

## AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

## CARACTERIZAÇÃO EM ESCALA ATÔMICA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA E FERRITA DO TIPO TMFe2O4 (TM = Co, Ni) PARA USO EM BIOMEDICINA PELA ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA

#### **IZABELA TELES DE MATOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari

São Paulo 2018

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

## CARACTERIZAÇÃO EM ESCALA ATÔMICA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA E FERRITA DO TIPO TMFe2O4 (TM = Co, Ni) PARA USO EM BIOMEDICINA PELA ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA

### **IZABELA TELES DE MATOS**

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

Orientador: Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari

Versão Corrigida Versão Original disponível no IPEN

> São Paulo 2018

#### Fonte de Financiamento: CAPES

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte

Como citar:

TELES DE MATOS, I. "Caracterização em escala atômica de nanopartículas magn ticas de magnetita e ferrita do tipo TMFe204 (TM=Co,Ni) para uso em b omedicina pela Espectroscopia de Correlação Angular gama-gama Perturbada. 2018. 95 p. Tese (Doutorado em Tecnologia Nuclear), Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN-CNEN/SP, São Paulo. Disponível em: <www.teses.usp.br> (data de consulta no formato: dd/mm/aaaa)

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de geração automática da Biblioteca IPEN/USP, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Teles de Matos, Izabela "Caracterização em escala atômica de nanopartículas magnéticas de magnetita e ferrita do tipo TMFe204 (TM=Co,Ni) para uso em biomedicina pela Espectroscopia de Correlação Angular gama-gama Perturbada / Izabela Teles de Matos; orientador Artur W. Carbonari. -- São Paulo, 2018. 95 p. Tese (Doutorado) - Programa de Pós-Graduação em Tecnologia Nuclear (Aplicações) -- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2018.
1. Nanopartículas. 2. Fe304. 3. PAC. I. Carbonari, Artur W., orient. II. Título.

Aos meus pais, Izabel e Aparício

Aos meus irmãos, Vítor e André

Aos meus avós, Paulo Matos (in memoriam), Isabel Matos (in memoriam), Mauro Teles e Maria José Teles

### AGRADECIMENTO

Ao Prof. Dr. Artur Wilson Carbonari, meu orientador que desenvolveu o trabalho junto comigo com muito empenho e dedicação. Seus ensinamentos são e serão muito importantes pra mim. Obrigada!

Aos meus coorientadores, Dr. Gabriel Cabrera-Pasca e Dr. Fernando Effenberger, por tantos dias de aprendizado, conversas produtivas (e as não produtivas também) e pelos cafés. Obrigada pela paciência!

Aos Prof. Dr. Frederico Genezini e Prof. Dr. Guilherme Zahn, pela paciência e pelo carinho de me ouvirem quando duvidei de mim mesma. Muito obrigada!

A Profa. Dra. Linda V. E. Caldas, pela preocupação, dedicação e carinho constante. Sou e serei eternamente grata por tudo. Obrigada!

Aos meus pais, Izabel e Aparício, que entenderam quando eu resolvi sair de casa pra me aventurar pelo mundo em busca de mais conhecimento e pelo intenso amor doado a cada dia. Amo vocês incondicionalmente! (Mãe eu não sei o que seria de mim sem seu empurrãozinho final. Guardarei comigo cada palavra daquelas duas semanas que a senhora passou comigo. As lágrimas foram importantes e fundamentais).

Aos meus irmãos, Vítor e André, que com o amor e o carinho sempre me ajudaram a seguir em frente. Vocês não sabem a importância que têm em minha vida. Amo vocês!

A minha cunhada, Isadora Almeida, por ter se tornado a irmã que nunca tive. Amo você!

A minha irmã de pesquisa, minha eterna amiga e minha *soul sister*, Dra. Tatiane Nascimento (Tatíssima), por todas nossas conversas jogadas fora, pelos conselhos, pelos choros, pelas experiências compartilhadas, pela vida vivida, pelas dicas, pelas risadas e por muitos cafés. Amo você!

Ao meu querido amigo/irmão, MSc. Iberê Ribeiro (Iberex), que sem ele meus dias no IPEN não seriam os mesmos e que com certeza seriam cinza e tristes. Iberex, eu sou grata à vida por ter colocado você em meu caminho. Amo você!

A minha dupla MSc. Thays Käsemodel (Táta) e MSc. Natália Tobar (Naty), que é meu refúgio dessa vida corrida, que ouvem pacientemente meus desabafos e com quem tenho as melhores conversas. Só amor por vocês duas. Amo, amo e amo!

A minha amiga/confidente, Karime Isper (Ka), que com certeza minha vida em Campinas deu certo porque você me segurou (e não foram poucas vezes). Nossas vidas se cruzaram por um propósito. Amo você!

Ao MSc. Salviano Nery (Sal), meu grande amigo/irmão, por tantos jantares compartilhados, conversas jogadas fora, pelo apoio emocional sempre que solicitado (e não solicitado) e pelo amor constante. Amo você!

As minhas famílias Teles e Matos pelo amor, pela torcida e pela preocupação, transmitidos todos os dias. Em especial as minhas primas/irmãs Ingrid Matos (Guigui) e Isadora Matos (Dora) que sempre têm um tempinho para me ouvir. Amo todos vocês!

A minha filha de pesquisa, minha aluna de Iniciação Científica, Natália Nascimento, muito obrigada por entender minha ausência, por sempre me ajudar e por ser tão prestativa. Te adoro!

Aos meus amigos de sempre, Dra. Neildes Santana (Dinha), Dra. Luiza Freire (Lulu), Dr. João Vinícius (John), MSc. Yklys Rodrigues (Yk), Dr. Danilo Junot (Dan) e Dra. Sabrina Metairon (Sabright) pelo carinho e amor. Amo todos vocês!

As pessoas que eu "perdi" durante este longo caminho da pós-graduação. Vocês me ensinaram a arte da paciência e a ser mais humana. Gratidão!

Aos meus colegas do grupo de Interações Hiperfinas do IPEN. Em especial ao Dr. Luciano Fabrício Dias Pereira (Lulu) por tantas conversas, risadas, conselhos e ajudas durante o doutorado. Obrigada!

As equipes do setor de Radioterapia do CAISM e HC da UNICAMP, por todo carinho e amor transmitidos durante meus dois anos de Residência Multiprofissional em Campinas.

A equipe do HCor ONCO, que me acolheu nesta reta final de conclusão do doutorado.

Aos Dr. Cláudio Domienikan e MSc. Fábio Toledo pela ajuda concedida sempre que necessário.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de Doutorado.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, na pessoa do Sr. Superintendente, pela estrutura fornecida para a conclusão do trabalho e pelos auxílios as viagens para participação de congressos científicos.

"Inté mesmo a asa branca Bateu asas do sertão."

Asa Branca – Luiz Gonzaga

# CARACTERIZAÇÃO EM ESCALA ATÔMICA DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS DE MAGNETITA E FERRITA DO TIPO TMFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (TM = Co, Ni) PARA USO EM BIOMEDICINA PELA ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR GAMA-GAMA PERTURBADA

Izabela Teles de Matos

#### **RESUMO**

Este trabalho descreve, sob um ponto de vista atômico, a investigação das nanopartículas magnéticas (NPMs) de magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e ferritas do tipo TMFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (TM = Co, Ni), que são uma classe de materiais estruturados que atualmente tem um grande interesse devido à grande variedade de suas possíveis aplicações tecnológicas e biomédicas, pela Espectroscopia de Correlação Angular  $\gamma - \gamma$  Perturbada (CAP). Para a produção das NPMs foram utilizadas duas rotas químicas: o método de co-precipitação e o método de decomposição térmica. A co-precipitação apresenta as vantagens de ter temperaturas moderadas e custos relativamente baixos, porém não se consegue ter um controle da distribuição de tamanho das partículas. Por outro lado, a decomposição térmica possibilita uma amostra monodispersa com controle de tamanho e forma, mas este método necessita de reagentes tóxicos, caros e alta temperatura de reação. Para caracterização das amostras foi usada a técnica de Difração de Raio X (DRX) e a morfologia das NPs foi estudada por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A partir desta técnica foi possível avaliar a distribuição do tamanho dos grãos, pois algumas características como, elevado valor de magnetização, alta anisotropia e um alto valor de coercividade são propriedades que dependem das nanoestruturas. As propriedades magnéticas foram estudadas localmente a partir da Correlação Angular Perturbada (CAP) que utiliza como sondas núcleos atômicos das medidas, como os núcleos de prova <sup>111</sup>In (<sup>111</sup>Cd), <sup>140</sup>La (<sup>140</sup>Ce) e <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta). Estas propriedades foram complementadas por medidas de Magnetização.

