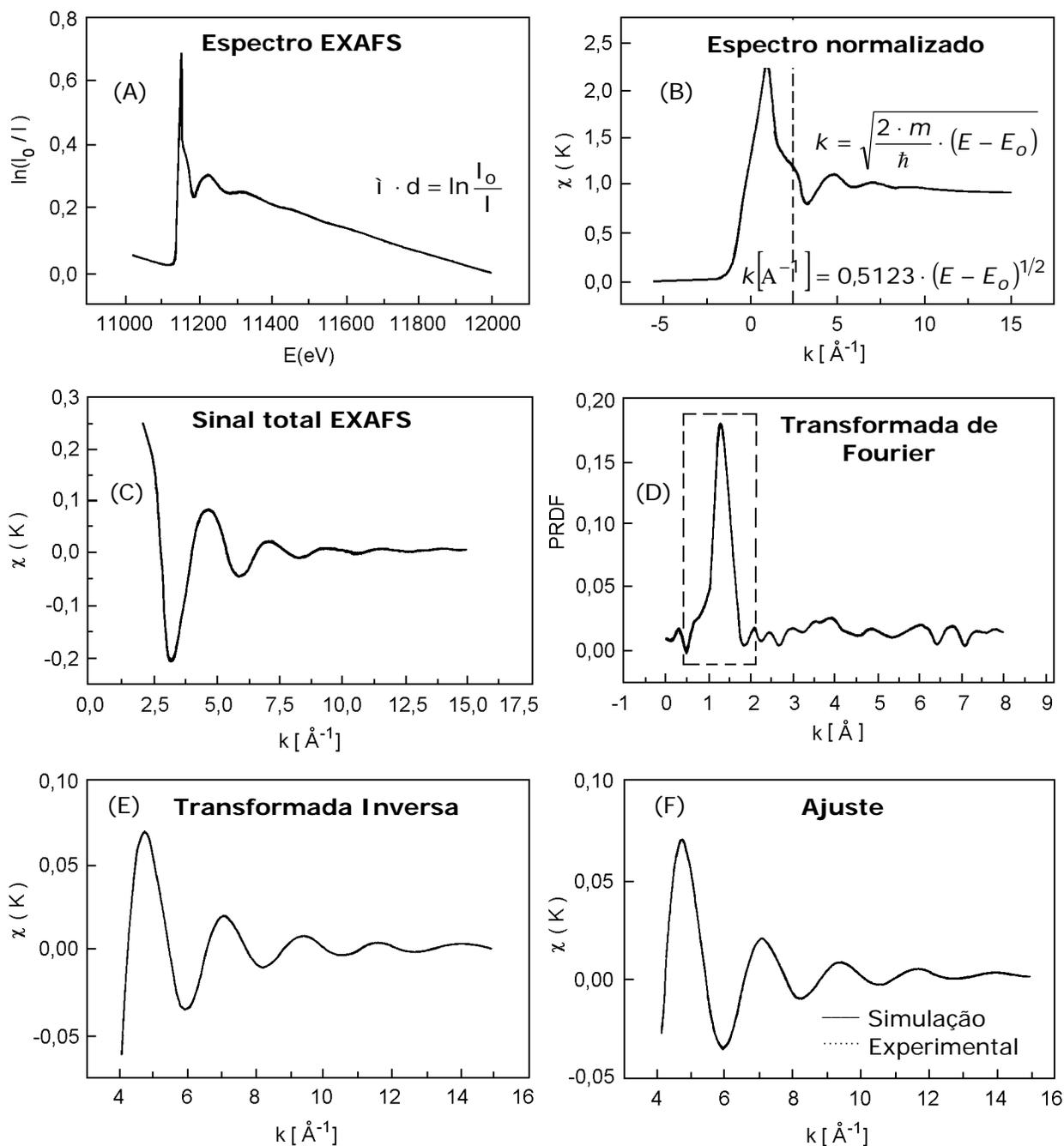
Nesta equação estão incluídos dois termos de amortecimento:

- i.  $-\frac{2R_j}{\lambda_j(k)}$  : fator que leva em conta a limitação do livre caminho médio do fotoelétron na matéria ( $\lambda$ );
- ii.  $-2\sigma_j^2 \cdot k^2$  : fator de Debye-Waller, no qual  $\sigma^2$  é a variação média quadrática da posição relativa entre o átomo absorvedor e o átomo retroespalhador. Essa variação pode ser estática (desordem estrutural) ou dinâmica (vibrações térmicas):  $\sigma_{\text{total}}^2 = \sigma_{\text{desordem térmica}}^2 + \sigma_{\text{desordem estrutural}}^2$ .

As oscilações  $\chi(k)$  carregam informações a respeito da ordem local ao redor do átomo absorvedor, como o número de coordenação e distância aos vizinhos nas camadas mais próximas. A equação (1) está baseada em duas hipóteses principais: i) o raio do átomo absorvedor é pequeno o suficiente para que a curvatura da onda emitida seja desprezível e, assim, tenha validade a aproximação por ondas planas e ii) o fotoelétron sofre um único retroespalhamento por átomos vizinhos. Como apenas dois átomos estão envolvidos no processo de EXAFS, este não contém informações sobre correlações entre três ou mais átomos, como por exemplo, os ângulos entre as ligações. Portanto, a partir do espectro EXAFS não é possível diferenciar, por exemplo, um arranjo tetraédrico de um quadrado planar (a menos que exista uma diferença significativa nas distâncias de ligação). O espectro XANES, em contrapartida, pode fornecer uma identificação imediata da simetria local em torno do átomo absorvedor através da comparação direta com espectros de referência. Nesse sentido, o espectro XANES é considerado uma impressão digital da estrutura tridimensional local.

No processo de interpretação dos dados normalizados de EXAFS em termos de  $\mu_d(E)$  ( $d$  é a espessura da amostra), o primeiro passo a ser realizado é a eliminação do sinal da linha de base  $\mu_0 d(k)$  acima da borda, obtendo-se assim, as oscilações de EXAFS em termos de  $\chi(k)$  (passagem da Figura 4a para 4b). Para elementos com  $Z \leq 36$ , as oscilações de EXAFS  $\chi(k)$  são geralmente multiplicadas por uma potência de  $k$ , normalmente um fator  $k^3$ , com o objetivo de ponderar as oscilações de EXAFS mais uniformemente na faixa de  $4 \leq k \leq 20 \text{ \AA}^{-1}$ , evitando que oscilações de maior amplitude prevaleçam sobre as menores na determinação das distâncias. Em seguida, o  $\chi(k)$  correspondente a parte EXAFS é isolado (passagem da Figura 4b para 4c) e é então transformado para o espaço real através de uma transformada de Fourier, que dá lugar a uma função de distribuição radial (RDF) (passagem da Figura 4c para 4d). Na realidade, a

transformada de Fourier fornece uma pseudo-função de distribuição radial (PRDF), pois, apresenta picos que estão associados as camadas atômicas ao redor do átomo absorvedor. Entretanto, a posição de cada pico não corresponde exatamente à distância interatômica (devido à dependência em energia da mudança de fase) e a altura do pico não é diretamente proporcional ao número de átomos naquela camada.



**Figura 4:** Processo de interpretação dos dados de EXAFS a partir de um espectro de absorção de raios X.

A técnica de EXAFS pode ser utilizada para obter informações qualitativas, comparando-se a função RDF experimental com padrões de estrutura conhecida, ou mesmo com modelos teóricos. A análise de EXAFS pode fornecer também resultados quantitativos importantes. A contribuição de uma determinada camada atômica ao sinal total de EXAFS pode ser “filtrada”, isolando-se o pico correspondente na RDF e calculando-se a transformada inversa de Fourier deste pico (passagem Figura 4d para 4e). Informações tais como: número de vizinhos na camada, comprimento da ligação atômica, natureza dos átomos vizinhos, quantidade de desordem e livre caminho médio do fotoelétron podem ser extraídas ajustando-se a função  $\chi(k)$  ao sinal filtrado, utilizando  $\mathbf{N}_i$ ,  $\mathbf{R}_i$ ,  $\sigma_i^2$  e  $\lambda_i$  como parâmetros de ajuste (passagem da Figura 4e para 4f). A amplitude de retroespalhamento e as mudanças de fase, necessárias para o ajuste, podem ser encontradas em cálculos tabelados na literatura <sup>(8,9,11)</sup>.

Em geral, considera-se que estas quantidades são mais bem determinadas quando obtidas experimentalmente a partir de um composto padrão, medido nas mesmas condições experimentais. Aplica-se neste caso o conceito de *transmissividade química de amplitudes e defasagens*. A partir de um sistema para o qual  $\mathbf{N}_i$  e  $\mathbf{R}_i$  são conhecidos cristalograficamente, gera-se um conjunto de parâmetros de espalhamento auto-consistentes: a defasagem total  $\psi$  e a amplitude total, dada pelo produto:  $|f_i(\pi, k)| \cdot e^{-2\sigma_i^2 \cdot k^2} \cdot e^{-\frac{2R_i}{\lambda_i(k)}}$ . Estas informações podem ser aplicadas para o mesmo par atômico em um sistema de composição química semelhante. Em outras palavras, a amplitude e a defasagem total dependem apenas do par de átomos (absorvedor e retroespalhador) e não do ambiente químico onde o par está inserido. A determinação experimental destas quantidades funciona melhor em sistemas onde as camadas atômicas são suficientemente separadas para que não ocorra superposição entre os picos correspondentes na RDF.

As defasagens teóricas apresentam boa concordância com os resultados experimentais, permitindo a determinação de distâncias interatômicas com exatidão da ordem de 0,01 Å <sup>(20)</sup> e do número de vizinhos em uma determinada camada com exatidão de aproximadamente 15%. Além disso, pequenos erros nas defasagens teóricas podem ser compensados utilizando também  $E_0$  como um parâmetro ajustável.

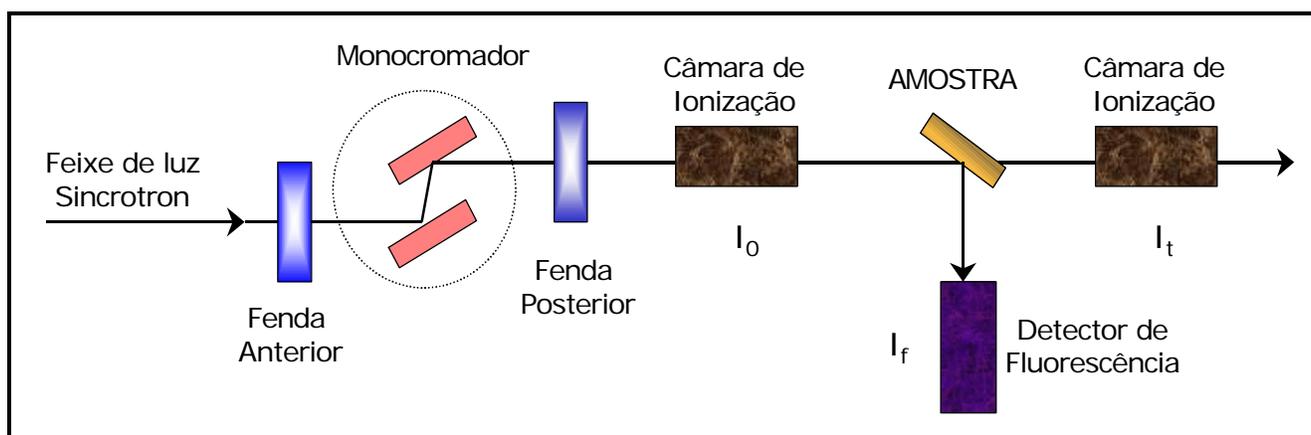
Por fim, podemos enumerar algumas características da espectroscopia de absorção de raios X que a tornam uma ferramenta única para estudos estruturais:

- i. a energia de ligação dos elétrons mais internos é característica de cada átomo e, portanto, XAS (XANES e EXAFS) é uma técnica que possui seletividade atômica, desde que se disponha de uma fonte de raios X sintonizável em energia, o que é possível com fontes de luz síncrotron;
- ii. XAS testa apenas a estrutura na vizinhança em torno do átomo excitado, isto é, o ordenamento a curto alcance;

- iii. é possível estudar a estrutura local em torno de átomos em uma matriz, mesmo que este se encontre em concentrações muito baixas;
- iv. devido ao seu caráter local, o formalismo do retroespalhamento é aplicável tanto para materiais no estado gasoso quanto para matéria condensada, esteja ela no estado líquido, vítreo ou cristalino.

