

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE MARINGÁ
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
DEPARTAMENTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

Denise Alanis

NANOCOMPÓSITOS DE $CoFe_2O_4$ E $BaTiO_3$: SÍNTESE E
ESTUDOS DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MICROESTRUTURAIS E FERROICAS

Maringá

2019

DENISE ALANIS

NANOCOMPÓSITOS DE $CoFe_2O_4$ E $BaTiO_3$: SÍNTESE E
ESTUDOS DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MICROESTRUTURAIS E FERROICAS

*Tese apresentada à Universidade
Estadual de Maringá, como requi-
sito parcial para a obtenção do título
de doutor.*

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fer-
nando Cótica

Maringá

2019

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
(Biblioteca Central - UEM, Maringá, PR, Brasil)

A319n Alanis, Denise
Nanocompósitos de CoFe₂O₄ e BaTiO₃: síntese e estudos de propriedades estruturais, microestruturais e ferroicas / Denise Alanis. -- Maringá, 2019.
100 f. : il. color., figs., tabs.

Orientador: Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica.
Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Maringá, Centro de Ciências Exatas, Departamento de Física, Programa de Pós-Graduação em Física, 2019.

1. Ferrita de cobalto. 2. Titanato de bário. 3. Nanocompósitos. 4. Multiferroico magnetoelétrico. I. Cótica, Luiz Fernando, orient. II. Universidade Estadual de Maringá. Centro de Ciências Exatas. Departamento de Física. Programa de Pós-Graduação em Física. III. Título.

CDD 23.ed.530.41

Elaine Cristina Soares Lira - CRB 1202/9

DENISE ALANIS

NANOCOMPÓSITOS DE $CoFe_2O_4$ E $BaTiO_3$: SÍNTESE E
ESTUDOS DE PROPRIEDADES ESTRUTURAIS,
MICROESTRUTURAIS E FERROICAS

*Tese apresentada à Universidade Es-
tadual de Maringá, como requisito
parcial para a obtenção do título de
doutor.*

Aprovado em: 26 de Fevereiro de
2019

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Luiz Fernando Cótica
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. José Antônio Eiras
Universidade Federal de São Carlos

Profa. Dra. Taiana Gabriela Moretti Bonadio
Universidade Estadual do Centro Oeste

Prof. Dr. Valdirlei Fernandes Freitas
Universidade Estadual de Maringá

Prof. Dr. Gustavo Sanguino Dias
Universidade Estadual de Maringá

*Aos meus pais, Ailton e Vanirene,
a minha dedicatória com amor,
admiração e gratidão, pelo cari-
nho e palavras de apoio em todos
os momentos. Ao meu tio mais
que especial Aldair por me ensi-
nar o verdadeiro sentido da vida.*

Agradecimentos

“There are only two ways to live your life: as though nothing is a miracle, or as though everything is a miracle”, (Albert Einstein). Foi exatamente esta frase que li todos os dias que entrava no prédio de Biotecnologia Ciência e Engenharia da Universidade do Texas de San Antonio.

Dizem que gratidão é um dos mais nobres sentimentos de um ser humano, pois este é talvez o único sentimento que nos toma por instinto e que não pode existir sem uma motivação real.

Por este motivo sou grata ao meu orientador Dr. Luiz Fernando Cótica que me proporcionou um grande aprendizado acompanhada de um excelente desenvolvimento humano. Obrigada por todo ensinamento, paciência e por sempre estar disposto a ajudar, obrigada por realmente dar jus a palavra orientador.

Também sou grata a aos meus pais, que não entendem o que faço, mas que me apoiam sem adicionar uma vírgula. Muito obrigada pelo incentivo e orgulho, Desculpa pela ausência durante meu período fora do país, sei quão difícil foi ficarmos longe. Amo vocês! Agradeço ao meu irmão Eduardo e aos meus tios Adevair e Aldair por todo apoio.

Sou grata ao professor Dr. Ivair, um exemplo de profissional, por todo esforço e dedicação ao Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM) do DFI-UEM. Ao professor Dr. Gustavo Sanguino por toda ajuda e discussão com microscopia desde o começo deste trabalho. A Dra. Paula Oliveira por todo ensinamento no começo deste trabalho.

Agradeço a todos os amigos e colegas do grupo GDDM que contribuíram direta ou indiretamente com este trabalho; em especial a Raquel por toda ajuda com a parte química do trabalho; ao Daniel com a ajuda das medidas magnéticas; ao Eduardo com as medidas de AFM/MFM; ao Thiago com as medidas de SAXS; ao Amauri por ajudar com o Corel Draw; ao Gui, Igor e Anuar por toda ajuda e dicas sobre San Antonio; as minhas queridas amigas Jaci e Ludmilla pela amizade e conversas

no laboratório e fora dele, a minha querida amiga Livia (“E aí DenisA”), ao João, ao Júlio. Ao Robson pela amizade e ajuda prestada no fim deste trabalho. À Flávia Estrada meu muito obrigada por um teto solidário e as caronas para o CNPEM.

Agradeço a todos os professores das disciplinas do doutorado. Ao corpo docente do Departamento de Física da Universidade Estadual de Maringá .

To professors Dr. Bhalla and Dr. Guo, my supervisors during my research stay in San Antonio – TX: thank you so much! I could not think a better place to be at that time. I have learned so much.

To all researchers of the Multifunctional Electronic Materials and Devices (MeMDRL) specially my thanks to Dr. Moumita Dutta for support and the PFM measurement. Thank you so much my friend.

To my best international friends ever! Sheetal and Surbhi, thank you so much for the best moments in San Antonio. Love and miss you, sweethearts. Eleanor my conversation partner thanks for help me and teach me English. Soraiia, Dani, Gi, Taissa, Andria, Emil, Lexie, Britta, Natalie, Nelson and Arianne, thank you so much for good time.

Sou profundamente grata aos meus amigos, Ju (obrigada pelos convites para te visitar em Poá), Maike (por suas palavras de incentivo e sempre estar dispostos a me escutar), Gre (por todo apoio e palavra de carinho principalmente durante o processo que antecipou minha viagem para os Estados Unidos, minha psicóloga favorita), Flavinho (por todos os abraços apertados e por ser a melhor companhia de café), a Bianca (do 601 pra vida), ao Fábio (obrigada por me proporcionar essa amizade desde o primeiro ano de física), Aline e Don (obrigada pela amizade, e alto-astral), Frank (por me ajudar tanto com o inglês).

À Mônica, pela ajuda, atenção e toda dedicação e aos demais funcionários.

À Central de Microscopia do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa (COM-CAP).

Por fim, à CAPES, CNPq, Fundação Araucária e FINEPs, pelo apoio financeiro.

"Àquele que é capaz de fazer infinitamente mais do que tudo o que pedimos ou pensamos, de acordo com o seu poder que atua em nós."

Efésios 3:20.

Resumo

Nanopartículas de $CoFe_2O_4$ (CFO) e nanocompósitos $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ (CFO:BTO) foram sintetizados e suas propriedades químicas, físicas e microestruturais foram avaliadas por difração de raios X, espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier, microscopia eletrônica de transmissão, microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, espalhamento de raios X a baixo ângulo e microscopia de força atômica. Magnetometria de amostra vibrante, microscopia de força magnética e microscopia de força de piezoresposta foram utilizadas para o estudo das propriedades ferróicas dos materiais produzidos. Nanopartículas de CFO, com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio foram obtidas. Curvas de magnetização *vs* campo magnético mostraram que as nanopartículas de CFO possuem um comportamento ferrimagnético a temperatura ambiente. Análises de FTIR mostraram que a ocupação do sítio tetraédrico diminuiu com o aumento da temperatura até 550 °C, mostrando que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, as amostras transitam em direção a um espinélio inverso, o que leva a uma diminuição da magnetização. Com a técnica de SAXS observou-se que as superfícies das nanopartículas são ligeiramente fractais. Análises de TEM para a amostra obtida em 550 °C confirmaram um formato cúbico predominante. Nanocompósitos CFO:BTO em diferentes proporções molares foram sintetizados com sucesso usando a combinação dos métodos de PVA e citrato-gel. Análises de difração de raios X comprovaram a presença das duas fases cristalográficas distintas. Espectros de FTIR mostraram um alargamento da banda de absorção centrada em torno de 580 cm^{-1} , devido a superposição das bandas do CFO e do BTO. Medidas de TEM mostraram nanoestruturas com formato esférico para todas as variações molares. Análises de HRTEM confirmaram a presença das duas estruturas em uma única partícula. Resultados de SAXS mostraram que os nanocompósitos possuem superfícies muito próximas de uma superfície lisa. Medidas de microscopia de força magnética permitiram verificar os domínios magnéticos dos nanocompósitos. Análises de microscopia de força de piezoresposta mostraram que os nanocompósitos CFO:BTO possuem uma resposta ferroelétrica, mostrando a presença de $BaTiO_3$ tetragonal. Sendo assim, nanopartículas magnéticas e nanocompósitos magnetoelétricos com tamanhos e propriedades ferróicas adequadas para aplicações biológicas e biomédicas foram obtidos.

Palavras-chave: Ferrita de Cobalto, Titanato de Bário, Nanocompósitos, Mul-

tiferroico Magnetoelétrico.

Abstract

$CoFe_2O_4$ (CFO) nanoparticles and $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ (CFO:BTO) nanocomposites have been synthesized. Chemical, physical and microstructural properties have been studied by X-ray diffraction, Fourier transform infrared spectroscopy, transmission electron microscopy, high-resolution transmission electron microscopy, small-angle X-ray scattering and atomic force microscopy. Vibrating sample magnetometry, magnetic force microscopy and piezo force microscopy have been used to study the ferroic properties of the synthesized materials. CFO nanoparticles with cubic spinel structure have been obtained. Magnetization vs. magnetic field curves showed that CFO nanoparticles exhibit a ferrimagnetic behavior at room temperature. FTIR analyzes showed that the tetrahedral site occupation decreased with the temperature increasing up to 550 °C, in a way that the samples transit to an inverse spinel, leading to a magnetization decrease. By SAXS measurements it was observed that the CFO nanoparticles' surface is slightly fractal. Predominant cubic format for the nanoparticles obtained at 550 °C was confirmed by TEM analyzes. CFO:BTO nanocomposites at different molar ratios have been successfully synthesized by combining the PVA method with the citrate-gel method. X-ray diffraction analysis confirmed the two different crystallographic phases. FTIR spectra showed that the absorption band centered at 580 cm^{-1} can be attributed to the contribution of both the CFO and BTO structures. TEM analyzes revealed a spherical shape for all nanocomposites and HRTEM analyzes confirmed both CFO and BTO structures in a single particle. SAXS results showed that the nanocomposites particles' surface is close to a smooth surface. Magnetic force microscopy enabled to verify the magnetic domains of nanocomposites. Piezo force microscopy analyzes showed a ferroelectric response for the CFO:BTO nanocomposites, confirming the tetragonal structure for $BaTiO_3$. Thus, magnetic nanoparticles and magnetoelectric nanocomposites with sizes and ferroic properties suitable to biological and biomedical applications have been synthesized.

Keywords: Cobalt Ferrite, Barium Titanate, Nanocomposites, Magnetoelectric Multiferroic.

Lista de Siglas

- AFM - *Atomic Force Microscopy* - Microscopia de Força Atômica
BTO - Titanato de Bário
CFO - Ferrita de Cobalto
DRX - Difração de Raios X
EDS - Espectroscopia por Espalhamento de Energia Dispersiva de Raios X
FTIR - *Fourier Transform Infrared Spectroscopy* - Espectroscopia na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier
 H_C - Campo Coercivo
HRTEM - *High Resolution Transmission Electron Microscopy* - Microscopia eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
ME - Magnetoelétrico
MFM - *Magnetic Force Microscopy* - Microscopia de Força Magnética
 M_r - Magnetização Remanente
 M_S - Magnetização de Saturação
 M_{s15} - Magnetização de Saturação à 15kOe
NPM - Nanopartícula Magnética
NRM - Nanoregiões Magnéticas
NRP - Nanoregiões Polares
PFM - *Piezo Force Microscopy* - Microscopia de Força de Piezoresposta
PVA - Álcool Polivinílico
 R_g - Raio de giração
SAXS - *Small Angle X-Ray Scattering* - Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo
STEM - *Scanning Transmission Electron Microscopy* - Microscopia Eletrônica de Varredura por Transmissão
TEM - *Transmission Electron Microscopy* - Microscopia Eletrônica de Transmissão
VSM - *Vibrating Sample magnetometry* - Magnetometria de amostra Vibrante

Lista de Figuras

1.1	Distribuição geográfica de publicações em nanotecnologia no ano de 2016 [2]. Figura elaborada pelo autor.	2
2.1	Demonstração do momento magnético que está associado a (a) um elétron ao redor da órbita e (b) elétron ao redor do próprio eixo, adaptada [22].	7
2.2	Curva M vs H para materiais: (a) Diamagnéticos; (b) Paramagnéticos; e (c) Ferromagnético.	9
2.3	Possíveis arranjos dos ordenamentos dos <i>spins</i> magnéticos para os materiais que apresentam o comportamento: (a) Ferromagnético; (b) Antiferromagnético e (c) Ferrimagnético [25].	10
2.4	Representação esquemática (a) dos domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético, as setas representam os dipolos magnéticos atômicos. (b) A variação gradual na orientação do dipolo magnético ao longo da parede de domínio, adaptada [22].	12
2.5	Comportamento de \vec{M} vs \vec{H} para um material ferromagnético ou ferrimagnético. Em (a) estão representados as configurações dos domínios durante vários estágios de magnetização; em (b) temos a representação do ciclo de histerese completa [22].	13
2.6	Estrutura espinélio do $CoFe_2O_4$, de grupo espacial $Fd\bar{3}m$	15
2.7	Diagrama representativo dos polimorfos do $BaTiO_3$ [40].	17
2.8	Estrutura tetragonal do $BaTiO_3$, de grupo espacial $P4mm$	18

2.9	Diagrama de Heckmann: controle de fase em ferroicos e multiferroicos. O campo elétrico \vec{E} , o campo magnético \vec{H} , e tensão mecânica σ controlam a polarização \vec{P} , a magnetização \vec{M} e a deformação elástica ε , respectivamente. Nos materiais ferróicos, \vec{P} , \vec{M} ou ε são formados espontaneamente para produzir o ferromagnetismo, a ferroelectricidade e a ferroelasticidade, respectivamente. Em um material multiferróico a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferróico leva a interações adicionais. Nos materiais magnetoeletricos, um campo magnético pode controlar a polarização \vec{P} ou um campo elétrico \vec{E} pode controlar a magnetização \vec{M} . Adaptado de [43].	20
2.10	Diagrama esquemático das nano regiões polares e magnéticas do ponto de vista (a) de Scott e Eerenstein e do ponto de vista (b) de Blinc [25].	24
2.11	Representação esquemática dos dez padrões de conectividades possíveis, propostos por Newnham para um material composto difásico [60].	27
3.1	Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal.	31
3.2	Exemplo esquemático de um difratograma.	32
3.3	Ilustração dos sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra fina [74].	33
3.4	Microscópio eletrônico de transmissão [69].	34
3.5	Imagem do magnetômetro de amostra vibrante do Laboratório do GDDM	36
3.6	Componentes básicos de um espectrômetro FTIR. Adaptada [79]. . .	37
3.7	Ilustração esquemática de um interferômetro de Michelson. Adaptada [79].	38
3.8	Interferograma obtido de uma fonte de radiação policromática [79]. .	39
3.9	Representação esquemática do arranjo de SAXS. Figura elaborada pelo autor.	40
3.10	Esquema do vetor de espalhamento \mathbf{q} . Figura elaborada pelo autor. .	40
3.11	Representação do Microscópio de Força Atômica.	44
3.12	a) Feixe de <i>laser</i> centralizado; b) força de interação repulsiva; c) força de interação atrativa e d) sonda oscilante.	46
3.13	Efeito da aplicação de uma voltagem A.C em PFM sobre grãos com diferentes polarizações [89].	47

4.1	Esquema de síntese das nanopartículas <i>CFO</i> e dos nanocompósitos <i>CFO : BTO</i> . Fonte: Elaborada pelo autor.	52
4.2	Imagem do nanoscópio utilizados para aquisição das medidas de PFM, do Laboratório MeMDRL da Universidade do Texas de San Antonio - UTSA.	56
5.1	Curvas de Magnetização <i>vs</i> Campo magnético aplicado (H) para as nanopartículas de <i>CoFe₂O₄</i> em diferentes temperaturas de tratamento.	58
5.2	Valores do campo coercivo H_C , da magnetização remanente M_r e da magnetização de saturação a 15 kOe M_{S15} em função da temperatura de tratamento para as nanopartículas de <i>CoFe₂O₄</i>	59
5.3	Difratogramas das amostras de <i>CoFe₂O₄</i> sintetizadas via técnica do PVA.	60
5.4	Espectros de FTIR das nanopartículas CFO para diferentes temperaturas.	61
5.5	Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de ferrita de cobalto: CFO450, CFO500, CFO550, CFO600 e CFO700, respectivamente.	63
5.6	Resultados obtidos em medidas de SAXS das nanopartículas de ferrita de cobalto: CFO450, CFO500, CFO550, CFO600 e CFO700, respectivamente.	64
5.7	Padrões de DRX dos nanocompósitos de <i>CFO : BTO</i> em diferentes razões molares.	67
5.8	Espectros de FTIR dos nanocompósitos CFO:BTO em diferentes razões molares.	68
5.9	Espectros de FTIR da nanopartícula CFO550 e do nanocompósito 1CFO:3BTO.	69
5.10	Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos de ferrita de cobalto com titanato de bário em razão molar.	70
5.11	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocompósitos de ferrita de cobalto com titanato de bário em razão molar 3CFO:2BTO, 1CFO:1BTO e 1CFO:2BTO.	71
5.12	Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocompósitos de ferrita de cobalto com titanato de bário em razão molar 3CFO:2BTO.	72

5.13	Análise de STEM modo: a) campo claro, b) campo escuro e c) EDS do nanocompósito 1CFO:1BTO.	73
5.14	Resultados obtidos em medidas de SAXS dos nanocompósitos CFO : BTO em diferentes razões molares.	74
5.15	Curvas de Magnetização <i>vs</i> Campo magnético aplicado (H) para os nanocompósitos de CFO : BTO em diferentes razões molares.	76
5.16	Valores do campo coercivo H_C , da magnetização de remanente M_r e da magnetização de saturação a 15 kOe M_{S15} para os nanocompósitos de $CoFe_2O_4$: $BaTiO_3$ em diferentes razões molares.	77
5.17	Topografia em 3D da nanopartícula CFO550.	78
5.18	Topografia 3D dos nanocompósitos CFO:BTO em diferentes razões molares.	78
5.19	Topografia do nanocompósito 1CFO : 3BTO.	79
5.20	Imagens de microscopia de força magnética para os nanocompósitos CFO : BTO: (a) modo contato de varredura e (a') modo sem contato, amostra 3CFO : 2BTO; (b) modo contato de varredura e (b') modo sem contato, amostra 1CFO : 1BTO; (c) modo contato de varredura e (c') modo sem contato, amostra 1CFO : 2BTO; (d) modo contato de varredura e (d') modo sem contato, amostra 1CFO : 3BTO.	81
5.21	Imagens de fase obtidas por microscopia de força magnética para o nanocompósito 3CFO : 2BTO: (a) modo contato de varredura e (b) modo sem contato.	82
5.22	Imagens de fase obtidas por microscopia de força magnética para uma nanopartícula da amostra CFO550, modo sem contato.	83
5.23	Imagens de fase obtidas por microscopia de piezoresposta com tensões de polarização opostas. 3CFO : 2BTO (a): +10 V e (a'): -10 V; 1CFO : 1BTO (b): +10 V e (b'): -10 V; 1CFO : 2BTO (c): +10 V e (c'): -10 V; 1CFO : 3BTO (d): +10 V e (d'): -10 V.	84
5.24	Imagens de fase obtidas por microscopia de piezoresposta com tensões de polarização opostas da amostras de CFO550.	85

Lista de Tabelas

4.1	Série de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ com diferentes temperaturas de tratamento.	53
5.1	Área dos picos identificados por FTIR	62
5.2	Lei de Guiner: Raio médio da partícula	65
5.3	Lei do Porod: Dimensão fractal da superfície - D.	65
5.4	Amostras de nanocompósitos de $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ sintetizadas em diferentes razões molares.	67
5.5	Área dos picos identificados por FTIR.	68
5.6	Lei de Guiner: Raio médio da partícula	75
5.7	Lei do Porod: Dimensão fractal da superfície dos nanocompósitos - D.	75

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Objetivos	4
2	Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos.	6
2.1	Materiais Magnéticos	6
2.2	Nanopartículas Magnéticas	13
2.3	Ferrita de Cobalto	14
2.4	Materiais Ferroelétricos	16
2.5	Piezoelasticidade	16
2.6	Titanato de Bário	16
2.7	Materiais ferroicos	18
2.8	Ordenamento Ferroico e suas Multi-funcionalidades	20
2.9	Efeito Magnetoelétrico	21
2.10	Acoplamento Magnetoelétrico Não-Linear	24
2.11	Materiais compósitos	26
2.12	Conectividade	27
2.13	Materiais Nanocompósitos Magnetoelétricos	28
2.14	Nanocompósitos Núcleo-Casca (<i>Core-Shell</i>)	28
3	Técnicas de Caracterização	30
3.1	Difração de raios X	30
3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão	32
3.2.1	Histórico	32
3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	34
3.4	Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X	35

3.5	Magnetometria de Amostra Vibrante	35
3.6	Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho	37
3.7	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo	39
3.7.1	Espalhamento por um sistema de partículas - Lei de Guinier .	41
3.7.2	Espalhamento assintótico do sistema de duas fases - Lei dos Porod	42
3.7.3	SASFIT	43
3.8	Microscopia de Força Atômica	43
3.8.1	Técnica de Microscopia de Força Atômica	44
3.9	Microscopia de Força Magnética	46
3.10	Microscopia de Força de Piezoresposta	47
4	Procedimento Experimental	49
4.1	Técnica do Álcool Polivinílico - PVA	49
4.2	Síntese das Nanopartículas de $CoFe_2O_4$	50
4.3	Síntese dos Nanocompósitos $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$	51
4.4	Procedimentos experimentais das técnicas de caracterizações	53
4.4.1	Difração de Raios X	53
4.4.2	Magnetometria de Amostra Vibrante	53
4.4.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	54
4.4.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	54
4.4.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução . .	54
4.4.6	Microscopia Eletrônica de varredura no modo STEM	55
4.4.7	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo	55
4.4.8	Microscopia de Varredura por Sonda	55
5	Resultados e discussões	57
5.1	Magnetometria de Amostra Vibrante	57
5.2	Difração de Raios X	59
5.3	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	60
5.4	Microscopia Eletrônica de Transmissão	62
5.5	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo	64
5.6	Nanocompósitos $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$	66
5.6.1	Difração de Raios X	67
5.6.2	Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier	68
5.6.3	Microscopia eletrônica de Transmissão	69

5.6.4	Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo	74
5.6.5	Magnetometria de Amostra Vibrante	76
5.6.6	Microscopia de Força Atômica	77
5.6.7	Microscopia de Força Magnética	79
5.6.8	Microscopia de Força de Piezoresposta	83

Bibliografia		91
---------------------	--	-----------

Capítulo 1

Introdução

A Nanotecnologia é considerada um dos mais prestigiosos avanços na área do conhecimento, constituindo um dos primordiais focos de pesquisa, desenvolvimento e inovação em países industrializados. Apesar da nanotecnologia ser um ramo da ciência recente no mundo inteiro, os países tecnologicamente mais avançados têm tido investimentos crescentes na área a cada ano, tanto públicos quanto privados. Sendo assim, há uma grande preocupação nesses países quanto a formação de profissionais especialistas na área e a transferência da tecnologia desenvolvida por universidades e institutos de pesquisas para a indústria. No Brasil, um estudo mostrou que apesar da crescente preocupação dos pesquisadores, centros de pesquisas e centros de financiamento com o desenvolvimento da nanotecnologia, ainda há necessidade de maiores investimentos e formação de profissionais especialistas na área [1].

A figura 1.1, mostra um gráfico da distribuição geográfica de publicações em nanotecnologia no ano de 2016. Nota-se que a América Latina produz apenas 2,7% das publicações em nanotecnologia no mundo.

Historicamente, Richard Feynman, em 1959, previu que um dia seria possível ao homem manipular átomos e moléculas de modo a utilizá-los em seu benefício [3]. Desde esta época, com o desenvolvimento de inúmeras pesquisas, diversos avanços nanotecnológicos foram conquistados em diversas áreas.

A aplicação tecnológica de objetos que tenham ao menos uma de suas dimensões físicas medindo entre 1 e 100 nanômetros, aproximadamente 10^{-9} ou 1 bilionésimo de metro, chama-se nanotecnologia. Embora Feynman tenha sido o precursor do conceito de nanotecnologia, a palavra nanotecnologia foi utilizada pela primeira vez por Norio Taniguchi em 1974. A nanotecnologia fundamenta-se na interdisciplinaridade

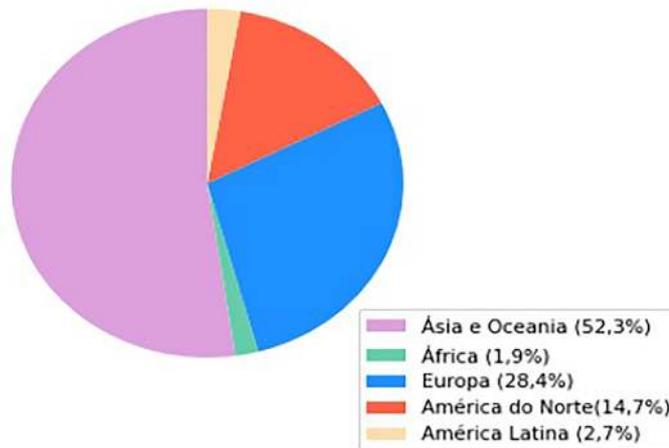


Figura 1.1: Distribuição geográfica de publicações em nanotecnologia no ano de 2016 [2]. Figura elaborada pelo autor.

entre a física, química, biologia, engenharia, computação e medicina, permitindo sua aplicação em vários campos.

Com o progresso das tecnologias em microscopia eletrônica em 1980, a presunção de Feynman pôde tornar-se realidade. A chegada dos microscópios de varredura por sonda, incluindo o microscópio de tunelamento e o microscópio de força atômica, permitiu a observação e a manipulação de átomos e moléculas [4].

A síntese de materiais em escala nanométrica experimenta um vertiginoso crescimento nas últimas décadas e, recentemente, vem sendo possível a utilização desses materiais em inúmeras aplicações tecnológicas [5, 6] e em biomedicina [7]. Algumas definições são descritas a seguir para melhor compreensão deste trabalho.

Os nanomateriais são amplamente vistos como tendo um enorme potencial, trazendo benefícios para muitas áreas de pesquisas e aplicações, e estão atraindo investimentos crescentes em muitas partes do mundo. Os nanomateriais são definidos como tendo pelo menos uma dimensão na faixa nanométrica (1–100 nm) [8, 9]. Uma nanopartícula é um material com dimensões da ordem de 100 nm ou menos. Considerando o cenário de desenvolvimento estabelecido pela nanociência e nanotecnologia, uma ampla área se abre no campo dos nanocompósitos com o objetivo de atingir, de forma controlada, propriedades multifuncionais, como por exemplo, os nanomateriais que exibem o efeito magnetoelétrico. A integração entre a nanociência e materiais compósitos pode induzir multifunções que compósitos e nanoestruturas, isoladamente, não poderiam apresentar [10].

As nanopartículas magnéticas (NPMs) têm sido alvo de inúmeras investigações por seu grande potencial de aplicação nos mais diferentes campos tecnológicos. Dentre elas se destacam na área biomédica, seja no diagnóstico ou tratamento de diversas doenças. NPMs são materiais nanoestruturados que direcionam sua movimentação na presença de um campo magnético [11]. De modo geral, a composição básica de uma NPM é um metal (M) diretamente ligado a um óxido de ferro, que pode ser exemplificado como MFe_2O_4 . Os sistemas magnéticos nanoparticulados podem ser dispostos em duas classes: as nanopartículas de óxido metálicos (FeO , Fe_2O_3 , NiO , FeO) e as nanopartículas constituídas de metais de transição (Mn , Co , Ti) [12]. Dentre as nanopartículas constituídas de metais de transição, o estudo de nanopartículas de ferrita de cobalto, de estrutura molecular $CoFe_2O_4$, é um dos objetivos deste trabalho.

NPMs possuem propriedades físico-químicas diferenciadas que estão diretamente relacionados com a estrutura cristalina, morfologia e tamanho das partículas, que por sua vez estão relacionados com o método de síntese escolhido e o controle de seus parâmetros (temperatura, pH, concentração de reagentes). Os efeitos de tamanho e de superfície passam a ter grande influência nas propriedades dos sistemas magnéticos, ampliando o caminho na busca de novos materiais [13].

Nas últimas décadas o emprego de diferentes formas de óxido de ferro em aplicabilidades biológicas tem sido foco de muitos estudos. As aplicações englobam biosseparação magnética [14], hipertemia magnética para tratamento de tumores [15], agentes de contraste para imagens de ressonância magnética [16], marcação celular e diagnóstico [17], e carreadores de fármaco [18]. O uso de nanopartículas de óxido de ferro acarreta em duas vantagens a serem exploradas: sua baixa toxicidade *in vivo* e a possibilidade de controlar sua magnetização.

O titanato de bário ($BaTiO_3$) é um dos materiais ferroelétricos mais investigados, das classes *perovskitas* tipo ABO_3 . As propriedades do titanato de bário dependem da temperatura de uso, sendo fortemente influenciadas por parâmetros tecnológicos, tais como tamanho de partícula, morfologia, pureza e composição química [19].

Nanocompósitos bi-fásicos contendo óxidos dos tipos espinélio e perovskita têm sido estudados devido a coexistência de propriedades magnéticas, elétricas e magnetoelétricas em um mesmo material. Do ponto de vista tecnológico, esses nanocompósitos são promissores para aplicações em dispositivos multifuncionais, transdutores, novos meios de memórias e aplicações biomédicas.

Diferentemente da nanopartículas convencionais, devido a presença de um efeito magnetoelétrico diferente de zero, os nanocompósitos magnetoelétricos fornecem uma mistura única de propriedades importantes promitentes à aplicações biológicas. A nanotecnologia capaz de direcionar alta especificidade nas distribuições antineopláticas¹ seria um avanço significativo no tratamento contra o câncer em geral. Devido a diferença nas propriedades elétricas da membrana entre o tumor e as células saudáveis e a capacidade dos nanocompósitos magnetoelétricos de atuarem como conversores nanométricos de campo magnéticos remoto com um campo elétrico intrínseco dos nanocompósitos magnetoelétricos. Esta capacidade permite controlar remotamente os campos elétricos da membrana e, conseqüentemente, desencadear a absorção de drogas de alta especificidade através de locais chamados de nanoeletroporação [20].

Considerando o que foi exposto, este trabalho foi dividido em seis capítulos. Neste primeiro capítulo foi apresentado o que nos motivou para a realização deste trabalho, no estudo de nanocompósitos magnetoelétricos. No capítulo dois é feita uma revisão dos principais fundamentos teóricos necessários para o estudo destes fenômenos. No capítulo três temos a descrição do aparato experimental e das técnicas envolvidas para a caracterização dos nanocompósitos. No capítulo quatro é apresentado a síntese das nanopartículas e dos nanocompósitos, assim como o procedimento experimental das técnicas empregadas neste trabalho. No capítulo cinco são expostos os resultados experimentais e discussões. Por fim, no capítulo seis tem-se a conclusão deste trabalho, bem como propostas para futuros trabalhos.

1.1 Objetivos

O objetivo deste trabalho de doutorado consiste na síntese e caracterização de nanocompósitos de $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$, a partir de dois passos. O primeiro utiliza-se um método polimérico, via técnica do PVA (polivinil álcool) que permite obter as nanopartículas de ferrita de cobalto. O segundo passo se dá por meio do método citrato-gel, que nos permite obter a ferrita de cobalto junto com o titanato de bário, formando o nanocompósito, com propriedades e estabilidades físicas e químicas aceitáveis para o uso em aplicações biológicas.

Os objetivos específicos são:

¹Antineopláticos são medicamentos utilizados para destruir neoplasmas ou células malignas e, tem finalidade de evitar ou inibir o crescimento e a disseminação de tumores.

- Obter partículas com tamanhos menores do que as obtidas pelo método tradicional de mistura física;
- Sintetizar a ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$) por rota polimérica, utilizando a técnica do PVA;
- Sintetizar o nanocompósito $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$, via método do citrato-gel;
- Caracterização das nanopartículas $CoFe_2O_4$ e dos nanocompósitos $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ em forma de pó utilizando as técnicas: Difração de Raios X, Espectrometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Trasmissão, Espectroscopia por Espalhamento de Energia Dispersiva de Raios X, Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo, Magnetometria de Amostra Vibrante, Microscopia de Força Atômica, Microscopia de Força magnética e Microscopia de Força de Piezoresposta;
- Avaliar as propriedades químicas, físicas e microestruturais das nanopartículas e nanocompósitos produzidos.