# CHARACTERIZATION IN ATOMIC SCALE OF MAGNETIC NANOPARTICLES OF MAGNETITE AND FERRITE OF THE TYPE TMFe2O4 (TM = Co, Ni) FOR USE IN BIOMEDICALS BY PERTURBED GAMA-GAMA ANGULAR CORRELATION SPECTROSCOPY

Izabela Teles de Matos

#### ABSTRACT

This work describes, from an atomic point of view, the investigation of magnetic nanoparticles (MNPs) of magnetite (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) and ferrites of the type  $TMFe_2O_4$  (TM = Co, Ni), which are a class of structured materials that currently have a great interest due to the great variety of its possible technological and biomedical applications by Perturbed  $\gamma - \gamma$  Angular Correlation Spectroscopy (PAC). Two chemical routes were used to produce MNPs: the co-precipitation method and the thermal decomposition method. Co-precipitation has the advantages of having moderate temperatures and relatively low costs, but particle size distribution control is not achieved. On the other hand, the thermal decomposition allows a monodisperse sample with size and shape control, but this method requires toxic reagents, expensive and high reaction temperature. The X-Ray Diffraction (XRD) technique was used to characterize the samples and the morphology of the NPs was studied by Electron Transmission Electron Microscopy (TEM). From this technique it was possible to evaluate grain size distribution, because some characteristics such as high magnetization value, high anisotropy and a high coercivity value are properties that depend on the nanostructures. The magnetic properties were studied locally from the Perturbed Angular Correlation (CAP), which uses as probe nuclei of the measurements, such as <sup>111</sup>In (<sup>111</sup>Cd), <sup>140</sup>La (<sup>140</sup>Ce) and <sup>181</sup>Hf (<sup>181</sup>Ta). These properties were complemented by Magnetization measurements.

| INTRODUÇÃO   |                       |
|--|-----------------------|
| OBJETIVOS  | 17                    |
| Objetivos Específicos                                    |                       |
| 1. NANOMAGNETISMO: PROPRIEDADES MAGNÉTICAS D             | AS NANOPARTÍCULAS. 18 |
| 1.1 - Nanopartículas Magnéticas (NPM)                    |                       |
| 1.1.1 – Magnetita (Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> )      |                       |
| 1.1.2 – Ferrita do tipo TMFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |                       |
| 1.2 – Propriedades magnéticas                            |                       |
| 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS                                  |                       |
| 2.1 – Interação Hiperfina                                |                       |
| 2.1.1 - Interação Hiperfina magnética                    |                       |
| 2.1.1.1 – Contribuição orbital                           |                       |
| 2.1.1.2 – Contribuição dipolar                           |                       |
| 2.1.1.3 – Contribuição de contato de Fermi               |                       |
| 2.1.2 – Interação quadrupolar elétrica                   |                       |
| 2.2 – Correlação Angular γ-γ Perturbada (CAP)            |                       |
| 2.2.1 – Correlação angular γ-γ não Perturbada            |                       |
| 2.2.2 – Correlação Angular γ-γ Perturbada                |                       |
| 2.2.3 – Interação de dipolo magnético                    |                       |
| 2.2.4 – Interação de quadrupolo elétrico                 | 41                    |
| 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL                              |                       |

# SUMÁRIO

| 3.1 – Método de co-precipitação4  | 2       |
|---|---------|
| 3.1.1 – Materiais e reagentes utilizados em laboratório4  | 2       |
| 3.1.2 – Metodologia   | 3       |
| 3.2 – Método de decomposição térmica4   | 8       |
| 3.2.1 – Materiais e reagentes utilizados em laboratório4  | 8       |
| 3.2.2 – Metodologia   | 8       |
| 3.3 – Difração de Raio X (DRX)  | 50      |
| 3.4 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)5  | 51      |
| 3.5 – Magnetização  | 52      |
| 3.6 – Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP)5  | ;3      |
| 3.6.1 – Núcleos de prova5   | 57      |
| <sup>111</sup> In( <sup>111</sup> Cd)   | 57      |
| <sup>140</sup> La( <sup>140</sup> Ce)   | 58      |
| <sup>181</sup> Hf( <sup>181</sup> Ta)5  | ;9      |
| 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES 6  | 50      |
| 4.1 – Comparação entre os métodos de co-precipitação e de decomposição térmica6   | 51      |
| 4.1.1 – Difração de Raio X (DRX)  | 51      |
| 4.1.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)6  | 53      |
| 4.1.3 – Magnetização  | 55      |
| 4.2 – Método de co-precipitação: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> puro e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopado com La – Núcleos de prova <sup>111</sup> In<br><sup>140</sup> La | e<br>56 |
| 4.2.1 - Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP)6  | 66      |

| 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS   | 92 |
|---|----|
| 5. CONCLUSÕES   | 89 |
| 4.5.3 - Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP)   | 87 |
| 4.5.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)   | 86 |
| 4.5.1 – Difração de Raio X (DRX)  | 85 |
| 4.5 – Método de decomposição térmica: NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – Núcleo de prova <sup>111</sup> In  | 85 |
| 4.4.4 - Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP)   | 83 |
| 4.4.3 – Magnetização  | 81 |
| 4.4.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)   | 80 |
| 4.4.1 – Difração de Raio X (DRX)  | 79 |
| 4.4 – Método de decomposição térmica: CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> – Núcleo de prova <sup>111</sup> In  | 79 |
| 4.3.4 - Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP)   | 76 |
| 4.3.3 – Magnetização  | 74 |
| 4.3.2 – Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)   | 73 |
| 4.3.1 – Difração de Raio X (DRX)  | 72 |
| 4.3 – Método de co-precipitação: Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopado com Hf - Núcleo de prova $^{181}$ Hf | 72 |