A coleta de dados na espectroscopia EXAFS é realizada por dois modos principais: transmissão e fluorescência. Um dos fatores de escolha é a concentração do elemento a ser sondado na amostra e a possibilidade de se obter filmes finos. O modo de transmissão é mais utilizado para amostras concentradas enquanto a fluorescência, para amostras diluídas ou extremamente finas. O efeito de espessura é a fonte mais comum de imprecisão em medidas de EXAFS, sendo a espessura ótima em torno de  $2,55\text{-}\mu\text{m}$ . Um esquema da montagem de uma linha EXAFS está ilustrado na Figura 5.

A energia de raios X é selecionada por um monocromador, sendo que a reflexão do mesmo é escolhida em função da faixa de energia a ser estudada e da resolução experimental desejada. A resolução em energia  $\Delta E/E$  é melhor para as reflexões com índices de Miller mais altos, embora a intensidade resultante seja mais fraca.



**Figura 5:** Esquema da montagem de uma linha EXAFS. Para medidas de transmissão o sinal =  $\ln(I_0/I_t)$  e para o modo de fluorescência o sinal =  $(I_f/I_0)$ .

### 3. APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA EXAFS

#### 3.1. INTRODUÇÃO

Nesta seção de aplicações da espectroscopia EXAFS procuramos mostrar as potencialidades da técnica na investigação estrutural de materiais e como as informações exclusivas obtidas pela técnica auxiliaram na proposição de mecanismos e modelos. Os exemplos descritos não exploram

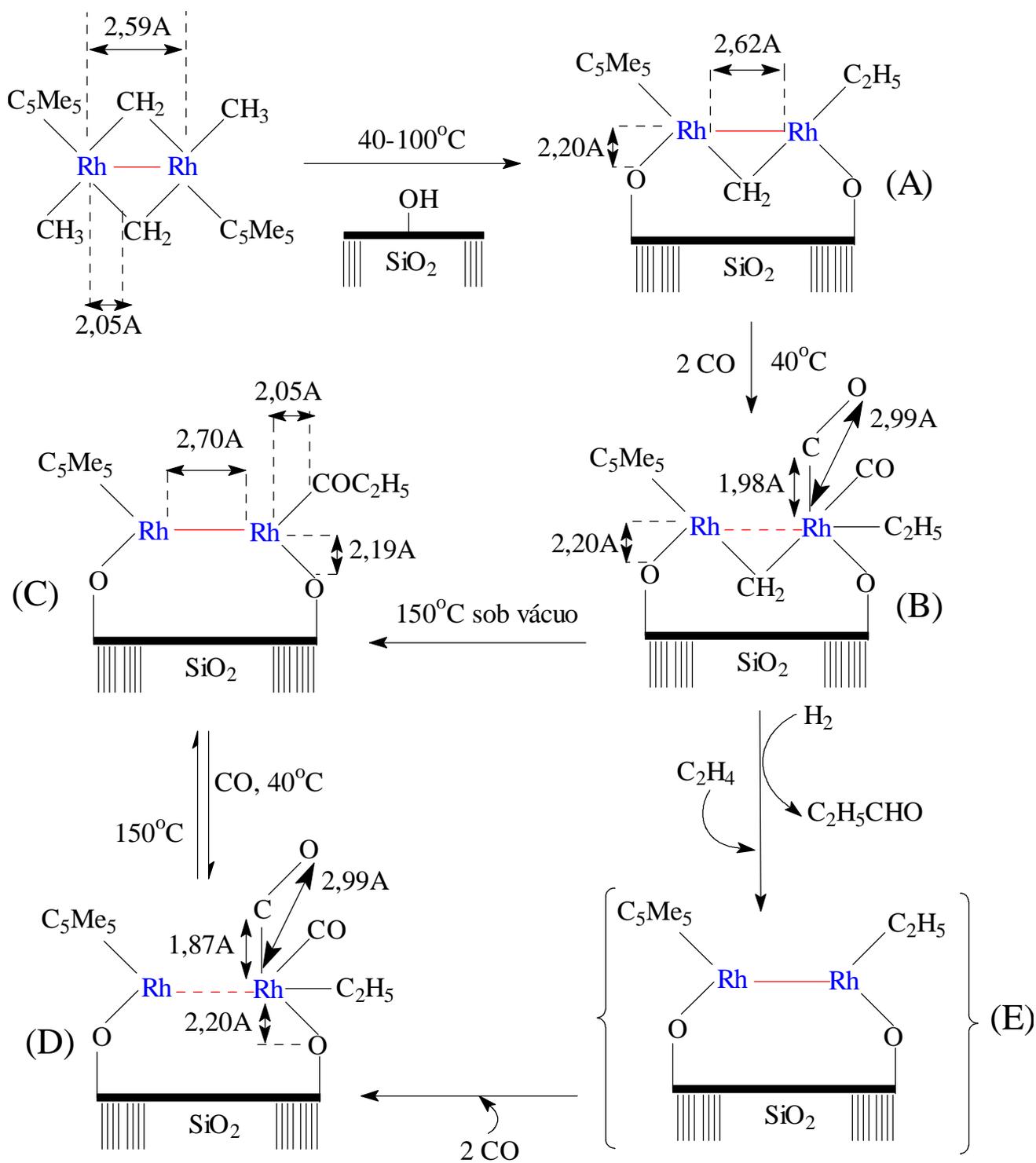
o tratamento matemático dos espectros EXAFS, por serem complexos e, por esta razão, não são descritos nos artigos, os quais se limitam a apresentar os princípios básicos da técnica e em algumas ocorrências, citam os programas de ajuste utilizados.

Procuramos nos exemplos abordados, que envolvem catálise, investigação de nanopartículas isoladas ou embebidas em uma matriz, processos de nucleação e crescimento, formação de *clusters* e estrutura de líquidos, fornecer o máximo de informações, tais como: i) valor da borda de absorção; ii) padrão de referência (PR); iii) resolução da medida, em eV (PM); iv) tempo de aquisição dos espectros (TA); v) temperatura de realização da medida (TM); vi) modo de coleta de dados (MC), vii) natureza do monocromador (NM), viii) programa de ajuste utilizado (PA) e ix) características do anel síncrotron (AS). Estas informações estão organizadas, referenciando a Figura e/ou Tabela a que se referem, em um apêndice que antecede as referências bibliográficas. Tais informações não estão disponíveis em todos os artigos, assim como a forma de apresentação dos espectros é muito variável. Acreditamos que isso seja consequência do caráter recente de desenvolvimento da técnica, onde os padrões de publicação ainda não estão bem estabelecidos.

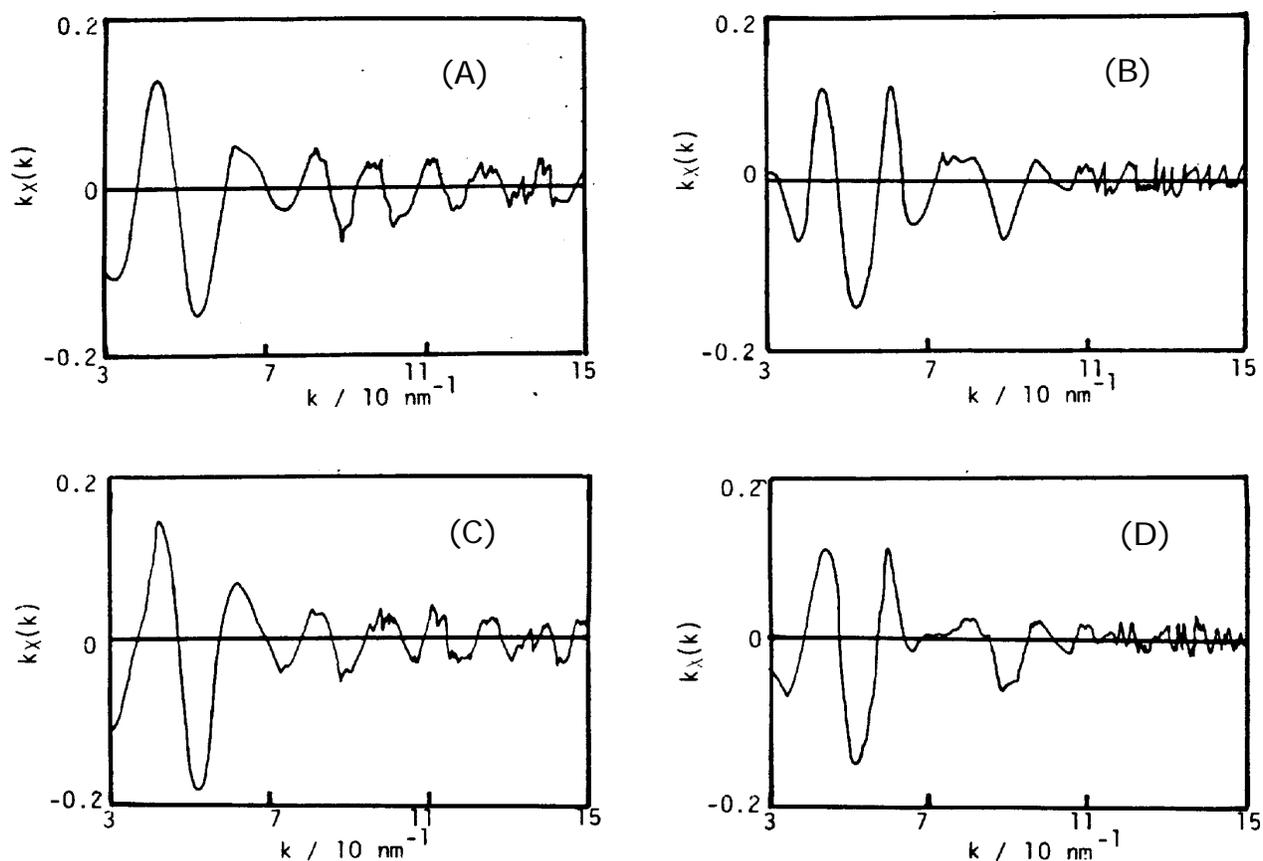
### 3.2. EXEMPLOS DE APLICAÇÕES DA ESPECTROSCOPIA EXAFS

Asakura e colaboradores <sup>(21)</sup> utilizaram a combinação das técnicas de EXAFS e FTIR, em uma análise *in situ*, para estudar a dinâmica das mudanças na estrutura de dímeros de Rh suportados na superfície de SiO<sub>2</sub>, durante o curso da reação de hidroformilação do eteno à propanal ( $C_2H_4 + H_2 + CO \rightarrow C_2H_5COH$ ). A Figura 6 ilustra esse ciclo catalítico e a Figura 7 as oscilações EXAFS, para as diferentes espécies envolvidas no ciclo catalítico.

A incorporação do dímero de Rh na superfície da sílica ocorre com a perda de um grupo CH<sub>3</sub> e um grupo C<sub>5</sub>Me<sub>5</sub> por dímero e é acompanhado pela formação da ligação Rh-O (ligação suporte), como pode ser visto na Figura 6. A reação de hidroformilação envolve três etapas importantes: adsorção de CO, a inserção de CO e a hidrogenação. Na reação de adsorção de CO, o dímero de Rh (espécie A, Figura 6) é exposto a CO a 40 °C, ocorrendo a formação de dois grupos carbonila e a ligação Rh-Rh é quebrada (espécie B, Figura 6). A oscilação de EXAFS em torno de  $k=90 \text{ nm}^{-1}$ , devida à ligação Rh-Rh, desaparece ao passarmos da espécie A para a espécie B (passagem da Figura 7a para 7b). Na etapa de inserção de CO, a espécie B é aquecida a 150 °C sob vácuo e, os dois grupos CO desaparecem e ocorre a formação de um grupo acila, verificada por FTIR e pela variação nas distâncias de ligação por EXAFS (Figura 6c). Na espécie C formada, a oscilação de EXAFS devido à ligação Rh-Rh reaparece, com uma distância de 2,70 Å e número de coordenação aproximadamente 1 (Figura 7c).



**Figura 6:** Mudanças estruturais nos dímeros de Rh ancorados na superfície de  $\text{SiO}_2$  <sup>(21,22)</sup>.



**Figura 7:** Oscilações EXAFS (borda K do Rh) das espécies (a) A, (b) B, (c) C e (d) D apresentadas na Figura 6.

Quando a espécie C é exposta a CO, a oscilação EXAFS devido à ligação Rh-Rh desaparece (Figura 7d), acompanhada do surgimento de dois grupos carbonila e da eliminação do grupo acila (espécie D, Figura 6). A reversibilidade das espécies C e D, pode ser facilmente monitorada, pelo aparecimento e desaparecimento da coordenação Rh-Rh no espectro EXAFS. Com estas informações, os autores propuseram o ciclo catalítico da reação de hidroformilação do eteno, apresentado na Figura 6.