Deve-se ressaltar que este trabalho tem por principal inovação:

A síntese de um nanocompósito biocompatível e com propriedades Magnetoe-létricas.

Revisão Bibliográfica e Fundamentos Teóricos.

2.1 Materiais Magnéticos

A origem dos fenômenos relacionados com as propriedades magnéticas deve-se à existência dos momentos magnéticos que cada elétron em um átomo possuem. Alguns desses conceitos são relativamente complexos, envolvendo princípios quânticos-mecânicos que estão além da finalidade deste trabalho e, conseqüentemente, foram feitas simplificações, omitindo-se alguns detalhes.

O magnetismo está associado com o momento angular das partículas elementares, por isso, a teoria quântica do magnetismo está diretamente ligada com a quantização do momento. Elétrons, prótons e nêutrons possuem um momento angular intrínseco $\frac{1}{2}\hbar$, conhecido com *spin*, em que, \hbar é $\frac{h}{2\pi}$, sendo h a constante de Planck [21].

O movimento do elétron promove o aparecimento de forças e campos magnéticos. Cada elétron em um átomo apresenta dois momentos magnéticos. Um relacionado ao seu movimento orbital ao redor do núcleo, onde o elétron em movimento pode ser considerado um pequeno circuito de corrente que produz um campo magnético de intensidade muito pequena e que possui um momento magnético ao longo do seu eixo de rotação, Figura 2.1 (a). O elétron pode ser considerado como se ele também estivesse girando ao redor do seu eixo, o outro momento magnético tem sua origem nesta rotação do elétron estando direcionada ao longo do eixo de rotação como representado na Figura 2.1 (b). Os momentos magnéticos de *spin* podem es-

tar apenas em uma direção "para cima" (*Up*) ou em uma direção antiparalela "para baixo" (*Down*) [22].

O momento magnético associado a cada movimento é um vetor quantidade, normal ao plano da órbita e paralelo ao eixo do *spin*, respectivamente. Sendo o momento magnético total do átomo o vetor soma de todos os momentos eletrônicos.

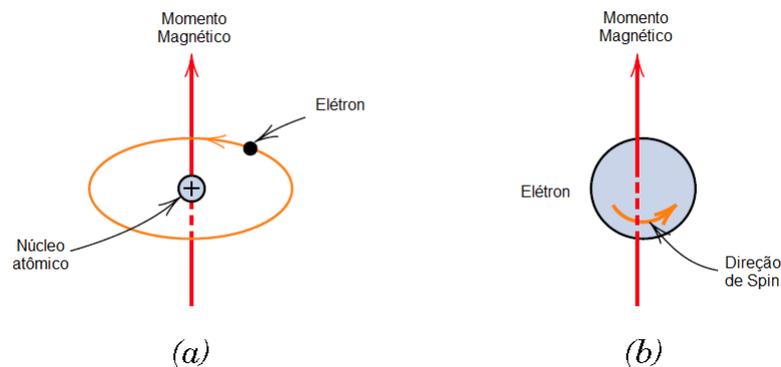


Figura 2.1: Demonstração do momento magnético que está associado a (a) um elétron ao redor da órbita e (b) elétron ao redor do próprio eixo, adaptada [22].

Dependendo da interação entre estes momentos, os materiais podem ser classificados, de um modo geral, como diamagnético, paramagnético, ferromagnético ou antiferromagnético. Os ferrimagnéticos são uma subclasse dos antiferromagnéticos. Todos os materiais apresentam, pelo menos, um desses estados magnéticos, e o comportamento resulta da resposta do elétron e dos dipolos magnéticos atômicos à aplicação de um campo magnético externo.

Antes de definirmos, de forma sucinta, os comportamentos inerentes das classes magnéticas citadas anteriormente, vamos ressaltar alguns conceitos de magnetismo.

O estudo das propriedades magnéticas de um material baseia-se em determinar seu comportamento quando submetido a aplicação de um campo externo. Desta forma, é cabível definirmos algumas grandezas fundamentais. Quando um campo magnético \vec{H} é aplicado em um material, a resposta deste será determinada por uma indução magnética \vec{B} , que corresponde a densidade de fluxo magnético em seu interior. Os *spins* dos elétrons tendem a se orientar na direção do campo aplicado gerando momentos de dipolos magnéticos induzidos, \vec{m} . Podemos definir a magnetização (\vec{M}) como a soma dos momentos de dipolo magnético de um volume V dividido

por esse volume V [23]:

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i m_i. \quad (2.1)$$

A relação entre \vec{B} , \vec{H} e \vec{M} é dada pela equação (2.2),

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

em que μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Essa propriedade nos indica o quanto o material é permeável a um campo magnético aplicado. Um material que concentra uma grande quantidade de densidade de fluxo no seu interior tem uma alta permeabilidade, sendo ela a razão entre \vec{B} e \vec{H} :

$$\mu = \frac{\vec{B}}{\vec{H}}. \quad (2.3)$$

As propriedades de um material podem também ser definidas pela forma com a qual a magnetização e a indução magnética variam com um campo magnético aplicado. A razão entre \vec{M} e \vec{H} é chamada de susceptibilidade magnética:

$$\chi_m = \frac{\vec{M}}{\vec{H}} \quad (2.4)$$

χ_m é a susceptibilidade magnética.

Dispondo das equações (2.2), (2.3) e (2.4), temos a relação entre a susceptibilidade e a permeabilidade:

$$\frac{\mu}{\mu_0} = 1 + \chi_m. \quad (2.5)$$

Dependendo da origem microscópica de sua magnetização e das interações internas, os materiais são classificados em:

- Diamagnético: χ_m é baixa e negativa,

- Paramagnético: χ_m é baixa e positiva,
- Ferromagnética: χ_m é alta e positiva.

A seguir apresentamos, de forma resumida, os comportamentos inerentes a algumas das classes e subclasses magnéticas citadas anteriormente.

Diamagnetismo

O diamagnetismo é caracterizado por uma resposta magnética muito fraca e negativa, Figura 2.2 (a), não permanente e que persiste somente enquanto um campo externo é aplicado. O campo magnético gera mudanças no movimento orbital dos elétrons, resultando em uma susceptibilidade magnética pequena e negativa ($\chi_m \sim 10^{-5}$). O diamagnetismo é encontrado em todos os materiais, porém, como ele é tão fraco, pode ser observado apenas quando outros tipos de magnetismo estão totalmente ausentes.

Paramagnetismo

O paramagnetismo é caracterizado pela magnetização proporcionalmente linear com o campo magnético aplicado. Contrário do caso diamagnético, a susceptibilidade magnética, para estes materiais, é positiva, como representado na Figura 2.2 (b), e varia entre aproximadamente 10^{-5} e 10^{-2} . O paramagnetismo surge quando os dipolos dos elétrons que estão livres para girar se alinham perfeitamente, por meio de rotação, com o campo externo. Assim como os materiais diamagnéticos os materiais paramagnéticos exibem magnetização somente quando se encontram na presença de um campo externo [22, 24].

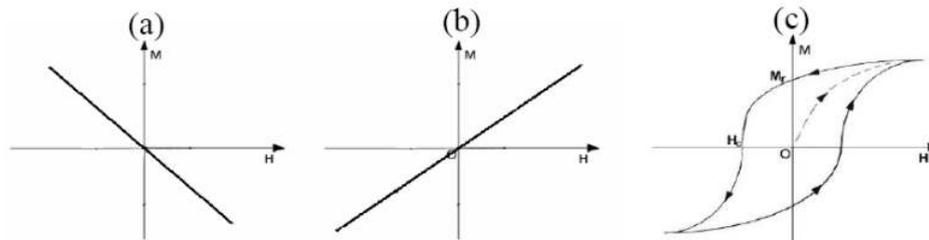


Figura 2.2: Curva M vs H para materiais: (a) Diamagnéticos; (b) Paramagnéticos; e (c) Ferromagnético.

Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos são classificados pela presença de um momento magnético permanente na ausência de um campo externo e manifestam magnetizações muito grandes e permanentes [22]. O ordenamento ferromagnético é decorrente de uma ordem de longo alcance entre momentos magnéticos de átomos na rede cristalina, fazendo com que todos se alinhem em uma mesma direção cristalina [24]. Os momentos magnéticos permanentes nos materiais ferromagnéticos é resultado dos momentos magnéticos atômicos em consequência aos *spin* dos elétrons. Existe também uma contribuição do momento magnético orbital, que é pequena quando comparada ao momento de *spin*. O acoplamento de interações em um material ferromagnético faz com que os momentos magnéticos de *spin* líquidos ou globais de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, Figura 2.3(a), mesmo com a ausência de um campo externo [22]. Quando um material ferromagnético é exposto a temperaturas maiores que a temperatura de Curie¹ T_C , o material se torna paramagnético. Os valores de susceptibilidade magnética dos materiais ferromagnéticos variam entre 10^{-2} e 10^6 [24].

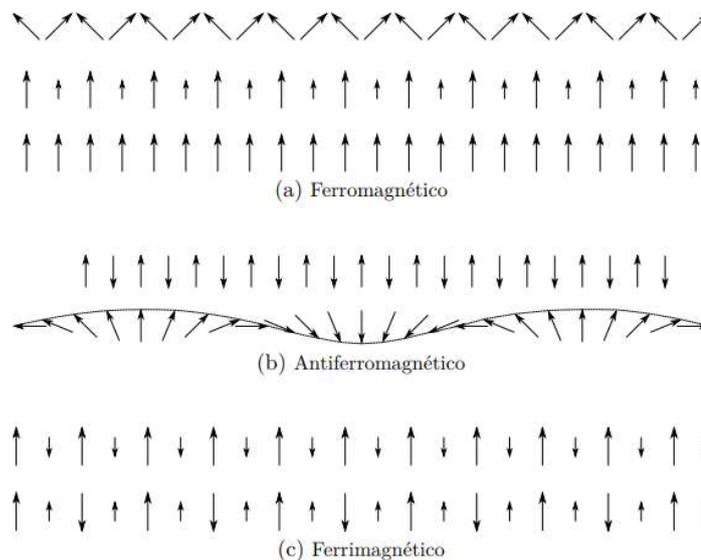


Figura 2.3: Possíveis arranjos dos ordenamentos dos *spins* magnéticos para os materiais que apresentam o comportamento: (a) Ferromagnético; (b) Antiferromagnético e (c) Ferrimagnético [25].

A magnetização máxima possível, ou magnetização de saturação M_S , de um

¹Temperatura de Curie: temperatura limite para que o material mantenha-se ferromagnético

material ferromagnético representa a magnetização quando todos os dipolos magnéticos do material estão mutuamente alinhados com o campo externo [22]. Também devido a presença de dipolos magnéticos, durante a aplicação de campo magnético oscilante, os materiais ferromagnéticos apresentam atraso de fase entre a aplicação do campo e a mudança de magnetização, o que caracteriza uma curva de histerese entre a magnetização e campo magnético. A Figura 2.2 (c) representa um ciclo típico da curva M vs H de um material ferromagnético. Nestes sistemas propriedades magnéticas como: magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_r) e campo coercitivo (H_C), podem ser determinados por meio da curva de magnetização em função do campo magnético.

Antiferromagnetismo

Em materiais antiferromagnéticos, também ocorre interação de troca. No entanto, neste acoplamento as interações entre os momentos de *spin* resulta de um alinhamento antiparalelo [22]. Este fenômeno pode existir em várias configurações, em que o propósito é arranjar os momentos de forma a se anularem mutuamente, Figura 2.3(b), minimizando a energia do sistema e não apresentando magnetização resultante. Acima de uma temperatura crítica, chamada temperatura de Néel T_N , o alinhamento espontâneo desaparece e o material assume comportamento paramagnético. Os valores de susceptibilidade variam entre 0 e 10^{-2} [24].

Ferrimagnetismo

Alguns materiais, quando possuem em sua estrutura dois tipos de íons magnéticos diferentes em sua estrutura, Figura 2.3(c), são classificados como ferrimagnéticos. Materiais com este ordenamento apresentam magnetização resultante devido a existência de interações de super-troca antiparalela entre os momentos de *spin*, isto também vale para o antiferromagnetismo, porém, como existem íons diferentes, os momentos magnéticos de *spin* não se anulam, o que resulta em uma magnetização resultante nos materiais. As características magnéticas macroscópicas dos ferromagnetos e dos ferrimagnetos são similares, a distinção entre eles está na fonte dos momentos magnéticos líquidos [22].

Qualquer material ferromagnético ou ferrimagnético que esteja em uma temperatura abaixo de T_C é formado por regiões onde todos os momentos magnéticos líquidos estão alinhados na mesma direção como representado na Figura 2.4 (a), tais

regiões são conhecidas como domínios, em que cada um deles está magnetizado até sua magnetização de saturação. Cada domínio está separado por uma parede de domínio, em que a direção dos momentos magnéticos variam gradualmente, como ilustrado na Figura 2.4 (b) [22].

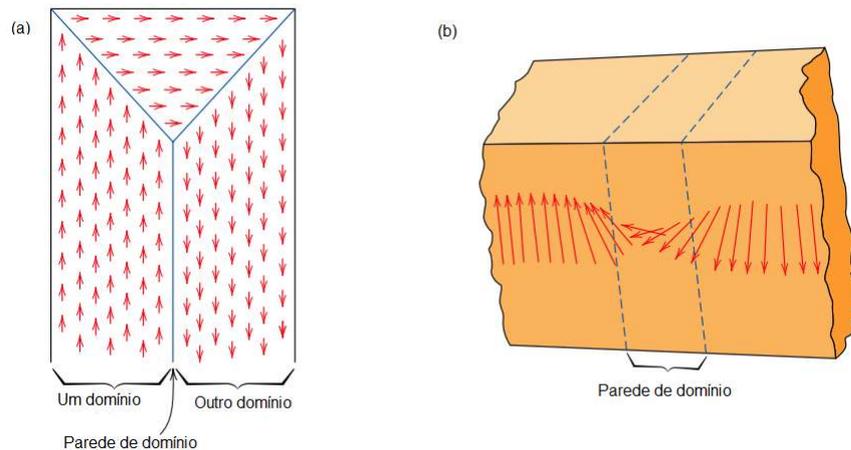


Figura 2.4: Representação esquemática (a) dos domínios em um material ferromagnético ou ferrimagnético, as setas representam os dipolos magnéticos atômicos. (b) A variação gradual na orientação do dipolo magnético ao longo da parede de domínio, adaptada [22].

À medida que um campo magnético \vec{H} é aplicado, as paredes mudam de forma e tamanho por meio do movimento dos contornos dos domínios como representado na Figura 2.5 (a). A princípio, os momentos dos domínios estão orientados de forma aleatória não existindo nenhuma magnetização líquida ou global no material. Conforme o campo externo é aplicado, os domínios que estão orientados em direções favoráveis em relação ao campo que está sendo aplicado crescem mediante aqueles que estão orientados de forma desfavorável. A magnetização de saturação M_S , é atingida quando na amostra existe um único domínio orientado com o campo \vec{H} , Figura 2.5 (b) [22].

Conforme o campo \vec{H} é diminuído pela reversão da direção do campo, a curva não retorna seguindo a sua trajetória inicial, produzindo um efeito de histerese, no qual o campo \vec{B} se defasa em relação o campo \vec{H} aplicado. Em um campo \vec{H} igual a zero existe um campo \vec{B} residual que é chamado de remanente M_r , o que nos diz que o material permanece magnetizado na ausência de um campo externo \vec{H} [22]. Para remover a M_r do material é preciso aplicar um campo H_C em direção contrária à do campo original, conhecido como coercividade. Com o prosseguimento do campo

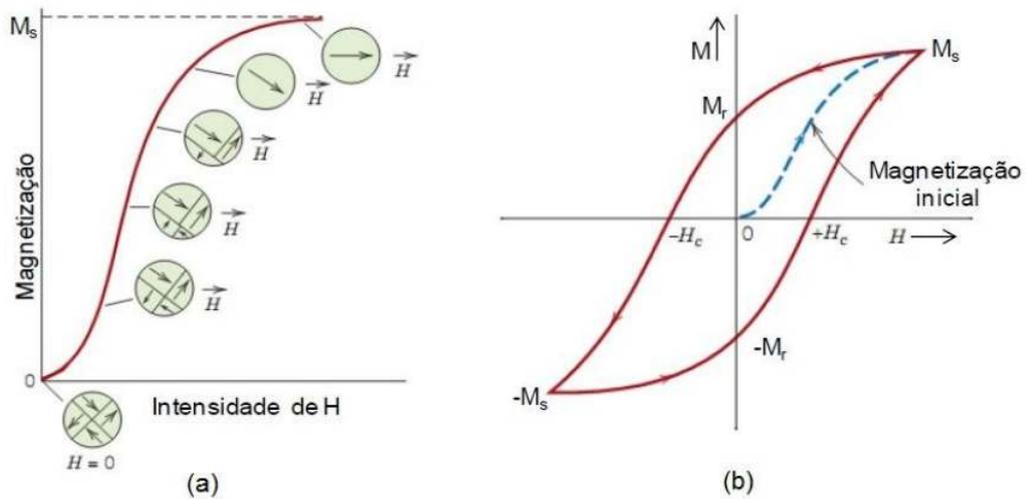


Figura 2.5: Comportamento de \vec{M} vs \vec{H} para um material ferromagnético ou ferrimagnético. Em (a) estão representados as configurações dos domínios durante vários estágios de magnetização; em (b) temos a representação do ciclo de histerese completa [22].

aplicado na direção contrária, a saturação é atingida no sentido inverso. Com uma segunda reversão do campo até a saturação inicial, com isso, o ciclo de histerese torna-se completo, Figura 2.5 (b).

2.2 Nanopartículas Magnéticas

A nanotecnologia tem progredido para um campo multidisciplinar, revolucionando as ciências básicas (física aplicada, química, mecânica, engenharia biológica e elétrica, robótica e medicina) e as suas respectivas aplicações [26]. As nanopartículas têm atraído cada vez mais atenção e têm sido utilizadas nos campos da biociência e da medicina desde os anos 70 [27]. A dimensão das nanopartículas torna-as candidatas ideais para a nanoengenharia de superfícies e produção de nanoestruturas funcionais [28].

Vários comportamentos observados na escala microscópica não se empregam integralmente na escala nanométrica. O controle do tamanho está diretamente relacionado às características intrínsecas do próprio material, que se tornam dominantes na escala nanométrica. Estes fenômenos observados se devem particularmente em razão da combinação do efeito de tamanho finito, que são predominantes de fenômenos

de interface, devido a relação superfície/volume e fenômenos quânticos [11].

Com a diminuição das três dimensões obtemos as nanopartículas, dentre os diversos tipos de nanopartículas, destacam-se uma importante classe que são as nanopartículas magnéticas, por apresentarem características únicas [29, 30]. As propriedades magnéticas das nanopartículas ocorrem devido a uma combinação da sua composição atômica, da sua estrutura cristalina e do efeito do seu tamanho [26]. As nanopartículas magnéticas são compostas por elementos magnéticos, como ferro, níquel, cobalto e seus óxidos, entre outros. Elas podem ser manipuladas por um campo magnético externo, o que evidencia uma grande vantagem, em aplicações biomédicas, visto que evita técnicas de diagnóstico e terapêutica invasivas [29].

As nanopartículas de óxido de ferro são melhores quando comparadas com nanopartículas de outro metal, devido à sua biocompatibilidade e estabilidade [29], além da biodegradabilidade, o que tem cooperado para a sua ampla utilização em aplicações biomédicas.

2.3 Ferrita de Cobalto

A descoberta de novas terapias no campo da medicina é sempre um dos desafios mais importantes. O desenvolvimento de novas ferramentas como nanopartículas magnéticas constituídas por ferrita de cobalto podem ter um papel crucial, como aplicação em terapia de câncer, resultando em uma melhoria da saúde pública [31].

As ferritas com estrutura do tipo espinélio são importantes materiais magnéticos, devido às suas propriedades magnéticas interessantes associadas a estabilidade química e térmica. As ferritas são um grupo muito bem estabelecido de materiais magnéticos de base cerâmica, incluindo óxidos de ferro. Muitos dos óxidos a base de ferro possuem estrutura cristalina do tipo espinélio e apresentam fórmula química geral AB_2O_4 . Uma célula unitária é composta por oito fórmulas unitárias $[MFe_2O_4]_8$. Neste caso, a rede cristalina é formada por 32 oxigênios que estão em contato direto entre si, formando uma rede cúbica de face centrada de empacotamento compacto ("*closed-pack face-centered cubic structure*") contendo 64 sítios tetraédricos (sítios A) e 32 sítios octaédricos (Sítios B). Desses apenas 8 sítios tetraédricos e 16 octaédricos são ocupados efetivamente pelos cátions metálicos. Dependendo de como os cátions estão distribuídos nos sítios, as ferritas podem ser classificadas em 3 categorias: (a) espinélio direta, onde os sítios A são ocupados apenas pelos metais divalentes; (b) espinélio inversa, onde todos os cátions divalentes estão presentes nos sítios B; (c)

espinélio mista, onde íons divalentes estão presentes tanto em A quanto em B [32].

Na ferrita MFe_2O_4 , a escolha de M^{2+} entre os cátions divalentes (Mg^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} ...), permite uma melhora relativa das propriedades magnéticas [33]. Estas nanoparículas possuem estrutura cristalina isomórfica à magnetita, Fe_3O_4 , em que os íons de Fe^{2+} ocupam o sítio octaédrico (B) e os íons de Fe^{3+} ocupam tanto os sítios tetraédricos (A) quanto octaédricos e podem ser descritos pela fórmula $(Fe^{3+})^A(Fe^{2+}Fe^{3+})^B$.

O composto magnético $CoFe_2O_4$, Figura 2.6, apresenta características interessantes, tais como estabilidade química, isolamento elétrico, alto efeito magnetoelástico [34], moderada magnetização de saturação (M_S) e alta coercividade (H_C).

A magnetização de saturação da Ferrita de Cobalto é máxima para a temperatura de 0 K e diminui gradualmente até alcançar a temperatura de Curie (T_C), em que, a magnetização de saturação cai abruptamente para zero; o T_C para a ferrita de cobalto é 793 K, e acima disto o material passa a demonstrar um comportamento paramagnético [24].

Nanopartículas de Ferrita de Cobalto podem ser superparamagnéticas, isto é, podem comportar-se como materiais paramagnéticos quando submetidos a temperaturas acima da temperatura de bloqueio, apresentando acentuadas propriedades magnéticas [35].

Assim, devido a estas características, a ferrita de cobalto é um material promissor para diversas aplicações tecnológicas, como armazenamento magnético de alta densidade, dispositivos eletrônicos, aplicações biomédicas e ímãs permanentes [36].

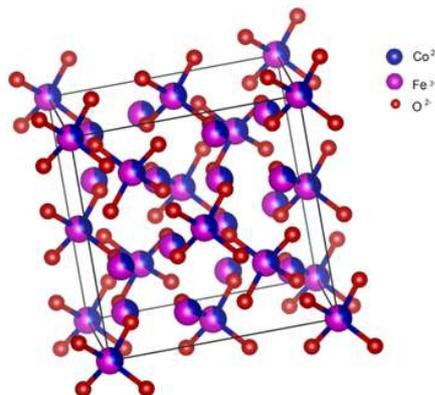


Figura 2.6: Estrutura espinélio do $CoFe_2O_4$, de grupo espacial $Fd\bar{3}m$.

2.4 Materiais Ferroelétricos

Materiais ferroelétricos são aqueles que apresentam polarização elétrica espontânea reversível por meio da aplicação de um campo elétrico externo, em um determinado intervalo de temperatura [37]. Um material apresenta ferroeletricidade, quando as cargas elétricas positivas e negativas da célula unitária não usufruem do mesmo centro de simetria. Este fenômeno foi descoberto por Joseph Valasek em 1921, ao estudar as propriedades dielétricas do sal de Rochelle. Valasek relacionou as propriedades verificadas para o sal de Rochelle com as propriedades ferromagnéticas do ferro, observando uma histerese na curva de polarização em função do campo elétrico aplicado sobre a amostra e uma transição de fase-paraelétrica em função da temperatura, denominada assim, em similaridade aos materiais ferromagnéticos, de temperatura de Curie [37].

2.5 Piezoeletricidade

Piezoeletricidade é a capacidade que alguns materiais cristalinos possuem em acumular cargas elétricas em suas extremidades a partir de deformações mecânicas e, o inverso, desenvolverem deformações mecânicas sob campos elétricos [38]. Grande parte dos materiais sólidos quando submetidos a tensões mecânicas têm como consequência direta deformações elásticas. A piezoeletricidade acontece neste processo, no entanto, nos materiais piezoelétricos um deslocamento elétrico adicional decorre em função de deformações mecânicas aplicadas. As cargas elétricas acumuladas nas extremidades do material piezoelétrico são proporcionais a força mecânica aplicada e têm sinal contrário para pressão e distensão. Podemos definir então o efeito piezoelétrico como a conversão de energia mecânica em energia elétrica ou vice-versa, a conversão de energia elétrica em energia mecânica. Entretanto, a conversão de energia mecânica em energia elétrica é chamada de efeito piezoelétrico direto e a conversão de energia elétrica em energia mecânica é chamada de efeito piezoelétrico inverso.

2.6 Titanato de Bário

Os óxidos metálicos do tipo perovskita, com estrutura ABO_3 , apresentam uma estrutura cúbica de face centrada. O átomo B ocupa o centro do sítio octaédrico

definido pelos íons óxido. Quando A apresenta um grande raio iônico como no caso do Pb^{2+} , Ba^{2+} ou Sr^{2+} , os óxidos possuem propriedades ferroelétricas relacionada ao grande momento de dipolo elétrico da estrutura. Sendo o titanato de bário, ($BaTiO_3$) o mais estudado desses óxidos. O grande raio iônico do Ba^{2+} resulta no aumento da célula unitária e, associado à carga formal do íon Ti^{4+} , contribui para o grande momento de dipolo elétrico da estrutura ($\mu = \text{carga} \times \text{deslocamento}$) e a alta constante dielétrica do $BaTiO_3$ [39].

O $BaTiO_3$ apresenta vários polimorfos ² como está representado na Figura 2.7.

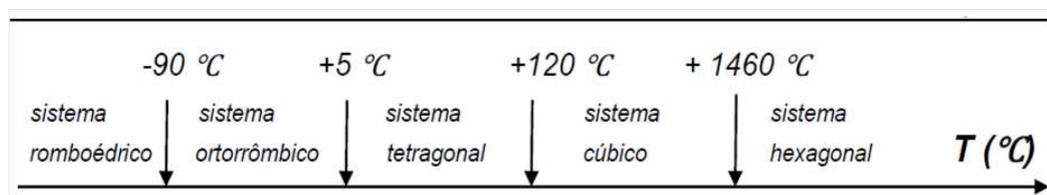


Figura 2.7: Diagrama representativo dos polimorfos do $BaTiO_3$ [40].

Acima de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, as vibrações da rede na estrutura do $BaTiO_3$ favorecem o deslocamento aleatório do íon Ti^{4+} ao redor de sua posição central não ocasionando em simetria ou polarização observáveis. Este procedimento comportamental é o que caracteriza a estrutura cúbica, que é paraelétrica. Em sua estrutura cúbica o titanato de bário pode apresentar momento de dipolo elétrico permanente caso um campo elétrico seja aplicado. Contudo, abaixo de $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, o íon Ti^{4+} e o arranjo octaédrico de íons O^{-2} se movem assimetricamente provocando um momento de dipolo elétrico permanente na célula unitária. Em consequência, na rede cristalina, como os octaedros de oxigênio estão vinculados entre si, as células unitárias vizinhas também serão polarizadas dando origem a uma estrutura de domínios. Os domínios são pequenos volumes do material no qual os momentos de dipolo elétrico alinham-se na mesma direção. A Figura 2.8 mostra a estrutura tetragonal do $BaTiO_3$, que é ferroelétrica.

²Polimorfo: que é sujeito a mudar de forma

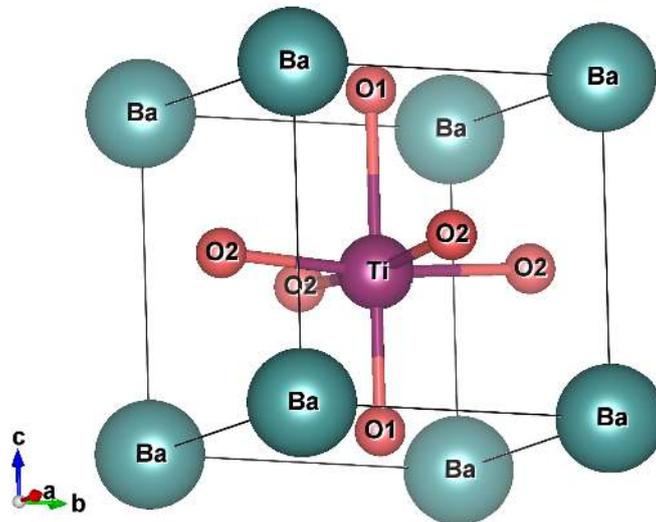


Figura 2.8: Estrutura tetragonal do $BaTiO_3$, de grupo espacial $P4mm$.

O $BaTiO_3$ possui propriedades piezoelétricas [41] podendo desenvolver uma diferença de potencial sempre que submetido a *stress* de compressão ou expansão. Deste modo, a aplicação de um campo elétrico resulta na variação das dimensões do cristal. Em que a intensidade da deformação é proporcional ao coeficiente piezoelétrico do material.

As propriedades elétricas de $BaTiO_3$, além da dependência com a temperatura, campo elétrico e *stress* mecânico, também dependem do tamanho de partícula. A redução da constante dielétrica e a estabilização da fase paraelétrica, à temperatura ambiente, em pequenas partículas é conhecida como efeito de tamanho [42].

2.7 Materiais ferroicos

O progresso das civilizações sempre esteve ligado à pesquisa e ao desenvolvimento de materiais capazes de aperfeiçoarem os procedimentos de produção, resultando em melhores condições de vida. Devido a grande importância social e econômica do desenvolvimento de novos materiais, no final da década de 1950, a ciência dos materiais emergiu como uma disciplina independente. Nos dias de hoje, a ciência dos materiais é uma área multidisciplinar, englobando conhecimentos de física, química, matemática, engenharia, ciências da computação, biologia e medicina. Com

os avanços alcançados por essas disciplinas científicas novos materiais podem ser desenvolvidos com suas propriedades mais relevantes para as mais diversas aplicações. Uma das vertentes atuais a ciência dos materiais é o desenvolvimento de materiais multifuncionais. Um material é classificado como funcional se apresentar uma propriedade física oportuna para aplicações. Assim sendo, materiais multifuncionais são aqueles que apresentam diversas propriedades físicas que consigam ser usadas simultaneamente. Materiais multiferroicos são multifuncionais por excelência, pois possuem simultaneamente ao menos duas das chamadas ordens ferroicas.

Um material é dito ferroico se apresentar um alinhamento interno espontâneo e inversível, ou seja, em um material ferromagnético, o alinhamento dos spins eletrônicos pode ser invertido por um campo magnético; em um ferroelétrico, o alinhamento dos dipolos elétricos pode ser invertido por um campo elétrico; e em um ferroelástico, o alinhamento de deformação pode ser invertido por uma tensão mecânica [43]. Além disso, o conceito de multiferroico foi amplificado incluindo materiais compósitos, formados por materiais de diferentes ordens ferroica.

Em materiais multiferroicos, além de coexistirem, as ordens ferroicas podem estar interligadas, proporcionando grandes possibilidades para aplicações. Ou seja, materiais piezoelétricos possuem as ordens ferroelétrica e ferroelástica acopladas, de forma que sob tensão mecânica, uma polarização elétrica surge nesses materiais, ou inverso, a aplicação de um campo elétrico resulta em uma deformação. Em consequência a este efeito, esses materiais são amplamente aplicados na conversão de energia mecânica em elétrica e vice-versa. As relações entre as ordens ferroicas primárias estão ilustradas na Figura 2.9.