## LISTA DE FIGURAS

| Figura 1.1: (a) Estrutura cristalina da magnetita e (b) Em vermelho, o sítio tetraédrico (Fe <sup>3+</sup> ) e em  |
|--|
| amarelo, o sítio octaédrico (Fe <sup>2+</sup> )19  |
| Figura 1.2: Características de um material diamagnético  |
| Figura 1.3: Características de um material paramagnético   |
| Figura 1.4: Características de um material ferromagnético  |
| Figura 1.5: Características de um material antiferromagnético  |
| Figura 1.6: Características de um material ferrimagnético  |
| Figura 1.7: Características de um material superparamagnético  |
| <b>Figura 1.8:</b> Esquema mostrando a altura da barreira de energia de anisotropia magnética em relação ao tamanho da partícula   |
| <b>Figura 1.9:</b> Influência do tamanho das partículas na histerese do ferromagnetismo das partículas (esquerda). Comportamento superparamagnético das nanopartículas (direita) |
| Figura 1.10: Curva B x H mostrando o comportamento de um típico material ferromagnético (histerese)  |
| Figura 1.11: Variação da intensidade do campo magnético H em função do diâmetro da partícula 26  |
| <b>Figura 1.12:</b> Magnetização em função da temperatura para Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC)   |
| <b>Figura 2.1:</b> Diagrama esquemático de decaimento de uma cascata $\gamma - \gamma$   |
| <b>Figura 2.2:</b> Esquema simplificado do experimento CAP e representação gráfica da função de coincidência $W(\theta)$ em função do ângulo entre os detectores                 |
| Figura 2.3: Esquema mostrando a distribuição anisotrópica da radiação gama no plano dos detectores   |
| Figura 3.1: Balão de três bocas de 500 ml  |

| <b>Figura 3.2:</b> Processo de diluição, por aquecimento, dos metais La e Hf com ácido clorídrico e ácido                   |
|---|
| Huohuneo  |
| Figura 3.3: No balão volumétrico de 500 ml adiciona-se água, hidróxido de amônio e os dois sais                             |
| de ferro (esquerda). Ao final da síntese separa-se a solução com um imã, tornando-a bifásica                                |
| (direita)   |
| Figura 3.4: Centrifuga utilizada no trabalho (esquerda) e tubos Falcon com amostra de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> para a |
| centrifugação (direita)45   |
| Figura 3.5: Dessecadora e bomba de vácuo utilizada para a secagem das amostras  |
| Figura 3.6: Forno utilizado para fazer o tratamento térmico das amostras  |
| Figura 3.7: Prensa hidráulica utilizada para produzir as amostras bulk  |
| Figura 3.8: A partir do alto à esquerda no sentido horário: Acetilacetonato de ferro (III), cobalto                         |
| (II) 2,4-pentanodionato e oleilamina  |
| Figura 3.9: Arranjo experimental para a produção das nanopartículas pela síntese de decomposição                            |
| térmica49   |
| <b>Figura 3.10:</b> Amostra de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> preparada num suporte para a difração de raio X               |
| Figura 3.11: Difração de raios X pelos átomos de um composto, segundo lei de Bragg51  |
| Figura 3.12: Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET)  |
| Figura 3.13: Sistema de refrigeração do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN54                                      |
| Figura 3.14: Sistema de refrigeração do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN55                                      |
| <b>Figura 3.15:</b> Espectrômetros PAC com 4 detectores de cristais de BaF <sub>2</sub>                                     |
| Figura 3.16: Espectrômetros PAC com 6 detectores (esquerda) e 4 detectores (direita) de cristais de                         |
| BaF <sub>2</sub>  |
| Figura 3.17: Esquema de decaimento do <sup>111</sup> In57   |
| Figura 3.18: Esquema de decaimento do <sup>140</sup> Ce   |
| <b>Figura 3.19:</b> Esquema de decaimento do <sup>181</sup> Hf  |

**Figura 4.9:** Os espectros CAP para nanopartículas usando  $^{111}$ In( $^{111}$ Cd) como núcleo de prova em temperaturas indicadas. (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com 5% de La. As linhas sólidas são ajustes dos mínimos quadrados da função perturbação com frações de dois sítios como descrito no texto . 69

| <b>Figura 4.10:</b> Temperatura dependente de $B_{hf}^{Cd}$ para (a) e (c) bulk de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> , Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopados com 5%                       |
|---|
| de La e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopados com 10% de La e (b) e (d) nanopartículas de Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> e Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopado com 5%                |
| de La medidos com núcleo de prova <sup>111</sup> In( <sup>111</sup> Cd). As linhas sólidas ajustadas representam as   |
| funções de Brillouin para S=2 (c) e (d) o comportamento da $B_{hf}^{Cd}$ abaixo da transição de Verwey  |
| para bulk e nanopartícula   |
| <b>Figura 4.11:</b> Difração de raio X (DRX) de: (a) $Fe_3O_4$ puro com estrutura de cristal de magnetita e   |
| $\mathrm{Fe}^{3+}$ sítios tetraédricos e sítios octaédricos $\mathrm{Fe}^{2+}$ , (b) amostra $\mathrm{Fe}(\mathrm{Hf})_3\mathrm{O}_4$ e (c) Espectro CAP de $\mathrm{Fe}_3\mathrm{O}_4$ |
| dopado com Hf antes do annealing73  |
| <b>Figura 4.12:</b> (a) MET do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> puro e (b) MET do Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopado com Hf após annealing74   |
| Figura 4.13: (a) medidas magnéticas, curvas de magnetização ZFC e FC, foram realizadas para a   |
| amostra de Fe $_3O_4$ dopada com Hf entre 2-300 K com campo aplicado de 500 Oe (b) a magnetização   |
| em função do campo aplicado75   |
| Figura 4.14: Curva da saturação da magnetização em função da temperatura usando a lei de Bloch  |
| com valores de B e α76  |
| Figura 4.15: Espectros de PAC à temperaturas diferentes para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopados com Hf após   |
| recozimento77   |
| Figura 4.16: Medida magnética, ZFC/FC foram realizadas para a amostra dopada com Hf entre 2-  |
| 300 K com o campo aplicado de 500 Oe  |
| <b>Figura 4.17:</b> Comportamento da frequência versus temperatura para Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub> dopado com Hf, depois  |
| do annealing  |
| Figura 4.18: Espectro de difração de raio X para nanopartículas de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> produzidas pela   |
| síntese de decomposição térmica. Os principais picos de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> são indicados pelos números. No  |
| canto superior direito é mostrado o pico (311) utilizado para o cálculo do tamanho médio das  |
| nanopartículas pela equação de Debye-Scherrer79   |
| Figura 4.19: MET das nanopartículas de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 80  |
| Figura 4.20: Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> e   |
| correspondente curva de distribuição log-normal   |

| Figura 4.21: Medida de magnética, curvas de magnetização ZFC e FC, foram realizadas para a                                  |
|---|
| amostra CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> entre 5-300K com campo aplicado de 100 Oe  |
| Figura 4.22: A magnetização com função de campo aplicado  |
| Figura 4.23: Espectro CAP de CoFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> medido com núcleo de prova <sup>111</sup> Cd nas temperaturas |
| indicadas   |
| <b>Figura 4.24:</b> Dependência de temperatura do campo hiperfino magnético B <sub>hf</sub>                                 |
| Figura 4.25: Espectro de difração de raio X para nanopartículas de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> produzidas pela síntese |
| de decomposição térmica. Os principais picos de NiFe2O4 são indicados pelos números. No canto                               |
| superior direito é mostrado o pico (311) utilizado para o cálculo do tamanho médio das                                      |
| nanopartículas pela equação de Debye-Scherrer   |
| Figura 4.26: MET das nanopartículas de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub>   |
| Figura 4.27: Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de $NiFe_2O_4$ e                                      |
| correspondente curva de distribuição log-normal   |
| Figura 4.28: Espectro CAP de NiFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> medido com núcleo de prova <sup>111</sup> Cd nas temperaturas |
| indicadas   |

## INTRODUÇÃO

Nas primeiras décadas do século II D.C., os chineses descobriram a propriedade direcional do ímã natural e usaram essas pedras para construírem as primeiras versões das atuais bússolas favorecendo assim a orientação nas grandes navegações do povo Europeu. A magnetita é o ímã natural mais magnético de todos os minerais da Terra. O que lhe confere sua propriedade magnética é o fato de conter o óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>).

Por conseguinte, este magnetismo despertou interesse para o uso em áreas, como a medicina. Assim, as nanopartículas magnéticas (NPM) atualmente têm tido um forte avanço devido à ampla variedade de suas aplicações biomédicas, que inclui *drug delivery* (Jong & Borm, 2008) e a hipertermia (Wei, Han, Hu, Lin, Wang, & Deng, 2012) (Nemala, Thakur, Naik, Vaishnava, Lawes, & Naik, 2014). O *drug delivery* consiste no transporte de fármacos guiados por campo magnético e a hipertermia promove a elevação da temperatura com a intuição de eliminar células cancerosas e a forma mais eficiente para obter calor com o uso de NPM é pela liberação de energia em processo de histerese.