A espectroscopia EXAFS possibilitou uma informação adicional ao mecanismo: em catalisadores metálicos dímeros, a inserção de CO é usualmente acompanhada pela coordenação de um ligante adicional que ocupa o sítio vacante metálico que não sofreu a inserção de CO. No caso dos dímeros de Rh, o sítio vacante após a inserção de CO é ocupado pela formação da ligação Rh-Rh.

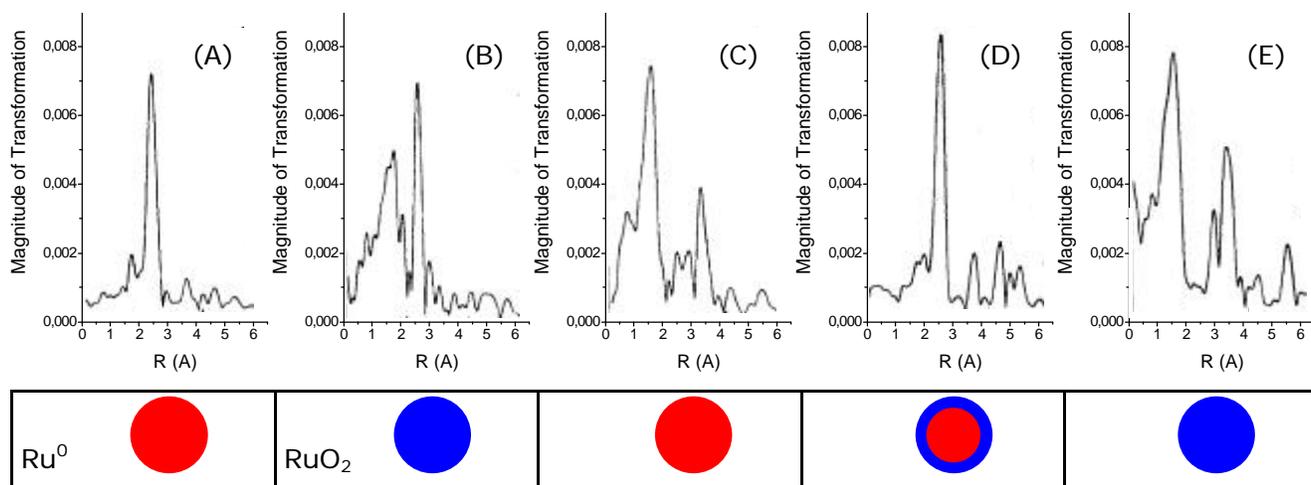
Ainda no campo dos materiais com atividade catalítica, temos que em muitos catalisadores heterogêneos, partículas metálicas se constituem no sítio ativo e, por isso, uma alta dispersão das partículas metálicas na superfície do suporte é importante <sup>(18,19,22-24)</sup>. Isso requer partículas da ordem ou inferiores a 50 Å. Dessa exigência, surge uma pergunta: como partículas metálicas (ou

não metálicas) da ordem de 10-15 Å, “invisíveis” para muitas técnicas, podem ser detectadas e ter sua estrutura investigada?

Lytle e colaboradores <sup>(25)</sup> publicaram um artigo que exemplifica a capacidade da espectroscopia EXAFS em responder a essas perguntas. Os autores investigaram a interação do oxigênio com um catalisador de sílica contendo 1% de Ru metálico na superfície. Estudos de quimissorção realizados por Lytle e colaboradores revelaram que a razão O/Ru foi aproximadamente duas vezes a razão H/Ru, sugerindo que o Ru poderia sofrer uma oxidação de *bulk* ou uma quimissorção não dissociativa do oxigênio.

Os espectros EXAFS da Figura 8a e 8b são dos padrões Ru metálico e RuO<sub>2</sub>, respectivamente. Devido aos deslocamentos de fase, os picos da Figura 8 são observados com  $R=R_j-a$ , onde  $R_j$  é a distância de um átomo de Ru a outro e a quantidade  $a$ , resultante do deslocamento de fase, tem valores 0,29 Å e 0,50 Å, respectivamente para as ligações Ru-Ru e Ru-O. Dessa maneira, o pico para o Ru metálico em 2,39 Å (Figura 8a) corresponde a distância Ru-Ru de 2,68 Å.

A Figura 8c apresenta o espectro EXAFS do Ru reduzido na superfície da sílica, que reproduz o do Ru metálico padrão (Figura 8a). Quando o catalisador foi exposto a 1% de O<sub>2</sub> em He a 25 °C (Figura 8d), verifica-se um pico intenso em 1,53 Å, correspondendo a distância Ru-O de 2,03 Å e um pico remanescente em 2,39 Å, referente a ligação Ru-Ru. Quando o catalisador é colocado em O<sub>2</sub> a 400 °C, o pico da ligação Ru-Ru desaparece (Figura 8e). Um novo pico ao redor de 3 Å, similar ao observado na Figura 8b, é evidenciado para o RuO<sub>2</sub>. Assim, a oxidação de *bulk* ocorre a 400 °C enquanto a 25 °C a interação se limita a quimissorção, sem dissociação do oxigênio.



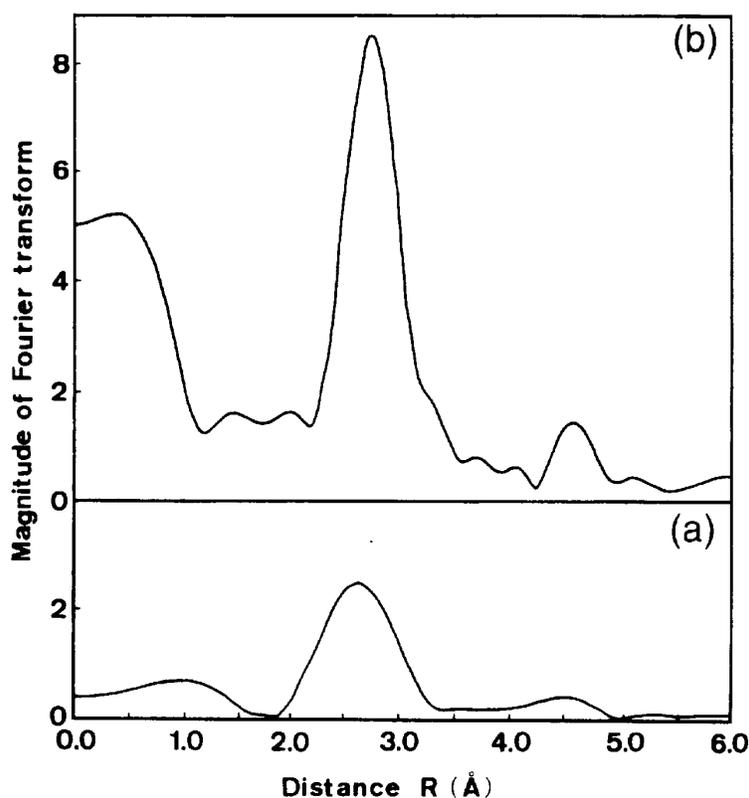
**Figura 8:** Espectro de EXAFS da borda K do Ru (transformada de Fourier) do: (a) Ru metálico padrão, (b) RuO<sub>2</sub> padrão, (c) 1% Ru metálico na superfície de SiO<sub>2</sub>, (d) catalisador exposto a O<sub>2</sub> a 25 °C e (e) a 400 °C <sup>(25)</sup>. Medidas realizadas na temperatura de N<sub>2</sub> líquido.

Este exemplo é bastante didático, à medida que verificamos claramente a possibilidade:

- i. de investigar mudanças estruturais em partículas de dimensões nanométricas;
- ii. da utilização de padrões de análise e o efeito do deslocamento de fase, na determinação do valor correto, das distâncias de ligação;
- iii. da utilização de baixas temperaturas na realização das medidas, para minimizar os efeitos de desordem, representados pelo fator de Debye-Waller (legenda da Figura 8);
- iv. de diferenciar mecanismos de reação, abrindo a possibilidade de se estabelecer um limite entre um mecanismo e outro.

Como apresentado na legenda da Figura 8, os espectros EXAFS foram obtidos a baixas temperaturas, para minimizar ou até mesmo suprimir os efeitos de vibração térmica. Dessa maneira, obtém-se um fator de Debye-Waller, relacionado exclusivamente com a desordem estrutural podendo, segundo Kageyama e colaboradores <sup>(26)</sup>, fornecer informações sobre a existência de ordem a longo alcance.

A Figura 9 apresenta o exemplo de um espectro EXAFS obtido a 22 °C e -243 °C, para a liga  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$ , o qual evidencia o efeito da vibração térmica na amplitude do sinal de EXAFS <sup>(26)</sup>. Nesse caso, o material apresenta uma estrutura amorfa em ambas as temperaturas.



**Figura 9:** Espectro EXAFS (borda  $L_3$  do Nd) da liga amorfa  $\text{Nd}_{15}\text{Fe}_{77}\text{B}_8$  em diferentes temperaturas (a) 22 °C e (b) -243 °C <sup>(26)</sup>.

Outro exemplo do fator de Debye-Waller, relacionado com a quantidade de desordem no material, aplicado ao estudo de pequenas partículas metálicas, foi dado por Munóz-Páez e colaboradores <sup>(23,24)</sup>, estudando a formação de nanopartículas metálicas de Pt por EXAFS. Os autores verificaram que o fator de Debye-Waller diminui com o aumento do tamanho da partícula metálica, concluindo que em partículas maiores os átomos estão mais bem ordenados do que em partículas menores. Esse aumento de organização reflete em um número maior de átomos vizinhos, ou seja, um maior número de coordenação. A Tabela 1 exemplifica os resultados obtidos por Munóz-Páez e colaboradores <sup>(23,24)</sup>, os quais seriam muito difíceis de serem obtidos por qualquer outra técnica.

**Tabela 1:** Parâmetros obtidos por EXAFS, borda L<sub>3</sub> da Pt, para partículas metálicas de Pt com diferentes diâmetros <sup>(23,24)</sup>. Medidas realizadas na temperatura de N<sub>2</sub> líquido.

Tamanho de Partícula ( Å )	Número de Coordenação	$\Delta\sigma^2$ ( Å ) <sup>2</sup> x 10 <sup>3</sup>
13 *	8,8±3,6	8,2±6,5
35 **	17,5±1,1	2,8±0,6

- i. As partículas metálicas foram obtidas a partir da decomposição do precursor [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>;  
 ii. \*: H<sub>2</sub>/120 °C → H<sub>2</sub>/180 °C → H<sub>2</sub>/200 °C → H<sub>2</sub>/3500 °C e \*\*: H<sub>2</sub>/350 °C;