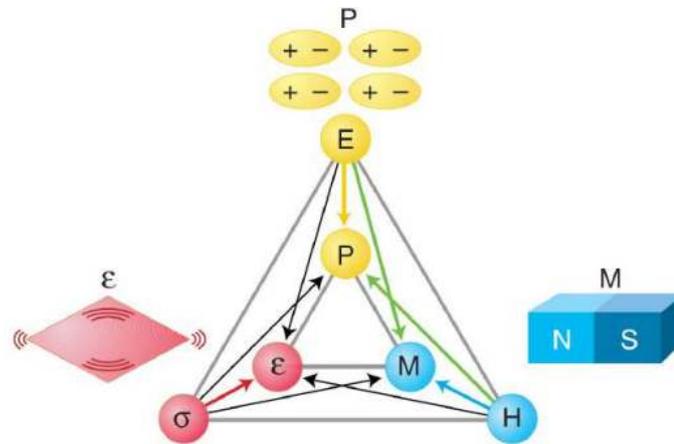


Figura 2.9: Diagrama de Heckmann: controle de fase em ferroicos e multiferroicos. O campo elétrico \vec{E} , o campo magnético \vec{H} , e tensão mecânica σ controlam a polarização \vec{P} , a magnetização \vec{M} e a deformação elástica ϵ , respectivamente. Nos materiais ferróicos, \vec{P} , \vec{M} ou ϵ são formados espontaneamente para produzir o ferromagnetismo, a ferroeletricidade e a ferroelasticidade, respectivamente. Em um material multiferróico a coexistência de pelo menos duas formas de ordenamento ferróico leva a interações adicionais. Nos materiais magnetoelétricos, um campo magnético pode controlar a polarização \vec{P} ou um campo elétrico \vec{E} pode controlar a magnetização \vec{M} . Adaptado de [43].

2.8 Ordenamento Ferroico e suas Multi-funcionalidades

Define-se como materiais ferroicos aqueles que possuem dois ou mais estados de orientação (domínios) possíveis, em que sob ação de uma força externa estes estados de orientação são chaveados mediante a movimentação das paredes de domínio. O chaveamento através dos diferentes estados de orientação pode ser acompanhado por um campo magnético (\vec{H}), um campo elétrico (\vec{E}), uma tensão mecânica (σ) ou uma combinação entre essas possibilidades. Os ordenamentos ferróicos primários possíveis conhecidos são: os ferromagnéticos, ferroelétricos e ferroelásticos, em que os estados de ordenamentos são determinados pela presença de magnetização (M_0), polarização (P_0) e deformação espontânea (ϵ_0), respectivamente.

2.9 Efeito Magnetoelétrico

Novas descobertas na ciência tem aumentado o interesse no desenvolvimento de novos materiais com novas funcionalidades. Uma forma propensa de desenvolver esses novos materiais é a mistura de materiais com diferentes propriedades físicas em uma única estrutura, melhorando assim sua funcionalidade final, e tornando-o um materiais multifuncionais [44].

A viabilidade em combinar propriedades elétricas e magnéticas em uma mesma estrutura aumenta o cenário de aplicações dos materiais, não apenas pela coexistência destas propriedades mas pela possibilidade de interação entre elas [45]. Este acoplamento entre propriedades elétricas e magnéticas leva a interação entre as diferentes ordens ferroicas, gerando uma nova propriedade nos materiais, conhecida como efeito magnetoelétrico (ME), em sistemas que exibem ordenamentos ferroelétricos e magnéticos, simultaneamente, em um mesmo intervalo de temperatura [46].

O efeito magnetoelétrico (ME) é um fenômeno que induz a polarização elétrica, por meio da aplicação de um campo magnético externo (intitulado efeito ME direto, isto é, $P = \alpha_{ME}H$), e/ou pela indução magnética, aplicando sob o material um campo elétrico (intitulado efeito ME inverso, isto é, $M = \alpha_{ME}E$), possibilitando controlar a magnetização de um material com um campo elétrico e vice-versa, devido ao acoplamento dessas duas ordens ferroicas. Sendo assim, materiais multiferroicos magnetoelétricos possuem aplicações potenciais de materiais ferroelétricos e ferromagnéticos, somadas as propriedades provenientes do acoplamento magnetoelétrico. O efeito ME ocorre como uma propriedade do produto entre as fases piezoelétrica e magnetoestritiva.

A descoberta do efeito magnetoelétrico ocorreu em 1888, quando Wilhelm Conrad Röntgen observou que o movimento de um dielétrico dentro de um campo elétrico o torna magnetizado. Em 1894, Pierre Currie apresentou o efeito magnetoelétrico, tendo como base algumas considerações de simetria em materiais monofásicos em que, alguns cristais apresentaram comportamento magnetoelétrico intrínseco [47]. Wilson em 1905 observou o efeito inverso, isto é, uma polarização por meio do movimento do dielétrico, ocasionado por efeito de um campo magnético. Em 1926, Debye tentou provar experimentalmente o efeito, porém não obteve os resultados esperados [48]. Somente em 1960, sendo descrita teoricamente por Dzyaloshinskii [49] e um ano mais tarde experimentalmente por Astrov [50], sendo ambos os estudos realizados no material de Cr_2O_3 , confirmando que a magnetização pode ser controlada

por uma campo elétrico ou vice-versa. Esta descoberta causou grande expectativa devido à possibilidade de integrar futuras aplicações. Entretanto os resultados do efeito magnetoelétrico não foram os esperados, devido às restrições na amplitude dos sinais medidos. Sendo assim, na tentativa por novos materiais que apresentassem efeito magnetoelétrico, um grupo de pesquisadores holandeses da *Philips Laboratories* liderada por Van Suchtelen sugeriram em 1972 o uso de materiais compósitos para se obter o efeito magnetoelétrico [10], sintetizando o primeiro compósito magnetoelétrico, em que, combinaram uma fase ferrimagnética-magnetostritiva ($CoFe_2O_4$) e uma fase ferroelétrica-piezelétrica ($BaTiO_3$) [51]. De acordo com a definição original, o efeito ME composto é um resultado do efeito magnetostritivo (efeito magnético/mecânico) na fase magnética e do efeito piezoelétrico (efeito mecânico/elétrico) na fase ferroelétrica [52], como ilustra a Eq. 2.6

$$\text{Efeito ME} = \frac{\text{Magnético}}{\text{Mecânico}} \cdot \frac{\text{Mecânico}}{\text{Elétrico}} \quad (2.6)$$

O efeito ME em sua definição mais geral, denomina o acoplamento entre o campo elétrico e magnético na materia, sendo descrito pela teoria de Landau por meio da energia livre do sistema em termos das componentes de cada campo, conforme a equação a seguir [53, 54],

$$\begin{aligned} F(\vec{E}, \vec{H}) - F_0 = & P_j E_j - M_i H_j - \frac{1}{2} \epsilon_0 (\chi_e)_{ij} E_i E_j - \frac{1}{2} \mu_0 (\chi_m)_{ij} H_i H_j + \alpha_{ij} E_i H_j \\ & - \frac{1}{2} \beta_{ijk} E_i H_j H_k - \frac{1}{2} \gamma_{ijk} H_i E_j E_k - \dots \end{aligned} \quad (2.7)$$

em que ϵ_0 e μ_0 são as permeabilidades elétrica e magnética no vácuo respectivamente. Os tensores $(\chi_e)_{ij}$ e $(\chi_m)_{ij}$ são as susceptibilidades elétrica e magnética, respectivamente. O tensor α_{ij} descreve o coeficiente linear do efeito ME, correspondendo a indução da polarização pelo campo magnético ou uma magnetização pelo campo elétrico. As componentes β_{ijk} e γ_{ijk} são tensores do efeito ME quadráticos, introduzido por Ascher [55].

A polarização e a magnetização podem ser obtidas diferenciando a energia livre F em relação ao campo elétrico e ao campo magnético, respectivamente, diferenciando a Equação(2.8) e igualando $E_i = 0$, resulta em

$$\begin{aligned}
P(\vec{E}, \vec{H}) &= \frac{\partial F}{\partial E} \\
&= +\alpha_{ij}H_j + \frac{1}{2}\beta_{ijk}H_jH_k\dots
\end{aligned}
\tag{2.8}$$

e de forma análoga para a parte magnética, obtemos:

$$\begin{aligned}
M(\vec{E}, \vec{H}) &= \frac{\partial F}{\partial H} \\
&= +\alpha_{ij}E_j + \frac{1}{2}\gamma_{ijk}E_jE_k\dots
\end{aligned}
\tag{2.9}$$

sendo o coeficiente α_{ij} não nulo quando as inversões das simetrias do tempo e espaço forem quebradas. Para os materiais monofásicos, o coeficiente linear ME possui um limite máximo dado por:

$$\alpha_{ij}^2 \leq \epsilon_0\mu_0(\chi_e)_{ij}(\chi_m)_{ij}.\tag{2.10}$$

Lamentavelmente, a maioria dos materiais monofásicos possuem baixos valores da permeabilidades elétrica e magnética, levando a um baixo valor do acoplamento linear. No entanto, essa restrição não se aplica aos coeficientes de ordem superiores, de tal forma, que esses termos possam dominar a resposta ME de certos materiais [54, 56].

Além do mais, o acoplamento ME pode ter origem a partir de diversos mecanismos diferentes que podem ser subdivididos em duas subclasses. Em uma delas a polarização elétrica é a responsável pelo acoplamento ME e o outro onde ordenamentos magnéticos são os responsáveis. Na primeira subclasse, conhecida também como multiferroicos tipo I, a ferroeletricidade está relacionada com a presença de um par de elétrons da camada 6s que não participam de nenhuma ligação, conhecidos como *lone pairs*. A ferroeletricidade causada pelos *lone pairs* produz um deslocamento da distribuição de cargas dando origem à magnetoeletricidade. Ainda, referente aos multiferroicos tipo I, a diferença de carga provocada por valências diferentes de um mesmo íon ocupando sítios diferentes na estrutura cristalina leva ao aparecimento de uma polarização elétrica como no caso do $LuFeO_4$. Os materiais cuja magnetoeletricidade é provocada por ordenamentos magnéticos específicos, são conhecidos como

multiferroicos do tipo II. Nessa subclasse existem três mecanismos responsáveis pelo acoplamento magnetoelétrico: (i) Estrição de troca; (ii) Interação de Dzyaloshinskii-Moriya inversa e (iii) Hibridização p-d dependente do spin.

O acoplamento ME pode ocorrer da forma direta, como apresentada pelas Equações (2.8) e (2.9), ou de forma indireta, que ocorrem pelos termos quadráticos não lineares P^2M^2 , via deformação por meio dos coeficientes da eletroestrição e magnetoestrição.

2.10 Acoplamento Magnetoelétrico Não-Linear

Alguns materiais relaxores ferroelétricos que apresentam frustrações magnéticas do tipo *spin glass*, por exemplo, são conhecidos como bi-relaxores. Da perspectiva mesoscópica³, os bi-relaxores são caracterizados pela presença de nanoregiões polares (NRP) e de nanoregiões magnéticas (NRM) como demonstrado na Figura 2.10 [25, 56].

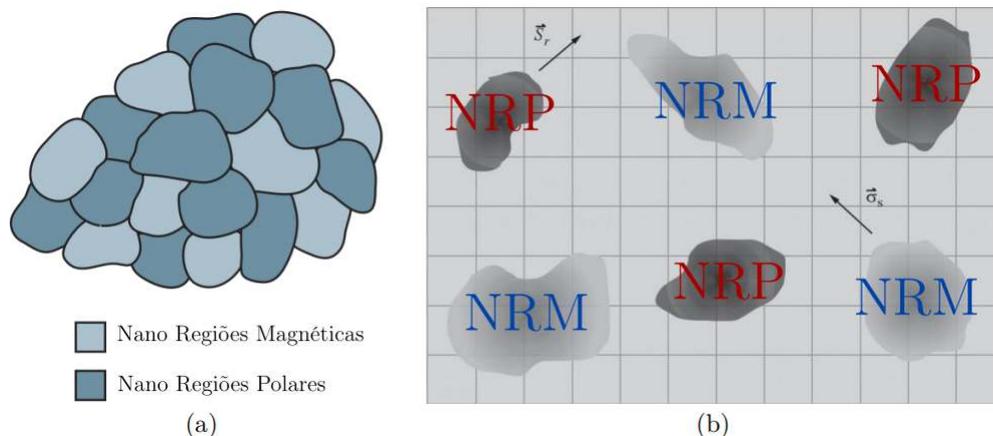


Figura 2.10: Diagrama esquemático das nano regiões polares e magnéticas do ponto de vista (a) de Scott e Eerenstein e do ponto de vista (b) de Blic [25].

No entanto, o acoplamento ME indireto de ordens superiores entre os parâmetros magnéticos e elétricos são possíveis devido à efeitos de deformação, de forma que as interações das NRM-NRM e NRP-NRP, podem dar origem a um acoplamento

³Em física da matéria condensada, a física mesoscópica descreve fenômenos que ocorrem em uma escala de tamanhos intermediária entre o macroscópico e o microscópico.

indireto de ordem superior entre os graus de liberdade magnético e elétrico. A deformação por meio das interações NRM-NRP é determinada pelos coeficientes da magnetostrição⁴ e eletrostrição⁵, que estão relacionados com as deformações derivadas dos parâmetros de interação NPM-NPM e NPR-NPR resultando num efeito ME de quarta ordem [54, 56]. Reescrevendo a Equação (2.7), descartando os termos ME linear, o efeito magnetoelétrico em um cristal monofásico pode ser descrito pela teoria de Landau via a energia livre F do sistema em termos da magnetização \vec{M} e da polarização elétrica \vec{P} , considerando $E_i = \epsilon_0(\chi_e)_{ij}P_j$ e $H_j = M_i/(\chi_m)_{ij}$, temos:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) - F_0 = P_j E_i + M_i H_j - \frac{1}{2\epsilon_0}(\chi_e^{-1})_{ij}P_i P_j - \frac{\mu_0}{2}(\chi_m^{-1})_{ij}M_i M_j + \frac{1}{4}b_e P^4 + \frac{1}{4}b_m M^4 + \dots \quad (2.11)$$

Considerando que podemos expandir os termos linearmente χ_e^{-1} e χ_m^{-1} em função da tensão mecânica de X [25, 56], temos:

$$\chi_{-1} = a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots \quad (2.12)$$

Substituindo na Equação (2.11) e adicionando a componente da força elástica, temos:

$$F(\vec{E}, \vec{H}) - F_0 = -\frac{1}{2\epsilon_0}(a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots)P_i^2 - \frac{\mu_0}{2}(a_0 + a_1 X + a_2 X^2 + \dots)M_j^2 + \frac{1}{4}b_e P^4 + \frac{1}{4}b_m M^4 + \dots + P_j E_i + M_i H_j + \frac{1}{2}C_{kl}^{-1}X_k X_l. \quad (2.13)$$

O efeito ME não-linear é induzido via eletrostrição e magnetostrição, $u_k = Q_{e,ki}P_i^2$ e $u_l = Q_{m,lj}M_j^2$, em que, $Q_{e,ki}$ e $Q_{m,lj}$ são os coeficientes eletrostritivo e magnetostritivo, respectivamente. Esses coeficientes estão relacionados com o inverso dos tensores das susceptibilidades através da relação de Maxwell $Q_{ki} = -\frac{1}{2} \left(\frac{\partial \chi_i^{-1}}{\partial X_k} \right)_T$, em que, a tensão mecânica X_k está relacionada com o *strain* através da constante elástica $X_k = C_{kl}u_l$ [56]. Minimizando a Equação (2.13), $\frac{\partial(\vec{E}, \vec{B})}{\partial X} = 0$, surge um novo termo $\approx P^2 M^2$:

⁴Descreve a mudança na deformação em função quadrática do campo magnético aplicado.

⁵Descreve a mudança na deformação em função quadrática do campo elétrico aplicado.

$$F_1 = -\frac{1}{2}\lambda_{ij}P_i^2M_j^2, \quad (2.14)$$

em que a constante de acoplamento ME não-linear é igual a:

$$\lambda_{ij} = 2C_{kl}Q_{e,ki}Q_{m,lj}. \quad (2.15)$$

O campo elétrico local é obtido pela condição de equilíbrio $\frac{\partial(F(\vec{E},\vec{H})+F_1)}{\partial P_i} = 0$, levando ao campo elétrico $E_i = \chi_{e,i}^{-1}P_i(1 - \chi_{e,i}\lambda_{ij}M_j^2)$. De forma que cada NRP adquire uma contribuição adicional que pode ser interpretado como a contribuição da tensão mecânica, a qual é induzida pelo campo magnético via magnetostrição [25,56].

2.11 Materiais compósitos

Um compósito é um material formado de duas ou mais fases na escala macroscópica ou microscópica, mas não em nível atômico. O objetivo fundamental de se produzir materiais compósitos é o de poder combinar diferentes materiais para se produzir um único, que tenha propriedades superiores as dos componentes iniciais [57].

Materiais que possuem em sua estrutura duas fases diferentes são considerados como materiais compósitos. Se estas fases possuírem propriedades diferentes estes podem ser classificados como materiais multifuncionais. As propriedades das fases individuais podem ser somadas conforme a interação entre seus componentes. Estes materiais multifuncionais têm sido amplamente estudados devido as suas aplicações tecnológicas [10,58].

As propriedades dos compósitos são, conseqüentemente, funções das propriedades das fases dos constituintes, das quantidades relativas e da geometria da fase dispersa (forma, distribuição e orientação das partículas). Geralmente, os constituintes da fase dispersa dos compósitos permitem maior resistência mecânica e rigidez, além de introduzirem novas propriedades ao material formado, bem como, a escolha da geometria da fase dispersa está relacionada com o grau de interação que dar-se-á entre a matriz e a fase dispersa [59].

2.12 Conectividade

Conectividade é uma característica fundamental no desenvolvimento de propriedades em sólidos multifásicos sem que as propriedades físicas podem modificar em ordens de magnitude dependendo da maneira pela qual as conexões são feitas.

Em materiais compósitos cada fase pode estar espacialmente conectada em zero, uma, duas ou três dimensões espaciais. O índice 0 quer dizer que uma fase não está conectada em nenhuma direção (x, y ou z), já o índice 1 nos diz que uma fase está conectada apenas em uma única direção, o índice 2 significa que uma fase está distribuída em um plano e que o índice 3, a fase está percolada nas três direções [60].

Newnham propôs um modelo, para o caso de duas fases, com dez possíveis combinações, chamadas de padrões de conectividade, sendo elas: 0-0, 1-0, 2-0, 3-0, 1-1, 2-1, 3-1 2-2, 3-2, 3-3. Em que o primeiro número representa a matriz, enquanto o segundo número a fase reforço. Na Figura 2.11, estão representadas as dez possíveis conectividades para um material difásico.

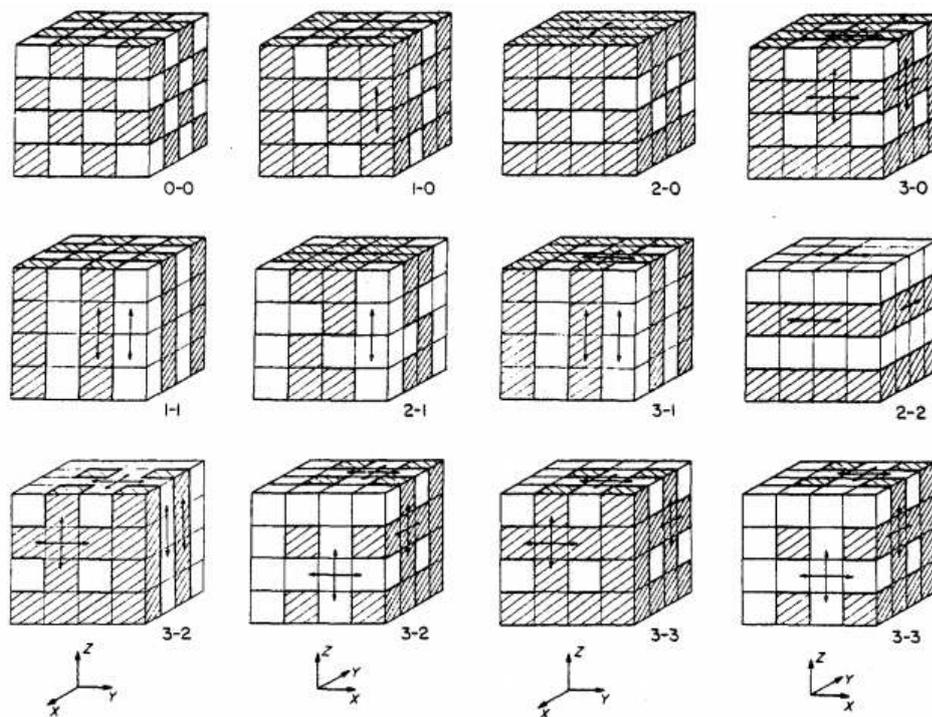


Figura 2.11: Representação esquemática dos dez padrões de conectividades possíveis, propostos por Newnham para um material compósito difásico [60].

2.13 Materiais Nanocompósitos Magnetoelétricos

Considerando o cenário de desenvolvimento estabelecido pela nanociência e nanotecnologia, uma ampla área se abre no campo dos nanocompósitos com o objetivo de atingir, de forma controlada, propriedades multifuncionais, como os nanomateriais que exibem o efeito magnetoelétrico. A integração entre a nanociência e materiais compósitos pode induzir multifunções que compósitos e nanoestruturas, isoladamente, não poderiam apresentar [10]. Estas propriedades ocorrem, geralmente, pelo maior contato entre as estruturas e, conseqüentemente, pelas maiores interações entre seus diferentes componentes. Assim, materiais nanocompósitos podem apresentar propriedades melhoradas e, também, novas funcionalidades que não estavam disponíveis nas estruturas separadamente. O estudo de nanocompósitos de materiais magnetoelétricos tem como finalidade alcançar formas de controlar a funcionalidade destes materiais.

2.14 Nanocompósitos Núcleo-Casca (*Core-Shell*)

Materiais com estrutura núcleo-casca são compósitos e/ou nanocompósitos que consistem em ter o núcleo formado por um tipo de material circundado por uma casca de outro material, em escala nanométrica [61]. Estes materiais exibem propriedades especiais dependentes dos materiais que os constituem e da espessura das camadas.

O alcance de nanopartículas núcleo-casca ganhou grande interesse de pesquisadores, motivados pela versatilidade de aplicações que esses sistemas permitem, entre eles podemos ressaltar os liberadores inteligentes de fármacos [62], contrastes de imagem por ressonância magnética [63] e em protocolos de biomedicina [64].

O domínio do tamanho do núcleo e da espessura da casca confere a viabilidade de ajustar algumas das propriedades, como as magnéticas, ópticas e catalíticas destes materiais, o que os torna extremamente versáteis [65].

Em nanopartículas do tipo núcleo-casca, quando o núcleo apresenta componentes magnéticos, isto lhe proporciona inúmeras características, conferindo-lhe potenciais aplicações.

Nanocompósitos com propriedades ferromagnéticas/ferroelétricas com estrutura núcleo-casca, sendo o núcleo nanopartículas de ferrita de cobalto ($CoFe_2O_4$), que apresentam propriedades magnéticas, e a casca de titanato de bário ($BaTiO_3$) que exibe propriedades piezoelétricas, formam uma estrutura núcleo-casca de $CoFe_2O_4$ –

BaTiO₃. Estes nanocompósitos tem se mostrado promissores em várias áreas de aplicações, entre elas a biológica e biotecnológica, por apresentarem boa estabilidade química e física, baixa citotoxicidade e o acoplamento entre essas duas ordens apresentarem o efeito magnetoelétrico.

Técnicas de Caracterização

As espécies presentes na microestrutura apresentam características diversas exigindo um número relativamente grande de técnicas complementares para a sua caracterização. A análise da estrutura cristalina normalmente envolve a utilização de técnicas de difração; a quantidade, tamanho, morfologia e defeitos cristalinos são estudados com auxílio de microscopia. Neste capítulo apresentaremos as técnicas realizadas para caracterização no presente trabalho.

3.1 Difração de raios X

A técnica de difratometria de raios X, (*X-ray Diffraction - XRD*), certifica-se como uma relevante técnica na análise, caracterização e identificação, tendo fundamental relevância para estudos de materiais cristalinos. A técnica possibilita a identificação das estruturas atômicas, formação de fases cristalinas, bem como a determinação de parâmetros estruturais característicos de cada material ou fase. O emprego desta técnica possibilita adquirir informações acerca do tamanho, parâmetros, orientação e até imperfeições dos cristais que compõem o material estudado [66].

A técnica fundamenta-se do espalhamento elástico entre os feixes de raios X com a estrutura atômica que compõe o material cristalino analisado. Um feixe de raio X é aplicado sobre a amostra a ser investigada, formando um ângulo (θ) com o vetor normal a sua superfície, o qual pode variar desde baixos até altos ângulos (de 0 a 90°). O feixe de raios X é gerado e orientado a incidir na superfície de um material cristalino varrendo um ângulo denominado ângulo de Bragg. O feixe sofrerá uma difração sendo espalhado pelo material, e detectado por sensores posicionados

em um ângulo $-\theta$ em relação ao vetor normal a superfície do material [66].

Quando o ângulo do feixe incidido (θ) se relaciona com o seu comprimento de onda (λ) e com a distância interatômica (d) dos planos cristalinos segundo a lei de Bragg expressa por [66, 67]

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

sendo:

$n = 1, 2, 3, 4, \dots$;

d : distância interplanar;

λ : comprimento de onda;

θ : ângulo de Bragg.

A Figura 3.1 ilustra a incidência de um feixe de raios X monocromático de comprimento λ sobre uma rede cristalina pressuposta.

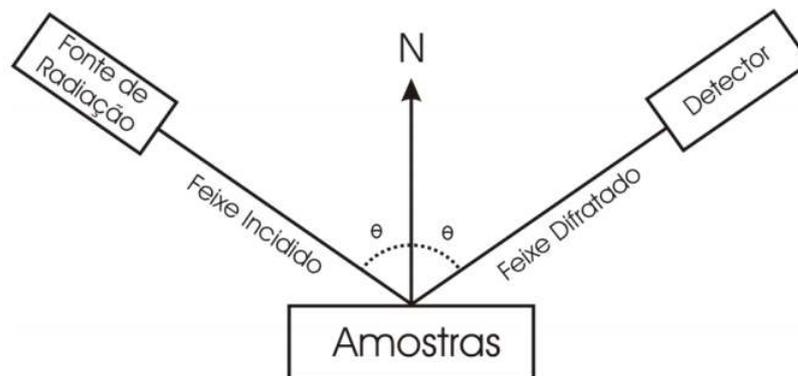


Figura 3.1: Esquema ilustrativo da difração de Raios X em um cristal.

Desta forma, para diferentes ângulos do feixe incidido, são observadas diferentes intensidades de ondas difratadas, gerando um padrão de difração denominado de difratograma, Figura 3.2.

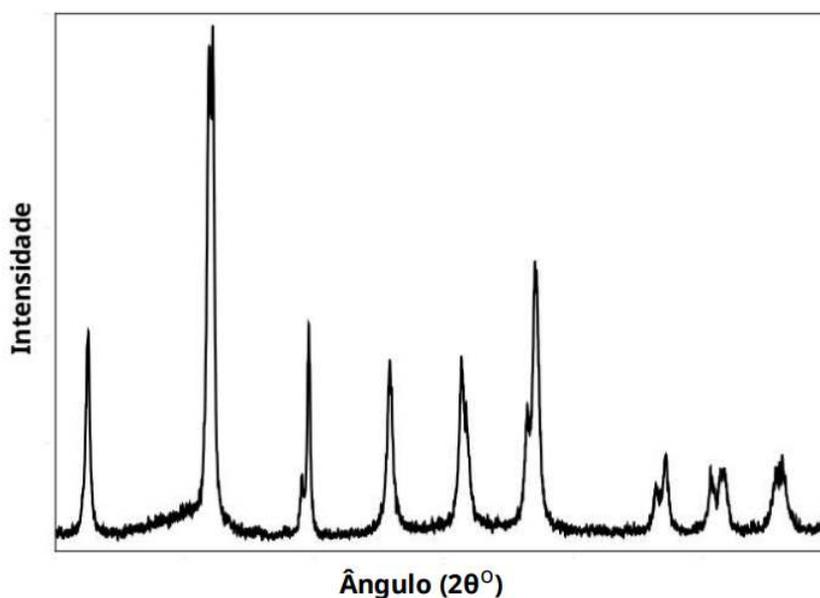


Figura 3.2: Exemplo esquemático de um difratograma.

3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

Microscopia eletrônica de transmissão do inglês *Transmission electron microscopy* - TEM é uma poderosa e versátil ferramenta para fornecer informações morfológicas, tamanho, distribuição e informações químicas de nanopartículas com resolução espacial de subunidade de célula [68, 69]. O microscópio eletrônico, como o próprio nome diz, é um microscópio que utiliza elétrons em substituição aos fótons de luz visível para formação das imagens. A vantagem em se usar elétrons no lugar da luz visível está ligada a resolução do microscópio.

3.2.1 Histórico

A viabilidade do uso do elétron no lugar dos fótons de luz visível em microscopia foi teorizado primeiramente por Louis de Broglie, em 1925 [70]. Seguido por Davisson e Germer [71] e Thompson e Reid em 1927 [72], conduzindo independentes experimentos de difração com elétrons e demonstraram a natureza ondulatória dos mesmos. Posteriormente, em 1932, Knoll e Ruska [73] apresentaram a ideia de um microscópio eletrônico, desenvolveram lentes eletrônicas e apresentaram imagens obtidas com elétrons. Este trabalho rendeu a Ernst Ruska o prêmio Nobel de Física em 1986. O

microscópio eletrônico de transmissão (TEM) foi desenvolvido comercialmente pela primeira vez em 1936 no reino unido pela Metropolitan-Vickers EM1. No entanto, devido ao mal funcionamento do equipamento, a real produção comercial do TEM se deu na Alemanha pelas empresas Siemens e Halske em 1939. Posteriormente outras empresas iniciaram a produção de TEM como, por exemplo, Hitachi, JEOL, Philips e RCA, tornando-o atualmente um dos mais eficientes e versáteis equipamentos de pesquisa e caracterização de materiais.

Em um microscópio eletrônico, o feixe de elétrons é projetado sobre uma amostra consideravelmente fina, produzindo uma diversidade de sinais como representado na Figura 3.3. Os elétrons transmitidos, principalmente os espalhados elasticamente são utilizados no microscópio eletrônico de transmissão.

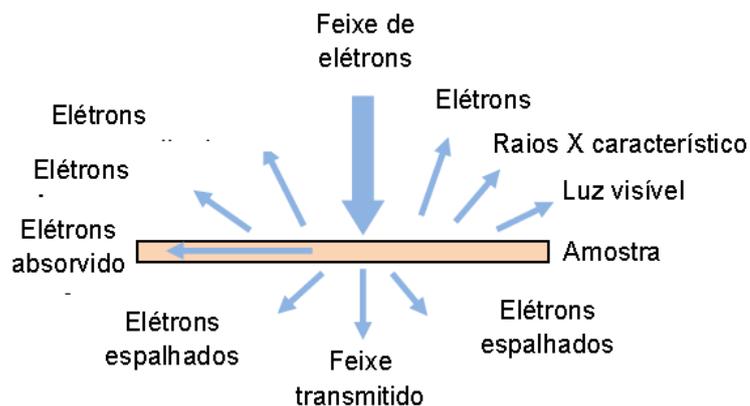


Figura 3.3: Ilustração dos sinais gerados quando um feixe de elétrons de alta energia interage com uma amostra fina [74].

Um microscópio eletrônico de transmissão baseia-se de um feixe de elétrons e um conjunto de lentes eletromagnéticas encerrados em uma coluna sob vácuo. A figura 3.4 mostra a seção esquemática vertical de um aparelho. O equipamento dispõe de um canhão de elétrons, um sistema de iluminação composto por um conjunto de lentes condensadoras, que são capazes de controlar o brilho e a área de visualização do feixe de elétrons que atinge a amostra, a câmera de amostra, um sistema de imagem, constituído pelas lentes objetivas, intermediárias e projetoras, e uma câmera de visualização. As lentes mais importantes deste microscópio são as lentes objetivas, são elas que produzem a primeira imagem da distribuição angular dos feixes difratados pela amostra, seguidamente, as lentes intermediárias e projetoras aumentam a magnificação e projetam a imagem em uma tela fosforescente contida

na câmera de visualização. A imagem pode ser observada em uma tela fotográfica ou, nos equipamentos mais recentes em uma câmera digital do tipo CCD.

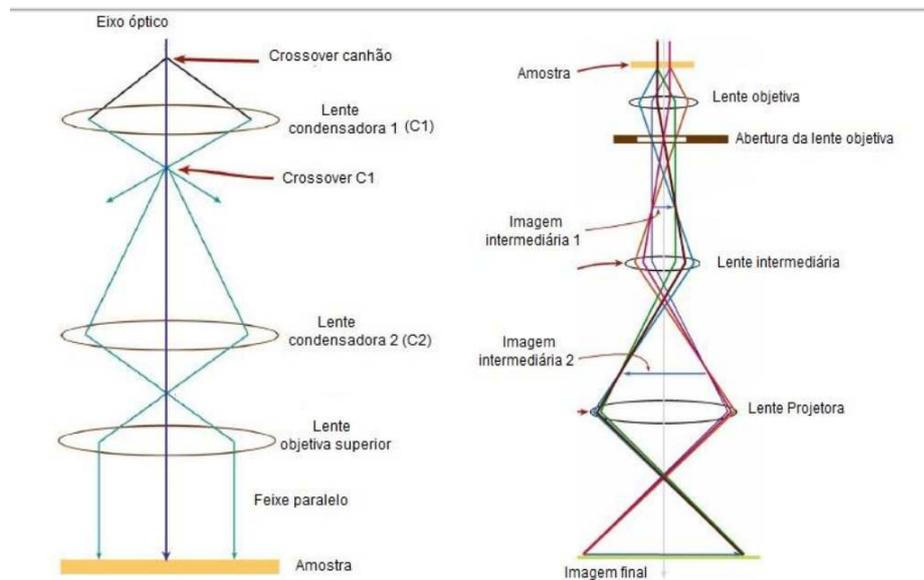


Figura 3.4: Microscópio eletrônico de transmissão [69].