Para estas aplicações existe uma importância no controle do tamanho e morfologia das partículas. Deste modo é conhecido que as NPM têm dimensões controláveis que variam de 1 nm a 100 nm, que são menores do que células (10–100  $\mu$ m) e vírus (20 – 450 nm) e comparáveis às dimensões de proteínas (5–50 nm) e genes (2 nm de largura e até 100 nm de comprimento). Isto significa que as NPs são capazes de interagir com a entidade biológica de interesse, usadas como agente de contraste para ressonância magnética ou como carreadores de fármacos para tratamento de tumores.

Entre as NPM, o  $Fe_3O_4$  e as ferritas têm sido investigados por causa da sua não-toxidade, biocompatibilidade e propriedades magnéticas quando exposto a um campo magnético.

A magnetita (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) é um óxido ferrimagnético que possui uma estrutura espinélio invertido com estrutura cúbica, com dois cátions de sítios diferentes e grupo de espaço Fd3m.

As ferritas de fórmula geral  $MFe_2O_4$  também apresentam estrutura do tipo espinélio invertido, que pode ser descrita como um arranjo cúbico de face centrada (CFC) dos ânions O com os cátions em dois diferentes sítios cristalográficos A e B.

Para a síntese do  $Fe_3O_4$  e das ferritas algumas rotas químicas são estudadas para a obtenção de um material de alta qualidade, alguns exemplos são: co-precipitação e decomposição térmica. Os caminhos apresentados possibilitam a síntese da magnetita, com diversos tamanhos e diferentes cristalinidades, porém como já foi dito, devido à dependência das propriedades magnéticas, o controle do tamanho do grão é um ponto importante na produção do material, além de outras

características como, a distribuição do tamanho, reprodutibilidade, alta cristalinidade e controle da morfologia.

Os métodos de co-precipitação (Zi, Sun, Zhu, Yang, Dai, & Song, 2009) e decomposição térmica (Sun & Murray, 2000) (Sun & Zeng, 2002) foram utilizados neste trabalho para a confecção das NPM. A co-precipitação apresenta a vantagem de envolver temperaturas moderadas e custos relativamente baixos, porém não se consegue ter um controle da distribuição de tamanho das partículas. Por outro lado, a decomposição térmica (Hyeon, 2003) possibilita uma amostra monodispersa com controle de tamanho e forma, mas este método necessita de reagentes tóxicos, caros e alta temperatura de reação.

A técnica de Difração de Raio X (DRX) foi usada para caracterização da amostra e a morfologia da magnetita foi estudada por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A partir desta técnica foi possível avaliar a distribuição do tamanho dos grãos, pois algumas características como, elevado valor de magnetização, alta anisotropia e um alto valor de coercividade são propriedades que dependem das nanoestruturas.

As propriedades magnéticas foram analisadas através das medidas de Correlação Angular Perturbada (CAP), que emprega uma técnica local que utilizada núcleos de prova, (como exemplos, <sup>111</sup>In (<sup>111</sup>Cd), <sup>140</sup>La (<sup>140</sup>Ce) e <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta)) e complementadas com medidas de Magnetização. O uso desta técnica é de grande importância, pois não existem trabalhos publicados nesta área que faça um estudo local das nanopartículas magnéticas. Métodos que utilizam interações hiperfinas (Freeman & Frankel, 1967) – a interações entre os momentos nucleares de um núcleo de prova com cargas e spins eletrônicos na sua vizinhança – são métodos muito eficientes e precisos que podem fornecer informações valiosas para materiais nanoscópicos devido ao curto alcance da interação hiperfina o que faz com que a interação tenha um caráter local em escala atômica. A densidade de carga ao redor do núcleo de prova dá origem a um tensor gradiente de campo elétrico e a densidade de spins dá origem a um campo hiperfino magnético na posição deste núcleo de prova.

#### **OBJETIVOS**

Este trabalho tem como objetivos implementar a produção de nanopartículas no grupo de Interações Hiperfinas no IPEN/USP a partir da produção de amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e ferritas por meio dos métodos de síntese de decomposição térmica e co-precipitação, e estudar localmente as nanopartículas pela técnica de Interação Hiperfina através das medidas de Correlação Angular Perturbada (CAP). Essas nanopartículas devem possuir morfologia, composição química e tamanha de grãos controlados, bem como, alta magnetização de saturação para aplicações em biomedicina.

## **OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

• Estudar localmente as nanopartículas pelo método CAP com o uso de núcleos de prova do tipo <sup>111</sup>In (<sup>111</sup>Cd), <sup>140</sup>La (<sup>140</sup>Ce) e <sup>181</sup>Hf(<sup>181</sup>Ta).

• A produção, caracterização e análise das nanopartículas magnéticas de  $Fe_3O_4$  e  $Fe_3O_4$  dopado com lantânio e háfnio pelo método de co-precipitação.

• A produção, caracterização e análise das nanopartículas magnéticas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelo método de decomposição térmica.

• A produção, caracterização e análise das nanopartículas magnéticas de  $CoFe_2O_4$  pelo método de decomposição térmica.

• A produção, caracterização e análise das nanopartículas magnéticas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> pelo método de decomposição térmica.

## 1. NANOMAGNETISMO: PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DAS NANOPARTÍCULAS

Neste capítulo serão discutidas as características da magnetita, das ferritas de colbato e níquel, como também alguns aspectos gerais sobre as propriedades magnéticas das nanoparículas.

## 1.1 - NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS (NPM)

As nanopartículas magnéticas em diferentes aplicações constitui um grande desafio com caráter altamente multidisciplinar que exige um leque de conhecimento científico que vai desde a química inorgânica, para a síntese das nanopartículas, bioquímica, ciências médicas, ciência dos materiais até a física básica para a descrição das propriedades magnéticas e como estas podem ser aperfeiçoadas.

Os efeitos do comportamento das NPM devem ser previsíveis e controláveis e também oferecer os resultados esperados. Portanto, para preparar as NPM mais eficientes, ou as mais eficientes possíveis, para as várias aplicações desejadas, as suas características, incluindo tamanho, cristalinidade e morfologia, química da superfície e propriedades magnéticas, além da toxicidade, devem ser exaustivamente investigadas.

A seguir serão descritas as características estruturais da magnetita e da ferrita do tipo TMFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, substâncias utilizadas neste trabalho.

#### 1.1.1 - MAGNETITA (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>)

A magnetita (Fe3O<sub>4</sub>) é um óxido ferrimagnético que possui uma estrutura espinélio invertido com estrutura cúbica, com dois cátions de sítios diferentes e grupo de espaço Fd3m. Todos os íons de Fe<sup>2+</sup> e metade dos íons de Fe<sup>3+</sup> são distribuídos no cristal no sítio octaédrico do oxigênio (sítio O) e o sítio tetraédrico do oxigênio (sítio T) é ocupado apenas pela outra metade do íon Fe<sup>3+</sup>, como é visto na figura 1.1 (Fleet, 1981) (Parvin, et al., 2004) (Inglot, Lieb, Uhrmacher, Wenzel, & Wiarda, 1992).



**Figura 1.1:** (a) Estrutura cristalina da magnetita e (b) Em vermelho, o sítio tetraédrico (Fe<sup>3+</sup>) e em amarelo, o sítio octaédrico (Fe<sup>2+</sup>) (Friák, Schindlmayr, & Scheffler, 2007).