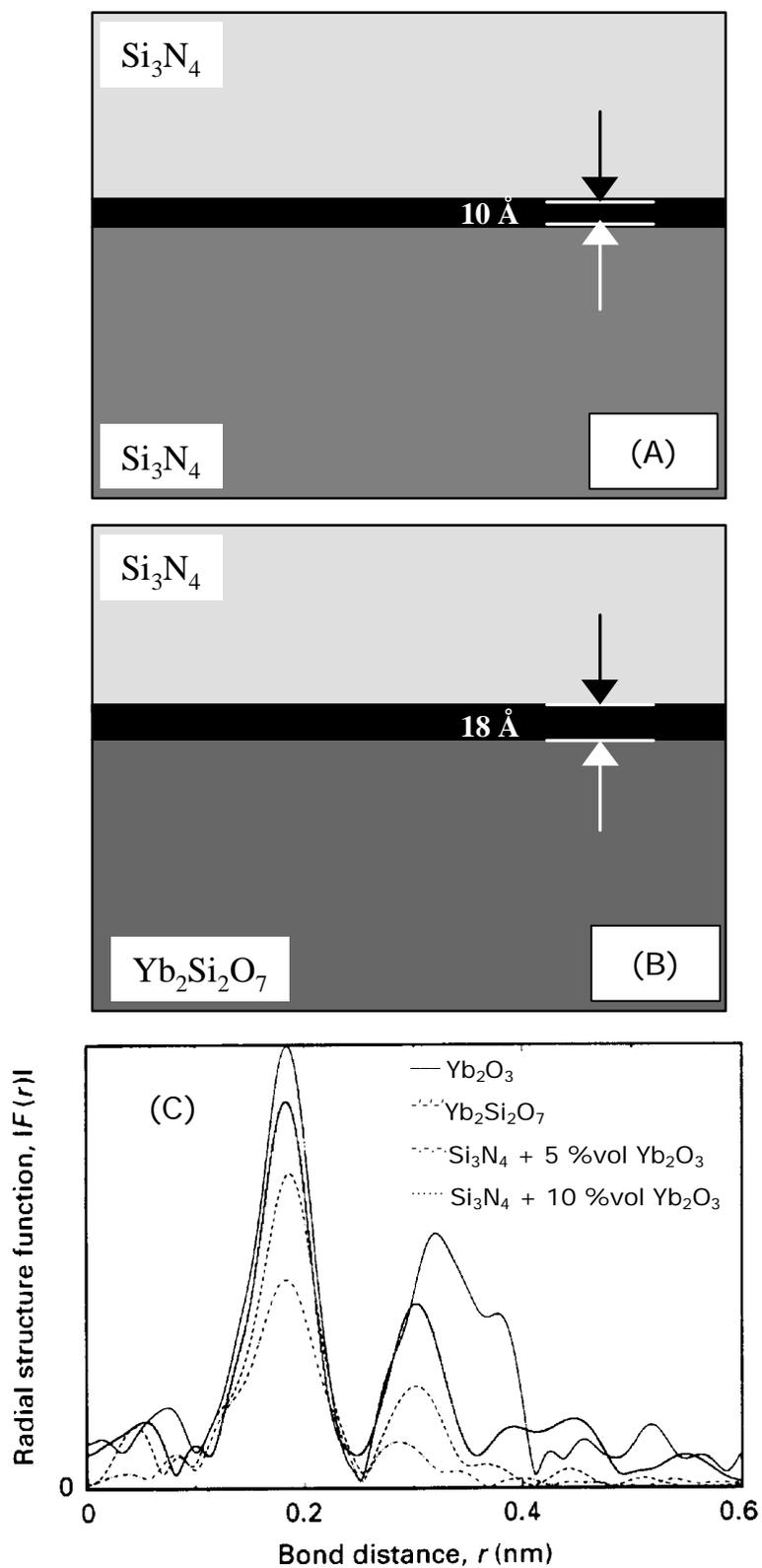
Um exemplo da potencialidade da espectroscopia EXAFS na investigação estrutural de materiais foi dado por Kizler e colaboradores <sup>(27)</sup>. Os autores estudaram uma segunda fase formada na interface entre grãos adjacentes de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> sinterizado com Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, por um mecanismo de formação de fase líquida.

O estudo por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado com 5 %vol e 10 %vol de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mostraram diferenças marcantes na segunda fase formada. A Tabela 2 resume essas diferenças e a Figura 10a ilustra as micrografias do contorno de fase do Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>.

**Tabela 2:** Ocorrência de fases amorfas e cristalinas no Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> dopado com Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> <sup>(27)</sup>.

Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub> dopado com x %vol de Yb <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (tratamento térmico)	Filme Intergranular		Ponto Triplo*
	Contorno de Grão	Contorno de Fase	
5% (1800 °C/2 h)	Amorfo	Amorfo	Amorfo
10% (1800 °C/2 h + 1250 °C/12 h)	Amorfo	Amorfo	Yb <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>7</sub>

\* A diferença de cristalinidade no ponto triplo foi obtida por meio da obtenção do diagrama de Laue, que para materiais amorfos é um halo difuso e para materiais cristalinos constitui-se no recíproco da cela unitária. A composição da fase cristalina foi identificada por EDX (espectroscopia de dispersão de energia de raios X).



**Figura 10:** (A) representação esquemática da interface com 5 %vol e (B) 10 %vol de Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. (C) Espectros EXAFS da borda L<sub>3</sub> do Yb (transformada de Fourier) das diferentes amostras <sup>(27)</sup>.

O material dopado com 5 %vol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  exibiu exclusivamente uma fase amorfa, enquanto que o  $\text{Si}_3\text{N}_4$  contendo maior volume de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  mostrou duas fases secundárias distintas, ambas contendo Yb: um filme intergranular amorfo e uma fase cristalina de  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ . O estudo de EXAFS foi realizado com a intenção de responder a duas questões: i) se é possível distinguir se a natureza da segunda fase é amorfa ou cristalina e ii) se é possível diferenciar entre um vidro interfacial (contorno de grão) e um vidro residual no ponto triplo (Figura 10a.1).

A Figura 10b ilustra os espectros EXAFS das diferentes amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . O primeiro pico em torno de 1,80 Å é atribuído a ligação Yb-O no  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , com distâncias de ligação variando entre 2,21 Å e 2,31 Å (devido ao deslocamento de fase). O segundo pico em aproximadamente 3 Å, é atribuído exclusivamente a ligação Yb-Yb no  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Yb-Yb = 3,30 Å). Embora as distâncias Yb-O e os números de coordenação do  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  e  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  sejam praticamente idênticos, o pico da transformada de Fourier para o  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  é um pouco menor (Figura 10b). Este efeito é causado pelos átomos de silício, de quem a amplitude de retroespalhamento dos elétrons é aproximadamente duas vezes mais forte do que do oxigênio, assim como o deslocamento de fase de retroespalhamento entre O e Si difere de  $\approx 2,5$  rad. Portanto, as ondas retroespalhadas do Si interferem destrutivamente com as ondas retroespalhadas pelo oxigênio, diminuindo assim o pico da transformada de Fourier para o  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  em relação ao  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Segundo os autores <sup>(27)</sup>, isso torna a avaliação total dos dados de EXAFS extremamente difícil, do ponto de vista quantitativo.

A perda da altura do pico da transformada de Fourier, para as amostras de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopadas com  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , pode ser atribuída a uma diminuição no número de coordenação ou ao aumento da desordem estrutural. Em um sólido denso, a diminuição do número de coordenação é muito pouco provável, portanto, a diferença na ordem estrutural, isto é, o fator de Debye-Waller, passa a ser o fator de diferenciação.

No caso do  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopado com 5 %vol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , a ordem a curta distância é muito mais desordenada do que no material contendo 10 %vol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ . Como a técnica de EXAFS analisa o elemento sondado como um todo, no caso da amostra com 10 %vol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , a maior intensidade do pico se deve a contribuição da fase cristalina de  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (Figura 10b).

Portanto, a espectroscopia EXAFS possibilita uma distinção clara entre uma fase secundária amorfa e cristalina, de dimensões nanométricas, de maneira simples, confiável e unívoca, uma vez que nenhuma outra técnica de análise estrutural conseguiria “enxergar” estruturas nessas dimensões, dispersa em uma matriz e, ainda, de maneira seletiva. Entretanto, não possibilitou diferenciar entre a fase amorfa ao longo do contorno de grão e a presente no ponto triplo.

Este exemplo da espectroscopia EXAFS mostra sua potencialidade na investigação de interfaces, responsáveis por muitas propriedades elétricas dos materiais cerâmicos e, devido à possibilidade de ser utilizada *in situ*, pode ser empregada para acompanhar as reações na superfície de eletrodos e analisar a interface filme-substrato, assim como a natureza dos *adatoms*,

que são os primeiros átomos a chegar no substrato (quando o filme é preparado por técnicas de *sputtering* ou por evaporação térmica) ou no eletrodo.

Na última década, foi descoberto que algumas ligas amorfas à base de ferro, após recozimento no qual é produzida uma fase nanocristalina, exibem excelentes propriedades magnéticas. O material mais conhecido é o vidro metálico contendo Fe-Cu-Nb-Si-B, conhecido como FINEMET, o qual consiste em nanocristalitos de  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>Si (responsáveis pela propriedade magnética) embebidos em uma matriz amorfa residual<sup>(28)</sup>. A formação de nanocristais de  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>Si é atribuída à presença de *clusters* ricos em cobre. Entretanto, a estrutura desses *clusters* e seu papel no estágio de nucleação da fase  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>Si não são bem estabelecidos.

Dois artigos publicados simultaneamente e de maneira independente (*J. Non-Cryst. Solids* v.232-234, 1998) utilizaram a espectroscopia EXAFS para analisar mudanças na estrutura local em torno dos átomos de Cu e Fe ao longo do processo de cristalização das ligas Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>1</sub>Mo<sub>2</sub><sup>(28)</sup> e Fe<sub>85</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub><sup>(29)</sup>, cujos espectros EXAFS estão ilustrados nas Figuras 11 e 12, respectivamente.

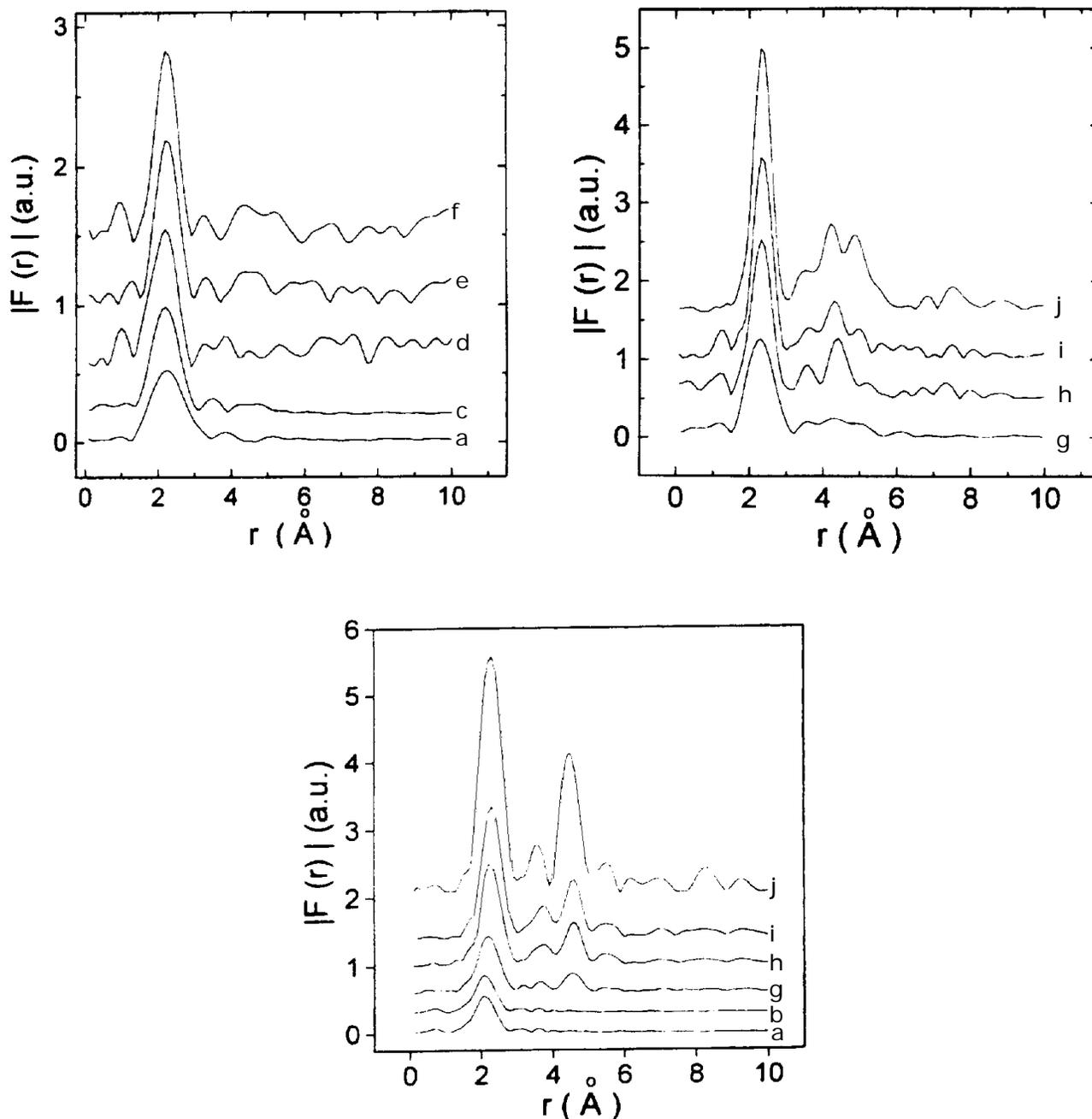
Em ambas as ligas, as energias de absorção de raios X da borda K para o Fe e Cu foram idênticos aos padrões de Fe e Cu metálicos, respectivamente. Esta observação indica que o estado de oxidação dos átomos de Fe e Cu investigados é metálico em todas as amostras, mesmo após recozimento. Portanto, não ocorre oxidação da liga.