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (*High Resolution Transmission electron Microscopy - HRTEM*) é considerada uma poderosa ferramenta para caracterização de materiais em escala nanométrica e atômica, sendo uma técnica indispensável para a nanociência e nanotecnologia, amplamente utilizada no estudo das propriedades morfológicas e estruturais.

A técnica de HRTEM, é um modo de obtenção de imagens que permite obter imagens da estrutura cristalográfica de uma amostra em uma escala atômica. Devido à sua alta resolução, é uma ferramenta valiosa para estudar as propriedades em nanoescala do material cristalino, como semicondutores e metais. O propósito da técnica é maximizar os detalhes úteis da imagem [69].

3.4 Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X

A espectroscopia de energia dispersiva de raios X, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy - EDS*, apesar de ser uma técnica espectroscopia óptica, ela pode estar associada à microscopia eletrônica. Os microscópios eletrônicos possuem equipamentos para microanálise, possibilitando a aquisição de informações químicas em áreas da ordem de micrometros. As informações qualitativas e quantitativas, sobre os elementos presentes, são adquiridos pela detecção dos raios X característicos resultantes da interação entre o feixe primário e a amostra.

Na análise de EDS, é usado um material semicondutor para detectar os raios X e um analisador multicanal, que converte a energia de raios X em uma contagem eletrônica. Com base no valor acumulado destas contagens é obtido um espectro que representa a análise química da amostra. Para a análise quantitativa dos elementos, deve-se utilizar padrões com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados. Uma desvantagem do EDS é não possibilitar a distinção entre espécies iônicas, não-iônicas e isotrópicas, assim como a identificação de elementos de baixo número atômico ($Z < 6$).

3.5 Magnetometria de Amostra Vibrante

A magnetometria de amostra vibrante (*Vibrating Sample Magnetometry - VSM*) fundamenta-se de uma técnica de medida magnética bastante utilizada por retratar bom desempenho, baixo custo e facilidade de funcionamento, comparada a outros métodos de medidas magnéticas.

É uma técnica utilizada para medir a magnetização de um material quando este é sujeito a um determinado campo magnético [75]. O magnetômetro, como é chamado o equipamento utilizado, é constituído por três componentes basicamente: eletroímã, sensor de campo magnético e oscilador mecânico, (um sistema para movimentação da amostra).

A medida é feita da seguinte forma, uma haste comprida e rígida vibra continuamente diante de um campo DC, representada na Figura 3.5. A amostra é submetida a uma oscilação mecânica, que gera um sinal oscilante, com mesma frequência no sensor de campo magnético. Para minimizar ruídos ocasionados por fontes externas, o sinal gerado pela bobina é geralmente detectado com um amplificador *Lock-in*.

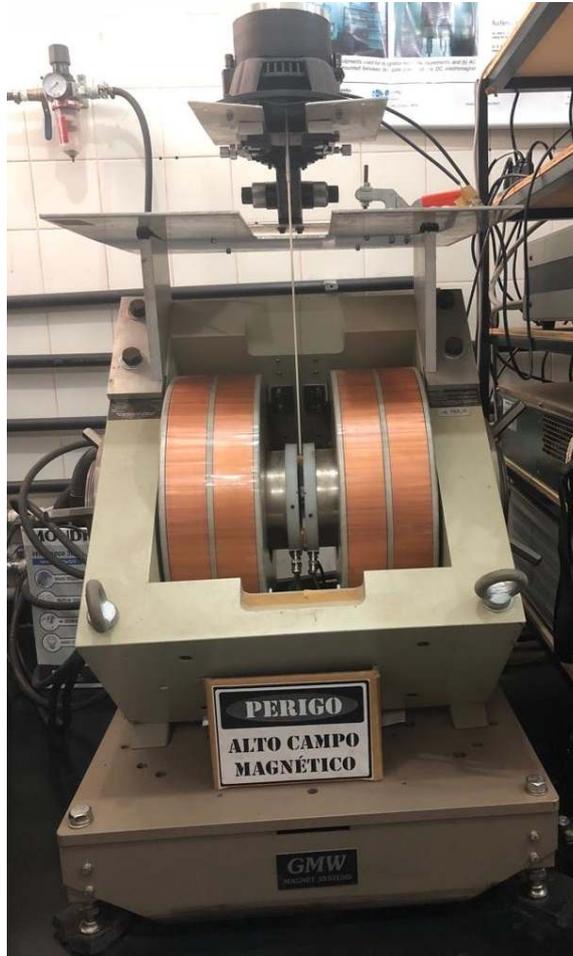


Figura 3.5: Imagem do magnetômetro de amostra vibrante do Laboratório do GDDM

Por meio desta técnica é possível determinar, além da magnetização da amostra, algumas características magnéticas importantes do material, como a magnetização de saturação e o tipo de ordenamento magnético [75].

A equação que descreve a medida é dada por

$$E = \sigma G A \pi f \cos(2\pi ft), \quad (3.2)$$

em que σ é o momento magnético, G é a função geométrica das bobinas de detecção, A é a amplitude de vibração da amostra e f é a frequência de vibração da haste. A massa do material é levada em consideração na medida.

3.6 Espectroscopia de Absorção na Região do Infravermelho

A espectroscopia no infravermelho é uma técnica utilizada desde 1940 pelos cientistas russos, mas somente em 1950 foram comercializados os primeiros espectrômetros dispersivos.

A espectroscopia no infravermelho utiliza da radiação no infravermelho, como o próprio nome propõe, para estudar as transições vibracionais das moléculas [76]. É um método de caracterização físico para análise qualitativa e determinações quantitativas de traços de elementos. A técnica tem como objetivo obter informações sobre a natureza das ligações químicas presentes nas moléculas e a geometria molecular. Isto é possível porque os átomos que constituem as moléculas possuem frequências específicas de vibrações, que variam de acordo com a estrutura, composição e o modo de vibração da amostra. Para varrer essa gama de frequência utiliza-se luz no comprimento de onda do infravermelho [77]. A região do espectro eletromagnético correspondente a radiação infravermelha está entre as regiões do visível e de micro-ondas e pode ser dividida em três regiões: infravermelho próximo ($12.800\text{-}4000\text{ cm}^{-1}$), infravermelho médio ($4000\text{-}200\text{ cm}^{-1}$) e o infravermelho longo ($200\text{-}10\text{ cm}^{-1}$), sendo a região do infravermelho médio a mais empregada em análises espectrais [78].

Os equipamentos de FTIR baseiam-se no fenômeno de interferência da radiação entre dois feixes para produzir um interferograma. Este é convertido por meio do método matemático Transformada de Fourier no espectro da amostra [79]. A Figura 3.6 esquematiza os componentes básicos do espectrômetro.

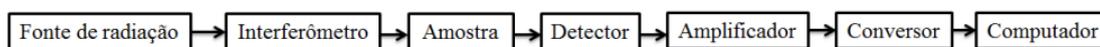


Figura 3.6: Componentes básicos de um espectrômetro FTIR. Adaptada [79].

A radiação que provém da fonte passa por um interferômetro, incide sobre a amostra e atinge o detector; o sinal é amplificado e convertido para o formato digital por meio de um conversor análogo-digital, assim transferido para o computador para efetuar-se a Transformada de Fourier [79].

O interferômetro de Michelson é o mais comum utilizado em espectrometria FTIR. Ele consiste em dois espelhos planos, perpendiculares entre si, em que um é capaz de se deslocar numa direção perpendicular ao plano, Figura 3.7. O feixe

de excitação, de radiação policromática, atinge o divisor de feixe no qual parte é transmitida e parte é refletida. O feixe refletido incide em um espelho fixo, enquanto que o feixe transmitido incide em um espelho móvel. Ambos os feixes refletidos pelos espelhos incidem novamente no divisor de feixe, onde se recombina formando padrões de interferência, construtivos ou destrutivos, devido a diferença de caminho óptico percorrido e o novo feixe transmitido atinge a amostra que após atravessá-la incide no detector dando origem a um interferograma [79].

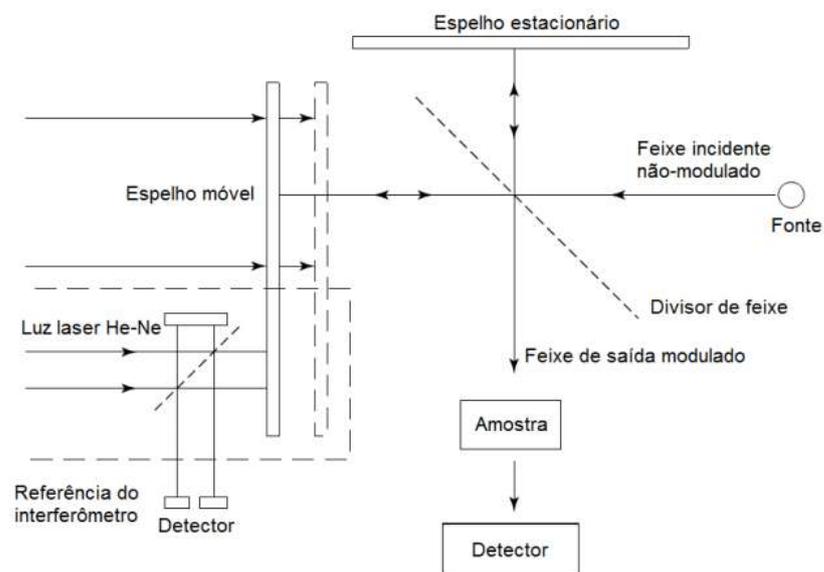


Figura 3.7: Ilustração esquemática de um interferômetro de Michelson. Adaptada [79].

A Figura 3.8 ilustra o gráfico de intensidade da radiação que chega ao detector, $I(\delta)$, que varia como uma função cosseno do atraso entre os caminhos dos dois feixes, δ .

$$I(\delta) = \int_0^{+\infty} B(\vec{\nu}) \cos(2\pi\vec{\nu}\delta) d\vec{\nu} \quad (3.3)$$

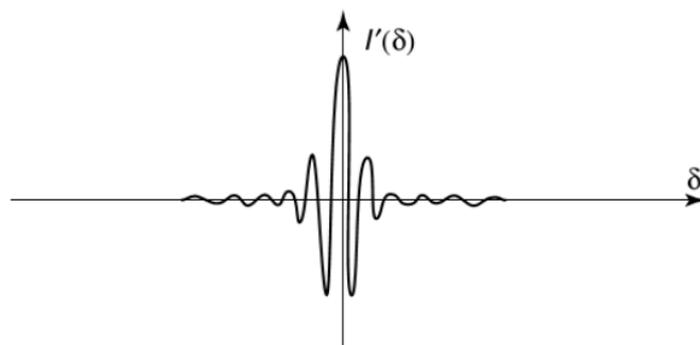


Figura 3.8: Interferograma obtido de uma fonte de radiação policromática [79].

As informações desse gráfico são convertidas em um espectro por meio de uma Transformada de Fourier, a qual relaciona a intensidade detectada com a frequência da radiação pela equação [79]

$$B(\vec{\nu}) = \int_{-\infty}^{+\infty} I(\delta) \cos(2\pi\vec{\nu}\delta) d\delta \quad (3.4)$$

3.7 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

Para obtenção de detalhes sobre características de nanoestruturas, o espalhamento de raios X a baixo ângulo (ou SAXS, do inglês, *Small Angle X-Ray Scattering*) é uma técnica analítica e não destrutiva de uso promissor, pois permite gerar informações estatísticas muito precisas sobre a morfologia de qualquer material nanoestruturado. A teoria de SAXS baseia-se nos mesmos princípios do espalhamento de luz, sendo que o evento principal é a interação da radiação eletromagnética com a matéria. A forma com que cada partícula espalha a radiação revela suas características intrínsecas [80]. A interação dos raios sobre certa distribuição de matéria seja ela, cristalina ou amorfa, líquidos e até mesmo gases, causa uma pequena variação de direção entre o feixe incidente e o espalhado. Logo, podemos obter características intrínsecas de diferentes tipos de materiais como: tamanho de partículas e sua possível distribuição se estão orientadas, tamanho de poros, suas formas, entre outros, basicamente analisando o quanto o feixe de raios X espalhou ao passar pela amostra [81]. De uma maneira geral, o arranjo experimental consiste de um feixe de raios X, proveniente de uma fonte policromática (podendo ser convencional como um tubo de raios X ou de radiação síncrotron), que incide inicialmente num monocromador,

definindo seu comprimento de onda. O feixe atravessa um sistema de colimação o que permite eliminar o espalhamento parasita e atinge a amostra. Toda essa região está em baixa pressão, para que o espalhamento produzido pelo ar seja desprezível. Após interagir com a amostra, o feixe de raios X atravessa um caminho de vácuo, diminuindo a influência do espalhamento do ar na curva de SAXS, ao final, os fótons de raios X atingem o detector (Figura: 3.9).

Devido a uma grande distância entre a amostra e o detector, o ângulo de espalhamento, 2θ é pequeno. O ângulo 2θ é definido como o ângulo entre o feixe de raios X que atravessa a amostra e não é espalhado e um fóton que altera a direção de sua trajetória e atinge o detector em uma certa posição.

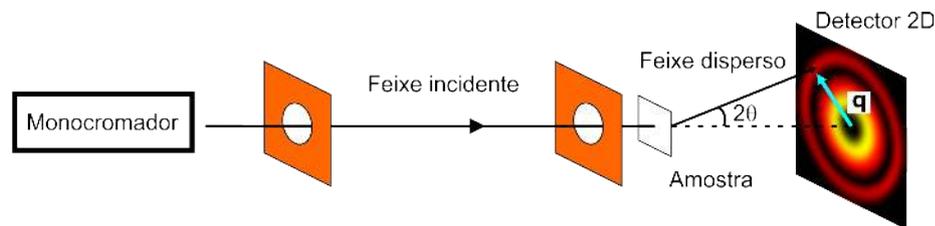


Figura 3.9: Representação esquemática do arranjo de SAXS. Figura elaborada pelo autor.

Descreve-se o vetor de espalhamento, \mathbf{q} , como a diferença vetorial entre o feixe de raios X que emerge da amostra sem interação com a mesma e aquele que é espalhado e atinge o detector numa dada posição, conforme a Figura 3.10.

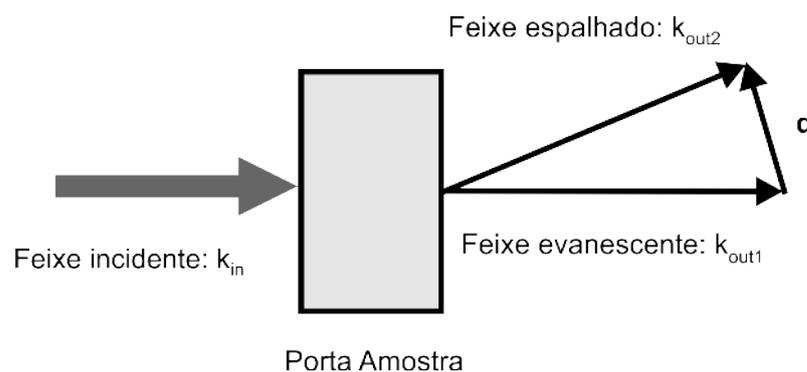


Figura 3.10: Esquema do vetor de espalhamento \mathbf{q} . Figura elaborada pelo autor.

Os vetores \vec{k}_{out_1} e \vec{k}_{out_2} são os chamados vetores de onda e suas direções apontam para a direção de propagação de onda eletromagnética. Sendo definidos como: $k_i = \frac{2\pi}{\lambda_i}$, em que, λ_i é o comprimento de onda da radiação. No caso de espalhamento

em ângulos pequenos, podemos considerar apenas o chamado espalhamento elástico, em que a energia e , portanto o comprimento de onda da radiação incidente, não são alterados durante o processo de espalhamento. Assim, utilizando o teorema dos cossenos, temos:

$$\vec{q} = \vec{K}_{out_2} - \vec{K}_{out_1} \quad (3.5)$$

$$q^2 = K_{out_1}^2 + K_{out_2}^2 - 2K_{out_1}K_{out_2} \cos(2\theta) \quad (3.6)$$

Logo,

$$q = \frac{4\pi}{\lambda} \sin(\theta) \quad (3.7)$$

sendo assim, o módulo do vetor de espalhamento, \vec{q} , é diretamente proporcional ao ângulo de espalhamento e inversamente proporcional ao comprimento de onda da radiação.

Frequentemente para materiais nanoestruturados, a intensidade de espalhamento $I(q)$, é analisada com base em modelos clássicos que levam em consideração formas simples, levando também em conta os efeitos de correlação espacial para se fazer asserções sobre as estruturas em estudo. Os modelos são ajustados às curvas experimentais de intensidade e os parâmetros estruturais determinados. Neste trabalho, nós estudamos dois modelos clássicos frequentemente usados para caracterização estrutural de materiais nanoestruturados.

3.7.1 Espalhamento por um sistema de partículas - Lei de Guinier

A intensidade de espalhamento $I(q)$ por um sistema diluído ($\phi \rightarrow 0$)¹ de N partículas idênticas, com orientação ao acaso, será N vezes a média da intensidade $I_1(q)$ de uma única partícula espalhando independentemente, calculada para todas as orientações possíveis, satisfazendo as condições de um sistema isotrópico. Guinier em

¹ ϕ é a fração de volume

1955, demonstrou que a função $I(q)$, na região de pequenos valores de q , conhecida como lei de Guinier, pode ser aproximada por [81]

$$I(q \rightarrow 0) = N(\Delta\rho)^2 V_1^2 \exp(-R_g^2 q^2 / 3), \quad (3.8)$$

em que, ρ é a flutuação de densidade eletrônica, V_1 é o volume da partícula e R_g o seu raio de giração definido por

$$R_g = \left(\frac{\int_{V_1} r^2 d\nu}{\int_{V_1} d\nu} \right)^{1/2}. \quad (3.9)$$

A lei de Guinier deve ser observada para pequenos valores de q tal que $qR_g < 1$. Se o sistema é polidisperso, isto é, há uma distribuição de tamanho de partículas, então o valor de R_g observado através da lei de Guinier tem peso muito grande das maiores partículas [81]. Neste caso, apenas um valor médio de R_g com peso muito grande das maiores partículas espalhando pode ser obtido a partir da lei de Guinier através de um gráfico $\ln I(q)$ versus q^2 .

A intensidade extrapolada $I(0)$ para $q = 0$ de um sistema que obedece a lei de Guinier, Equação (3.8) será dada por:

$$I(0) = N(\Delta\rho)^2 V_1^2. \quad (3.10)$$

3.7.2 Espalhamento assintótico do sistema de duas fases - Lei dos Porod

Para altos valores de q , isto é, $q \rightarrow \infty$ o comportamento assintótico para a intensidade espalhada, conhecida como a lei de Porod, é dada por:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} I(q) = 2\pi(\Delta\rho)^2 S q^{-4}, \quad (3.11)$$

S é a superfície de interface. Desvios da intensidade da lei de potência do q^{-4} podem ser observados, quando o expoente é -4 a superfície das partículas é lisa e a

interface é suave, quando este valor difere disso, efeitos fractais ocorrem na superfície das partículas. Para isso podemos usar a equação de *Bale-Schmidt* [82],

$$I(q) \propto q^{D-6} \quad (3.12)$$

em que D é a dimensão fractal da superfície.

A lei de Porod é válida para sistemas particulados ou de fases contínuas desde que o contorno da superfície de interface seja bem definido e que $qL \gg 1$ para qualquer dimensão L associada às fases ou partículas.

3.7.3 SASFIT

O *SASFIT* é um *software* desenvolvido para analisar e plotar dados de espalhamento a baixo ângulo. Pode calcular parâmetros estruturais integrais como o raio de giração, dispersão invariante, constante de Porod, etc.

3.8 Microscopia de Força Atômica

As pesquisas com microscopia de ponta surgiram com o início da invenção do Microscópio de Tunelamento (Scanning Tunneling Microscopy - STM), por Binnig e Rohrer, em 1982 [83]. Permitindo com este microscópio a imagem de nuvens eletrônicas de átomos individuais de superfícies.

Dentre as técnicas de microscopia de varredura por sonda, (*Scanning Probe Microscopy - SPM*), está a microscopia de força atômica (Atomic Force Microscopy - AFM), inventada por Gerd Binnig, C. F. Quate e Ch. Gerber em 1986 [84], no mesmo ano em que Binnig e Rohrer ganharam o Prêmio Nobel de Física pela invenção do STM. Os AFM têm como princípio a ideia de "tocar" a superfície da amostra com uma ponta. Esta técnica dispensa a necessidade de uma amostra com superfície condutora.

Binnig, Quate e Gerber desenvolveram o AFM enquanto buscavam medir forças pequenas de partículas de tamanho próximo ao de um átomo em amostras isolantes. A microscopia de força atômica reúne os princípios da microscopia de tunelamento (interação de uma ponta com a superfície) e do perfilômetro² empregando uma ponta

²Perfilômetro: equipamento que mede o perfil de superfícies.

menos propícia a danificar a superfície [84]. A principal vantagem de se utilizar o AFM é a não restrição ao uso de amostras condutoras e a não necessidade de um recobrimento prévio da superfície, permitindo o estudo de diversos materiais, como superfície isolantes, biológicas, entre outros.

3.8.1 Técnica de Microscopia de Força Atômica

O AFM consiste em uma sonda, sendo esta uma ponta presa na extremidade de uma haste (*cantilever*), um sistema de detecção (laser e fotodetector), um sistema de movimentação (cerâmicas piezelétricas) e um sistema de controle (*software* e *hardware*), conforme a Figura 3.11. Uma ponta fina se aproxima da superfície da amostra causando uma interação por forças entre a ponta e a superfície. Estas forças são sentidas pela ponta e transmitidas para a haste, e esta responde à força exercida se deformando. Esta deformação é determinada usando um sistema de detecção composto por um feixe de laser, que incide sobre a haste, e pelo fotodetector (fotodiodo) que coleta o sinal do feixe refletido da haste. O sinal coletado é monitorado por um sistema de controle que comanda o processo de varredura. O sistema de movimentação, formado por cerâmicas piezelétricas, é utilizado para posicionar a ponta em relação à amostra, este sistema pode ser acoplado abaixo da amostra ou sobre a haste.

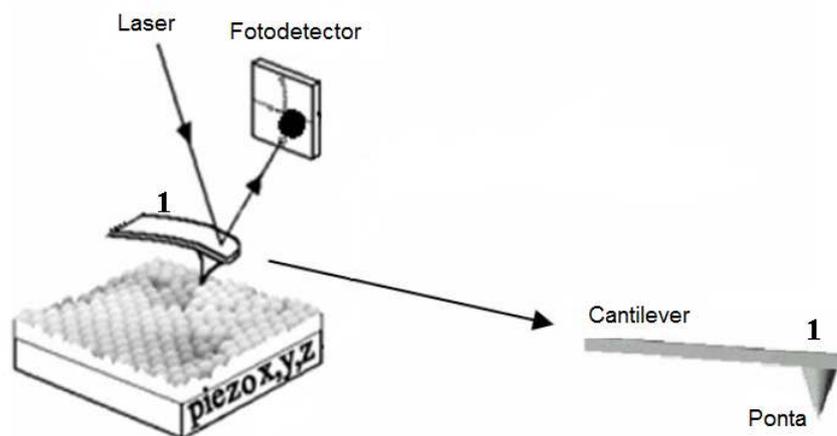


Figura 3.11: Representação do Microscópio de Força Atômica.

Sonda: ponta e haste

A sonda é formada de uma ponta suportada em uma haste, as pontas são fabricadas com diversos materiais, podendo ser revestidas por platina ou ouro para torná-las condutoras e podem ter formato piramidal ou cônico. O raio da extremidade da ponta é o fator que determina o poder da resolução. A haste é caracterizada por dois aspectos: constante de mola e a frequência de ressonância, sendo estas juntamente com as características da ponta manipuladas de modo a se adequar aos interesses do pesquisador e as propriedades da amostra. A constante da mola determina o quão sensível a haste será em relação as forças que atuarão sobre ela. O valor da constante de mola é influenciado pela geometria da haste e pelo material que o é constituído.

No modo de operação oscilatório, a sonda oscila sobre a superfície tocando-a uma vez a cada ciclo de oscilação. A frequência de oscilação da haste deve ser ordens de grandeza maior que a frequência de varredura³. A frequência de varredura pode ser entendida como a velocidade na qual a sonda percorre uma determinada linha da superfície. Caso a frequência de ressonância fosse próximo ao valor da frequência de varredura a ponta iria interagir somente com alguns pontos da superfície.

Sistema de Detecção: fotodiodo e *laser*

A deflexão da haste é determinada através de um feixe de luz que incide sobre a sonda, sendo refletido e então coletado pelo fotodetector. O fotodetector é um detector de intensidade de luz (fotodiodo), geralmente dividido em quatro quadrantes ou regiões, sendo estes sensíveis a deslocamentos da haste da ordem de picômetros.

Antes de um ensaio de microscopia o feixe do *laser* refletido pela sonda é centralizado no fotodetector, Figura 3.12. Assim, cada quadrante detecta o mesmo valor de intensidade de luz. Durante a varredura de uma superfície quando a sonda está se movimentando, o sinal do *laser* detectado no fotodetector muda de posição, conseqüentemente os valores medidos em cada quadrante se diferenciam.

³Frequência de oscilação da haste é geralmente a frequência de ressonância da haste, pois esta é a que gera maior amplitude de oscilação.

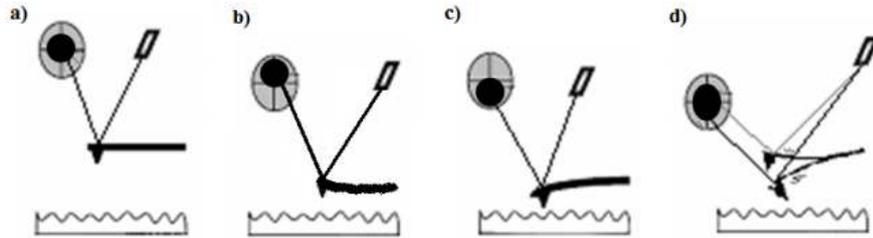


Figura 3.12: a) Feixe de *laser* centralizado; b) força de interação repulsiva; c) força de interação atrativa e d) sonda oscilante.

3.9 Microscopia de Força Magnética

O microscópio de força magnética (*Magnetic Force Microscope - MFM*) é um modo especial de operação do microscópio de força atômica sendo uma importante e avançada ferramenta que possibilita a detecção das interações magnéticas, sendo uma das mais modernas técnicas para observação de estruturas de domínio magnéticos. Esta técnica permite extrações e informações diretamente em escala nanométrica. Assim o MFM é uma importante ferramenta para mapeamento de estruturas magnéticas na superfície de materiais magnéticos [85, 86].

Nas medidas de MFM, existem duas forças que atuam na ponta, as forças magnética e de Van der Waals. Assim, na técnica de MFM, o sinal contém tanto informações de topografia de superfície, denominada “sinal de topo”, como propriedade magnética de superfície, denominada "sinal MFM" gerada por Van der Waals e forças magnéticas, respectivamente. A força dominante depende da distância entre a ponta e a superfície da amostra, a força magnética interatômica persiste para separações de ponta-amostra maiores do que a força de Van der Waals. As forças de Van der Waals variam de acordo com a distância ponta-amostra e, portanto, são usadas para medir a topografia de superfície. Se a ponta estiver próxima da superfície, na região onde o AFM está operando sem contato, a imagem será predominantemente topográfica. À medida que aumenta a separação entre a ponta e a amostra, os efeitos magnéticos tornam-se aparentes. A coleta de uma série de imagens em diferentes alturas da ponta é uma maneira de separar os efeitos magnéticos dos topográficos.

3.10 Microscopia de Força de Piezoresposta

A técnica de microscopia de força de piezoresposta (*Piezo Force Microscopy* - *PFM*), também é um modo especial do AFM. Na microscopia de piezoresposta, a ponteira trabalha no modo contato, com o sistema de realimentação que mantém a força entre a haste e a amostra constante. Durante a varredura é aplicada uma diferença de potencial $A.C.V = V_0 \cos(\omega t)$ entre um eletrodo inferior, aplicado na amostra, e a própria ponteira. Caso a amostra estudada seja ferroelétrica, essa diferença de potencial gera uma vibração na amostra [87] que, é transmitida para a haste e detectada pelo fotodetector. Podendo ser captada pelo microscópio duas respostas: uma resposta vertical, em geral fornecida pelas deformações da amostra na direção fora do plano e uma resposta lateral, em geral dada pelas deformações no plano. O sinal gerado pelo fotodetector é enviado para um *Lock-in* que relaciona a amplitude e a fase do sinal de piezoresposta em relação ao sinal de estímulo, Figura 3.13. As regiões com diferentes polarizações dão origem a diferentes fases [88]. Um *software* cria um mapa de cores, a partir do sinal do *Lock-in*, no qual essas regiões com diferentes polarizações contrastam. Simultâneo à imagem do PFM, uma imagem da topografia por AFM é obtida, assim, conhecendo as características piezoeletricas do material a ser estudado.

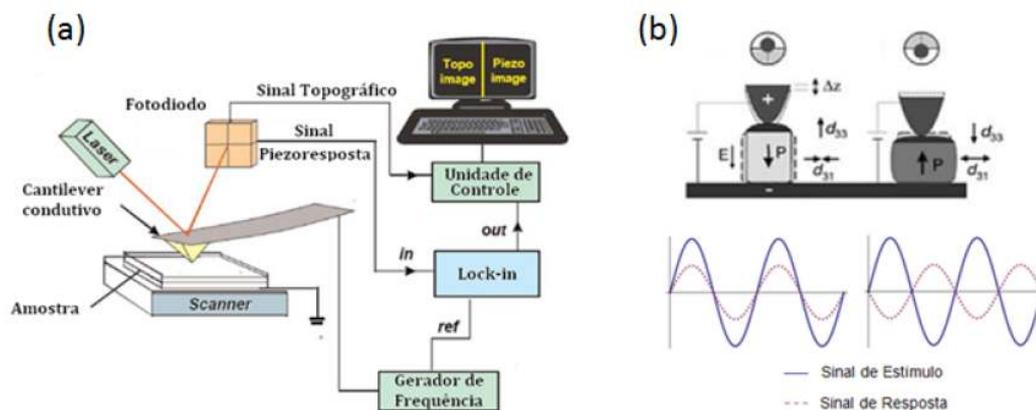


Figura 3.13: Efeito da aplicação de uma voltagem A.C em PFM sobre grãos com diferentes polarizações [89].

As medidas de PFM no plano, são realizadas de maneira diferente das medidas de força lateral do AFM. Enquanto nas medidas de força lateral, a haste precisa movimentar-se lateralmente, para as medidas de PFM no plano, são as deformações na amostra, geradas pelo efeito piezoeletrico, que torcem a haste e dão uma resposta

lateral ao fotodetector.

Capítulo 4

Procedimento Experimental

A busca constante na produção de nanopós cresce por parte dos pesquisadores uma vez que essa é a chave do sucesso no que se refere às prosperidades e, conseqüentemente, no progresso da aplicação do material produzido. Esforços têm sido empregados no intuito de desenvolver métodos de síntese que possibilitem a obtenção de nanopartículas com tamanho e morfologia controlados. Fatores esses, determinantes para que um material possua eficiência em uma determinada aplicação [90].

4.1 Técnica do Álcool Polivinílico - PVA

Pechini em 1967, desenvolveu um método de síntese de pós finos a partir de uma alteração do processo tradicional de sol-gel. O método de Pechini, também conhecido como método dos precursores poliméricos, baseia-se na formação de um complexo do metal desejado ou não metal, com um agente quelante¹ orgânico, como por exemplo, o ácido cítrico. Um poliálcool, como o etilenoglicol, é utilizado para estabelecer ligações entre os quelantes por meio de uma reação de poliesterificação [91], resultando na gelatinação da mistura reacional. Após seco, o gel é submetido ao tratamento térmico iniciando a pirólise² das espécies orgânicas, resultando em um aglomerado de partículas submicrométricas do óxido desejado.

A síntese pelo método de Pechini tem sido empregada com sucesso para a obtenção de diversos tipos de materiais, em que possibilita a obtenção de pós com

¹Quelante é um composto químico formado por um íon metálico ligado por várias ligações covalentes a uma estrutura heterocíclica de compostos orgânicos.