#### 1.1.2 – FERRITA DO TIPO $TMFE_2O_4$

As ferritas de fórmula geral TMFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (Hyeon, 2003) também apresentam estrutura do tipo espinélio invertido, que pode ser descrita como um arranjo cúbico de face centrada (CFC) dos ânions O com os cátions em dois diferentes sítios cristalográficos A e B. Quando os sítios A são ocupados por cátions de metais  $M^{2+}$  e os sítios B são ocupados pelos cátions Fe<sup>3+</sup>, a estrutura da ferrita é do tipo espinélio normal. Se os sítios A são completamente ocupados pelos cátions Fe<sup>3+</sup> e os sítios B são aleatoriamente ocupados pelos cátions  $M^{2+}$  e Fe<sup>3+</sup>, a estrutura da ferrita é do tipo espinélio normal. Se os sítios de ferritas a distribuição dos cátions possui um certo grau de inversão com ambos os sítios contendo frações dos cátions  $M^{2+}$  e Fe<sup>3+</sup>.

As ferritas com estrutura de espinélio apresentam ordem ferrimagnética, na qual os momentos magnéticos dos cátions são alinhados paralelamente uns em relação aos outros, tanto nos sítios A quanto nos sítios B. Os cátions dos sítios A em relação aos cátions dos sítios B têm seus momentos magnéticos alinhados antiparalelamente. Como há o dobro de sítios B em relação aos sítios A, o momento líquido dos spins produz um ordenamento antiferrimagnético para o cristal. A escolha do metal cátion e a distribuição dos cátions nos sítios A e B, além do controle de tamanho da nanopartícula fazem com que seja possível sintonizar o magnetismo na nanoferrita.

## **1.2 - PROPRIEDADES MAGNÉTICAS**

Os momentos magnéticos dos elétrons em camadas incompletas nos átomos e de elétrons desemparelhados na banda de condução dão as características e propriedades magnéticas da matéria.

O magnetismo é uma propriedade física que apresenta momento magnético permanente, com ordem espontânea de longo alcance (interação de troca ou de intercâmbio). As interações podem ser classificadas em dois tipos: curto (interação direta) e longo (interação indireta).

Os materiais magnéticos se classificam em: Diamagnético, Paramagnético, Ferromagnético, Antiferromagnético, Ferrimagnético e Superparamagnético.

A seguir são descritas as propriedades de cada material magnético separadamente (Guimarães & Oliveira, 2009).

1 – <u>Diamagnético</u>: Tipo de magnetismo que quando estão sob a influência de um campo magnético externo, seus *spins* se alinham paralelamente ou antiparalelamente ao campo. Tem suscetibilidade pequena e negativa e é independente da temperatura.



Figura 1.2: Características de um material diamagnético (Moskowitz, 2006).

 <u>Paramagnético</u>: Um material com os elétrons desemparelhados não possuem interação de longo alcance e que, não se acoplam e têm os *spins* aleatoriamente orientados. Tem suscetibilidade magnética positiva, cujo inverso varia linearmente com a temperatura.



Figura 1.3: Características de um material paramagnético (Moskowitz, 2006).

2 - <u>Ferromagnético</u>: Quando a substância possui alinhamento espontâneo e o acoplamento de *spin* é paralelo. Essa ordem desaparece acima de uma certa temperatura, chamada temperatura de Curie (T<sub>C</sub>).



Figura 1.4: Características de um material ferromagnético (Moskowitz, 2006).

3 – <u>Antiferromagnético</u>: Também tem um alinhamento espontâneo e possuem elétrons orientados antiparalelamente dentro dos domínios, com magnetização resultante zero. Acima da temperatura de ordenamento, a temperatura de Néel (T<sub>N</sub>), o inverso da suscetibilidade segue uma dependência linear.



Figura 1.5: Características de um material antiferromagnético (Moskowitz, 2006).

5 – <u>Ferrimagnético</u>: Quando os momentos vizinhos são antiparalelos e não possuem a mesma magnitude haverá um momento magnético resultante não nulo.



Figura 1.6: Características de um material ferrimagnético (Moskowitz, 2006).

6 – <u>Superparamagnético</u>: É observado em partículas monodomínio e de modo análogo ao paramagnetismo com um momento total várias ordens de magnitude maior do que aqueles dos átomos individuais. Abaixo de uma certa temperatura (temperatura de bloqueio), as mudanças de direção, devidas à ativação térmica, ocorrem em escalas de tempo mais longas do que o tempo de observação.



Figura 1.7: Características de um material superparamagnético (Moskowitz, 2006).

As propriedades magnéticas das nanopartículas são muito dependentes do tamanho das partículas (Jun, Seo, & Cheon, 2008). Partículas magnéticas maiores são caracterizadas pela presença de domínios magnéticos, mas, à medida que o tamanho das partículas diminui, a quantidade de domínios também diminui até que, para um certo diâmetro crítico  $(D_{\rm C})$  da partícula, comparável às dimensões do domínio, a presença de paredes separando os domínios num volume muito pequeno não é energeticamente estável, e a partícula adquire um domínio único (figura 1.10). Dentro deste domínio único, todos os momentos magnéticos atômicos estão alinhados na mesma direção somando-se, como se um momento magnético gigante estivesse associado à partícula (Kittel, 1946). Apesar de seu momento magnético alto, a interação magnética nas MNP é fraca e a direção do momento magnético pode ser invertida dependendo da sua energia magnética. Esta barreira de energia anisotrópica magnética para a inversão da direcão do spin é proporcional ao produto da constante anisotrópica magnética ( $K_U$ ) e do volume da partícula (V) que pode ser ultrapassada dependendo da energia térmica da nanopartículas dada por  $k_{\rm B}T$ , onde  $k_{\rm B}$  é a constante de Boltzmann e T a temperatura (figura 1.10). Para uma determinada temperatura, há uma probabilidade finita para que o momento magnético da partícula inverta e reverta sua direção. O tempo médio entre dois flips é chamado de tempo de relaxação de Néel (Néel, 1949) e, por ser um processo ativado termicamente, é dado pela lei de Néel-Arrhenius:

$$\tau = \tau_0 exp\left(\frac{K_U V}{k_B T}\right) \tag{1.1}$$

Onde  $\tau_0$  é um fator pré-exponencial que, para partículas que não interagem entre si, é da ordem de  $10^{-9}$  a  $10^{-13}$ .



Figura 1.8: Esquema mostrando a altura da barreira de energia de anisotropia magnética em relação ao tamanho da partícula.

Em materiais *bulk*, a energia de anisotropia magnética é muito maior que a energia térmica, mas em MNP, a energia térmica é suficiente para ocorrer a inversão de spin, mas insuficiente para vencer a energia de troca de acoplamento spin-spin. Para partículas bem menores, a energia anisotrópica magnética é ainda menor e a energia térmica faz com que a direção do momento magnético das partículas inverta e reverta muito rapidamente levando a magnetização líquida a zero quando ocorre o fenômeno do superparamagnetismo (SPM) quando o momento magnético da partícula como um todo é livre para flutuar em resposta à energia térmica, enquanto que os momentos atômicos individuais mantêm seus estados ordenados. Isto leva a uma supressão da histerese, porém a curva M-H mantém a forma sigmoide (figura 1.11). Para uso em terapias, a fase superparamagnética da nanopartícula é preferível devido a sua habilidade de se tornar magnetizada quando exposta a um campo magnético aplicado, mas não possuir magnetização permanente (remanência) quando o campo é desligado.



Figura 1.9: Influência do tamanho das partículas na histerese do ferromagnetismo das partículas (esquerda). Comportamento superparamagnético das nanopartículas (direita).