Como usual, as oscilações EXAFS para ligas amorfas (e materiais amorfos em geral) têm uma forma sinuosa e de baixa amplitude, a qual rapidamente decresce com o momento,  $k$ , devido ao fator de Debye-Waller. Com o aumento da temperatura de recozimento, a amplitude aumenta e a forma do espectro EXAFS adquire características semelhantes ao do metal policristalino, indicando um ordenamento do sistema (Figuras 11 e 12).

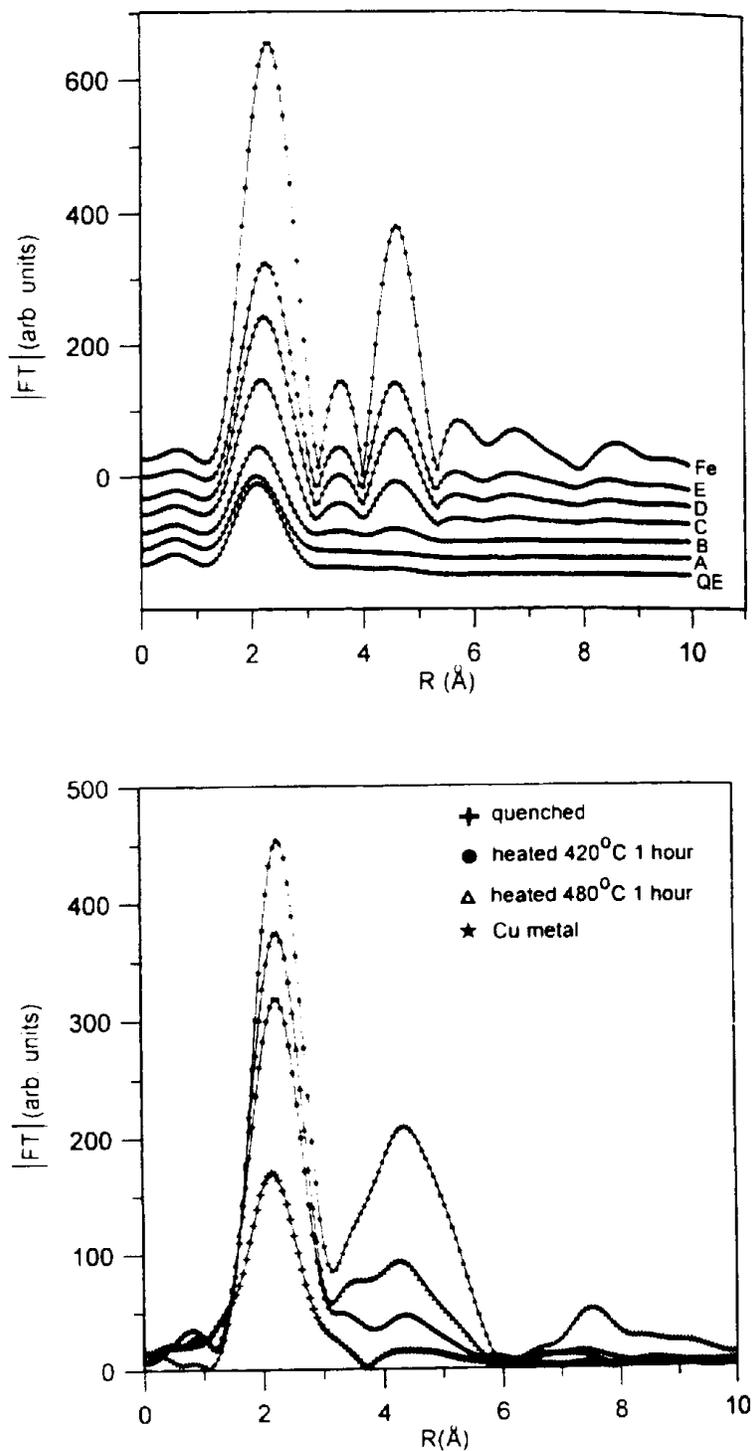
Na liga Fe<sub>73.5</sub>Si<sub>13.5</sub>B<sub>9</sub>Cu<sub>1</sub>Nb<sub>1</sub>Mo<sub>2</sub> foi possível verificar mudanças na estrutura local em torno dos átomos de Cu na temperatura de 430 °C (Figura 11a) e as mudanças caminham na direção da folha de Cu, com estrutura fcc. Na temperatura de 550 °C, observou-se um padrão muito semelhante ao da folha de Cu, mas não é idêntico, indicando a presença de uma estrutura fcc desordenada. Para os átomos de Fe, mudanças na estrutura local só foram observadas na temperatura de 465 °C, relacionada a precipitação da fase  $\alpha$ -Fe<sub>3</sub>Si, com estrutura bcc (Figura 11b).

Aqui vale ressaltar que picos de Cu cristalino só foram detectados por difração de raios X (DRX) quando a amostra foi recozida a 650 °C. Devido ao fato de que – em contraste com os métodos de difração – a cristalinidade não é uma condição prévia para a aplicação de métodos de espectroscopia de raios X, é que EXAFS tem sido extensivamente utilizada para estudar materiais que apresentam estruturas desordenadas ou parcialmente desordenadas, especialmente os materiais amorfos.

Comportamento similar foi observado para a liga  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ . Mudanças na estrutura local em torno do átomo de Cu foram observadas a 420 °C (Figura 12a), enquanto o Fe permanecia em um ambiente amorfo. Uma rápida cristalização de grãos de Fe bcc só é observada quando a liga é recozida em temperatura igual ou superior a 480 °C (Figura 12b).

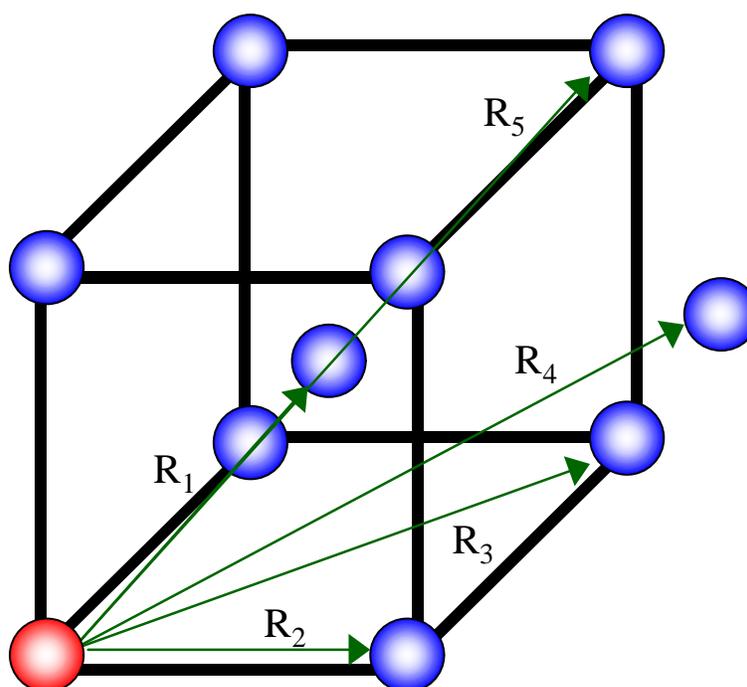


**Figura 11:** Espectros de EXAFS da borda K (transformada de Fourier) do (A) Cu e (B) do Fe para a liga amorfa  $\text{Fe}_{73.5}\text{Si}_{13.5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_1\text{Mo}_2$  <sup>(28)</sup>. Tratamento térmico (x °C/1 h): a = as quenching, b = 400, c = 420, d = 430, e = 440, f = 450, g = 465, h = 500, i = 550, j = folha de Cu (fcc) e l = folha de Fe (bcc).



**Figura 12:** Espectros de EXAFS da borda K (transformada de Fourier) do (A) Cu e do (B) Fe para a liga amorfa  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$  <sup>(29)</sup>. Tratamento térmico (x °C/1 h): a = as *quenching*, b = 420, c = 460, d = 480, e = 500, f = 570, g = folha de Cu (fcc) e h = folha de Fe (bcc).

Essas observações levaram os autores <sup>(28,29)</sup> a concluir que a precipitação de nanocristais de  $\alpha$ -Fe,Si e Fe, ambos bcc, para as ligas  $\text{Fe}_{73,5}\text{Si}_{13,5}\text{B}_9\text{Cu}_1\text{Nb}_1\text{Mo}_2$  e  $\text{Fe}_{85}\text{Zr}_7\text{B}_6\text{Cu}_2$ , respectivamente, ocorre após a formação de *clusters* de Cu (fcc). Portanto, o efeito do cobre na cristalização das ligas pode ser atribuído a uma atuação dos *clusters* de Cu como “catalisadores” ou agentes de nucleação dos nanocristais de Fe, desde que o Cu e Fe tenham a tendência de se segregar, como observado para ambas as ligas. A Figura 13 ilustra a cela unitária de uma estrutura bcc, indicando as distâncias das primeiras 5 camadas atômicas em torno de um átomo central de ferro, nesse tipo de estrutura. Os parâmetros apresentados na Figura 13 foram determinados por Santos <sup>(30)</sup>, utilizando espectroscopia EXAFS.



Camada i	Tipo de Átomo	Número de Átomos, $N_i$	Distância ao Fe central, $R_i$ ( Å )
1	Fe	8	2,482
2	Fe	6	2,866
3	Fe	12	4,054
4	Fe	24	4,753
5	Fe	8	4,965

**Figura 13:** Cella unitária de uma estrutura bcc, indicando as distâncias e número de coordenação das primeiras 5 camadas atômicas em torno de um átomo central de ferro, nesse tipo de estrutura <sup>(30)</sup>. Os picos no espectro EXAFS correspondentes as distâncias  $R_i$  estão indicadas na Figura 12b.

Uma observação importante neste exemplo é a seletividade da técnica, que possibilitou sondar mudanças estruturais em um elemento presente em concentrações da ordem de 1% atômico, em uma liga constituída por seis elementos.

Outra potencialidade da espectroscopia EXAFS, que pode ser extraída desse exemplo, é a análise de nanoestruturas embebidas em uma matriz amorfa, permitindo monitorar os processos de nucleação e crescimento. As transformações observadas são praticamente impossíveis de serem monitoradas por qualquer outra técnica, até mesmo por TEM, visto que os *clusters* iniciais têm dimensões inferiores a 10 Å.

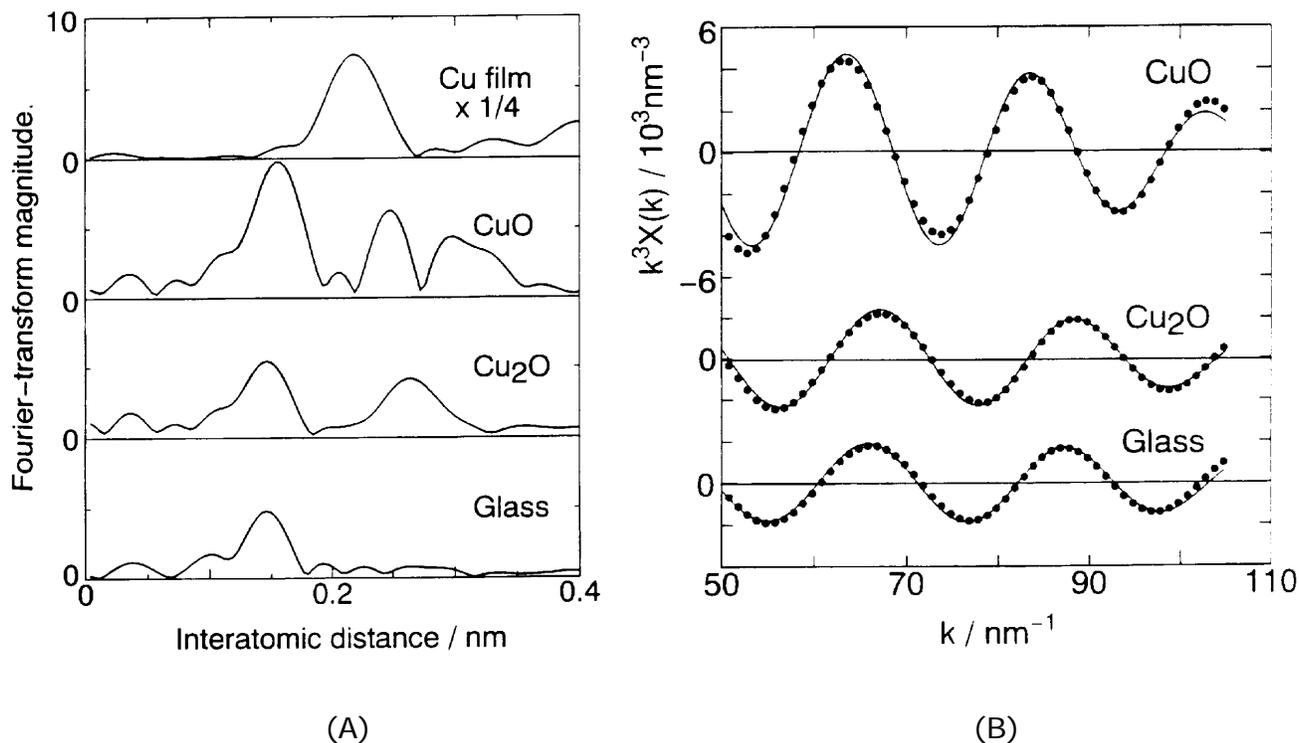
Uma dificuldade descrita por Swilen e colaboradores <sup>(29)</sup>, para a análise desse tipo de sistema, é separar a contribuição para a oscilação de EXAFS resultantes da fase amorfa e da fase cristalina. Como a espectroscopia EXAFS analisa o elemento sondado como um todo, seria importante separar as contribuições dadas pelo elemento em um ambiente amorfo e em ambiente ordenado, ou seja, quantificar essas frações. No caso das cerâmicas de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  dopadas com 10 %vol de  $\text{Yb}_2\text{O}_3$ , temos uma fração amorfa e uma fração cristalina ( $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ), e a questão é: qual a porcentagem dos átomos de Yb estão em ambiente desordenado responsáveis pela redução da amplitude do sinal EXAFS? Neste caso, tem-se ainda um outro agravante: o Yb pode estar em coordenação  $\text{Yb}_2\text{O}_3$  ou  $\text{Yb}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ , cujos padrões já apresentam diferenças de amplitude.