²Pirólise: proceso de queima da matéria orgânica a altas temperaturas.

partículas nanométricas, elevada área superficial, alta homogeneidade química e elevada pureza.

A técnica de PVA, é uma síntese química que se baseia no método de Pechini para a preparação de pós finos de óxidos mistos a baixa temperatura [92]. O procedimento da síntese reside na preparação de uma mistura que contenha a solução dos nitratos do metal desejado e uma solução do PVA. Essa mistura é aquecida e agitada constantemente. Quando o volume da mistura é reduzido por evaporação, os íons nitratos favorecem um ambiente oxidante *in situ* para a decomposição do PVA. Quando a desidratação completa ocorre, os próprios nitratos são decompostos em uma fumaça marrom de dióxido de nitrogênio, transformando a mistura em uma base orgânica volumosa, preta e porosa, isto é, o precursor em pó. A pirólise desse precursor a baixas temperaturas (400-500 °C) culmina na formação do sistema do óxido desejado. [74, 92].

O incentivo ao se usar PVA está relacionado a sua baixa temperatura de ignição, pois ele se decompõe facilmente a temperaturas inferiores a 500 °C, não deixando praticamente nenhum resíduo. Esta característica do PVA, juntamente com a sua natureza solúvel em água, motivou o início desta via. Sua função é facilitar na distribuição homogênea dos íons do metal pela estrutura polimérica dificultando a precipitação ou a segregação na solução. A quantidade de PVA utilizado é importante na morfologia e homogeneidade do aglomerado final [93].

O PVA é um polímero sintético obtido através da hidrólise do poli (acetato de vinila) e tem na sua estrutura química grupos hidroxila e grupos éster. É solúvel em água e capaz de formar hidrogéis devido a reticulação física ou química do polímero. A reticulação física do PVA ocorre após o processo físico de congelamento e aquecimento cíclico utilizando amostras dissolvidas no meio aquoso [94]. O PVA apresenta uma boa estabilidade química, habilidade para formação de filme e alta hidrofiliabilidade, características que permitem sua utilização em membranas para permeabilidade de soluto, como os sistemas de liberação de fármacos. Sendo um polímero biocompatível, não tóxico, com mínima adesão celular e absorção de proteínas, apropriados para fins biomédicos e farmacológicos [95].

4.2 Síntese das Nanopartículas de $CoFe_2O_4$

As nanopartículas de ferrita de cobalto foram sintetizadas por meio de decomposição térmica utilizando um método polimérico. Uma solução aquosa de PVA

10%(*m/m*) foi preparada, sendo o polímero adicionado à água aquecida 70 °C e a solução foi agitada durante 24 horas. As quantidades relativas de reagentes foram calculadas como 10:0,333:0,666 para a razão molar, $PVA : Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O : Fe(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$, respectivamente. Primeiro, foi adicionado nitrato de cobalto na solução polimérica sob agitação, depois foi adicionado o nitrato de ferro. A mistura foi agitada por 24 horas, para garantir a homogeneização, à 70 °C e depositada sobre uma placa de poliestireno à temperatura ambiente para obter um filme homogêneo depois que o solvente evaporou. O filme foi desidratado à 110 °C por 2 horas, triturado e aquecido em um forno tubular entre 450 °C e 700 °C por 2 horas, usando uma taxa de aquecimento de 5 °C/min [96], Figura 4.1.

4.3 Síntese dos Nanocompósitos $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$

Os nanocompósitos $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ foram sintetizados através do método citrato-gel [6]. Primeiramente foi preparada uma solução de ácido cítrico (AC) e adicionado separadamente com o Carbonato de Bário ($BaCO_3$), Isopropóxido de Titânio ($C_{12}H_{28}O_4Ti$) e nanopartículas de $CoFe_2O_4$. As soluções de $CoFe_2O_4 : AC$ e $BaCO_3 : AC$, foram mantidas em banho ultrassom, enquanto a solução de $C_{12}H_{28}O_4Ti : AC$ foi aquecida e agitada à 90 °C. Misturou-se o $BaCO_3 : AC$ e $C_{12}H_{28}O_4Ti : AC$ mantendo a temperatura de 90 °C para se tornarem uma solução coloidal. Depois de 1 hora, adicionou à solução $CoFe_2O_4 : AC$, mantendo-se a temperatura, e agitando até formar um gel. O gel foi seco em uma estufa à 120 °C por 2 horas e em seguida submetido a um tratamento térmico, em um forno tubular à 750° C por 5 horas. Assim, após o processo obteve-se o nanocompósito $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ [52, 96], Figura 4.1.

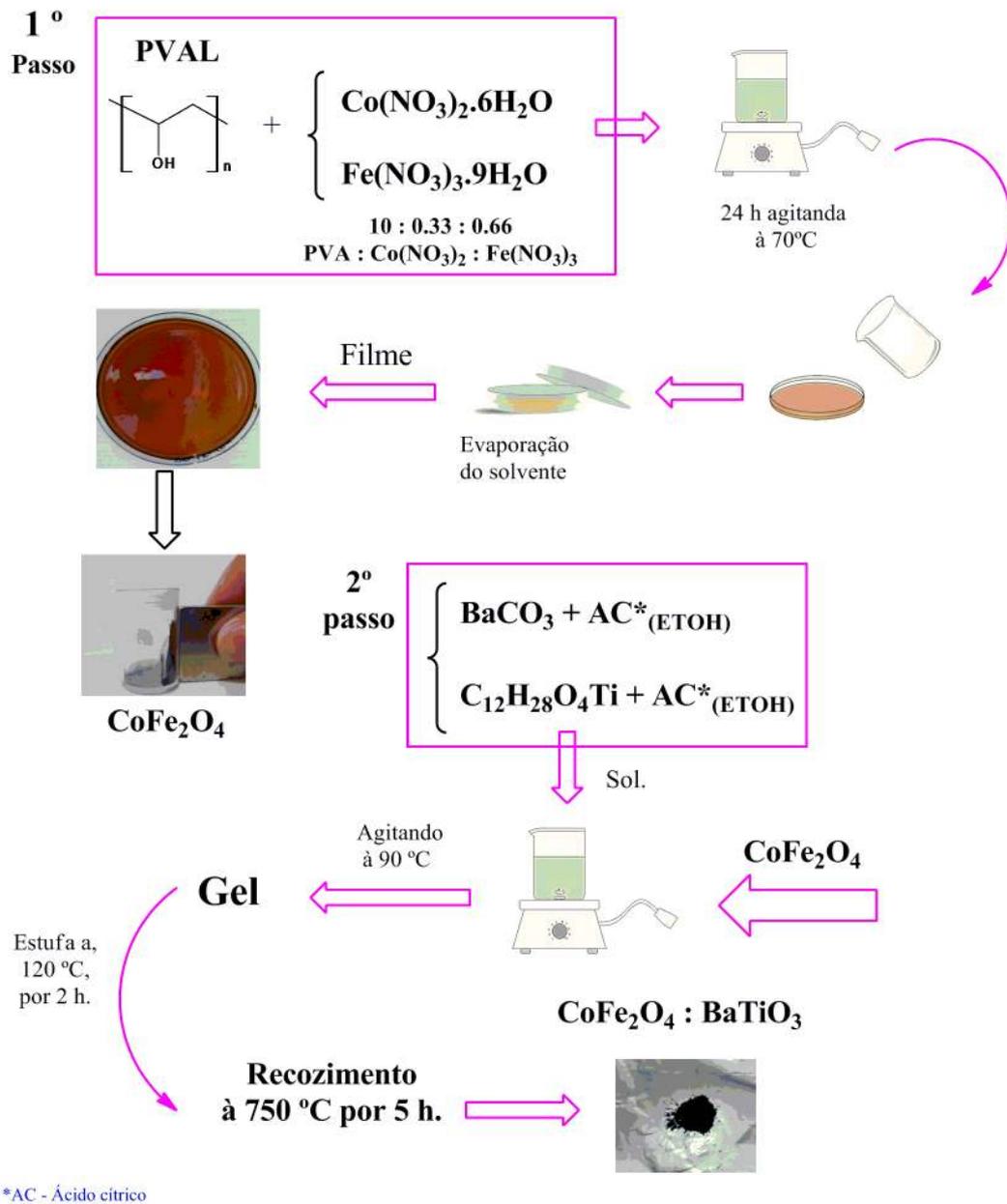


Figura 4.1: Esquema de síntese das nanopartículas *CFO* e dos nanocompósitos *CFO* : *BTO*. Fonte: Elaborada pelo autor.

4.4 Procedimentos experimentais das técnicas de caracterizações

Uma série de amostras de nanopartículas de ferrita de cobalto foi tratada termicamente em diferentes temperaturas, conforme descrito na Tabela 4.1.

Tabela 4.1: Série de nanopartículas de $CoFe_2O_4$ com diferentes temperaturas de tratamento.

<i>Temperatura</i>	<i>tempo</i>	Código
450 °C	2h	CFO450
500 °C	2h	CFO500
550 °C	2h	CFO550
600 °C	2h	CFO600
700 °C	2h	CFO700

O objetivo desta série de amostras foi encontrar uma temperatura na qual as nanopartículas de ferrita de cobalto apresentassem as propriedades mais adequadas, como por exemplo, magnéticas, morfológicas e estrutural, para a síntese dos nanocompósitos para aplicações biológicas. Para isto, foram realizadas análises de magnetometria de amostra vibrante, difração de raios X, microscopia eletrônica de transmissão e espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier.

4.4.1 Difração de Raios X

Os difratogramas de raios X foram adquiridos no Grupo de Desenvolvimento e Inovação em Dispositivos Multifuncionais (GDDM/UEM) utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-7000, com radiação K_α do Cobre ($\lambda = 1,54439 \text{ \AA}$). Para identificação de fases foram feitas medidas no modo contínuo, com velocidade de varredura de 0,5 graus/min, no intervalo de 2θ de 10° a 80° à temperatura ambiente.

4.4.2 Magnetometria de Amostra Vibrante

As análises por magnetometria de amostra vibrante (*vibrating sample magnetometry* - VSM) foram realizadas em um magnetômetro *home made* no Laboratório do Grupo de Desenvolvimento de Dispositivos Multifuncionais (GDDM) do Departamento de Física na Universidade Estadual de Maringá (UEM). As medidas foram

realizadas em amostras a base de pós, sobre as quais foi aplicado um campo magnético contínuo de intensidade máxima de 15 kOe.

4.4.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

A espectroscopia no infravermelho foi realizada em um espectrofotômetro *Bruker Vetex 70V*, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, UEM, no intervalo de 350 a 4000 cm^{-1} com resolução de 4 cm^{-1} . O método de medida utilizado foi a transmitância através de pastilha de KBr (brometo de potássio). Para isso, o pó do material analisado foi diluído em pó de KBr na proporção de 5 mg de material para 195 mg de KBr e, em seguida, compactado. O espectro foi obtido da diferença entre o espectro da mistura (amostra+KBr) e o espectro do KBr. Cada espectro corresponde a uma média de 128 espectros coletados.

4.4.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de todo trabalho, foram feitas no microscópio eletrônico de Transmissão JOEL, modelo JEM-1400, do Complexo de Centrais de Apoio à Pesquisa - COMCAP, UEM. Para isso os pós foram diluídos em álcool isopropílico e sonicados por 5 minutos em um sonificador. Em seguida a solução foi pipetada e colocada em um porta amostras, *CF300-CU-UL Carbon Square Mesh, CU* e, colocado em uma estufa para evaporação do álcool.

4.4.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução, foram conduzidas em dois microscópios diferentes. As imagens do nanocompósito *3CFO : 2BTO* foram adquiridas em um JOEL JEM-ARM200F *Atomic Resolution analytical Microscope* na *University of Texas at San Antonio – UTSA*. Para os nanocompósitos *1CFO : 1BTO* e *1CFO : 2BTO* as imagens foram adquiridas por um JOEL JEM-2100 no Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano, em Campinas. A preparação das amostras segue o mesmo procedimento apresentado na preparação para microscopia de eletrônica de transmissão.

4.4.6 Microscopia Eletrônica de varredura no modo STEM

As imagens de microscopia eletrônica de varredura no modo STEM, foram adquiridas em um microscópio *Fei Scios dual Beam* na Central de Microscopia da Universidade Estadual de Maringá, também seguindo os mesmos procedimentos de preparação de amostra apresentado na preparação para microscopia de eletrônica de transmissão.

4.4.7 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

As medidas de Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo foram realizadas no equipamento *N8 Horizon da Bruker* na Central de Análises avançadas em Materiais do COMCAP, utilizando um tubo de cobre com comprimento de onda $\lambda = 1.54060 \text{ \AA}$. A voltagem utilizada foi de 50 kV na fonte de raios x, a distância entre amostra e detector foi de 632.399 mm, utilizou-se um detector 2D do tipo *mikrogap Vantec-500*. As medidas foram realizadas sob vácuo, em temperatura ambiente e foram expostas durante um tempo de 100 s.

4.4.8 Microscopia de Varredura por Sonda

Para realizar a microscopia de força de varredura os nanocompósitos precisaram ser depositados sobre um substrato atômicamente plano para eliminar qualquer efeito indesejado causado pela topografia da superfície do substrato. Para eliminar os movimentos dos nanocompósitos, foi necessário imobilizá-los, fazendo com que eles fixam na superfície do substrato. Para isso, as amostras foram preparadas seguindo o procedimento mencionado em [97]. A amostra foi preparada em uma mistura de *Poli-L-Lycin* e água destilada em uma proporção de 1:5 respectivamente; a *mica* foi usada como substrato. As amostras foram adicionadas a mistura e agitadas por 30 minutos e depositadas no substrato. Esta mistura faz com que as partículas carregadas negativamente se fixem no substrato de *mica* carregado positivamente.

Microscopia de Força Atômica e Força Magnética

As imagens de microscopia de força atômica (AFM) e microscopia de força magnética (MFM), foram obtidas utilizando um microscópio de força atômica *Shimadzu (SPM-9700)* disponível no complexo de apoio à pesquisa da Universidade Estadual de Maringá (COMCAP-UEM) com ponteira de sílica recoberta com uma camada

de Al, com constante de mola de 0,5-9,5 N/m e frequência de ressonância de 45-115 kHz.

As imagens de AFM e MFM no modo contato, foram obtidas pela medida de uma força na ponta da haste, criada pela proximidade da superfície da amostra. Essa força é mantida em um nível constante. Quando a ponta é movida para o lado, ela segue os contornos da superfície, permitindo o estudo dos padrões morfológicos dos nanocompósitos.

Microscopia de Força de Piezoresposta

A fim de comprovar o caráter ferroelétrico das nanopartículas foram realizadas medidas de microscopia de força de piezoresposta no Departamento de Engenharia Elétrica da Universidade do Texas em San Antônio (UTSA), EUA. As medidas foram realizadas em um nanoscópio de força atômica multimodo V- *Veeco*, (Figura 4.2), em modo contato com ponteira de sílica com constante de mola de 1-5 N/m e frequência de ressonância de 60-100 kHz. Uma diferença de potencial de +10 V foi aplicada à ponteira para polarizar a amostra e posteriormente aplicado -10 V para verificar a inversão da polarização.

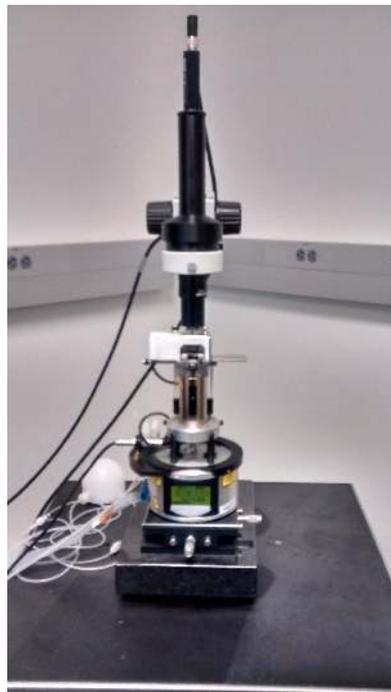


Figura 4.2: Imagem do nanoscópio utilizados para aquisição das medidas de PFM, do Laboratório MeMDRL da Universidade do Texas de San Antonio - UTSA.

Capítulo 5

Resultados e discussões

Neste capítulo apresentamos os resultados e discussões das propriedades estruturais, microestruturais e ferroicas das nanopartículas e dos nanocompósitos.

5.1 Magnetometria de Amostra Vibrante

A fim de investigar as propriedades magnéticas das nanopartículas de $CoFe_2O_4$, curvas de magnetização em função do campo magnético para as amostras sintetizadas pela técnica do PVA e tratadas termicamente em diferentes temperaturas foram obtidas. Os resultados são mostrados na Figura 5.1. As medidas foram conduzidas até um campo máximo aplicado de 15 kOe a temperatura ambiente.

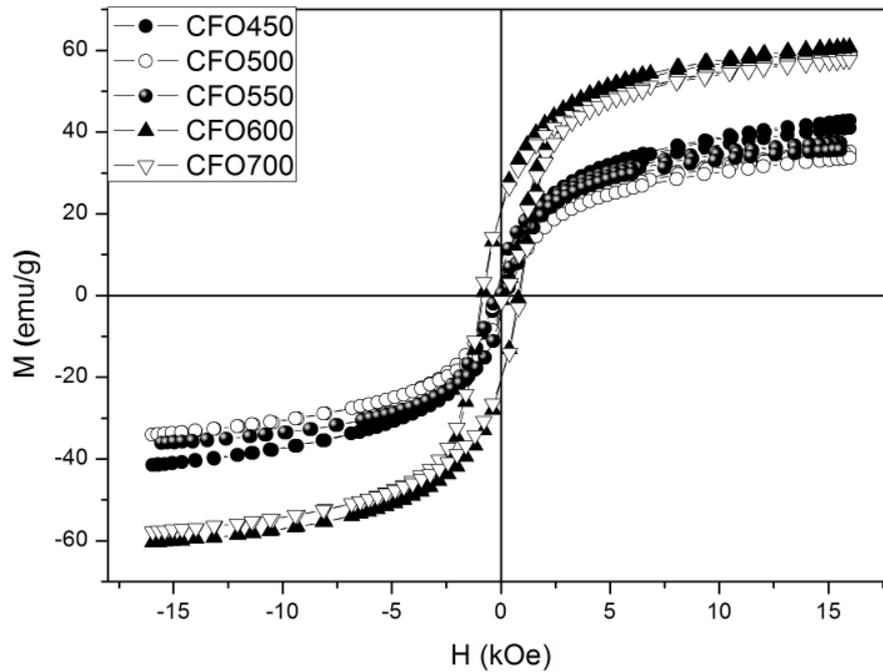


Figura 5.1: Curvas de Magnetização *vs* Campo magnético aplicado (H) para as nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em diferentes temperaturas de tratamento.

Na Figura 5.1 pode-se observar que a série de amostras apresenta comportamento ferrimagnético a temperatura ambiente. Todas as curvas de histerese mostraram uma magnetização remanente bem menor que a magnetização de saturação.

Na Figura 5.2 são apresentados os gráficos de H_C , M_r e M_{S15} para cada temperatura de síntese das nanopartículas de CFO. Observa-se um comportamento não linear em função da variação da temperatura. Para as nanopartículas CFO450, CFO500 e CFO550 os valores de H_C , M_r e M_{S15} observou-se uma leve variação. Diferente das temperaturas de tratamento térmico de 550 °C e 600 °C, nota-se um aumento para esses valores. Para as nanopartículas CFO600 e CFO700 os valores alcançam um novo patamar. Nota-se que os valores de M_S são todos menores do que para a $CoFe_2O_4$ à temperatura ambiente, que é de 80 emu/g na fase *bulk* [98], como esperado para sistemas nanoparticulados. Isso ocorre porque a contribuição para a magnetização oriunda das camadas mais externas do material é pequena devido a desorganização apresentada pelos momentos magnéticos dos átomos de superfície. Esse comportamento foi referido na literatura e é conhecido como *spin canting*, em alguns trabalhos os autores denominam esta região que não contribui para o magnetismo da partícula de "camada de superfície morta" (do inglês, *dead surface layer*) [99–101].

As propriedades dos materiais formados por nanopartículas magnéticas são os

resultados tanto das propriedades intrínsecas das partículas (como a distribuição dos íons Fe^{3+} entre os sítios tetraédricos e octaédricos), quanto das interações entre as partículas [102]. De fato, as propriedades magnéticas das nanopartículas são fortemente influenciadas pelos efeitos de tamanho finito e superfície. A redução no valor da magnetização de saturação pode estar relacionada também com defeitos na superfície das nanopartículas.

Tadavia, para os efeitos desejados essa magnetização é suficiente.

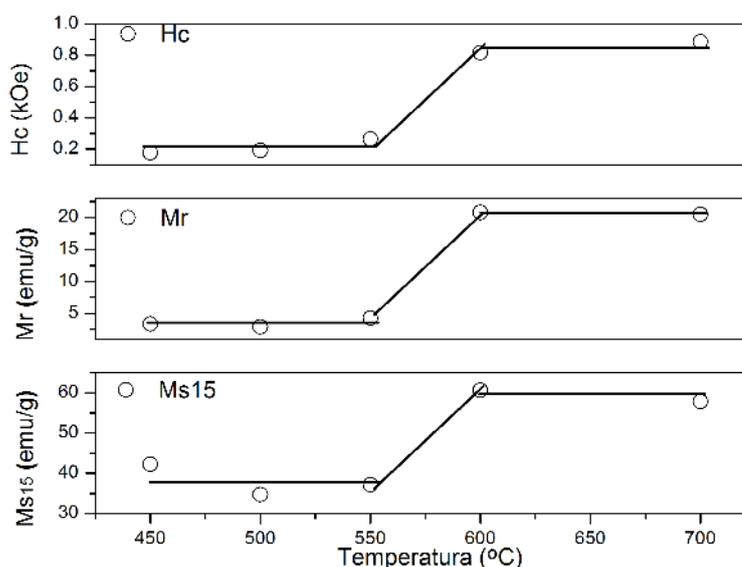


Figura 5.2: Valores do campo coercivo H_C , da magnetização remanente M_r e da magnetização de saturação a 15 kOe M_{S15} em função da temperatura de tratamento para as nanopartículas de $CoFe_2O_4$.

5.2 Difração de Raios X

Medidas de difração de raios X das amostras sintetizadas pela técnica do PVA foram realizadas com o propósito de identificar a formação das fases desejadas. A Figura 5.3 mostra os padrões de difração de raios X (DRX) para as nanopartículas de $CoFe_2O_4$. Cada amostra foi tratada em uma temperatura diferente, conforme indicado na Tabela 4.1. As amostras CFO450, CFO500 e CFO550 cristalizaram com uma estrutura de espinélio cúbico (grupo espacial $Fd\bar{3}m$, JCPDS 022-1086), típica para $CoFe_2O_4$.

Nas amostras CFO600 e CFO700, tratadas com temperaturas de 600 °C e 700 °C respectivamente, apesar de ainda se verificar a presença de ferrita de cobalto,

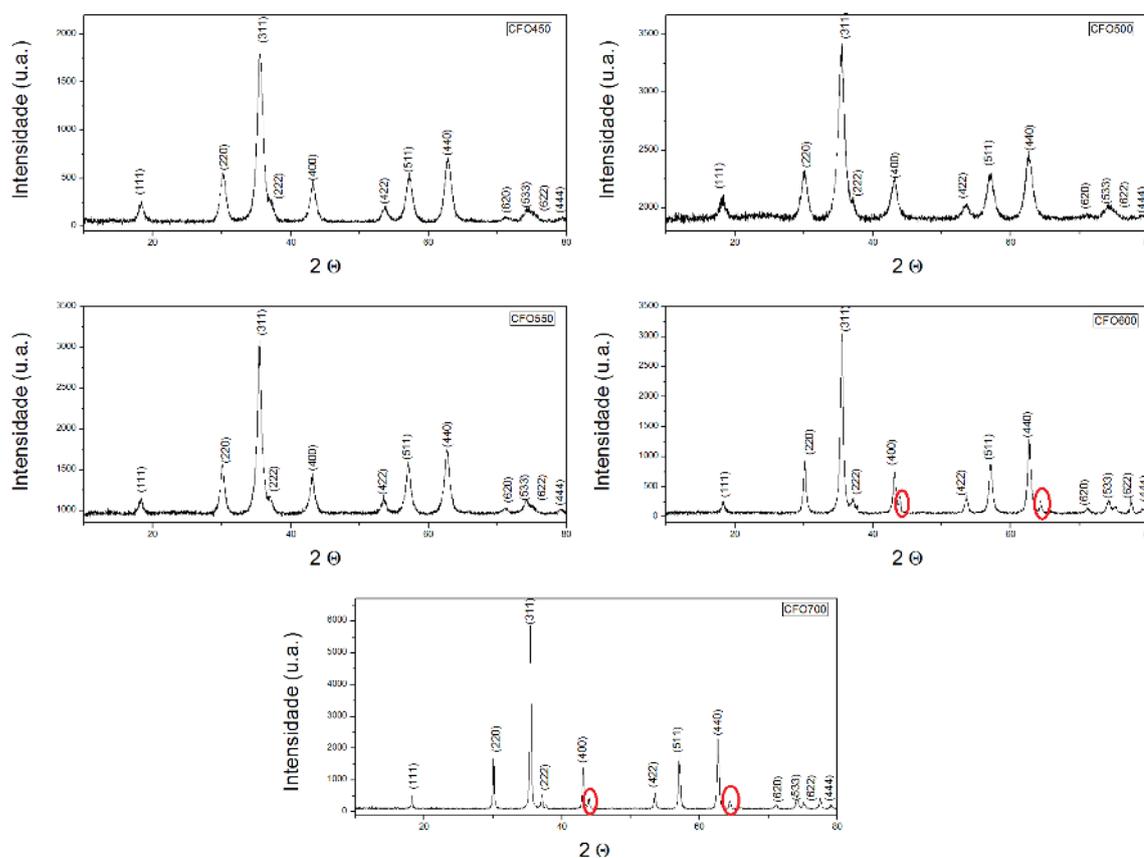


Figura 5.3: Difratogramas das amostras de $CoFe_2O_4$ sintetizadas via técnica do PVA.

é possível constatar a formação de carbetto de ferro, Fe_3C , (JCPDS 003-0400) e óxido de cobalto, $CoCo_2O_4$ (JCPDS 080-1538), respectivamente em ambas amostras, conforme destacado na Figura 5.3. Isso ocorre devido a existência de um agente redutor que com o aumento da temperatura provoca a formação de ferro metálico que pode combinar-se com o CO e formar carbetto de ferro [103]. Em consequência, essas amostras, CFO600 e CFO700, deixam de fazer parte do objetivo final deste trabalho, de utilizar uma nanopartícula de ferrita de cobalto monofásica.

5.3 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Medidas de espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier foram realizadas com o intuito de interpretar os teores de íons Fe^{3+} nos sítios A e B da

estrutura espinélio AB_2O_4 . Isto pode auxiliar na análise das propriedades magnéticas em relação a distribuição de íons Fe^{3+} nos sítios A e B da ferrita. A Figura 5.4 nos mostra os espectros de FTIR das nanopartículas de $CoFe_2O_4$ em diferentes temperaturas de tratamento térmico, as bandas 382, 397, 387, 380 e 401 cm^{-1} são atribuídas ao modo de vibração por estiramento dos grupos octaédricos ($Fe^{3+} - O^2$), enquanto as bandas 588, 592, 588, 584 e 592 cm^{-1} são devido às vibrações de alongamento dos grupos tetraédricos ($Fe^{3+} - O^2$), para as amostras CFO450, CFO500, CFO550, CFO600 e CFO700, respectivamente [104].

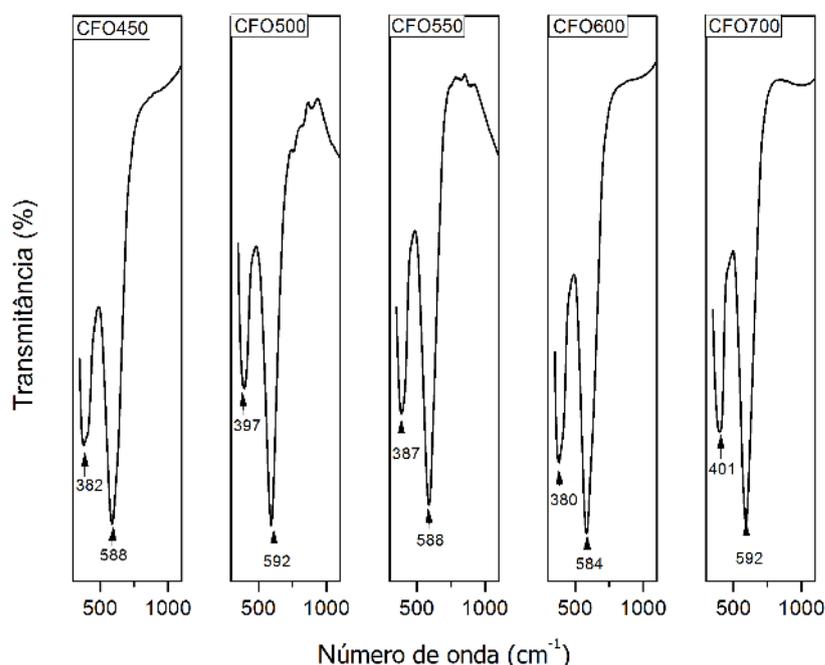


Figura 5.4: Espectros de FTIR das nanopartículas CFO para diferentes temperaturas.

A Tabela 5.1, mostra a área dos picos identificados por FTIR para as nanopartículas. Nota-se que a ocupação dos sítios mudam com o aumento da temperatura de tratamento térmico. Nota-se que a ocupação do sítio tetraedral diminui com o aumento da temperatura de tratamento térmico até 550 °C. Como em um espinélio normal 100% dos íons Fe^{3+} estão no sítio octaedral, concluímos que com o aumento da temperatura de tratamento, as amostras estão transitando para um espinélio cada vez mais inverso, o que leva a uma diminuição da magnetização.

Tabela 5.1: Área dos picos identificados por FTIR

	Sítio Tetraedral	Sítio Octaedral
<i>CFO450</i>	65%	35%
<i>CFO500</i>	64%	36%
<i>CFO550</i>	58%	42%
<i>CFO600</i>	63%	37%
<i>CFO700</i>	60%	40%

5.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão

As imagens adquiridas por microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de ferrita de cobalto sintetizadas via técnica do PVA, foram conduzidas em um microscópio eletrônico de transmissão *JEOL JEM-1400*, e estão retratadas na Figura 5.5, também na figura é observado um gráfico de distribuição do tamanho das nanopartículas, bem como um ajuste *log normal*. É possível observar a morfologia das nanopartículas e ressaltar as diferenças entre cada amostra. Na amostra CFO450 nota-se partículas com formatos esféricos e aglomerados que reúnem inúmeras nanopartículas e conseqüentemente formam estruturas maiores. Estas nanopartículas apresentam diâmetro médio de 8,1 nm. Para a amostra CFO500 observam-se partículas esféricas e cúbicas aglomeradas, com diâmetro médio 8,7 nm. Na amostra CFO550 pode-se observar um aumento no número de nanopartículas cúbicas com diâmetro médio de 14,5 nm. Para a amostra CFO600 notam-se nanopartículas esféricas e cúbicas aglomeradas e com diâmetro médio 25,8 nm. Para CFO700 observa-se uma não homogeneidade no seu tamanho e nanopartículas predominantemente cúbicas com diâmetro médio de 48,9 nm.