O comportamento superparamegnético depende da temperatura do material e ocorre acima de uma determinada temperatura  $T_B$  denominada temperatura de bloqueio, abaixo da qual o material é ferromagnético. Para um determinado volume a temperatura de bloqueio é dada por:

$$T_B = \frac{K_U V}{k_B ln(\tau_M/\tau_0)} \tag{1.2}$$

a qual mostra que a temperatura de bloqueio depende da janela de tempo da medida  $\tau_M$  da técnica experimental utilizada. Para entender este fenômeno vamos imaginar que a magnetização de uma única nanoparticula esteja sendo medida na fase superparamagnética durante um intervalo de medida  $\tau_M$ . Se  $\tau_M \ll \tau$ , a direção do momento magnético da nanopartícula inverte e reverte muitas vezes dentro da janela de medida e a magnetização observada será uma média com valor zero. Se  $\tau_M \gg \tau$ , a direção do momento magnético da nanopartícula não inverte durante a medida e a magnetização observada será igual à magnetização instantânea da partícula no início da medida. No primeiro caso a MNP parecerá estar no estado superparamagnético, enquanto que no último caso a MNP parecerá "bloqueada" no estado magnético medido.

Materiais ferromagnéticos ou ferrimagnéticos, como por exemplo, o Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, podem ser descritos por alguns parâmetros obtidos de uma curva de magnetização que caracteriza sua resposta à aplicação de um campo magnético externo. A curva de magnetização é obtida experimentalmente pela medida da magnetização (M) ou densidade de fluxo (B) com função da intensidade do campo magnético (H). A figura 1.10 mostra uma curva típica onde sempre ocorre o ciclo de histerese que é um efeito resultante da existência de domínios magnéticos dentro do material.

Da curva de magnetização é possível extrair a magnetização de saturação  $(M_s)$  ou magnetização máxima, a magnetização remanente  $(M_r)$  ou magnetização residual quando o campo

externo aplicado é zero e a coercividade  $(H_c)$  ou o valor do campo externo aplicado para que a magnetização seja igual à zero.



Figura 1.10: Curva B x H mostrando o comportamento de um típico material ferromagnético (histerese) (Guimarães & Oliveira, 2009).

Um material magnético é composto de domínios magnéticos, que surgem espontaneamente no material para reduzir a energia do sistema. Nanopartículas também possuem domínios magnéticos, mas quando o diâmetro das partículas diminui para valores abaixo de um diâmetro crítico  $D_c$ , as partículas passam para um estado de monodomínio. Se o tamanho da partícula diminui mais ainda, as partículas não mais possuem momentos magnéticos permanentes na ausência de campo magnético externo e passam para o regime de superparamagnetismo (figura 1.11).



Figura 1.11: Variação da intensidade do campo magnético H em função do diâmetro da partícula (Guimarães & Oliveira, 2009).

Um parâmetro importante que descreve o superparamagnetismo é a temperatura de bloqueio (T<sub>B</sub>) um ponto de transição para o qual a energia térmica é comparável à barreira de energia para a

re-orientação de spin. Porém, as partículas estão bloqueadas quando o tempo característico para que ocorra a transição entre as duas orientações de spins é longo em comparação ao tempo de medida. Em técnicas com tempos de medida muito pequenos, como o caso de técnicas de interações hiperfinas onde este tempo é da ordem de nanosegundos, as partículas apresentem comportamento bloqueado, mas se a medida é feita num magnetômetro SQUID, as partículas apresentem superparamagnetismo. Portanto, a observação deste fenômeno depende da técnica de medida.

Um método para obter a temperatura de bloqueio  $T_B$  é através da medida da curva de magnetização em função da temperatura. Neste método a amostra é resfriada a uma temperatura baixa (~5K) sem a aplicação de campo externo. Em seguida, um campo externo pequeno (menor do que 100 Oe), o mínimo possível para não atravessar a barreira de energia magnética do sistema, é aplicado e a magnetização é medida como função da temperatura, que é aumentada em pequenos intervalos, etapa conhecida como *Zero Field Cooling* (ZFC). Quando a amostra atinge uma determinada temperatura, a amostra é resfriada até a temperatura inicial, medindo-se a magnetização com a temperatura, etapa de *Field Cooling* (FC). A temperatura de bloqueio é aquela na qual a curva ZFC tem um máximo (figura 1.12).



**Figura 1.12:** Magnetização em função da temperatura para Zero Field Cooling (ZFC) e Field Cooling (FC) (Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics, 2016).

### 2. FUNDAMENTOS TEÓRICOS

Este segundo capítulo reúne temas e conceitos básicos com uma abordagem simples e resumida dos aspectos fundamentais para a compreensão deste trabalho, sendo eles:

i. Interação Hiperfina

- ii. Correlação Angular γ-γ Perturbada (CAP)
- iii. Propriedades Magnéticas

#### 2.1 - INTERAÇÃO HIPERFINA

As correntes elétricas, ou momentos magnéticos, são gerados a partir da interação das cargas elétricas presentes no núcleo e com os elétrons da eletrosfera do átomo. As principais contribuições às interações são: o momento de quadrupolo elétrico e momento de dipolo magnético nuclear, conhecidas como Interações Hiperfinas (Schatz & Weidinger, 1995).

O campo hiperfino afeta o núcleo, tornando possível a determinação de campos internos em um sólido através de medidas de propriedades nucleares. As interações do tipo dipolar magnética e quadrupolar elétrica são dominantes (Guimarães & Oliveira, 2009). A Hamiltoniana para essas interações pode ser escrita pela equação 2.1, como a soma de dois componentes, uma magnética e outra elétrica:

$$H_{hf} = H_{mag} + H_{el} \tag{2.1}$$

No caso de compostos magnéticos, além das interações magnéticas, há também uma interação de quadrupolo elétrico diferente de zero que pode fornecer informações sobre a simetria local do sítio onde está localizado o núcleo de prova e sobre a densidade de cargas ao seu redor.

Dentre as mais conhecidas técnicas de medidas das Interações Hiperfinas estão: espectroscopia Mössbauer (EM) e a espectroscopia de Ressonância Nuclear Magnética (NMR) que, por serem técnicas de ressonância, não são eficientes e precisas para temperaturas muito altas devido a fortes movimentos vibracionais ou rotacionais dos átomos que interferem na ressonância.

A EM, por exemplo, é um método baseado na fluorescência nuclear ressonante entre núcleos de prova presente na amostra e os mesmos núcleos radioativos emissores gama da fonte. No caso de nanopartículas magnéticas que contêm Fe, é usado o núcleo <sup>57</sup>Fe.

Porém, as desvantagens da EM são:

 A resolução do sinal degrada muito com o aumento da temperatura o que faz com que EM não seja adequada para medidas a altas temperaturas (principalmente acima da temperatura ambiente), o que impede, por exemplo a determinação da temperatura de transição magnética;

2) O Fe, por ser um átomo magnético com camada 3d não preenchida induz uma contribuição de "caroço" muito forte para o campo hiperfino magnético medido com o núcleo de prova de <sup>57</sup>Fe, o que mascara a contribuição de toda a rede cristalina, como também a influência de defeitos na rede para o magnetismo do material;

3) Não é possível um estudo sistemático com exatidão, uma vez que para materiais com diferentes constituições, são necessários núcleos de provas diferentes, ou a adição do mesmo núcleo de prova (geralmente em concentrações altas, o que pode afetar as propriedades do material) em materiais onde estes não estão presentes.

Nas secções 2.1.1 e 2.1.2 serão explicados os conceitos sobre as Interações Hiperfinas magnéticas e elétricas, respectivamente.