Ainda segundo Swilen e colaboradores <sup>(29)</sup>, além da redução natural da intensidade do pico da transformada de Fourier devido à amorfização parcial da liga nanocristalina, ocorre uma redução adicional do pico em consequência das dimensões e formatos dos grãos, os quais diferem na liga nanocristalina e no metal policristalino. Como discutido no item dos princípios teóricos da espectroscopia EXAFS, o conceito de transmissividade química de amplitudes e defasagens permite a utilização de padrões, uma vez que a amplitude e a defasagem total dependem apenas do par de átomos e não do ambiente químico onde ele está inserido. Dessa maneira, os espectros normalizados de EXAFS deveriam apresentar a mesma amplitude para uma partícula nanométrica embebida em uma matriz e no sólido padrão estendido. Entretanto, isso não é verificado experimentalmente. Partículas no campo nanométrico exibem propriedades diferentes do sólido estendido, como por exemplo, número de coordenação e organização estrutural <sup>(23,24)</sup>. Em outras palavras, um mesmo par de átomos inserido em uma partícula nanométrica e em um sólido estendido, apresentam diferenças de amplitude e defasagem, as quais dependem do tamanho e da forma da partícula <sup>(31)</sup>. A separação dessa contribuição, de acordo com Swilen e colaboradores <sup>(29)</sup>, é muito difícil e a mesma pode ter influência na determinação exata das distâncias de ligação, número de coordenação e grau de desordem no sistema, constituindo-se um dos desafios a serem superados pela espectroscopia EXAFS.

Uma aplicação bem sucedida do conceito da transmissividade de amplitudes e defasagens foi obtida do trabalho publicado por Fukumi e colaboradores <sup>(32)</sup>, os quais estudaram o ambiente químico ao redor dos íons cobre implantado em vidros de sílica. Utilizou-se como padrão Cu

metálico, CuO, Cu<sub>2</sub>O e o vidro de sílica foi preparado com uma concentração de  $1 \times 10^{17}$  átomos.cm<sup>-2</sup>, cujas magnitudes da transformada de Fourier dos espectros EXAFS estão ilustradas na Figura 14a.

Na Figura 14a observa-se que o pico em 1,6 Å está presente no CuO, Cu<sub>2</sub>O e no vidro, o qual não apresenta nenhum outro pico acima de 2,0 Å, o que possibilitaria a diferenciação entre CuO e Cu<sub>2</sub>O. Esse comportamento, de exibir apenas um pico de coordenação, é típico para materiais amorfos, como observado também nas curvas EXAFS das Figuras 9, 11 e 12. Para promover a diferenciação, foi feita a transformada inversa de Fourier do pico em 1,6 Å, do espectro já normalizado, obtendo-se as oscilações EXAFS apresentadas na Figura 14b. Na Figura 14b verifica-se que a amplitude e a defasagem das oscilações do Cu<sub>2</sub>O padrão e do vidro contendo íons cobre são praticamente idênticas, sendo que a amplitude do CuO é quase duas vezes maior. A distância do par Cu-O no vidro é 1,88 Å, enquanto para o Cu<sub>2</sub>O é de 1,85 Å, com números de coordenação iguais a 1,5 e 2,0, respectivamente. O CuO apresenta número de coordenação igual a 4 e a distância Cu-O vale 1,95 Å. Portanto, neste caso que envolve um ambiente único para o átomo investigado, o conceito da transmissividade de amplitudes e defasagens foi aplicado com sucesso.



**Figura 14:** (A) Transformada de Fourier e (B) transformada de Fourier inversa dos espectros EXAFS da borda K para Cu metálico, Cu<sub>2</sub>O, CuO e íons cobre implantados em vidro de sílica <sup>(32)</sup>.

Assim como a formação de *clusters* de Cu constitui-se em uma etapa importante no mecanismo de cristalização das ligas descritas acima, em muitos sistemas sua formação é indesejável. Recentemente, a produção de amplificadores ópticos compactos e guias de ondas para lasers utilizando vidros dopados com terras raras, têm apresentado grande aplicabilidade nas telecomunicações. Um exemplo interessante é a transição  $^4I_{13/2} \rightarrow ^4I_{15/2}$  do íon  $\text{Er}^{3+}$  em aproximadamente 1,54  $\mu\text{m}$ . O estudo do ambiente local ao redor dos íons  $\text{Er}^{3+}$  é de grande importância na determinação das propriedades ópticas do material, uma vez que a formação de *clusters* de  $\text{Er}^{3+}$  pode resultar em uma redução drástica do tempo de vida do estado excitado, devido ao fenômeno de “*quenching*” por concentração.

Peters e Houde-Walter <sup>(33)</sup> estudaram o ambiente dos íons  $\text{Er}^{3+}$ , em diferentes concentrações, em vidros aluminossilicatos, silicatos e fosfatos. A Tabela 3 apresenta os dados obtidos por EXAFS, do ambiente ao redor da primeira camada do érbio para os diferentes vidros, a partir dos quais os autores concluíram:

- i. o ambiente local, para cada tipo de vidro, não sofre mudança com o nível de concentração do dopante;
- ii. sendo a distância Er-Er no  $\text{Er}_2\text{O}_3$  (padrão) igual a 3,49 Å, os resultados indicam a ausência da formação de clusters de íons  $\text{Er}^{3+}$ ;

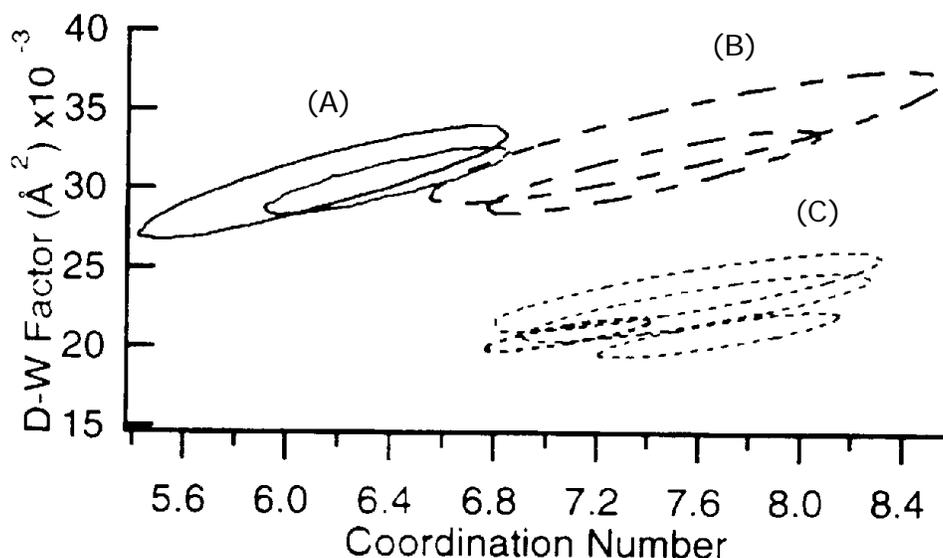
**Tabela 3:** Ambiente ao redor da primeira camada do érbio em vidros aluminossilicatos, silicatos e fosfatos, com diferentes concentrações de érbio <sup>(33)</sup>.

Matriz Vítreas	$[\text{Er}^{3+}]$ (%mol $\text{Er}_2\text{O}_3$ )	Número de Coordenação	Raio da Camada ( Å )	Fator de Debye-Waller ( $\sigma^2$ )
Aluminossilicato	3	6,4 (O)	2,22	0,031
	0,12	6,1 (O)	2,18	0,030
Silicato	1,7	7,5 (O/F)	2,23	0,031
	0,4	7,5 (O/F)	2,23	0,033
Fosfato	6,0	7,2 (O)	2,23	0,021
	1,1	7,6 (O)	2,24	0,021

iii. o ambiente ao redor dos íons  $\text{Er}^{3+}$  é mais desordenado nos vidros silicatos do que no vidro fosfato (exibe menor fator de Debye-Waller). Isto é concordante com o que se conhece sobre a estrutura dos vidros silicato e fosfato. Os silicatos consistem em uma rede tridimensional rígida, de maneira que a incorporação de uma quantidade grande de íons altamente coordenados é difícil. Já os vidros fosfatos alcalinos apresentam cadeias de natureza bidimensional, onde as entidades consistem em cadeias de unidades  $\text{PO}_4$  com somente dois ou menos oxigênios ligantes (*bridging*). Como resultado, os íons  $\text{Er}^{3+}$  são capazes de uma deformação mais eficiente da rede,

criando um ambiente mais bem ordenado para si mesmo. Um aspecto falho no artigo, é que os autores não descrevem a composição química dos vidros utilizados e no caso dos vidros fosfatos, por exemplo, pode servir como um indicativo da natureza da cadeia, a qual pode ser do tipo metafosfato ou orto/pirofosfato. Nesses casos, a dimensionalidade e o grau de polimerização das cadeias são diferentes, o que poderia resultar em diferentes ambiente químicos e, portanto, com diferenças no fator de Debye-Waller.

iv. o ambiente local ao redor dos íons  $\text{Er}^{3+}$  é completamente diferente nos três vidros investigados. Esta última conclusão foi tirada correlacionando-se o número de coordenação (que varia de um vidro para outro) e o fator de Debye-Waller, através da obtenção do mapa de correlação desses dois parâmetros. Esses mapas são criados variando  $N$  e  $2\sigma^2$  ao redor dos valores que foram utilizados para minimizar o índice de ajuste. Isso é possível porque aumentando ou diminuindo simultaneamente os valores de  $N$  e  $2\sigma^2$ , numa determinada faixa, não há mudanças significativas na qualidade do ajuste. Na Figura 15, que ilustra os mapas de correlação de  $N$  e  $2\sigma^2$  dos diferentes vidros dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , os anéis ovais correspondem a uma mudança máxima de 5% no índice de ajuste. Os ambientes distintos nas várias matrizes hospedeiras são evidenciados pelo fato de que os contornos para os diferentes tipos de vidros estão separados uns dos outros, enquanto que os contornos para o mesmo vidro, com diferentes concentrações de érbio, se sobrepõem (Figura 15).



**Figura 15:** Mapa de correlação do fator de Debye-Waller versus o número de coordenação para o melhor ajuste da primeira camada. (A) vidros aluminossilicatos, (B) vidros fluorossilicatos e (C) vidros fosfatos, com diferentes níveis de dopagem de érbio <sup>(33)</sup>.