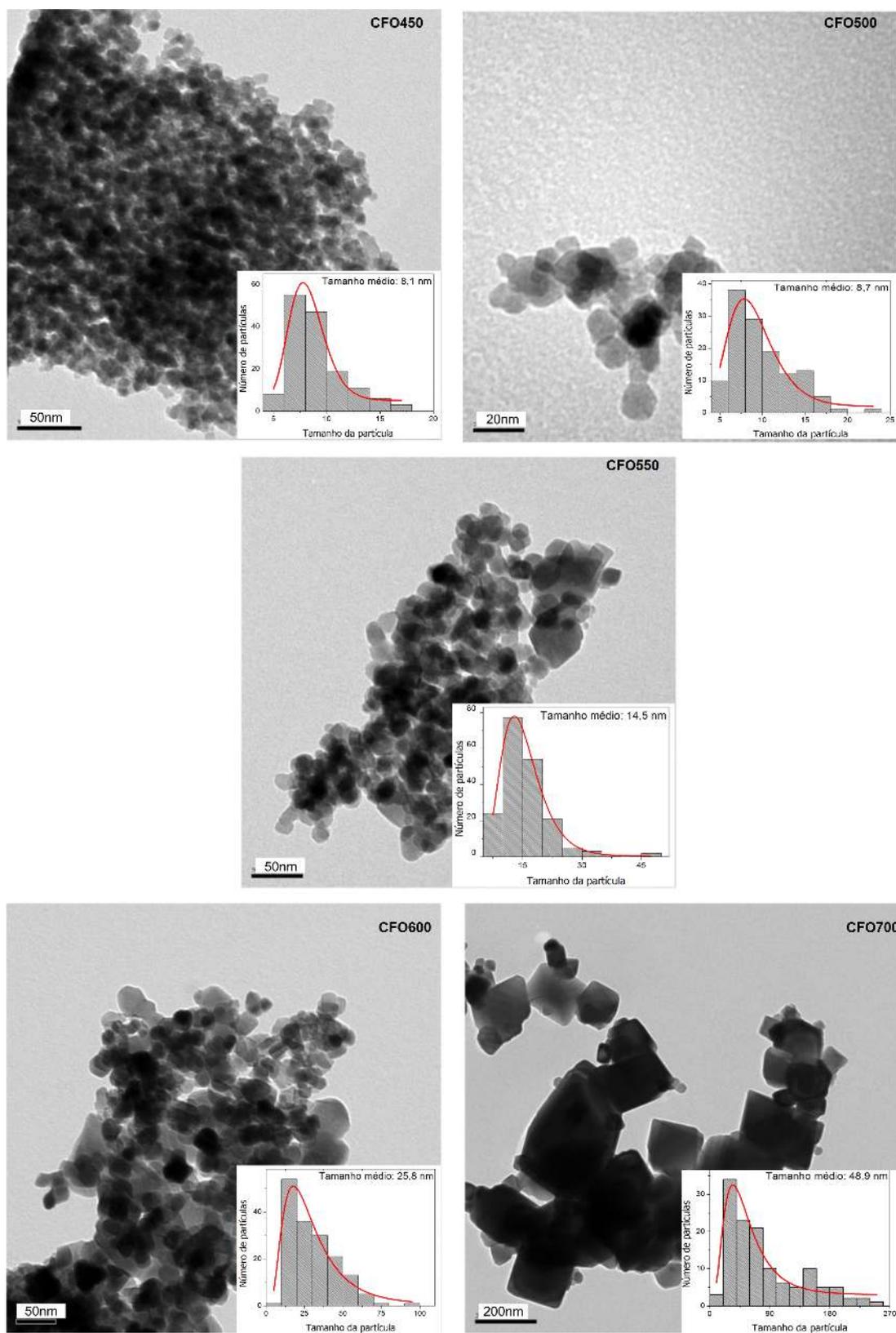


Figura 5.5: Microscopia eletrônica de transmissão das amostras de ferrita de cobalto: CFO450, CFO500, CFO550, CFO600 e CFO700, respectivamente.

5.5 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

Na figura 5.6 são apresentados os resultados de SAXS para as nanopartículas de *CFO* em diferentes temperaturas.

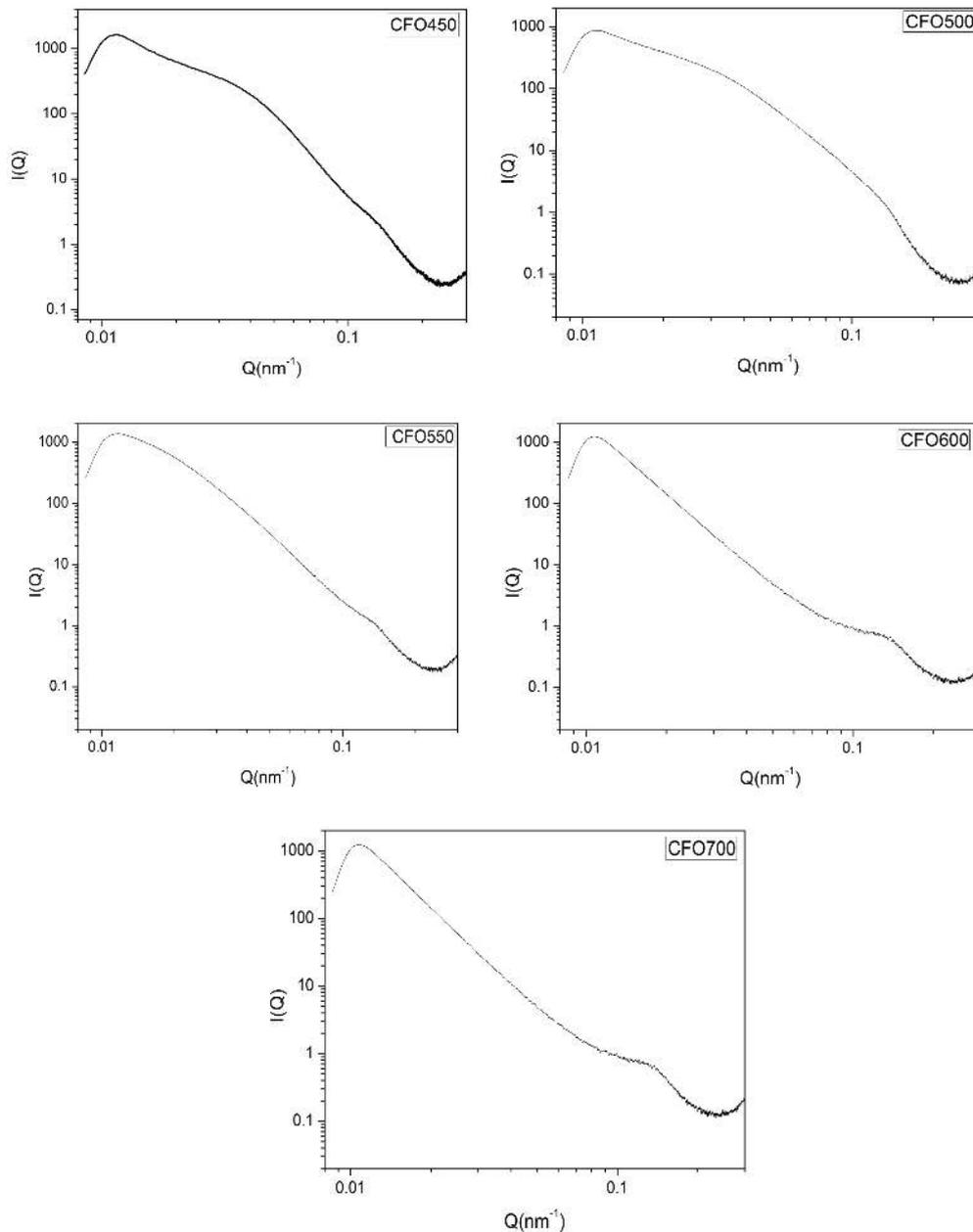


Figura 5.6: Resultados obtidos em medidas de SAXS das nanopartículas de ferrita de cobalto: CFO450, CFO500, CFO550, CFO600 e CFO700, respectivamente.

O raio médio das partículas (R_0), foi calculado usando a equação (5.1) a partir

dos valores do raio de giração (R_g), adquiridos das curvas dos gráficos (Figura 5.6). O raio de giração foi calculado através da Lei de Guinier na região dos Baixos q 's ($q \rightarrow 0$), foram usados em torno de 50 pontos. Na Tabela 5.2, é apresentada os valores de R_g e R_0 . Para sistemas que há uma distribuição de partículas, o valor de R_g tem peso muito grande das maiores partículas, ou seja, apenas um valor médio de R_g com peso muito grande nas maiores partículas espalhadas podem ser obtidos a partir da lei de Guinier [81].

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (5.1)$$

Tabela 5.2: Lei de Guiner: Raio médio da partícula

	R_g (nm)	χ_q	R_0 (nm)
<i>CFO450</i>	5,4	0,89	6,9
<i>CFO500</i>	5,9	0,65	7,6
<i>CFO550</i>	8,1	0,87	10,4
<i>CFO600</i>	9,6	0,18	12,4
<i>CFO700</i>	8,8	0,82	11,4

Para a lei des Porod os valores obtidos para as nanopartículas de *CFO* estão apresentados na Tabela 5.3. Os *fits* utilizando a lei de Porod foram realizados na região do altos q 's ($q \rightarrow \infty$) foram usados 100 pontos para os ajustes de todas as *CFO*. Podemos concluir que as superfícies das partículas são ligeiramente fractal. Isso porque valores de D entre 2 e 3 representam a dimensionalidade fractal da superfície, ou seja, representa a rugosidade fractal da superfície.

Tabela 5.3: Lei do Porod: Dimensão fractal da superfície - D .

	D
<i>CFO450</i>	$2,09 \pm 0,01$
<i>CFO500</i>	$2,01 \pm 0,02$
<i>CFO550</i>	$2,00 \pm 0,02$
<i>CFO600</i>	$2,01 \pm 0,49$
<i>CFO700</i>	$2,03 \pm 0,1$

Quando os sistemas de partículas são densamente empactados (isto é, amostras

aglomeradas, as distâncias relativas uma às outras chegam à mesma ordem de grandeza que as distâncias interiores das partículas. O padrão de interferência, portanto conterà contribuições de partículas vizinhas também.

Esse padrão de interferência adicional é múltiplo com o fator de forma de uma partícula única e é chamado de "fator de estrutura". Na cristalografia é conhecido como "fator de rede", porque contém as informações sobre as posições das partículas em relação umas às outras. Os efeitos de aglomerações tornam-se visíveis em pequenos ângulos pela formação de uma banda adicional, Figura 5.6. A intensidade da descida em valores de q pequenos é típica da potenciação de interação repulsiva. Um aumento de intensidade indica interação atrativa, que é muito semelhante em aglomerados [105].

Os tamanhos médios das nanopartículas foram determinados por TEM e complementados com os resultados SAXS. Para as amostras CFO450, CFO500 e CFO550 foi verificado um aumento no tamanho médio das nanopartículas, isso porque o SAXS é uma medida mais global. Os resultados de SAXS poderiam ser mais precisos se o intervalo de medida do número de onda (q) fosse aumentado, para isso seriam necessárias medidas utilizando luz síncrotron.

Ao analisar as cinco amostras com tratamentos térmicos em diferentes temperaturas, utilizando todas as técnicas de caracterização apresentadas até aqui, conclui-se que apesar da menor magnetização de saturação quando comparada com as amostras CFO450, CFO600 e CFO700, a amostra CFO550 apresenta a fase desejada, sem impurezas e melhor cristalização, como pode-se constatar no gráfico de DRX, em que se observa uma melhor definição dos picos. Por esse motivo, os nanocompósitos de $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ foram sintetizados utilizando-se as nanopartículas da amostra CFO550.

5.6 Nanocompósitos $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$

Uma série de amostras de nanocompósitos de ferrita de cobalto e titanato de bário foi sintetizada em diferentes razões molares, utilizando as nanopartículas CFO550, conforme descrito na Tabela 5.4.

Tabela 5.4: Amostras de nanocompósitos de $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ sintetizadas em diferentes razões molares.

Razão molar	Código
$3CoFe_2O_4 : 2BaTiO_3$	3CFO : 2BTO
$1CoFe_2O_4 : 1BaTiO_3$	1CFO : 1BTO
$1CoFe_2O_4 : 2BaTiO_3$	1CFO : 2BTO
$1CoFe_2O_4 : 3BaTiO_3$	1CFO : 3BTO

5.6.1 Difração de Raios X

A Figura 5.7 mostra os padrões de difração de raios X para os pós dos nanocompósitos. Estes nanocompósitos são constituídos de duas fases, a fase de ferrita de cobalto com estrutura cúbica espinélio (grupo espacial $Fd\bar{3}m$, JCPDS 022-1086), e a fase de titanato de bário em sua estrutura tetragonal (grupo espacial $P4mm$, JCPDS 05-0626) não foram detectadas fases indesejadas.

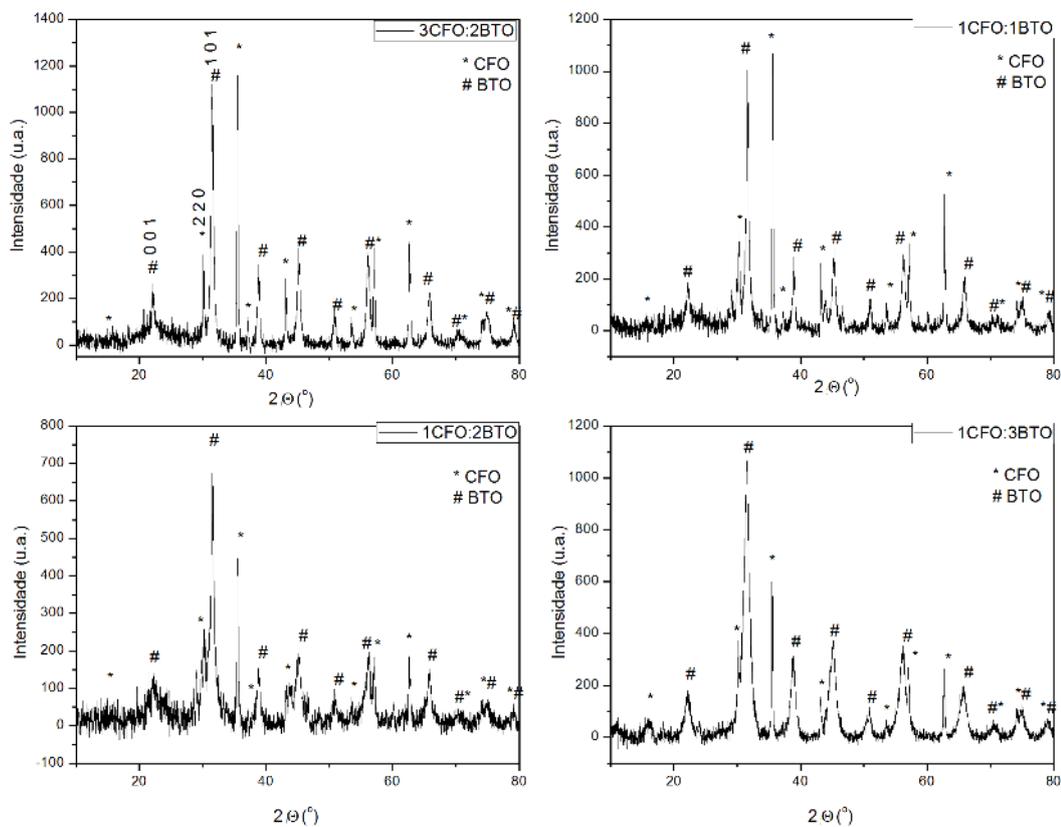


Figura 5.7: Padrões de DRX dos nanocompósitos de $CFO : BTO$ em diferentes razões molares.

5.6.2 Espectroscopia no Infravermelho com Transformada de Fourier

Para os nanocompósitos produzidos pode-se observar um alargamento nas bandas de absorção centrada em 580, 578, 576 e 561 cm^{-1} , 3CFO : 2BTO, 1CFO : 1BTO, 1CFO : 2BTO e 1CFO : 3BTO respectivamente, conforme a Figura 5.8, comparada com o espectro de FTIR da amostra CFO550. Este alargamento ocorre devido a superposição das bandas das estruturas de $CoFe_2O_4$ e $BaTiO_3$. De fato, existe uma banda em torno de 550 cm^{-1} típica da vibração $Ti - O$ do titanato de bário, correspondendo às vibrações de estiramento do octaedro TiO_6 [96,106]. Estes resultados, evidenciam que o método de síntese empregado foi adequado para a obtenção dos nanocompósitos CFO : BTO.

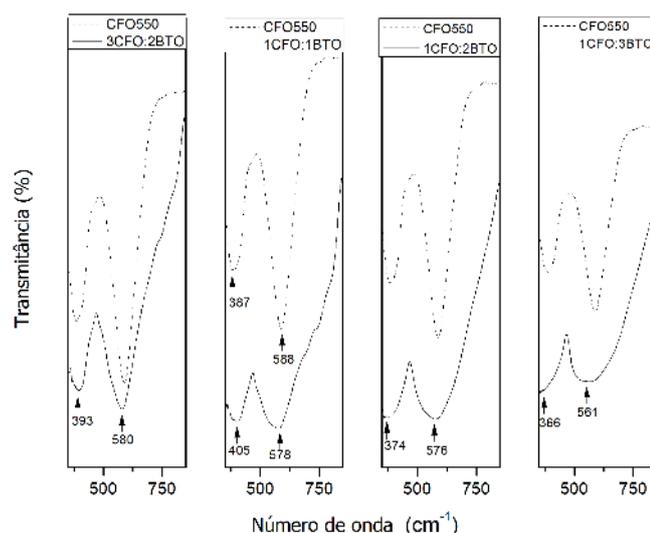


Figura 5.8: Espectros de FTIR dos nanocompósitos CFO:BTO em diferentes razões molares.

Tabela 5.5: Área dos picos identificados por FTIR.

	Sítio Tetraedral	Sítio Octaedral
3CFO : 2BTO	71%	29%
1CFO : 1BTO	68%	32%
1CFO : 2BTO	80%	20%
1CFO : 3BTO	73%	27%

A Figura 5.9 apresenta os espectros de FTIR para as amostras CFO550 e

1CFO:3BTO. A ferrita de cobalto apresenta bandas de absorção em torno de 390 cm^{-1} e 590 cm^{-1} correspondendo as vibrações dos sítios octaedral e tetraedral, respectivamente, que são indicativos da formação da estrutura ferrita espinélio. O número de onda do modo normal de vibração do arranjo tetraedral ($\sim 590\text{ cm}^{-1}$) é maior que do arranjo octaedral ($\sim 390\text{ cm}^{-1}$). Isto pode ser devido ao menor comprimento de ligação do sítio tetraedral comparado com o sítio octaedral. O espectro da amostra $1\text{CoFe}_2\text{O}_4 : 3\text{BaTiO}_3$, mostra duas bandas de absorção em torno de 550 cm^{-1} e 520 cm^{-1} . A banda em 550 cm^{-1} é atribuída a vibração de estiramento do TiO_6 que está ligado ao íon de bário, enquanto a outra banda é atribuída a vibração de estiramento do $\text{Ti} - \text{O}$ ao longo do eixo polar de polarização espontânea do BTO com fase tetragonal. Isto explica o aumento da área (Tabela 5.5) e o alargamento do pico em torno de 580 cm^{-1} e confirma a formação do nanocompósito [106].

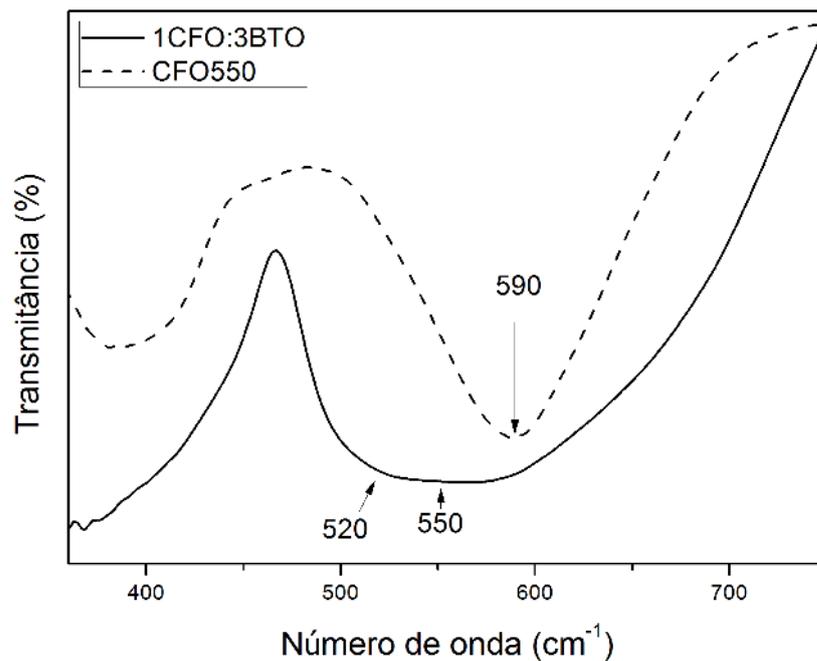


Figura 5.9: Espectros de FTIR da nanopartícula CFO550 e do nanocompósito 1CFO:3BTO.

5.6.3 Microscopia eletrônica de Transmissão

Os estudos da morfologia dos nanocompósitos $\text{CFO} : \text{BTO}$, foram realizados nas quatro diferentes razões molares e estão apresentados na Figura 5.10. As partículas dos nanocompósitos apresentam formato esférico semelhante para todas as amostras com diâmetro médio de 21,7 nm, 23,5 nm, 18,7 nm e 16,5 nm, respectiva-

mente à ordem descrita na Tabela 5.4.

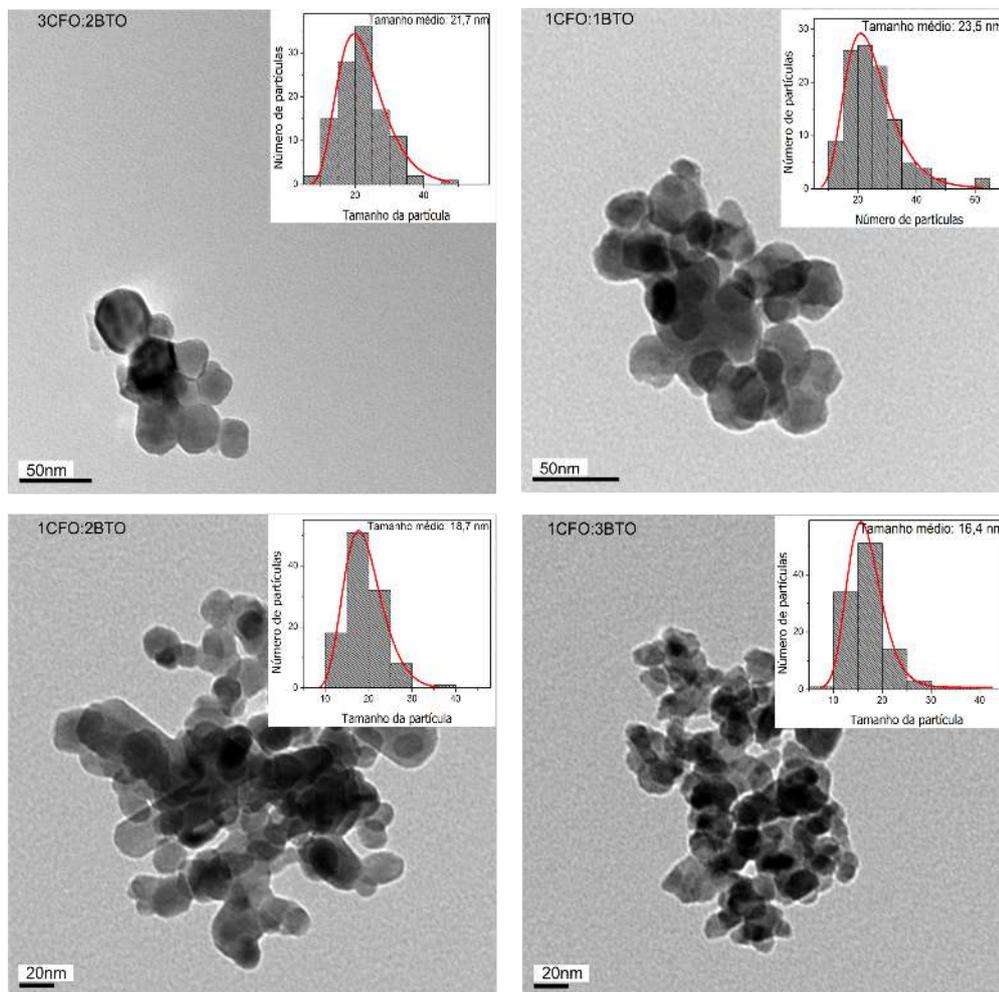


Figura 5.10: Microscopia eletrônica de transmissão dos nanocompósitos de ferrita de cobalto com titanato de bário em razão molar.

As imagens de HRTEM (Figura 5.11) corroboram com as imagens de TEM com informações adicionais, como por exemplo, as distâncias entre os planos cristalinos dos nanocompósitos magnetoelétricos.

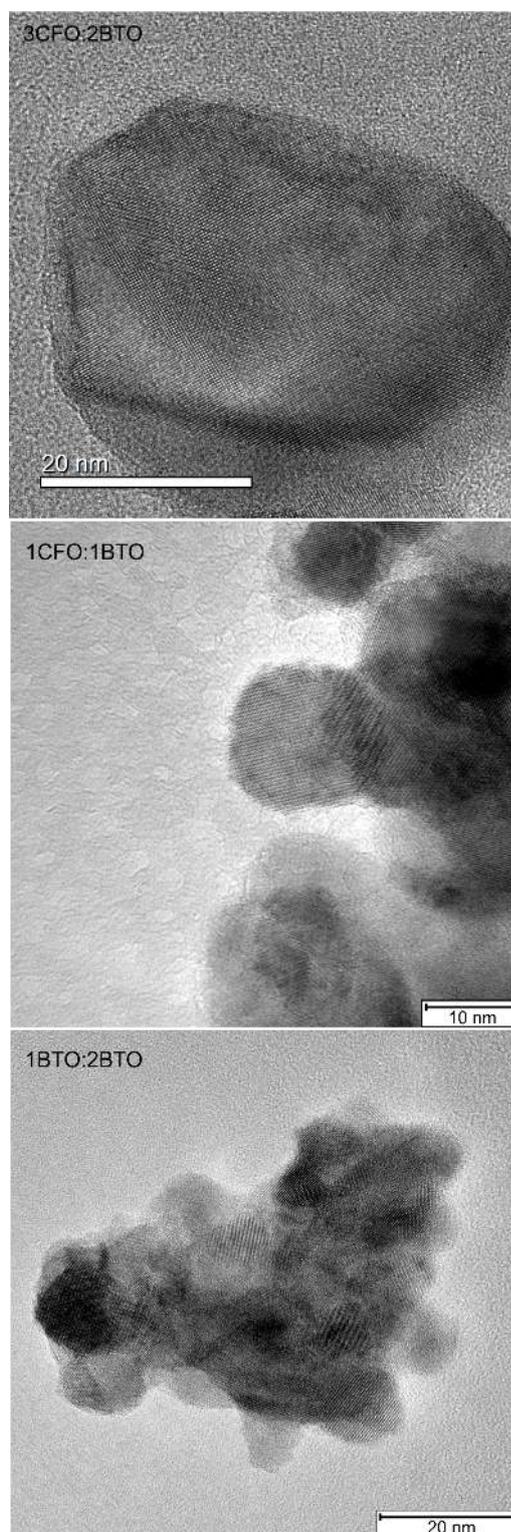


Figura 5.11: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocompósitos de ferrita de cobalto com titanato de bário em razão molar 3CFO:2BTO, 1CFO:1BTO e 1CFO:2BTO.

Na Figura 5.12, a imagem de HRTEM para o nanocompósito 3CFO:2BTO evidencia o tamanho e a presença das duas fases. Podemos observar também as distâncias interplanares e as estruturas cúbica e tetragonal, correspondentes a CFO e BTO respectivamente. Os valores estão de acordo com os espaços interplanares estimados pelo DRX, isso demonstra a boa cristalização das amostras.

Os parâmetros d da rede cristalina do nanocompósito foram obtidas a partir da equação $\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4d^2} (H^2 + K^2 + L^2)$, em que d é a distância interplanar, θ o ângulo de difração, λ o comprimento de onda da radiação $CuK\alpha$ e $(H K L)$ os respectivos índices dos planos cristalinos [107]. Utilizando com os resultados de HRTEM (Figura 5.12) podemos verificar que a medida da distância interplanar de 3,0 Å na superfície do nanocompósito é consistente com o plano CFO (2 2 0), enquanto os espaçamentos de 2,8 Å e 4,1 Å podem ser atribuído aos planos (1 0 1) e (0 0 1) do BTO, respectivamente.

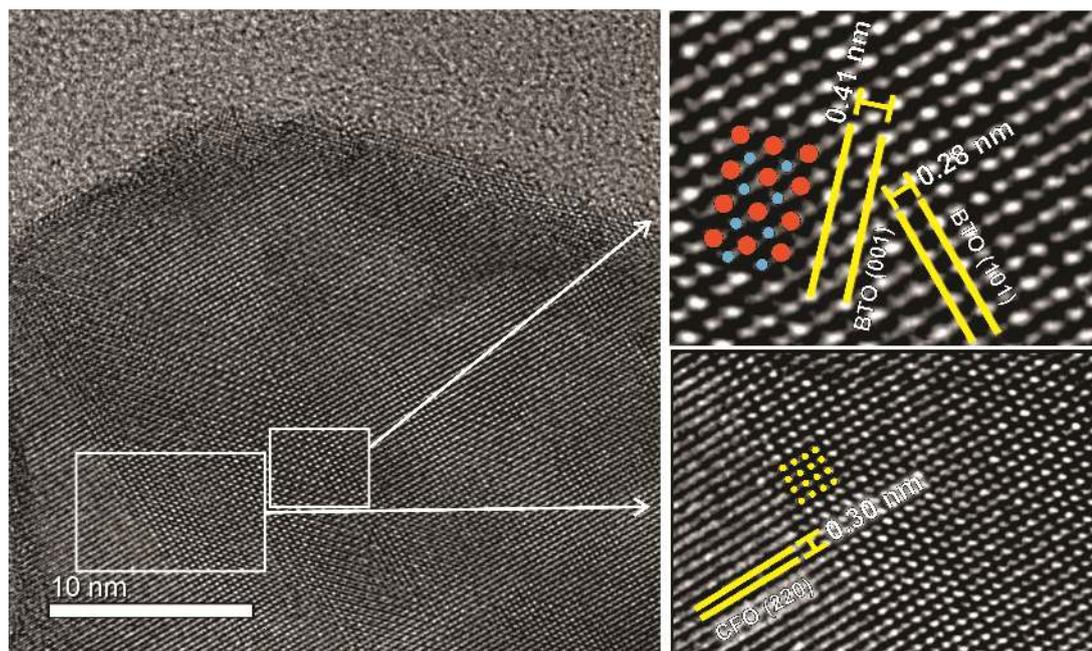


Figura 5.12: Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução dos nanocompósitos de ferrita de cobalto com titanato de bário em razão molar 3CFO:2BTO.

Para reforçar a confirmação das duas fases, em uma mesma partícula, no nanocompósito de CFO:BTO, uma amostra foi investigada no modo STEM em um microscópio eletrônico de varredura. As imagens do nanocompósito CFO:BTO na razão molar 1:1 estão representadas nas Figuras 5.13 (a) e (b). A Figura 5.13 (a)

apresenta o modo campo claro, enquanto a Figura 5.13 (b) modo campo escuro. A diferença entre esses dois modos de imagem está relacionada a qual população de elétron é usada para construir a imagem final [108]. As imagens de campo claro são construídas com base nos elétrons transmitidos, assim, quanto maior a massa do material mais escuro ele aparecerá. Imagens de campo escuro, por outro lado, usam os elétrons espalhados para construir a imagem final, dando um contraste final de imagem baseado na densidade do material e/ou número atômico. Consequentemente como a densidade do $CoFe_2O_4$ é diferente do $BaTiO_3$ temos como resultado o contraste entre os dois materiais. O estudo da composição elemental dos nanocompósitos foi realizada através da análise por espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) no centro da imagem do campo escuro, conforme indicado na Figura 5.13 (c). A caracterização por EDS mostra nanopartículas compostas por Co, Fe, Ba e Ti com proporções atômicas iguais a 1:2 para $Co : Fe$ e 1:1 para $Ba : Ti$, como esperado para o nanocompósito $CFO : BTO$ na razão molar 1:1.

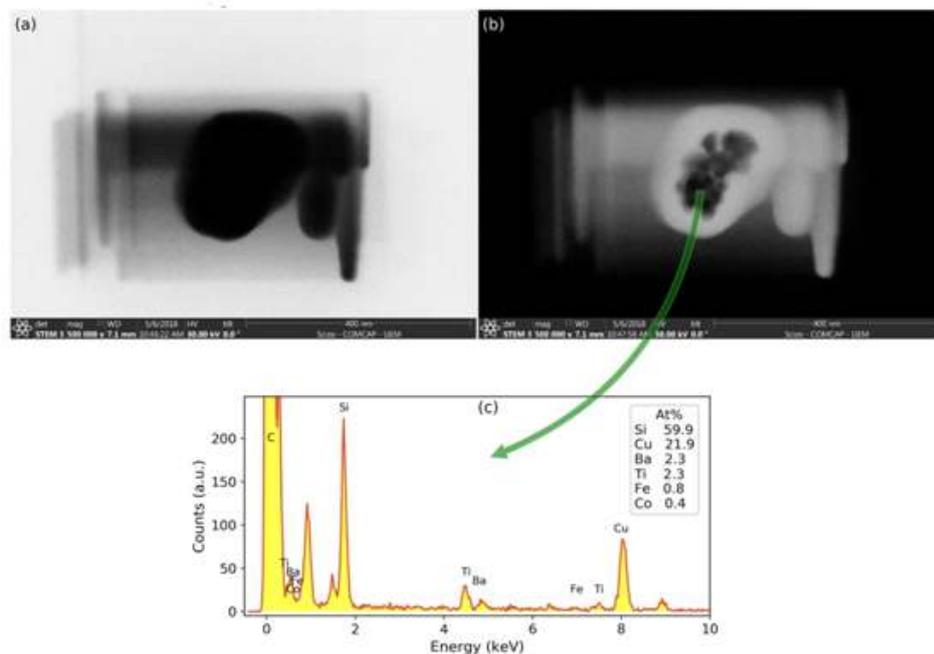


Figura 5.13: Análise de STEM modo: a) campo claro, b) campo escuro e c) EDS do nanocompósito 1CFO:1BTO.