## 2.1.1 - INTERAÇÃO HIPERFINA MAGNÉTICA

Os núcleos com momento angular não nulo ( $I \neq 0$ ) têm um momento de dipolo magnético associado. A Interação Hiperfina magnética é obtida pelo produto do momento de dipolo magnético nuclear pelo campo hiperfino magnético gerado pelo movimento dos elétrons no átomo. A Hamiltoniana da interação hiperfina magnética pode ser dada pela equação 2.2 (Guimarães & Oliveira, 2009):

$$H_{mag} = -\vec{\mu} \cdot \vec{B}_{hf} \tag{2.2}$$

 $\vec{\mu} \rightarrow$  momento de dipolo magnético

 $\vec{B}_{hf} \rightarrow \text{Campo hiperfino magnético}$ 

O momento de dipolo magnético é dado pela equação 2.3:

$$\vec{\mu} = \mu_N g_I \vec{I} \tag{2.3}$$

 $\mu_N \rightarrow$  magneton nuclear

 $g_I \rightarrow \text{fator g nuclear}$ 

 $\vec{I} \rightarrow$  momento angular total do núcleo

Para o caso de um átomo livre, o campo hiperfino magnético  $(\vec{B}_{hf})$  pode ter três contribuições: a contribuição orbital, a contribuição dipolar e a contribuição de contato de Fermi que serão discutidos nas subseções a seguir.

#### 2.1.1.1 - CONTRIBUIÇÃO ORBITAL

A forma do operador da contribuição orbital pode ser derivada da lei de Biot-Savart a qual é descrita como, o campo produzido por um elétron de massa *m* se movendo com uma velocidade v em um raio  $\vec{r}$ , como pode ser visto na equação 2.4:

$$B_{hf}^{orb} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{-e\vec{r} \times \vec{v}}{\vec{r}^3} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \frac{\vec{l}}{\vec{r}^3}$$
(2.4)

Onde:

 $\vec{l} \rightarrow$  momento angular orbital total da camada em questão

 $\vec{r} \rightarrow$  raio dos elétrons dessa camada

 $\mu_B \rightarrow$  magneton de Bohr

Pelo modelo clássico, pode-se dizer que essa contribuição ocorre devido aos elétrons que orbitam ao redor do núcleo, produzindo uma corrente que gera um campo magnético nesse núcleo. Da equação 2.4, percebe-se que para  $\vec{l} = 0$  a contribuição orbital torna-se zero (Torumba, 2006). Essa contribuição torna-se grande no caso de lantanídeos, quando o campo cristalino tem um efeito pequeno e um forte momento orbital.

## 2.1.1.2 - CONTRIBUIÇÃO DIPOLAR

A contribuição dipolar surge da interação entre o momento dipolar magnético do núcleo e o momento dipolar magnético do *spin*. Esse é derivado do potencial vetor  $\vec{A}$  produzido pelo momento

de dipolo magnético  $\overrightarrow{\mu_s} = -\mu_B g_s \vec{s}$  associado com o *spin* intrínseco do elétron, a uma distância  $\vec{r}$  do núcleo:

$$\vec{A} = \frac{\mu_0}{4\pi} \vec{\mu}_s \, \mathbf{x} \, \frac{\vec{r}}{\vec{r}^3} \tag{2.5}$$

E a densidade de fluxo correspondente é dada por  $\vec{B} = rot \vec{A}$ :

$$B_{hf}^{dip} = \frac{\mu_0}{4\pi} 2\mu_B \left[ -\frac{\vec{s}}{\vec{r}^3} + \frac{\vec{r}(\vec{r} \cdot \vec{s})}{\vec{r}^5} \right]$$
(2.6)

Essa contribuição pode ser entendida como sendo gerada pelo momento magnético intrínseco dos elétrons. Imaginando um elétron como sendo uma barra magnética, o campo magnético gerado no núcleo apresenta uma contribuição dipolar (Torumba, 2006). Essa contribuição desaparece para uma distribuição de *spin* com simetria cúbica.

## 2.1.1.3 - CONTRIBUIÇÃO DE CONTATO DE FERMI

A última contribuição para o campo hiperfino magnético é chamada de campo de contato de Fermi e ocorre entre o momento de dipolo magnético do núcleo com os *spins* dos elétrons  $s e p_{1/2}$ (caso relativístico). Este campo de contato esta relacionado com o fato de que a densidade de elétrons não é igual a zero na origem, mas tem um valor finito dado por  $|\psi_s(0)|^2$ . Apenas os *spins* das camadas  $s e p_{1/2}$  contribuem para esse campo, pois somente seus elétrons que tenham uma probabilidade de estar na região nuclear.

A contribuição de contato de Fermi é formada por outras duas contribuições, a contribuição devido a polarização dos elétrons (4*s*, 3*d*, 4*p*) da banda (valência ou condução) e a contribuição devido a polarização dos elétrons (1*s*, 2*s*, 3*s*) do caroço. A origem da contribuição da polarização de banda pode ser entendida pelo fato de que perto do núcleo há uma densidade de magnetização  $\vec{M}$  (momento de dipolo magnético por unidade de volume).

Dada pela equação 2.7:

$$\vec{M} = \vec{\mu_s} \left| \psi_s(0) \right|^2 \tag{2.7}$$

Como a densidade de fluxo dentro de uma esfera com magnetização homogênea  $\vec{M}$ é:

$$\vec{B} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} M$$
(2.8)

Pode ser escrita a seguinte expressão para a contribuição da polarização de banda:

$$\vec{B}_{hf}^{s} = \frac{\mu_{0}}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_{B} \vec{s} \left| \psi_{s}(0) \right|^{2}$$
(2.9)

Já a contribuição da polarização de caroço ocorre devido as camadas d ou f incompletas e aos elétrons de condução polarizados. Por interação de troca, os elétrons "*s-up*" e "*s-down*" irão interagir, por instantes, com os elétrons "*d-up*" (elétrons de condução), *spin* da camada não preenchida. Um elétron "*d-up*" atrai para si um elétron "*s-up*" (paralelo ao seu) e repele o elétron "*s-down*" (antiparalelo ao seu) fazendo com que esse elétron fique mais próximo do núcleo, causando uma fraca polarização nas camadas *s* do caroço e um aumento na densidade de *spin* eletrônico no núcleo. Essa contribuição ao campo de contato de Fermi pode ser dada pela equação 2.10:

$$B_{hf}^{sp} = \frac{\mu_0}{4\pi} \frac{8\pi}{3} \mu_B \left( \left| \psi_{\uparrow}(0) \right|^2 - \left| \psi_{\downarrow}(0) \right|^2 \right) \vec{s}$$
(2.10)

Dessa forma, o campo de contato de Fermi pode ser escrito como:

$$B_{hf}^{c} = B_{hf}^{s} + B_{hf}^{sp} (2.11)$$

Estas são as principais contribuições ao campo hiperfino magnético nos íons livres. Todas essas contribuições devem ser superpostas e, obviamente, aparecerão como um único campo, demonstrado na 2.12:

$$B_{hf} = B_{hf}^{orb} + B_{hf}^{dip} + B_{hf}^{c}$$
(2.12)

## 2.1.2 - INTERAÇÃO QUADRUPOLAR ELÉTRICA

A interação de quadrupolo elétrico ocorre quando há a interação entre o momento de quadrupolo elétrico ( $\vec{Q}$ ) e o gradiente de campo elétrico (GCE) criado pelas cargas ao redor do núcleo. As camadas eletrônicas com momento angular diferente de zero apresentam uma deformação espacial que geram no sítio nuclear um gradiente de campo elétrico (GCE), V<sub>a,b</sub> (a, b sendo as coordenadas cartesianas), que interage com o momento de quadrupolo elétrico do núcleo, Q, e contribui para o campo hiperfino. A energia total para o sistema da interação hiperfina elétrica pode ser dada por:

$$E = \int \rho(r) \phi(r) d^3r \qquad (2.13)$$

Onde:

 $\rho(\mathbf{r}) \rightarrow \text{densidade de carga nuclear}$ 

 $\emptyset$  (r)  $\rightarrow$  potencial eletrostático que origina o campo

Com o potencial eletrostático é feita uma expansão em série de Taylor, assim cada termo da expansão deve representar uma certa configuração de cargas.