Como mencionado anteriormente, a técnica de EXAFS pode também ser utilizada na investigação de líquidos. O exemplo a seguir mostra a utilização da espectroscopia EXAFS, *in situ*, na investigação de dopantes em um líquido a 1440 °C<sup>(34)</sup>. A obtenção de monocristais de silício para aplicação em dispositivos semicondutores é usualmente produzido a partir de uma fase líquida. Por esta razão, o conhecimento das propriedades físicas fundamentais (densidade, viscosidade, tensão superficial) incluindo a estrutura em escala atômica é de grande importância.

Shinohara e colaboradores<sup>(34)</sup> estudaram como que os íons dopantes Ga estão incorporados na estrutura do silício fundido, visando a obtenção de semicondutores tipo p. Segundo os autores<sup>(34)</sup>, a única técnica capaz de fornecer informações da estrutura local de dopantes em silício líquido é a espectroscopia EXAFS, uma vez que os experimentos tem que ser realizados a alta temperatura, o que tecnicamente é muito difícil de ser obtido por métodos convencionais usando raios X ou nêutrons.

A Figura 16a ilustra as curvas EXAFS do silício líquido com diferentes concentrações de Ga e a Tabela 4 resume os parâmetros da estrutura local em torno do mesmo.

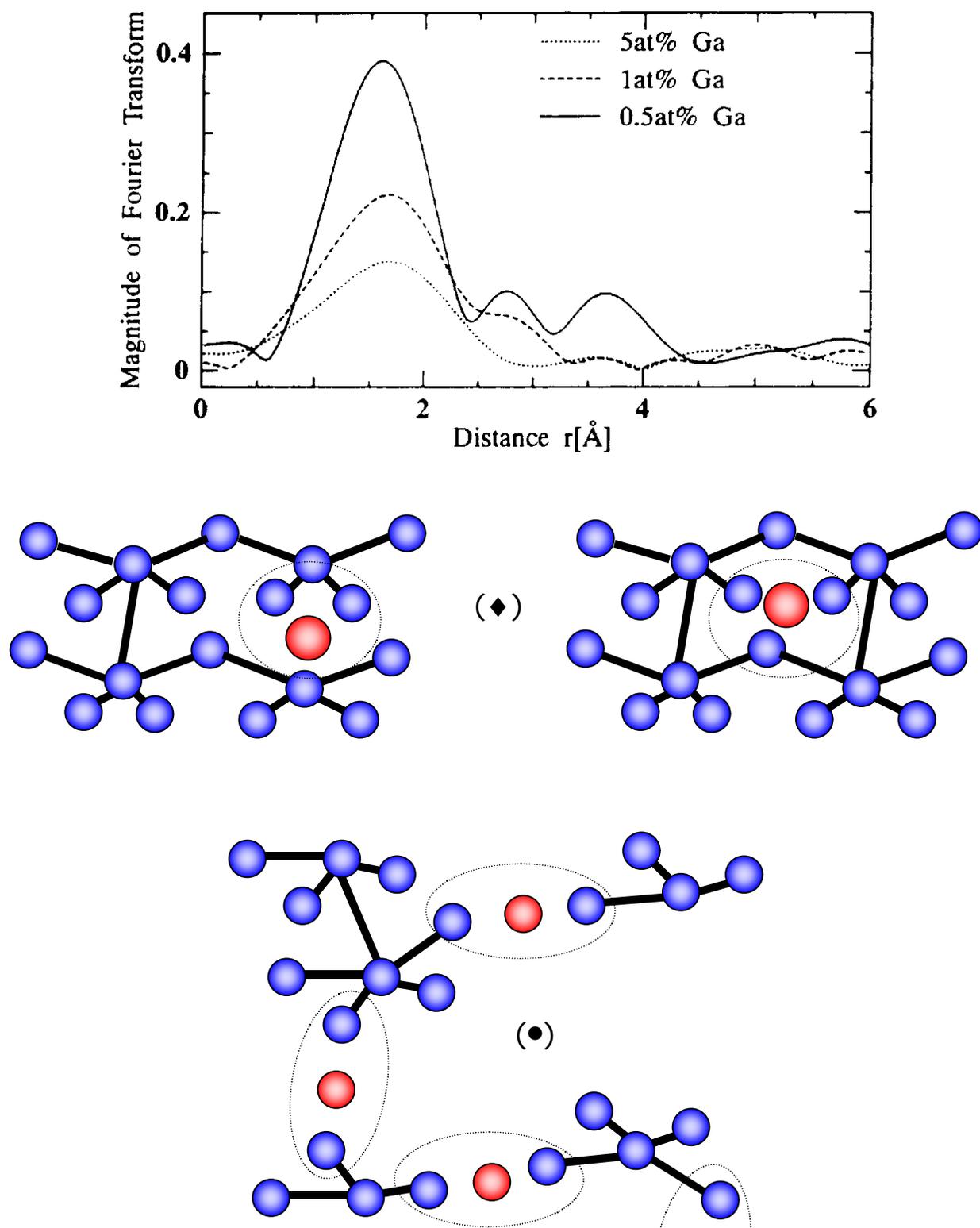
**Tabela 4:** Parâmetros da estrutura local ao redor do Ga em silício líquido a 1440 °C<sup>(34)</sup>.

Concentração de Ga (at%)	Distância Radial ( Å )	Fator de Debye-Waller, $\sigma^2$ ( Å ) <sup>2</sup>	Número de Coordenação
0,5	2,36	0,15	2,8
1	2,40	0,19	2,5
5	2,43	0,20	2,1

Como pode ser visto pelos resultados da Tabela 4, a distância interatômica média do par Ga-Si aumenta com o aumento da concentração de gálio no silício líquido, enquanto que o número de coordenação decresce de 2,8 átomos a distância de 2,36 Å para 2,1 átomos a distância de 2,43 Å, respectivamente, para 0,5 %at e 5 %at de Ga. A partir dessas informações, os autores propuseram a estrutura apresentada na Figura 16b, para o silício líquido dopado com diferentes concentrações de Ga.

#### 4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

EXAFS está se tornando uma ferramenta poderosa na análise estruturais de sólidos e líquidos, sendo único método espectroscópico que permite a determinação direta de distâncias interatômicas. A precisão da técnica é menor do que a análise estrutural de um monocristal por difração de raios X.



**Figura 16:** (A) Espectros EXAFS da borda K do Ga (transformada de Fourier) de silício líquido dopado com (♦) 0,5 at%, (■) 1 at% e (●) 5 at% de gálio, obtidos *in situ* a 1440 °C. (B) Diagrama esquemático da estrutura local em torno dos átomos de Ga em silício líquido <sup>(34)</sup>.

Entretanto, para se utilizar a técnica de EXAFS nem um único monocristal é necessário, basta a presença de pelo menos um átomo na vizinhança do átomo de interesse para a produção das oscilações de EXAFS (só gases monoatômicos não exibem EXAFS). Assim, as principais aplicações estão relacionadas a nanoestruturas, sólidos desordenados, catálise, líquidos e substâncias amorfas, para as quais, a espectroscopia EXAFS se constitui na única técnica de análise estrutural. A importância da espectroscopia EXAFS na caracterização de materiais amorfos está refletida no título do artigo pioneiro de Sayers, Stern e Lytle<sup>(7)</sup> publicado em 1971: “*New technique for investigating noncrystalline structure: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure*”.

Assim como qualquer outra técnica, a de EXAFS também apresenta algumas desvantagens, as quais podem ser interpretadas como limitações a serem superadas. Enquanto o cálculo de distâncias interatômicas normalmente fornece resultados precisos, os valores de números de coordenação determinados por EXAFS são menos confiáveis. Eles dependem da precisão do tratamento dos dados e é influenciado pelo fato de que a região de  $k$ , que pode ser usada na transformada de Fourier, é restrita. Erros entre 10-20% acontecem na determinação do número de vizinhos da primeira camada. Esses erros aumentam no caso da determinação de números de coordenação de camadas mais externas, porque efeitos adicionais podem influenciar a amplitude da oscilação de EXAFS correspondente. Dessa maneira, o número de coordenação da segunda camada de um arranjo A-Bc-Cc, para ser determinado através de análise padrão de EXAFS, depende dos ângulos A-B-C ao redor de B (A é o átomo absorvedor). Em EXAFS, o espalhamento múltiplo torna-se importante quando átomos de uma camada interna estão alinhados com átomos de uma camada mais externa (ângulo A-B-C =  $180^\circ$ ), gerando o chamado efeito de focalização. O fotoelétron é espalhado para a frente pelos átomos da camada de coordenação, aumentando a amplitude incidente na camada mais externa, causando um efeito de amplificação. Esse efeito ocorre, por exemplo, na estrutura bcc do ferro (Figura 13), onde um átomo da primeira camada de coordenação está na mesma linha que um átomo na quarta camada<sup>(30)</sup>. Estes efeitos de espalhamento múltiplos não são considerados pela teoria EXAFS e, neste caso, o seu uso pode conduzir a resultados errôneos.

Uma outra desvantagem da técnica é o fato de que são sobrepostos os sinais de todos os átomos absorvendo no mesmo alcance espectral, o que pode – no caso de geometrias de coordenação complicadas ou se o átomo absorvedor está presente em vários ambientes diferentes – conduzir a extinção do sinal de EXAFS total. Em contraste com outras técnicas, como RMN e espectroscopia Mossbauer, estas mostram linhas altamente resolvidas, que permitem distinguir entre um número grande de diferentes ambientes dos núcleos investigados. A grande vantagem do método de EXAFS sobre essas técnicas, para as quais só alguns núcleos podem ser bem analisados, é o fato que, em princípio, não há nenhuma restrição relativa aos elementos que podem ser investigados por EXAFS.

A desvantagem maior do método EXAFS talvez resida no fato de ter que se obter espectros com alta resolução e com alta relação sinal ruído, uma vez que as oscilações no coeficiente de absorção são da ordem de 5 a 10% em amplitude relativa e, portanto, correspondem a uma estrutura fina, o que implica na disponibilidade de radiação síncrotron. Somente amostras ideais, isto é, folhas metálicas, podem exibir resultados satisfatórios utilizando fontes convencionais de raios X. Embora a disponibilidade de radiação síncrotron esteja aumentando, o tempo de feixe contínuo pode ser uma barreira ao uso das técnicas de XAS. No exemplo dos vidros dopados com  $\text{Er}^{3+}$ , o tempo de aquisição de cada espectro foi em torno de 5 horas <sup>(33)</sup>. O mesmo tempo foi utilizado por Reynoso <sup>(35)</sup> na investigação de nanoestruturas de CdTe embebidos em uma matriz vítrea de borossilicato e a despeito disso, segundo o autor, a qualidade dos espectros não foi boa devido ao baixo fluxo de fótons para altas energias (borda K do Cd  $\cong$  26725 eV) do anel síncrotron utilizado (LURE). Este exemplo mostra a importância das características do anel síncrotron na obtenção de um espectro XAS e, por essa razão, devem ser descritos nos artigos.

Finalizando, a espectroscopia EXAFS é uma técnica poderosa na investigação estrutural de materiais, sendo que muitas das informações fornecidas são exclusivas da técnica, principalmente quando a investigação envolve materiais amorfos. Com os adventos dos dispositivos ópticos para telecomunicações, que envolvem basicamente materiais vítreos, das ligas metálicas amorfas com propriedades magnéticas, da busca constante da miniaturização dos dispositivos (nanocompósitos, nanopartículas, filmes finos) e da compreensão de fenômenos físicos e químicos, na escala atômica, como por exemplo, os fenômenos de confinamento quântico, a espectroscopia EXAFS se tornará uma técnica decisiva e indispensável para a Química de Materiais.

## 5. APÊNDICE: CONDIÇÕES DE OBTENÇÃO DOS ESPECTROS EXAFS DOS EXEMPLOS ABORDADOS

- |  |  |
|--|--|
| i) valor da borda de absorção          | vi) modo de coleta de dados,           |
| ii) padrão de referência               | vii) natureza do monocromador          |
| iii) resolução da medida, em eV        | viii) programa de ajuste utilizado     |
| iv) tempo de aquisição dos espectros   | ix) características do anel síncrotron |
| v) temperatura de realização da medida |  |

**Figura 6** <sup>(21)</sup>: **i)** borda K do Rh; **ii)** Rh,  $\text{Rh}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Rh}_2(\text{CO})_4\text{Cl}_2$  e  $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$ ; **iii)** 7 eV; **iv)** ?; **v)** *in situ*, nas condições experimentais; **vi)** transmissão; **vii)** Se {311}; **viii)** ?; **ix)** National Laboratory for High-Energy Physics (KEK-PF).