5.6.4 Espalhamento de Raios X a Baixo Ângulo

Na Figura 5.14 são apresentados os resultados de SAXS para os nanocompósitos *CFO* : *BTO* em diferentes razões molares.

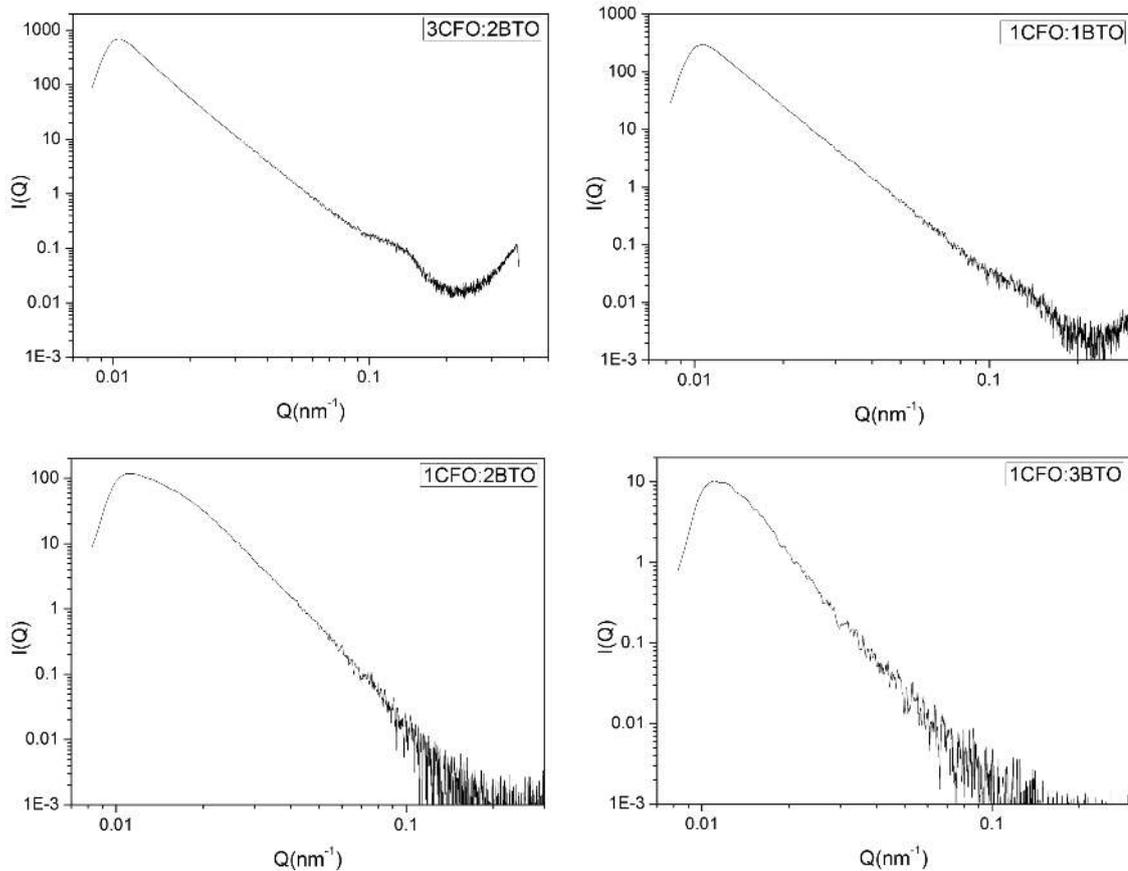


Figura 5.14: Resultados obtidos em medidas de SAXS dos nanocompósitos *CFO* : *BTO* em diferentes razões molares.

O raio médio dos nanocompósitos (R_0), foi calculado usando a equação 5.2 através dos valores do raio de giração (R_g), adquiridos das curvas dos gráficos (Figura 5.14). O raio de giração foi calculado através da Lei de Guinier na região dos baixos q 's ($q \rightarrow 0$), foram usados em torno de 50 pontos. A Tabela 5.6, apresenta os valores de R_g e R_0 . Para sistemas polidisperso, apenas um valor médio de R_g com peso muito grande nas maiores partículas espalhadas podem ser obtidos a partir da lei de Guinier [81].

$$R_0 = \sqrt{\frac{5}{3}} R_g \quad (5.2)$$

Tabela 5.6: Lei de Guiner: Raio médio da partícula

	R_g (nm)	χ_q	R_0 (nm)
3CFO : 2BTO	9,8	0,21	12,6
1CFO : 1BTO	5,4	0,97	6,9
1CFO : 2BTO	9,5	0,18	12,3
1CFO : 3BTO	10,6	0,17	13,7

Para a lei dos Porod os valores obtidos para os nanocompósitos *CFO* : *BTO* estão apresentados na Tabela 5.7, na região dos altos q 's ($q \rightarrow \infty$) foram usados 100 pontos para os ajustes. Para os nanocompósitos, podemos concluir que as superfícies são ligeiramente fractal mas muito próxima de uma superfície lisa. Isso porque valores de D entre 2 e 3 representam a dimensionalidade fractal da superfície, ou seja, representa a rugosidade fractal da superfície.

Tabela 5.7: Lei do Porod: Dimensão fractal da superfície dos nanocompósitos - D .

	D
3CFO : 2BTO	$1,99 \pm 0,11$
1CFO : 1BTO	$2,01 \pm 0,15$
1CFO : 2BTO	$2,03 \pm 0,20$
1CFO : 3BTO	$2,50 \pm 1,13$

Os efeitos de aglomeração também foi notado nos nanocompósitos, devido a formação de uma banda adicional na região dos q pequenos. Em que a intensidade de descida é típica da potenciação de interação repulsiva. Um aumento de intensidade indica interação atrativa, típico de aglomerados [105].

Complementando os resultados de TEM e HRTEM, a distribuição de tamanho dos nanocompósitos *CFO* : *BTO* foi avaliada por espalhamento de raios X a baixo ângulo (SAXS), os tamanhos médios mostraram-se pouco maiores que os valores médios obtidos por TEM, pois nas análises de SAXS o valor de R_g observado por meio da lei de Guinier tem peso muito grande das partículas maiores. Estes resultados poderiam ser mais precisos utilizando luz síncrotron.

5.6.5 Magnetometria de Amostra Vibrante

Para investigar as propriedades magnéticas dos nanocompósitos $CFO : BTO$, curvas de magnetização (M) foram obtidas em temperatura ambiente e os resultados das nanopartículas CFO550 e dos nanocompósitos em um campo máximo aplicado de 15 kOe estão apresentados na Figura 5.15 mostrando um comportamento quase semelhante. Os nanocompósitos em diferentes razões molares mostram valores reduzidos de M_s e M_r , Figura 5.16, comparados ao valor de CFO550 (Figura 5.2). O momento magnético dos nanocompósitos vem apenas da CFO550, pois o BTO é diamagnético. Essa diminuição se deve a diminuição da porcentagem da massa da CFO550 [6].

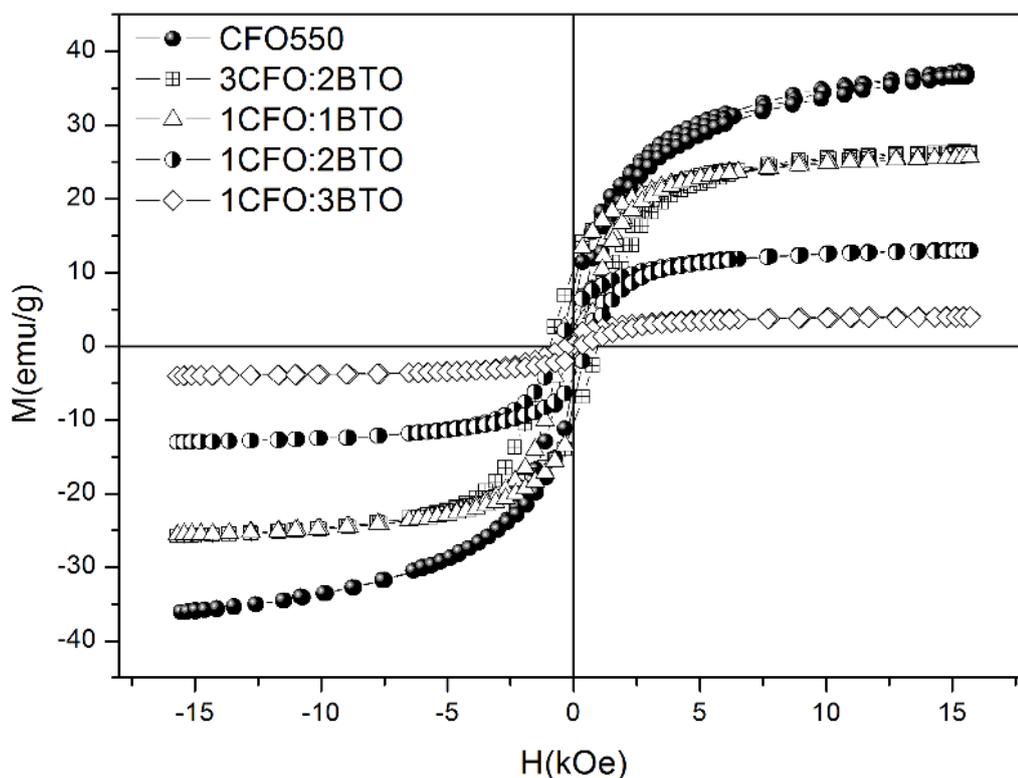


Figura 5.15: Curvas de Magnetização *vs* Campo magnético aplicado (H) para os nanocompósitos de $CFO : BTO$ em diferentes razões molares.

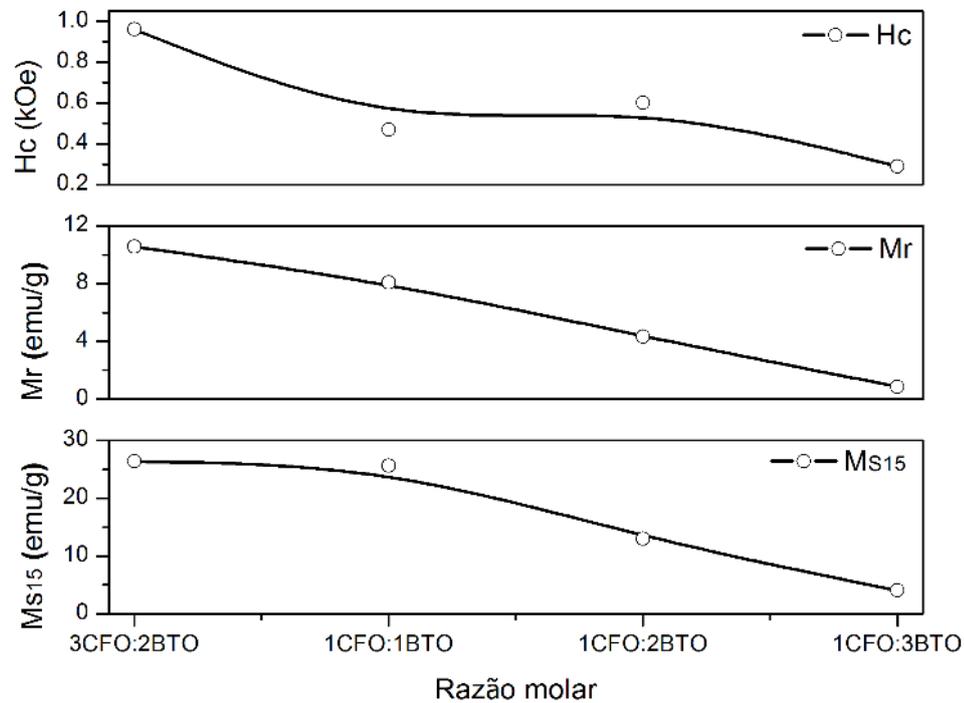


Figura 5.16: Valores do campo coercivo H_C , da magnetização de remanente M_r e da magnetização de saturação a 15 kOe M_{S15} para os nanocompósitos de $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ em diferentes razões molares.

Espera-se que a presença de efeitos não-magnéticos de BTO e interface influenciem o momento magnético dos nanocompósitos, alterando a distribuição de íons magnéticos e sua orientação de spin, afetando as propriedades magnéticas. O valor do campo coercitivo (H_C) aumentam nos nanocompósitos (Figura 5.16), comparado ao valor do H_C da CFO550, devido ao maior campo para reversão de spin na presença do BTO não magnético [6].

Todas as amostra mostraram comportamento ferrimagnético a temperatura ambiente.

5.6.6 Microscopia de Força Atômica

Os resultados obtidos por microscopia de força atômica complementam os resultados adquiridos por microscopias eletrônica de transmissão como morfologia e tamanho. A Figura 5.17 mostra a imagem topografica da nanopartícula de CFO550. Pode-se perceber uma altura de 27,4 nm.

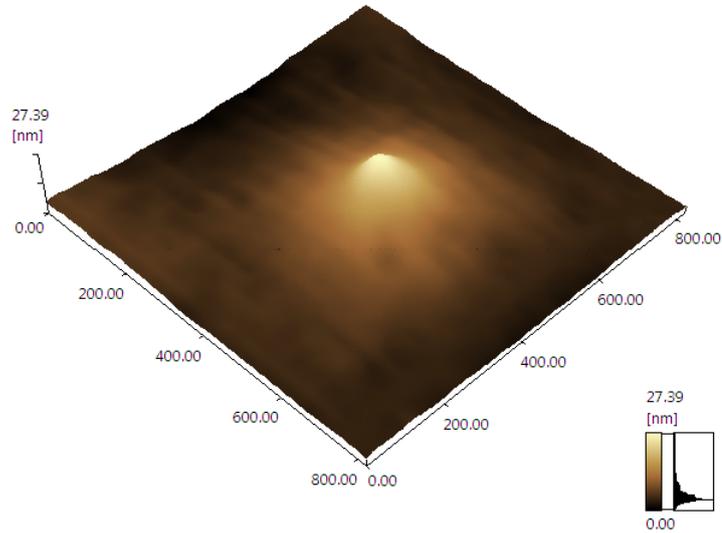


Figura 5.17: Topografia em 3D da nanopartícula CFO550.

A Figura 5.18 apresenta as imagens topograficas dos nanocompósitos CBT:BTO, adquiridas em um microscópio *Shimadzu SPM-9700*. O microscópio de força atômica (AFM) permite a caracterização em 3D dos nanocompósitos com uma resolução nanométrica, a técnica de AFM nos auxilia na confirmação adicional sobre os tamanhos dos nanocompósitos.

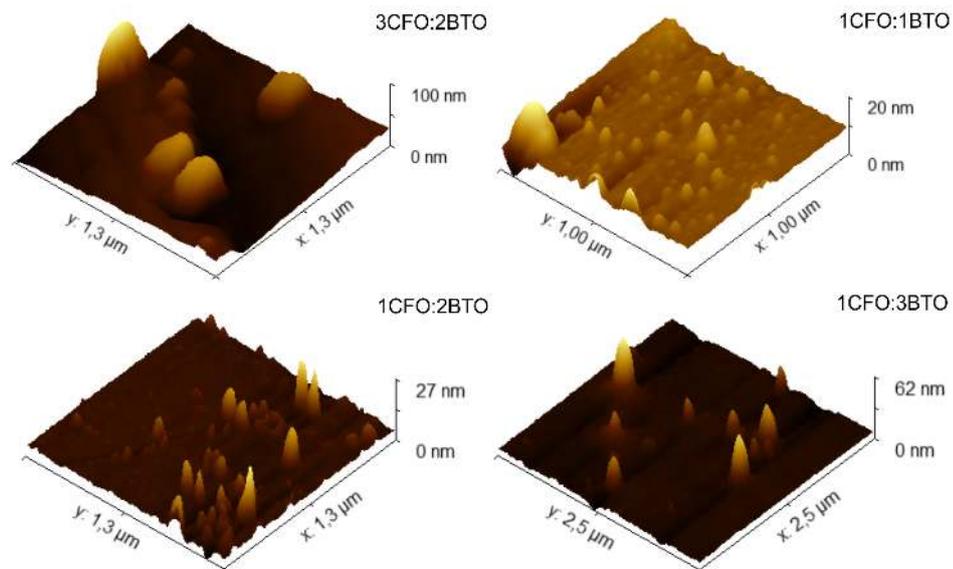


Figura 5.18: Topografia 3D dos nanocompósitos CFO:BTO em diferentes razões molares.

Para o nanocompósito $3CFO : 2BTO$ podemos observar com a topografia da superfície uma maior aglomeração. No entanto, para os nanocompósitos $1CFO : 1BTO$, $1CFO : 2BTO$ e $1CFO : 3BTO$ foi possível adiquirir as topografias de nanopartículas. Nota-se com o valor da altura que as partículas estão mais dispersas, reforçando os tamanhos médios encontrados na análise de TEM. Na Figura 5.19 é mostrado o tamanho médio de $16,5 \text{ nm}$ para uma partícula do nanocompósito $1CFO : 3BTO$, reforçando os valores encontrado por TEM.

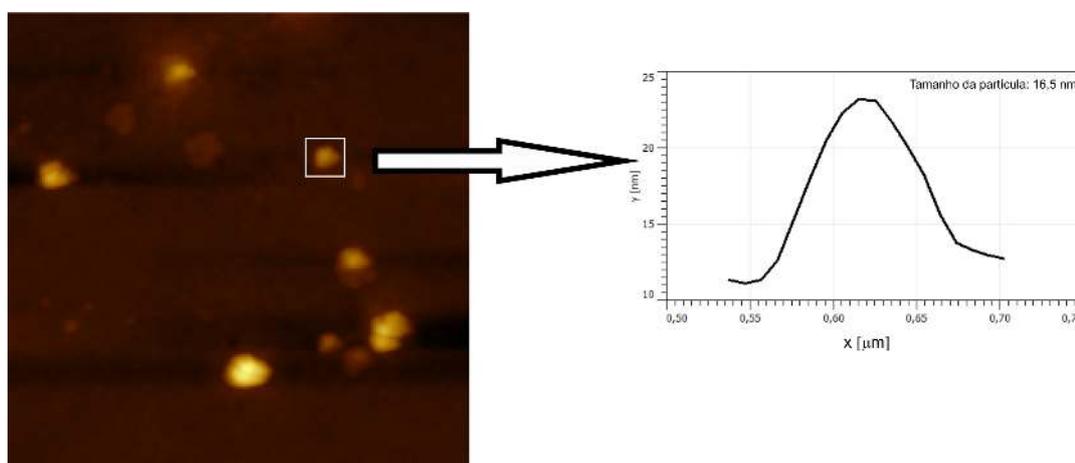


Figura 5.19: Topografia do nanocompósito $1CFO : 3BTO$.

5.6.7 Microscopia de Força Magnética

Os domínios ferroicos em nanoescala dos nanocompósitos foram estudados por microscopia de varredura por sonda, adiquiridas em um microscópio *Shimadzu SPM-9700*. A microscopia de força magnética (MFM) tem sido amplamente empregada em vários trabalhos para determinar domínios magnéticos. A MFM permite verificar mais de perto os domínios magnéticos dos nanocompósitos em uma região em nanoescala. As medidas de MFM foram realizadas em duas partes: varredura topográfica intercalada com o modo sem contato (*lift off*). Na primeira varredura, a topografia da superfície dos nanocompósitos é capturada usando modo de interação da ponta sobre uma área de varredura com força constante, Figura 5.20 (a), (b), (c) e (d). No modo sem contato (*lift off*), a ponta magnetizada foi elevada a uma altura constante, maior que o tamanho dos nanocompósitos para eliminar qualquer tipo de interação topográfica, e assim, a deflexão da ponta causada puramente por atração ou repulsão magnética entre a sonda e o nanocompósito construiu as imagens da Figura 5.20 (a'),

(b'), (c') e (d'), descrevendo a presença de domínios magnéticos. A técnica de MFM nos permitiu detectar domínios magnéticos dos nanocompósitos em nanoescala. Ou seja, esta técnica nos permitiu comprovar a existência de núcleos magnéticos (CFO) nos nanocompósitos.

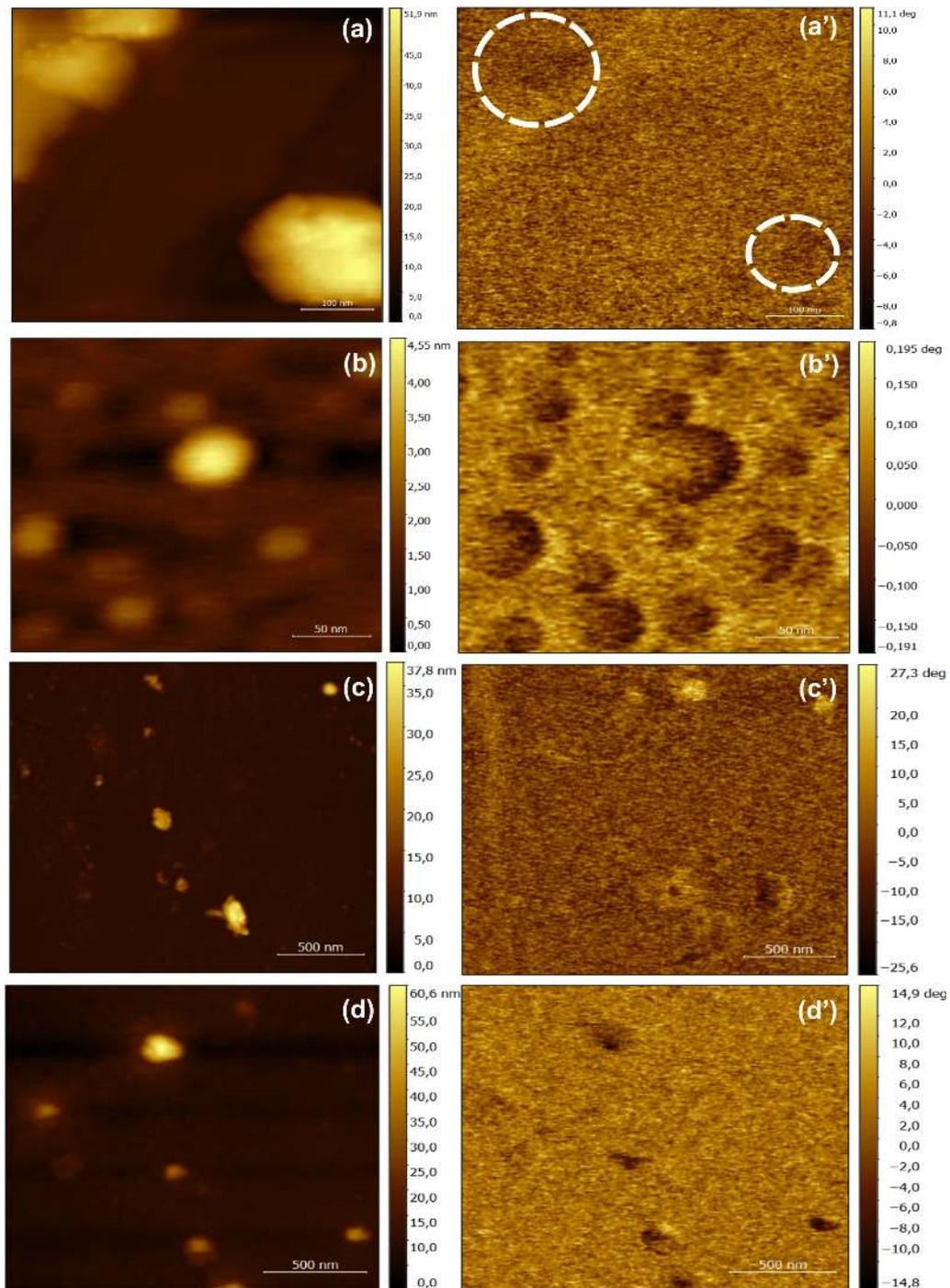


Figura 5.20: Imagens de microscopia de força magnética para os nanocompósitos $CFO : BTO$: (a) modo contato de varredura e (a') modo sem contato, amostra $3CFO : 2BTO$; (b) modo contato de varredura e (b') modo sem contato, amostra $1CFO : 1BTO$; (c) modo contato de varredura e (c') modo sem contato, amostra $1CFO : 2BTO$; (d) modo contato de varredura e (d') modo sem contato, amostra $1CFO : 3BTO$.

A Figura 5.21 reforça o resultado de MFM da amostra $3\text{CFO} : 2\text{BTO}$. As imagens foram adquiridas em um nanoscópio de força de varredura multimodo V - *Veeco*, no laboratório do grupo de pesquisa MeMDRL na Universidade do Texas de San Antonio - UTSA. Por causa da interação amostra e ponta, as regiões mais escuras resultam da atração, enquanto as regiões mais brilhantes são indicativas de repulsão.

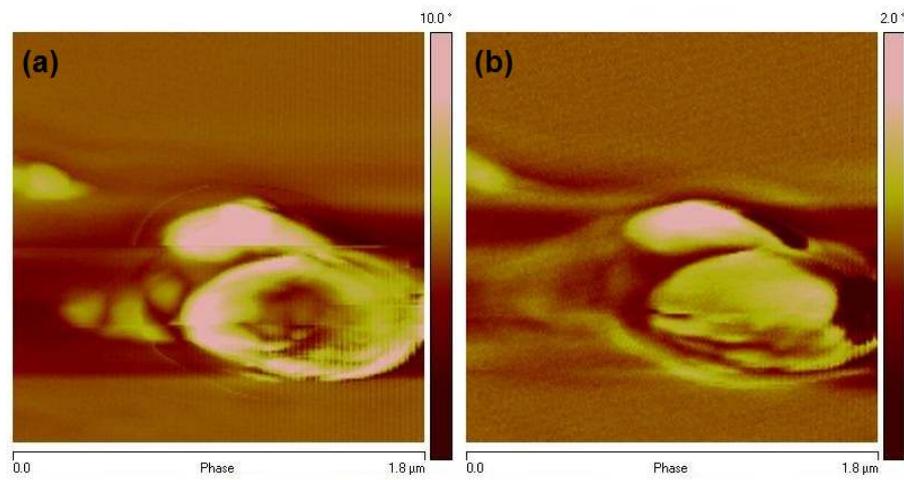


Figura 5.21: Imagens de fase obtidas por microscopia de força magnética para o nanocompósito $3\text{CFO} : 2\text{BTO}$: (a) modo contato de varredura e (b) modo sem contato.

A Figura 5.22 apresenta os resultados de MFM adquiridas em um microscópio *Shimadzu SPM-9700*, para a nanopartícula CFO550 no modo sem contato. Pode-se observar as mudanças na fase dos domínios magnéticos. A imagem em 3D (a direita) ressalta o contraste em regiões mais claras e mais escuras indicando a atração e a repulsão dos domínios magnéticos.

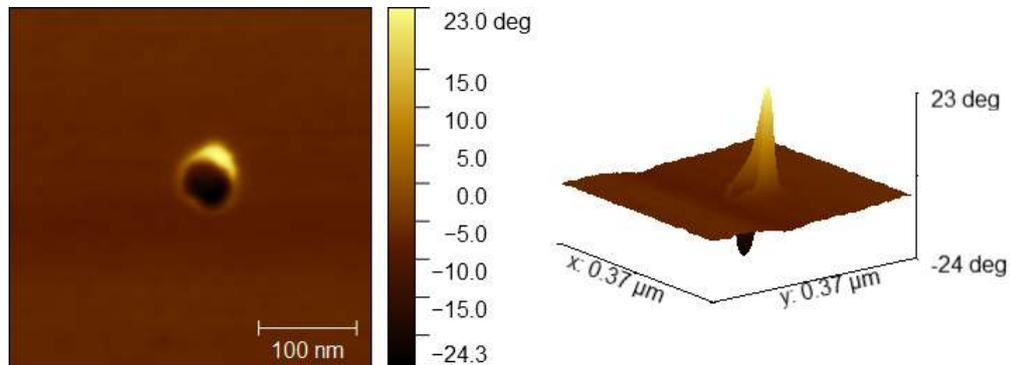


Figura 5.22: Imagens de fase obtidas por microscopia de força magnética para uma nanopartícula da amostra *CFO550*, modo sem contato.

5.6.8 Microscopia de Força de Piezoresposta

Os domínios ferroicos em escala nanométrica dos nanocompósitos foram estudados usando microscopia de força de varredura multimodo V- *Veeco*. Neste trabalho a microscopia de força de piezoresposta (PFM), foi empregada para estudar a resposta ferroelétrica dos nanocompósitos. As análises foram obtidas no laboratório do grupo de pesquisa MeMDRL na Uiversidade do Texas de San Antonio - UTSA.

Nas análises utilizando o módulo de Piezo Força no nanoscópio, uma tensão é aplicada por uma ponta condutora na amostra, esta tensão de polarização aplicada gera uma vibração localizada dentro da amostra. A tensão acumulada provoca alteração na polarização do material ferroelétrico observado. Esta alteração na polarização é obtida como "dentro e fora" de fase da resposta da amostra dando origem aos respectivos padrões mais claros e mais escuros na imagem as quais indicam diferentes orientações de domínios.

A mudança de domínio ferroelétrico foi observada aplicando-se uma tensão de corrente contínua de +10 V e -10 V. O contraste da fase como mostrado na Figura 5.23 é observado apenas sob a influência da tensão aplicada, indicando que as nanopartículas possuem um comportamento ferroelétrico (polarização elétrica). Essas regiões correspondem a parte ferroelétricas dos nanocompósitos (*BTO*).

Estas análises nos permitiram concluir que os nanocompósitos produzidos neste trabalho, junto com núcleos magnéticos, possuem também uma resposta ferroelétrica. Isto já era esperado pois as análises prévias (DRX, FTIR e HRTEM) mostraram a presença de *BaTiO₃* tetragonal, que é um material ferroelétrico.

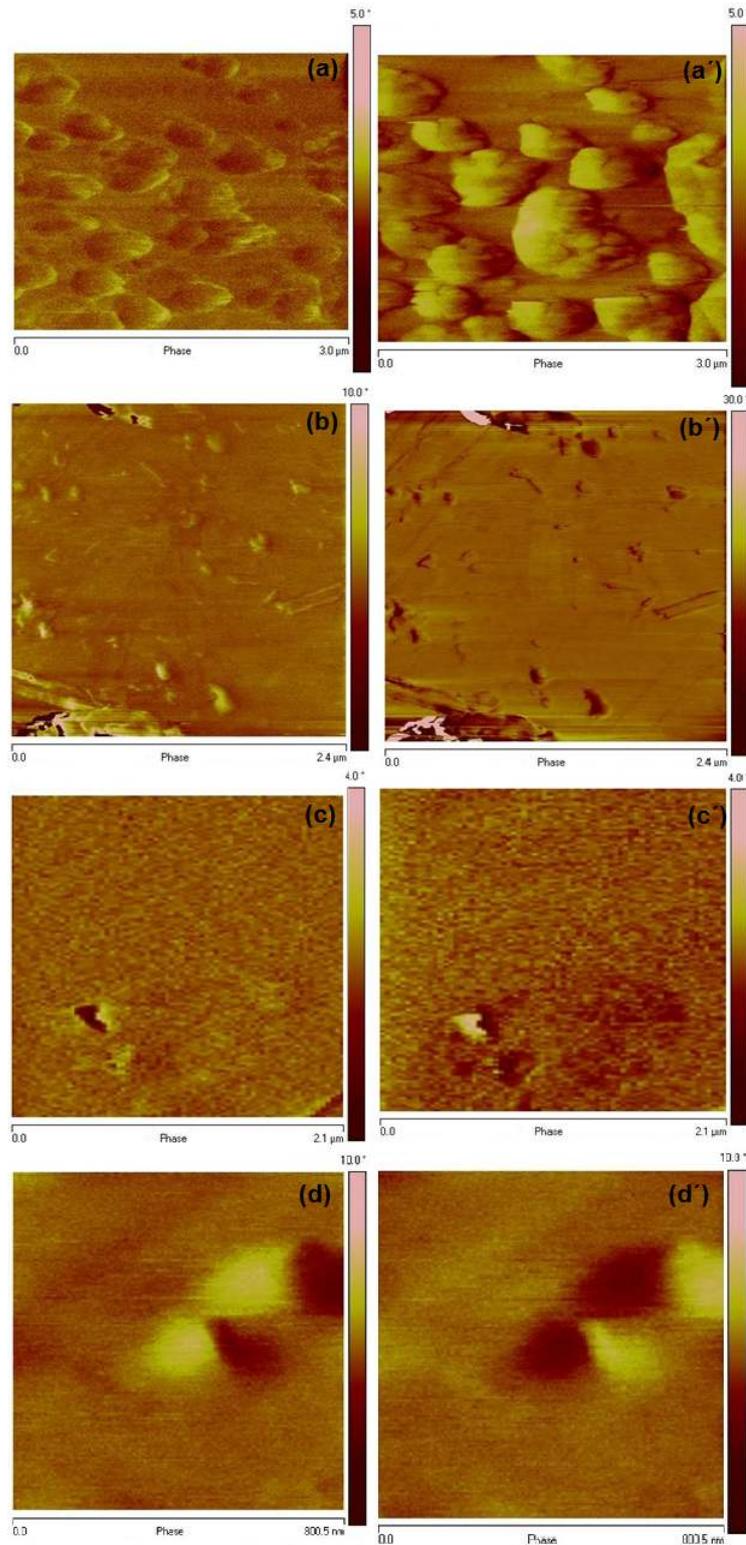


Figura 5.23: Imagens de fase obtidas por microscopia de piezoresposta com tensões de polarização opostas. $3\text{CFO} : 2\text{BTO}$ (a): +10 V e (a'): -10 V; $1\text{CFO} : 1\text{BTO}$ (b): +10 V e (b'): -10 V; $1\text{CFO} : 2\text{BTO}$ (c): +10 V e (c'): -10 V; $1\text{CFO} : 3\text{BTO}$ (d): +10 V e (d'): -10 V.

A Figura 5.24 correnponde a imagem de fase obtida por PFM da amostra CFO550, em que em (a) foi aplicado uma tensão de +10 V e em (a') foi aplicado -10 V, como podemos observar, não houve mudança de contraste, o que é esperado, pois a ferrita de cobalto não apresenta propriedades elétricas.

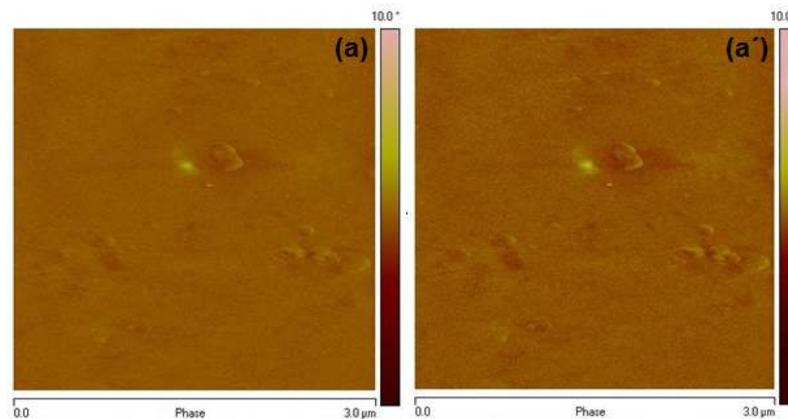


Figura 5.24: Imagens de fase obtidas por microscopia de piezoresposta com tensões de polarização opostas da amostras de CFO550.

Sendo assim, concluímos que o objetivo de obter nanocompósitos magnetoelétricos foi alcançado com sucesso. De fato, produzimos nanocompósitos com diferentes concentrações de $CoFe_2O_4$ e $BaTiO_3$ com propriedades magnéticas e ferroelétricas simultaneamente.

Como os dois componentes dos nanocompósitos aqui produzidos encontram-se em escala nanométrica e possuem propriedades magnetoestritiva ($CoFe_2O_4$) e piezoelétrica ($BaTiO_3$), acreditamos que, quando submetidos a aplicação de campo magnético ou elétrico, estes componentes interagem de forma a apresentar um efeito magnetoelétrico não-linear, como proposto por Blinc (Subsessão 2.10).

Para que este fato fosse confirmado seria necessário a realização de medidas do coeficiente magnetoelétrico em escala nanométrica. Este tipo de caracterização é um desafio para ser explorado no futuro.

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, a síntese para a obtenção de nanopartículas de ferrita de cobalto se mostrou eficaz. Na técnica de PVA, as nanopartículas de CFO, com estrutura cristalina cúbica do tipo espinélio, se formaram nas temperaturas de tratamento térmico de 450, 500 e 550 °C. A partir desta temperatura fases indesejadas foram verificadas deixando de fazer parte do objetivo deste trabalho. As curvas de magnetização *vs* campo magnético mostraram que as nanopartículas de CFO possuem um comportamento ferrimagnético a temperatura ambiente. As análises de FTIR mostraram que a ocupação do sítio tetraedral diminui com o aumento da temperatura até 550 °C, mostrando que, com o aumento da temperatura de tratamento térmico, as amostras estão transitando para um espinélio inverso, o que leva a uma diminuição da magnetização. Com a técnica de SAXS observou-se que as superfícies das nanopartículas são ligeiramente fractais. As análises de TEM para a amostra CFO550 confirmaram um formato cúbico predominante, com diâmetro médio de 14,5 nm.

Depois destes estudos iniciais sobre as propriedades das nanopartículas produzidas concluímos que a ferrita de cobalto tratada termicamente a 550 °C foi a que apresentou a fase desejada, sem impurezas e melhor cristalização. Por esse motivo, os nanocompósitos de $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ foram sintetizados utilizando-se a amostra CFO550.

Os nanocompósitos CFO : BTO em diferentes proporções molares foram sintetizados com sucesso usando a combinação do método de PVA para preparar as nanopartículas magnéticas e o método citrato-gel para sintetizar o BTO. As análises de DRX comprovaram a presença das duas fases cristalográficas distintas, CFO e BTO, com estruturas cúbica espinélio e tetragonal, respectivamente. Os espectros de FTIR mostraram um alargamento da banda de absorção centrada em torno de 580 cm^{-1} , devido a superposição das bandas do $CoFe_2O_4$ e do $BaTiO_3$, confirmando

a formação dos nanocompósitos. Medidas de TEM confirmaram a nanoestrutura com formato esférico para todas as variações molares dos nanocompósitos, as análises de HRTEM corroboraram com os resultados de TEM e DRX, mostrando a presença das duas estruturas em uma única partícula. As análises de EDS-STEM mostraram qualitativamente todos os elementos contidos nos nanocompósitos. Os resultados de SAXS mostraram que os nanocompósitos possuem superfícies muito próximas de uma superfície lisa. As análises de VSM mostraram que todas as amostras apresentaram comportamento ferrimagnético e que o BTO diminui o efeito de anisotropia na superfície das nanopartículas de *CFO*. As imagens de AFM confirmaram a topografia dos nanocompósitos. As medidas de MFM permitiram verificar os domínios magnéticos dos nanocompósitos. As análises de PFM mostraram que os nanocompósitos *CFO* : *BTO* possuem uma resposta ferroelétrica, mostrando a presença de *BaTiO₃* tetragonal, que é um material ferroelétrico, concordando com as análises prévias (DRX, FTIR e HRTEM).

Sendo assim, conclui-se que o objetivo de obter nanocompósitos multiferroico foi alcançado com sucesso. De fato, produzimos nanocompósitos com diferentes concentrações de *CoFe₂O₄* e *BaTiO₃* com propriedades magnéticas e ferroelétricas simultaneamente. Como os dois componentes dos nanocompósitos aqui produzidos encontram-se em escala nanométrica e possuem propriedades magnetoestrutiva (*CoFe₂O₄*) e piezoelétrica (*BaTiO₃*), acreditamos que, quando submetidos a aplicação de campo magnético ou elétrico, estes componentes interagem de forma a apresentar um efeito magnetoelétrico não-linear, com proposto por Blinc.

Por fim, as rotas de síntese empregadas neste trabalho propõem sua capacidade de sintetizar nanopartículas magnéticas e nanocompósitos magnetoelétricos com tamanhos e propriedades ferroicas adequadas para aplicações biológicas e biomédicas.

Perspectivas

O trabalho desenvolvido concebeu uma série de perspectivas futuras dentre as quais pode-se ressaltar:

- (i) Medidas de magnetização *vs* temperatura;
- (ii) A formação de um espinélio normal em torno da temperatura de 550 °C com o intuito de maximizar a magnetização;
- (iii) Síntese de nanocompósitos na estrutura *Core-Shell*;
- (iv) Estudar a tensão interfacial dos nanocompósitos por *geometric phase analysis* – GPA;

- (v) Realizar testes de citotoxicidade *in vitro*;
- (vi) Realizar medidas de magneto-elasto-eletroporação *in vitro*.

APÊNDICE A

A.1. ARTIGO COMPLETO PUBLICADO EM PERIÓDICOS

1. P. N. OLIVEIRA; **D. ALANIS**; R. D. BINI; D. M. SILVA; G. S. DIAS; I. A. SANTOS; L. F. COTICA; R. GUO and A. S. BHALLA. Synthesis and characterization of structural, microstructural and ferroc properties of $CoFe_2)_4$ nanoparticles and $CoFe_2)_4 : BaTiO_3$ core-shell nanocomposites. *Integrated Ferroelectrics*, **174**, 88-97, (2016).

2. **D. ALANIS**; M. DUTTA; G. S. DIAS; I. A. SANTOS; R. GUO; A. S. BHALLA and L. F. COTICA. Ferroelectric, Magnetic and Microstructural Studies on $CoFe_2)_4 : BaTiO_3$ Core-Shell Magnetoelectric Nanocomposites Using Microscopy. *Ferrielectrics*. No prelo.

A.2. Apresentações de trabalhos durante o período do Doutorado:

1. **ALANIS D.**; OLIVEIRA P. N.; BINI R. D.; SILVA D. M.; DIAS G. S.; SANTOS I. A.; COTICA L. F. Synthesis and structural analysis of $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ core-shell nanocomposites. In: International Workshop on Advances in Multifunctional, Multiferroic Materials and Their Applications, 2015, Maringá. Tipo: Poster

2. BINI R. D.; OLIVEIRA P. N.; **ALANIS D.**; SILVA D. M.; DIAS G. S.; SANTOS I. A.; COTICA L. F. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 core-shell

nanoparticles suitable for biological applications. In: International Workshop on Advances in Multifunctional, Multiferroic Materials and Their Applications, 2015, Maringá. Tipo: Poster

3. **ALANIS D.**; OLIVEIRA P. N.; BINI R. D.; SILVA D. M.; DIAS G. S.; SANTOS I. A.; COTICA L. F. Structural and magnetic properties of $CoFe_2O_4$: $BaTiO_3$ core-shell nanocomposites synthesized employing a two steps route. In: IX SBPMat e IX Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro. Tipo: Poster

4. BINI R. D.; OLIVEIRA P. N.; **ALANIS D.**; SILVA D. M.; DIAS G. S.; SANTOS I. A.; COTICA L. F. Synthesis and characterization of Fe_3O_4 nanoparticles coated with uniform layers of silica. In: IX SBPMat e IX Brazilian MRS Meeting, 2015, Rio de Janeiro. Tipo: Poster

5. **ALANIS D.**; BINI R. D.; VOLNISTEM E. A.; SILVA D. M.; DIAS G. S.; SANTOS I. A.; GUO R.; BHALLA A. S.; COTICA L. F. Synthesis, structural, microstructural and ferroic properties of $CoFe_2O_4$: $BaTiO_3$ nanocomposites. In: The 14th International Meeting on Ferroelectricity - IMF, 2017, San Antonio - Tx. Tipo: Poster

6. **ALANIS D.**; GUO R.; BHALLA A. S.; COTICA L. F. Synthesis, and analyses, structural and microstructural of $CoFe_2O_4$: $BaTiO_3$ nanocomposites. In: Materias Science & Technology - MS&T18. Columbus - Oh. Tipo: Poster

7. **ALANIS D.**; DUTTA M.; GUO R.; BHALLA A. S.; COTICA L. F. $CoFe_2O_4$: $BaTiO_3$ nanocomposites: Synthesis, structural, microstructural and ferroic properties. In: Materias Science & Technology - MS&T18. Columbus - Oh. Tipo: Poster

Referências Bibliográficas

- [1] Redigueri C. F. Study on the development of nanotechnology in advanced countries and in Brazil. *Brazilian Journal of Pharmaceutical Sciences* **45**, 189-200, (2009).
- [2] <https://statnano.com/news/57105>. Acessado em 08/11/2018.
- [3] Feynman, R. Há mais espaço lá em baixo. *Engineering and Science*, (1960).
- [4] Melo, C. P.; Pimenta, M. A. Nanociência e Nanotecnologia. *Parcerias Estratégicas*, **18**, 9-21, (2004).
- [5] Lu A. H.; Salabas L.; Schuth F. Magnetic Nanoparticles: Synthesis, protection, functionalization and application. *Angewandte chemie - International Edition*, **46**, 1222-1244, (2007).
- [6] Selvi M. M.; Manimuthu P.; Kumar K. S.; Venkateswaran C. Magnetodielectric properties of $CoFe_2O_4 - BaTiO_3$ core-shell nanocomposite. *Journal of Magnetic Materials*, **369**, 155-161, (2014).
- [7] Betal S.; Shrestha B.; Dutta M.; Cotica L. F.; Khachatryan E.; Nash K.; Tang L. Bhalla A. S.; Guo R. Magneto-elasto-electroporation (MEEP): In-vitro visualization and numerical characteristics. *Scientific Reports*; **6**, 1-15, (2016).
- [8] Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. *Acta materialia*, **48**, 1-29, (2000).
- [9] Renaud G.; Lazzari R.; Leroy F. Probing surface and interface morphology with Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering. *Science Report*. **64**, 255-380, (2009).

- [10] Nan C. W.; Bichurin M. I.; Dong S.; Viehland D.; Srinivasan G. Multiferroic magnetoelectric composites: Historical perspective, status, and future directions. *Journal of Applied Physics*, **103**, 031101, (2008).
- [11] Batlle X.; Labarta, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics* **35**, 15–42, (2002).
- [12] Sun S.; Zeng H.; Robinson D. B.; Raoux S. Rice P. M.; Wang S. X.; Li G. Mono-disperse MFe_2O_4 (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. *Journal American Chemical Society*, **128**, 273-279, (2004).
- [13] Knobel M. Os superpoderes dos nanomagnéticos. *Ciência Hoje*, **27**, n 129, 32-38, (2000).
- [14] Bruce I. J.; Taylor J.; Davies M. J.; Borioni E.; Sangregorio C.; Sem T. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **284**, 145-160, (2009).
- [15] Lee H.; Lee E.; Kim D. K.; Jang N. K.; Jeong Y. Y.; Jon S. Antibiofouling polymercoated superparamagnetic iron oxide nanoparticles as potential magnetic resonance contrast agents for in vivo cancer imaging. *Journal of American Chemical Society*, **128**, 7383-7389, (2006).
- [16] Azzazy H. M. E.; Mansour M. M. H. *In vitro diagnostic prospects of nanoparticles. Clinica Chimica Acta*, **403**, 1-8, (2009).
- [17] Kim D. H.; Nikles D. E.; Johnson D. T.; Brazel C. S. Heat generation of aqueously dispersed $CoFe_2O_4$ nanoparticles as heating agents for magnetically activated drug delivery. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, 2390-2396, (2008).
- [18] Qin J.; Asempah I.; Laurent S.; Fornar, A.; Muller R. N.; Muhammed, M. *Advanced Materials*, **21**, 1354-1357, (2009).
- [19] Xu H.; Gao L. XU, H.; GAO, L., New Evidence of a Dissolution-precipitation mechanism in hydrothermal synthesis of barium titanate powders *Materials Letters*, **57**, 490-494, (2002).
- [20] Guduru R.; Liang P.; Runowicz C.; Nair M.; Atluri V.; Khizroev S. Magneto-electric nanoparticles to enable field-controlled high-specificity drug delivery to eradicate ovarian cancer cells. *Scientific Reports*, **3:2953**, 1-8, (2013).

- [21] Coey J. M. D. Magnetism and Magnetic Materials. New York: Cambridge University Press, (2010).
- [22] Calister Jr. W. D.; Rethwisch D. G. Fundamentals of Materials Science and Engineering an Integrated Approach. 3rd ed. John Wiley e Sons, (2007).
- [23] Spaldin N. A. Magnetic materials: Fundamentals and Applications. 2nd ed. Cambridge, (2010).
- [24] Cullity B. D.; Graham C. D. Introduction to Magnetic Mateials. 2nd ed. Wiley, New Jersey, (2009).
- [25] Santos G. M. *Estudo das propriedades estruturais, ferroicas e multiferroicas de compostos baseados no $AlFeO_3$* . (Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2015).
- [26] Lodhia J.; Mandarano G.; Ferris N. J.; Eu P.; Cowell S. F. Development and use of iron oxide nanoparticles (part 1): Synthesis of iron oxide nanoparticles for MRI. *Biomedical Imaging and Intervention Journal*, **6(2)**, 1-11, (2010).
- [27] Gupta A. K.; Gupta M. Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications. *Biomaterials*, **26**, 3995-4021, (2005).
- [28] Mahmoudi M.; Sant S.; Wang B.; Laurent S.; Sen T.; Superparamagnetic iron oxide nanoparticles (SPIONs): Development, surface modification and applications in chemotherapy. *Advances Drug Delivery Reviews*, **63**, 24-46, (2011).
- [29] Gubin S. P. Introduction - Magnetic Oxides, in: Gubin S. P., eds, Magnetic Nanoparticles, WILLEY-VCH Verlag GmbHCo, Federal Republic of Germany, (2009).
- [30] Gubin S.P.; Koksharov Y. A.; Khomutov G. B.; Yourv G. Y. Magnetic nanoparticles: preparation, structure and properties. *Russian Chemical Reviews*, **74(6)**, 489-520, (2005).
- [31] Covaliu C. I.; Jitaru I.; Paraschiv G.; Vasile E.; Biris S. S.; Diamandescu L.; Ionita V.; Iovu H. Core-shell hybrid nanomaterials based on $CoFe_2O_4$ particles coated with PVP or PEG biopolymers for applications in biomedicine. *Powder Technology*, **237**, 415-426, (2013).

- [32] Hammond C. The basic of crystallography and diffraction. Oxford: Oxford University Press, (2009).
- [33] Ngo A. T.; Bonville P.; Pileni M. P. Spin canting and size effects in nanoparticles of nonstoichiometric cobalt ferrite. *Journal of Applied Physics*, **89**, 3370-3376, (2001).
- [34] Nlebedim I. C.; Snyder J. E.; Moses A. J.; Jiles D. C. Dependence of the magnetic and magnetoelastic properties of cobalt ferrite on processing parameters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **322**, 3938-3942, (2010).
- [35] Kittelson D. B. Engines and Nanoparticles: a review. *Journal of Aerosol Science*, **29**, 575-588, (1998).
- [36] Chargas E. F.; Ponce A. S.; Prado R. J.; Silva G. M.; Bettini J.; Baggio-Saitovitch E. Thermal effect on magnetic parameters of high-coercivity cobalt ferrite. *Journal of Applied Physics*, **116**, 033901, (2014).
- [37] Kong L. B.; Zhang T. S.; Ma J.; Boey F. Progress in synthesis of ferroelectric ceramic materials via high-energy mechanochemical technique. *Progress in Materials Science* **53**, 207-322, (2008).
- [38] Mason W. P. Piezoelectric Crystals and Their Applications to Ultrasonics. D. Van Nostrand Company, Inc. New York - USA (1950).
- [39] Hench L. L.; WEST J. K. Principles of Electronic Ceramics. Wiley (1990).
- [40] Leonel L. V. Síntese e caracterização de compósitos Titanato de Bário-Ferrita de Cobalto preparados a partir de método sol-gel. (Tese de doutorado apresentada ao Departamento de Química do Instituto de Ciências Exatas da Universidade Federal de Minas Gerais, UFMG, 2010).
- [41] Kingery W. D.; Bowen H. K.; Uhlmann, D. R. Introduction to Ceramics 2º ed., New York: John Wiley e Sons (1976).
- [42] Arlt G.; Hennins D.; de With G. Dielectric properties of fine-grained barium titanate ceramics. *Journal of Applied Physics*, **58**, 1619-1625,(1985).
- [43] Spaldin, N. A.; Fiebig M. The renaissance of magnetoelectric multiferroics. *Science*, **309**, 391-392, (2005).

- [44] Cotica L. F.; Santos I. A.; Giroto E. M.; Ferri E. V.; Coelho A. A. Surface spin disorder effects in magnetite and poly(thiophene)-coated magnetite nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, **108**, (2010).
- [45] Suryanarayana S. V. *Magnetolectric interaction phenomena in materials*. *Bull. Mater. Sci.*, **17**, 1259-1270, (1994).
- [46] Bibes M.; Barthelemy A. Multiferroics: Towards a magnetoelectric memory. *Nature Materials*, **7**, 425-426, (2008).
- [47] Kambale R. C.; Jeong D. Y.; Ryu J. Current Status of Magnetoelectric Composite Thin/Thick Films. *Adv. Condens. Matter Phys.*, **2012**, 1-15, (2012).
- [48] Martins P.; Lanceros-Méndez S. Polymer-Based Magnetoelectric Materials. *Adv. Funct. Mater.*, **23**, 3371-3385, (2013).
- [49] Dzyaloshinskii I. E. On the magneto-electrical effect in antiferromagnetics. *Soviet Physics JETP-USSR*, **10**, 628, (1960).
- [50] Astrov D.N. The magnetoelectric effect in antiferromagnetics. *Soviet Physics JETP-USSR*, **11**, 708, (1960).
- [51] Van Den Boomgaard J.; Van Run A. M. J. G.; Van Suchtelen J. Magnetoelectricity in Piezoelectric-Magnetostrictive Composites. *Ferroelectrics*, **10**, 295-298, (1976).
- [52] Chaudhuri A.; Mandal K. Large magnetoelectric properties in $CoFe_2O_4$: $BaTiO_3$ core-shell nanocomposites. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **377**, 441-445, (2015).
- [53] Fiebig M. Revival of the magnetoelectric effect. *Journal of Physics D: Applied Physics*. **38**(8), R123-R152, (2005).
- [54] Eerenstein W.; Mathur, N. D.; Scott, J. F. Multiferroic and magnetoelectric materials. *Nature*, **442**, 759-765, (2006).
- [55] Rivera J. P. On definitions, units, measurements, tensor forms of the linear magnetoelectric effect and on a new dynamic method applied to $Cr-Cl$ boracite. *Ferroelectrics* **161**, 165-180, (1994).
- [56] Blinc R. *Advanced Ferroelectricity*. Oxford University Press, (2011).

- [57] Weinand W. R. *Hidroxiapatita natural obtida por calcinação de osso de peixe e a sua aplicação na produção de materiais compósitos cerâmicos biocompatíveis.*, (Tese de Doutorado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2009).
- [58] Gibson R. F. A review of recent research on mechanics of multifunctional composite materials and structures. *Composite Structures* **92**, 2793-2810, (2010).
- [59] Oliveira Neto F. *Caracterização Estrutural e Magnética do Copósito Cerâmico ZnO – CoFe₂O₄*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Instituto de Física, UFG, 2015).
- [60] Newnham R. E.; Skinner D. P.; Cross L. E. Connectivity and Piezoelectric-Pyroelectric Composites. *Material Research Bulletin*, **13**, 525-536, (1978).
- [61] Schärftl W. Current directions in core-shell nanoparticles design. *Nanoscale* **2**, 829-843, (2010).
- [62] Tartaj P.; Morales M. P.; Veintemillas-Verdaguer S.; González-Carreño T.; Serna C. J. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics* **36**, 182-197, (2003).
- [63] Khurshid H.; Hadjipanayis C. G.; Chen H.; Li W.; Mao H.; Machaidze R.; Tzitzios V.; Hadjipanayis G. C. Core/shell structured iron/iron-oxide nanoparticles as excellent MRI contrast enhancement agents. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **331**, 17-20, (2013).
- [64] Park S. J.; Taton T. A.; Mirkin C. A. Array-Based Electrical Detection of DNA with Nanoparticle probes. *Science* **295**, 1503-1506, (2002).
- [65] Lee W.; Kim M. G.; Choi J.; Park J.; Ko S. J.; Oh S. J.; Cheon J. Redox - Transmetalation Process as a Generalized Synthetic Strategy for Core-Shell Magnetic Nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society* **127**, 16090-16097, (2007).
- [66] Cullity B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. Addison-Wesley Publishing Company, (1956).
- [67] Padilha A. F. *Materiais de Engenharia: Microestrutura e Propriedades*. Hemus editora S.A., Curitiba, (2000).

- [68] House S. D.; Bonifacio C. S.; Grieshaber R. V.; Li L.; Zhang Z.; Ciston J.; Stach E. A.; Yang J. C. Statistical analysis of support thickness and particle size effects in HRTEM imaging of metal nanoparticles. *Ultramicroscopy*, **169**, 22-29, (2016).
- [69] Williams D. B.; Carter C. B. Transmission electron microscopy. A textbook for materials science. 2nd ed. New York : Springer, (1996).
- [70] Broglie L. *Ann. De Physiques*, **3**, 22. (1925).
- [71] Davisson G.; Germer L. H. Diffraction of Electrons by a Crystal of Nickel. *Physical Review*, **30**, 705,(1927).
- [72] Thompson G. P.; Reid A. Diffraction of Cathode Rays by a Thin Film. *Nature* **119**, 890, (1927).
- [73] Knoll M.; Ruska E. Das Elektronenmikroskop. *Z. Physik*, **78**, 318, (1932).
- [74] Bini R. D. *Desenvolvimento de nanopartículas de magnetita para aplicações biológicas: propriedades estruturais, microestruturais e magnéticas.*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UEM, 2016).
- [75] Sampaio L. C.; Garcia F.; Cernicchiaro G. R. C.; Takeuchi A. Y. Técnicas de Magnetometria. *Revista Brasileira de ensino de Física*, **22**, 406-410, (2000).
- [76] Sala O. *Fundamentos da espectroscopia Raman e no infravermelho*. 2nd ed. São Paulo: Editora UNESP, (2008).
- [77] Chia L.; Ricketts S. *Basic techniques and experiments in infrared and FT-IR*. Ed. Norwalk, Conn., (1988).
- [78] Silverstein R. M. *Spectrometric identification of organic compounds*. 3rd ed. New York: John Wiley, (1998).
- [79] Stuart B. *Infrared spectroscopy: fundamentals and applications*. New York: John Wiley, (2004).
- [80] Mafeste A. B. *Aplicações da microcalorimetria e do espalhamento de raios-X a baixo ângulos no estudo da interação poli(óxido de etileno) e dodecil sulfato de sódio: efeito de cosolutos iônicos*. (Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, UFV, 2009).

- [81] Guinier A.; Founet G. *Small-Angle scattering of X-Rays*. New York. John Wiley e Sons, (1955).
- [82] Albuquerque A. S.; Ardisson J. D.; Macedo W. A. A.; Plivelic T. S.; Torriani I. L. Larrea J.; Saitovitch E. B. Structural and magnetic properties of $NiFe_2O_4-SnO_2$ nanocomposite. *Journal of Magnetic Material*, **272-276**, 2211-2213, (2004).
- [83] Binnig G.; Rohrer H.; Gerber Ch.; Weibel E. Surface Studies by Scanning Tunneling Microscopy. *Physical Review Letters*, **49**, 57-61, (1982).
- [84] Binnig G.; Quate C. F.; Gerber Ch. Atomic Force Microscope. *Physical Review Letters*, **56(9)**, 930-933, (1986).
- [85] Koblischka M. R.; Hartmann U. Recent advances in magnetic force microscopy. *Ultramicroscopy*, **97**, 103-112, (2003).
- [86] Garcia M.; Asenjo A.; Garcia D.; Prado C.; Vásquez M. Properties of amorphous magnetic materials by magnetic force microscopy. *Non-Crystalline Solids*, **287**, 55-59, (2001).
- [87] Leng X.; Zeng H.; Liu L.; Zhao K.; Zeng J.; Li G.; Yiu Q. Nanoscale piezoresponse, acoustic and thermal microscopy of electronic ceramics. *Physica Status Solidi A*, **208**, 1111-1118, (2011).
- [88] Khaenamkaew P.; Bdikin I. K.; Kholkin A. L.; Muensit S. Local piezoresponse and ferroelectric domain of sol-gel $Pb(Zr_x, Ti_{1-x})O_3$ film. *Songklanakarin Journal of Science and Technology*, **30(1)**, 59-63, (2008)
- [89] Gonçalves A. M. *Visualização de Estudos de Domínio em Cerâmicas e Nanoestruturas Ferroelétricas Via Microscopia de Piezoresposta.*, (Dissertação de Mestrado apresentada ao Departamento de Física, UFSCar, 2013).
- [90] Mourão H. A. J. L.; Mendonça, V. R. Nanoestruturas em fotocatalise: uma revisão sobre estratégias de síntese de fotocatalisadores em escala nanométrica. *Química Nova*, **32 (8)**, 2181-2190, (2009).
- [91] Nguyen M. H.; Lee S.; Kriven W. M. Synthesis of oxides powders by way of a polymeric steric entrapment precursor route. *Journal of Materials Research* **14(8)**, 3417-3426, (1999).

- [92] Saha S. K.; Pathak A.; Pramanik P. Low-temperature preparation of fine particles of mixed oxide systems. *Journal of Materials Science Letters*, **14**, 35-37, (1995).
- [93] Saha S. K.; Pramanik P. Synthesis of nanophase PLZT (12/40/60) powder by PVA-solution technique. *NanoStructured Materials*, **8(1)**, 29-36, (1997).
- [94] Masci G.; Husu I.; Murtas S.; Piozzi A.; Crescenzi V. Physical hydrogels of poly(vinyl alcohol) with different syndiotacticity prepared in the presence of lactosilated chitosan derivatives. *Macromolecular Bioscience*, **3**, 455-661, (2003).
- [95] Yang J. M.; Su W. Y.; Leu T. L.; Yang M. C. Evaluation of chitosan/PVA blend hydrogel membranes. *Journal of Membrane Science*, **236**, 39-51, (2004).
- [96] Oliveira P. N.; Alanis D.; Bini R. D.; Silva D. M.; Dias G. S.; Santos I. A.; Cótica L. F.; Guo R.; Bhalla A. S. Synthesis and characterization of structural, microstructural and ferroic properties of $CoFe_2O_4$ nanoparticles and $CoFe_2O_4 : BaTiO_3$ core-shell nanocomposites. *Integrated Ferroelectrics* **174**, 88-97, (2016).
- [97] Grobelny J.; DelRio F. W.; Pradeep N.; Kin D.; Hackley V. A.; Cook R. F. Size measurement of nanoparticles using atomic force microscopy. *Materials Science and Engineering laboratory National Institute of Standards and Technology*, 2009.
- [98] Cullity B. D.; Graham C. D. Introduction to magnetic Materials. Ed. Wiley - IEEE Press, (2008).
- [99] Moralis M. P.; Veintemillas-Verdaguer S.; Monteiro M. I.; Serna C. J.; Roig A.; Casas L.; Martínez B.; Sandiumenge F. Surface and internal spin canting in $\gamma - Fe_2O_3$ nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **11**, 3058-3064, (1999).
- [100] Vázquez-Vázquez C.; López-quintela M. A.; Buján-Núñez M.; Rivaz J. Finite size and surface effects on the magnetic properties of cobalt ferrite nanoparticles. *Journal of Nanoparticles Research*, **13**, 1663-1676, (2011).
- [101] Daou T. J.; Grenèche J. M.; Pourroy G.; Buathong S.; Derory A.; Ulhaq-Bouillet C.; Donnio B.; Guillon D.; Begin-Colin S. Coupling agent effect on magnetic properties of functionalized magnetite-based nanoparticles. *Chemistry of Materials*, **20**, 5869-5875, (2008).

- [102] Kodama R. K. Magnetic nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **200**, 359-372, (1999).
- [103] Kouprine A.; Gitzhofer F.; Boulos M.; Veres T. Synthesis of ferromagnetic nanopowders from iron pentacarbonyl in capacitively coupled RF plasma. *Carbon*, **44**, 2593-2601, (2006).
- [104] Zhao L.; Zhang H.; Xing Y.; Song S.; Shi W.; Guo X.; Yang J.; Lei Y.; Cao F. Studies on the magnetism of cobalt ferrite nanocrystals synthesized by hydrothermal method. *Journal of Solid State Chemistry*, **181**, 245-252, (2008).
- [105] Schnablegger H.; Singh Y. The SAXS Guide: Getting acquainted with the principles. 3rd edition, (2013).
- [106] Abdel Aal. A.; Hammad T. R.; Zawrah M.; Battisha I. K; Abou Hammad A. B. FTIR study of nanostructure Perovskite $BaTiO_3$ doped with both Fe^{3+} and Ni^{2+} ions prepared by sol-gel technique. *Acta Physica Polonica A*, **126**, 1318-1321, (2014).
- [107] Xu S.; Ma Y.; Xu Y.; Sun X.; Geng B.; Zheng G.; Dai Z. Pure dipolar-interacted $CoFe_2O_4$ nanoparticles and their magnetic properties. *Materials Research Bulletin*, **62**, 142-147, (2015).
- [108] Klein N. D.; Hurley K. R.; Feng Z. V.; Haynes C. L. Dark Field Transmission Electron Microscopy as a Tool for Identifying Inorganic Nanoparticles in Biological Matrices. *Analytical Chemistry*. **87**, 4356-4362, (2015).