**Figura 7** <sup>(25)</sup>: **i)** borda K do Ru; **ii)** Ru e  $\text{RuO}_2$ ; **iii)** ?; **iv)** ?; **v)**  $\text{N}_2$  líquido; **vi)** ?; **vii)** ?; **viii)** ?; **ix)** Stanford Synchrotron Radiation Project (SSPR).

**Figura 8** <sup>(26)</sup>: **i)** borda  $L_3$  do Nd; **ii)** ?; **iii)** ?; **iv)** ?; **v)** 22°C e -243°C; **vi)** transmissão; **vii)** ?; **viii)** ?; **ix)** National Laboratory for High Energy Physics (2,5 GeV e 45-302 mA).

**Tabela I** <sup>(22,23)</sup>: **i)** borda  $L_3$  da Pt = 11564 eV; **ii)** folha de Pt; **iii)** 3 eV; **iv)** 1 segundo por passo; **v)**  $N_2$  líquido; **vi)** transmissão; **vii)** Si{220}; **viii)** ?; **ix)** ?.

**Tabela II e Figura 10** <sup>(27)</sup>: **i)** borda  $L_3$  do Yb = 8944 eV; **ii)**  $Yb_2O_3$  e  $Yb_2Si_2O_7$ ; **iii)** 1 eV; **iv)** ?; **v)**  $N_2$  líquido; **vi)** transmissão; **vii)** Si{111}; **viii)** ?; **ix)** Hamburger Synchrotronstrahlungslabor HASYLAB (Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY)

**Figura 11** <sup>(28)</sup>: **i)** borda K do Cu = 8980,5 eV e do Fe = 7110,8 eV; **ii)** Fe e Cu metálicos; **iii)** ?; **iv)** ?; **v)** ambiente; **vi)** transmissão; **vii)** Si{220}; **viii)** EXCALIB, EXBROOK e EXCURV92; **ix)** CLRC Daresbury Synchrotron Radiation Source (2 GeV e 200 mA).

**Figura 12** <sup>(29)</sup>: **i)** borda K do Cu = 8980,5 eV e do Fe = 7110,8 eV; **ii)** Fe e Cu metálicos; **iii)** 1-3,2 eV dependendo da distância à borda de absorção; **iv)** 2 segundos por passo; **v)** ambiente; **vi)** transmissão; **vii)** Si{111}; **viii)** ?; **ix)** Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY.

**Figura 13** <sup>(30)</sup>: **i)** borda K do Fe = 7110,8 eV; **ii)** ?; **iii)** ?; **iv)** ?; **v)** ambiente; **vi)** transmissão; **vii)** Si{111}; **viii)** ?; **ix)** Laboratoire pour l'Utilization du Rayonnement Electromagnetique (LURE).

**Figura 14** <sup>(32)</sup>: **i)** borda K do Cu = 8980,5 eV; **ii)** ?; **iii)** 2,5 eV; **iv)** ?; **v)** ambiente; **vi)** transmissão e fluorescência; **vii)** Si{111}; **viii)** ?; **ix)** National Laboratory for High-Energy Physics (2,5 GeV e 250 mA).

**Tabela III e Figura 15** <sup>(33)</sup>: **i)** borda  $L_3$  do Er = 8358 eV; **ii)**  $Er_2O_3$ ; **iii)** ?; **iv)** 1-5 horas, espectro total; **v)** ambiente; **vi)** transmissão; **vii)** Si{111}; **viii)** EXCURV88; **ix)** Cornell High Energy Synchrotron Source (CHESS).

**Figura 15** <sup>(34)</sup>: **i)** borda K do Ga = 10368 eV; **ii)** ?; **iii)** ?; **iv)** ?; **v)** 1440°C; **vi)** transmissão; **vii)** Ge{400}; **viii)** ?; **ix)** ?

## 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) TEO, B.K., JOY, D.C. **EXAFS spectroscopy: techniques and applications**. New York : Plenum Press, 1981. 275p.
- (2) SAYERS, D.E., STERN, E.A., LYTLE, F.W. New technique for investigating noncrystalline structures: Fourier analysis of the extended X-ray absorption fine structure. **Phys. Rev. Lett.**, v.27, n.18, p.1204-1207, 1971.
- (3) STERN, E.A. Theory of the extended X-ray absorption fine structure. **Phys. Rev.**, v.10, n.8, p.3027-3037, 1974.

- (4) LYTLE, F.W., SAYERS, D.E., STERN, E.A. Extended X-ray absorption fine structure technique. II-Experimental practice and selected results. **Phys. Rev.**, v.11, n.12, p.4825-4835, 1975.
- (5) STERN, E.A., SAYERS, D.E., LYTLE, F.W. Extended X-ray absorption fine structure technique. III-Determination of physical parameters. **Phys. Rev.**, v.11, n.12, p.4836-4846, 1975.
- (6) ASHLEY, C.A., DONIACH, S. Theory of extended X-ray absorption edge fine structure (EXAFS) in crystalline solids. **Phys. Rev.**, v.11, n.4, p.1279-1288, 1975.
- (7) LEE, P.A., PENDRY, J.B. Theory of the extended X-ray absorption fine structure. **Phys. Rev.**, v.11, n.8, p.2795-2811, 1975.
- (8) TEO, B.K., LEE, P.A., SIMONS, A.L., EISENBERGER, P., KINCAID, B.M. EXAFS: a new parameterization of phase shifts. **J. Am. Chem. Soc.**, v.99, n.11, p.3856-3858, 1977.
- (9) TEO, B.K., LEE, P.A. Ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. **Am. Chem. Soc.**, v.101, n.11, p.2815-2832, 1979.
- (10) GROSSO, G., PARRAVICINI, G.P. A new approach for EXAFS calculations. **J. Phys. C: Solid State Phys.**, v.13, p.L919-L922, 1980.
- (11) MCKALE, A.G., VEAL, B.W., PAULIKAS, A.P., CHAN, S.K., KNAPP, G.S. Improved ab initio calculations of amplitude and phase functions for extended X-ray absorption fine structure spectroscopy. **J. Am. Chem. Soc.**, v.110, p.3763-3768, 1988.
- (12) EBSWORTH, E.A.V., RANKIN, D.W.H., CRADOK, S. Diffraction methods. In: \_\_\_\_\_. **Structural methods in inorganic chemistry**. 2.ed. Oxford : Blackwell Scientific Publications, 1991. p.366-371.
- (13) PUTNIS, A. Spectroscopy methods. In: \_\_\_\_\_. **Introduction to mineral sciences**. Cambridge: Cambridge University Press, 1992. p.107-109.
- (14) BEHRENS, P. X-ray absorption spectroscopy in chemistry. II-Extended X-ray absorption fine structure. **Trends Anal. Chem.**, v.11, n.6, p.218-222, 1992.
- (15) BEHRENS, P. X-ray absorption spectroscopy in chemistry. II-X-ray absorption near edge structure. **Trends Anal. Chem.**, v.11, n.7, p.237-244, 1992.
- (16) TRAVERSE, A. Some aspects of X-ray absorption spectroscopy: the interplay between models and experiments. **J. Braz. Chem. Soc.**, v.7, n.3, p.199-208, 1996.
- (17) FONDA, L. Multiple-scattering theory of X-ray absorption: a review. **J. Phys.: Condens. Matter**, v.4, p.8269-8302, 1992.
- (18) BERTAGNOLLI, H., ERTEL, T.S. X-ray absorption spectroscopy of amorphous solids, liquids, and catalytic and biochemical systems – capabilities and limitations. **Angew. Chem. Int. Ed. Engl.**, v.33, p.45-66, 1994.
- (19) CROZIER, E.D. A review of the current status of XAFS spectroscopy. **Nucl. Instr. Meth. Phys. Res B**, v.133, p.134-144, 1997.

- (20) MAEDA, H. Accurate bond length determination by EXAFS method. **J. Phys. Soc. Jpn.**, v.56, n.8, p.2777-2787, 1987.
- (21) ASAKURA, K., BANDO, K.K., IWASAWA, Y., ARAKAWA, H., ISOBE, K. Metal-assisted hydroformylation on a SiO<sub>2</sub>-attached Rh dimer. *In situ* EXAFS and FTIR observations of the dynamic behaviors of the dimer site. **J. Am. Chem. Soc.**, v.112, p.9096-9104, 1990.
- (22) JOHNSTON, P., WELLS, P.B. EXAFS spectroscopy of supported metal catalysis. **Radiat. Phys. Chem.**, v.45, n.3, p.393-412, 1995.
- (23) MUNÓZ-PÁEZ, A., KONINGSBERGER, D.C. Decomposition of the precursor [Pt(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>](OH)<sub>2</sub>, genesis and structure of the metal-support interface of alumina supported platinum particles: a structural study using TPR, MS, and XAFS spectroscopy. **J. Phys. Chem.**, v.99, p.4193-4204, 1995.
- (24) DÍAZ-MORENO, S., KONINGSBERGER, D.C., MUNÓZ-PÁEZ, A. The "invisible" metal particles in catalysis. **Nucl. Instr. Meth. Phys. Res. B**, v.133, p.15-23, 1997.
- (25) LYTLE, F.W., VIA, G.H., SINFELT, J.H. New application of extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) as a surface probe-nature of oxygen interaction with a ruthenium catalyst. **J. Chem. Phys.**, v.67, n.8, p.3831-3832, 1977.
- (26) KAGEYAMA, H., KADONO, K., FUKUMI, K., SAITO, T., KUJI, T. Extended X-ray absorption fine structure study on amorphous Nd-Fe-B alloys. **J. Mater. Res.**, v.13, n.8, p.2132-2138, 1998.
- (27) KIZLER, P., KLEEBE, H.J., ALDINGER, F., RUHLE, M. Extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) study of secondary phases in Yb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> doped Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> ceramics. **J. Mater. Sci.**, v.32, p.369-374, 1997.
- (28) BORREGO, J.M., CONDE, C.F., CONDE, A., CHADWICK, A.V., MORRISON, G. X-ray absorption of a FINEME colaboradoresloy. **J. Non-Cryst. Solids**, v.232-234, p.352-357, 1998.
- (29) SWILEM, Y., SOBCZAK, E., NIETUBÝC, R., WANIEWSKA, S.A., TISCHER, M. Amorphous and nanocrystalline Fe<sub>85</sub>Zr<sub>7</sub>B<sub>6</sub>Cu<sub>2</sub> alloys. **J. Non-Cryst. Solids**, v.232-234, p.665-670, 1998.
- (30) SANTOS, D.R. Estudo da estrutura e ordem local de partículas nanocristalinas usando técnicas de difração, absorção e espalhamento de raios X. Campinas, 1996. 114p. Tese (Doutorado em Física da Matéria Condensada) – Instituto de Física "Gleb Wataglin", Universidade Estadual de Campinas.
- (31) BENFIELD, R.E. Mean coordination numbers and the Non-metal-Metal transition in clusters. **J. Chem. Soc. Faraday Trans.**, v.88, n.8, p.1107-1110, 1992.
- (32) FUKUMI, K., CHAYAHARA, A., KADONO, K., KAGEYAMA, H., AKAI, T., KITAMURA, N., MAKIHARA, M., FUJII, K., HAYAKAWA, J. Structural investigation on implanted copper

ions in silica glass by XAFS spectroscopy. **J. Non-Cryst. Solids**, v.238, p.143-151, 1988.

- (33) PETERS, P.M., HOUDE-WALTER, S.N. X-ray absorption fine structure determination of the local environment of  $\text{Er}^{3+}$  in glass. **Appl. Phys. Lett.**, v.70, n.5, p.541-543, 1997.
- (34) SHINOHARA, A.H., OMOTE, K., KAWANISHI, S., WASEDA, Y. *In situ* extended X-ray absorption fine structure study on the local structure around gallium in liquid silicon. **Jpn. J. Appl. Phys.**, v.35, p.2218-2221, 1996.
- (35) REYNOSO, V.C.S. Estudo do controle do crescimento de nanoestruturas semicondutoras do tipo CdTe e CdTeS em matrizes vítreas borosilicatos. Campinas, 1996. 127p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física “Gleb Wataglin”, Universidade Estadual de Campinas



Peter BEHRENS

**Trends Anal.Chem.**, v.11, n.7, p.237-244, 1992.

Esta monografia corresponde ao Exame Geral de Qualificação de Doutorado de Italo Odone Mazali, apresentada ao Instituto de Química da UNICAMP, em 03 de dezembro de 1998, tendo a banca sido constituída pelos Profs. Drs.: Inez Valéria Pagotto Yoshida (IQ-UNICAMP), Maria Domingues Vargas (IQ-UNICAMP) e Yoshitaka Gushiken (IQ-UNICAMP).