Então, o gradiente de campo elétrico (GCE) pode ser dado pela segunda derivada espacial do potencial eletrostático, sendo que suas componentes V<sub>ij</sub> formam uma matriz 3 x 3. E no sistema de eixos principais da matriz o tensor GCE contém somente três componentes não nulas,  $\frac{\partial^2 V}{\partial r^2}$ ,

$$\frac{\partial^2 V}{\partial y^2}$$
,  $\frac{\partial^2 V}{\partial z^2}$  que podem ser abreviadas como, (V<sub>xx</sub>, V<sub>yy</sub>, V<sub>zz</sub>).

Essas três componentes não são independentes, pois devem obedecer a equação de Laplace na região onde a densidade de carga é nula:

$$V_{xx} + V_{yy} + V_{zz} = 0 (2.14)$$
Desta forma, apenas duas componentes são independentes, e geralmente escolhidas como sendo, a maior componente  $V_{zz}$ , e um parâmetro que contém as outras duas componentes  $V_{xx}$  e  $V_{yy}$ , chamado parâmetro de assimetria  $\eta$ , definido como:

$$\eta = \frac{V_{xx} - V_{yy}}{V_{zz}} \tag{2.15}$$

O parâmetro  $\eta$  descreve o quanto o GCE desvia da simetria axial. Portanto, apenas dois parâmetros são suficientes para caracterizar o tensor gradiente de campo elétrico, a sua maior componente V<sub>ZZ</sub> e a diferença V<sub>YY</sub> –V<sub>XX</sub> expressa pelo parâmetro de assimetria  $\eta$ . Dessa forma, a Hamiltoniana da interação elétrica pode ser escrita em função de Vzz e  $\eta$ :

$$H_Q = \frac{eQV_{ZZ}}{4I(2I-1)} \Big[ 3I_z^2 - I(I+1) + \frac{\eta}{2} (I_+^2 + I_-^2) \Big]$$
(2.16)

Onde os operadores I<sub>+</sub> e I. são operadores de momento angular definidos por I<sub>±</sub> = I<sub>x</sub> ± iI<sub>y</sub> (Guimarães & Oliveira, 2009) (Dubiel, 2009). Para o caso de sólidos, o gradiente de campo elétrico (GCE) depende da simetria da distribuição de carga eletrônica próxima ao núcleo. A contribuição quadrupolar elétrica para o campo hiperfino é modificada quando o íon se encontra em uma rede metálica. As cargas "extra iônicas" da rede dão a sua própria contribuição para o gradiente de campo elétrico no núcleo. Além disso, elas causam deformações nas camadas eletrônicas do íon pai, mudando a contribuição intra-iônica para o gradiente de campo elétrico. Por fim elétrons de condução também contribuem para a interação elétrica do núcleo com a rede (Guimarães & Oliveira, 2009).

A seguir serão detalhados os conceitos da técnica de Correlação Angular Perturbada (CAP).

#### 2.2 - CORRELAÇÃO ANGULAR γ-γ PERTURBADA (CAP)

O primeiro experimento de Correlação Angular Perturbada (CAP) foi feito em 1940 por Dunworth, muito tempo antes da descoberta do efeito Mössbauer e em 1947, Brady e Deutsch fizeram a primeira observação experimental de correlação entre raios gama.

Por sua vez, o fato de existir uma correlação angular entre as direções de propagação das radiações emitidas por núcleos radioativos já é bastante conhecido em Espectroscopia Nuclear.

As correlações angulares podem existir entre radiações ( $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ) emitidas por um núcleo instável (Atomic Energy Review, 1979). Essas correlações podem ser perturbadas por interações que ocorrem entre o estado intermediário I, do decaimento em cascata  $\gamma$ - $\gamma$  ( $I_i \rightarrow I \rightarrow I_f$ ), como mostrado na figura 2.1de núcleos radioativos inseridos num sítio de uma rede cristalina, cujo momento nuclear do estado intermediário I interage com os campos elétrico e magnético externo.



**Figura 2.1:** Diagrama esquemático de decaimento de uma cascata  $\gamma - \gamma$  (o autor da tese).

Deste modo, essas interações podem dar informações das propriedades do núcleo e da distribuição eletrônica da vizinhança.

Em 1972 foram desenvolvidas novas aplicações da técnica para química e física do estado sólido (Siegbahn, 1955). Atualmente o estudo da correlação angular perturbada é amplamente reconhecido e, desperta grande interesse pelo seu próprio mérito, constituindo um importante método para medidas de interações hiperfinas em sólidos e líquidos. Os físicos de estado sólido estão reconhecendo cada vez mais sua importância nas áreas da matéria condensada, principalmente para o estudo de fenômenos das propriedades locais, por exemplo, para o estudo de nanopartículas magnéticas.

### 2.2.1 - CORRELAÇÃO ANGULAR γ-γ NÃO PERTURBADA

O princípio básico da Correlação Angular consiste no fato de que, para fótons oriundos de um mesmo núcleo radioativo, existe uma dependência do ângulo  $\theta$  entre o eixo de *spin* nuclear e a direção de emissão da radiação, expressa através de uma função probabilidade de emissão W ( $\theta$ ), como mostrado na figura 2.2.





O padrão de emissão de um conjunto de núcleos radioativos é isotrópico, pois seus *spins* estão dispostos aleatoriamente no espaço e com isso, existe uma mesma probabilidade de emissão de um fóton em todas as direções. Por exemplo, para se realizar medidas da correlação angular da radiação gama emitida por um conjunto de núcleos radioativos, o padrão de emissão desses núcleos deve ser anisotrópico, ou seja, seus *spins* devem estar orientados em uma direção preferencial. Para tanto, esse núcleo radioativo pode estar sobre a influência de um campo eletromagnético externo e ainda ser resfriado a uma temperatura muito baixa, próxima do zero absoluto (Siegbahn, 1955).

Para a realização das medidas CAP é observado um padrão anisotrópico de radiação que ocorre pela seleção de um conjunto de núcleos alinhados numa direção de observação escolhida. Efetivamente, isto pode ser feito em um decaimento em um decaimento em cascata  $\gamma_1$ – $\gamma_2$ , no qual o primeiro fóton  $\gamma_1$  registrado determina uma direção preferencial  $k_1$ , selecionando assim um conjunto de núcleos de eixos alinhados naquela direção, de tal forma que a detecção do segundo fóton  $\gamma_2$  (num ângulo  $\theta$  em relação à direção do primeiro fóton) das cascatas apresentará um padrão de radiação anisotrópico de direção preferencial  $k_2$ . Um esquema simplificado de um experimento CAP para detecção de fótons é mostrado na figura 2.2.

Assumindo que a probabilidade de emissão é maior para  $\vec{I_l}$  orientado ao longo da direção  $\vec{k_1}$ do que para  $\vec{I_l}$  sendo perpendicular a essa direção, então a segunda radiação  $\gamma$  pode mostrar uma distribuição da intensidade anisotrópica, se  $\gamma_1 e \gamma_2$  são medidos em coincidência, pela observação da primeira radiação  $\gamma$  pode-se selecionar um alinhamento subsequente. Por causa da simetria cilíndrica ao redor de  $\vec{k_1}$ , uma probabilidade  $\vec{W}(\vec{k_1}, \vec{k_2})$  de observar  $\gamma_2$  na direção  $\vec{k_2}$ , uma vez

que,  $\gamma_1$  tenha sido observado na direção  $\overrightarrow{k_1}$ , depende somente do ângulo  $\theta$  entre  $\overrightarrow{k_1}$  e  $\overrightarrow{k_2}$  (Atomic Energy Review, 1979):

$$\overline{W}(\overrightarrow{k_1}, \overrightarrow{k_2}) = \overline{W}(\theta) \tag{2.17}$$

A função correlação angular, que fornece a probabilidade de  $\gamma_2$  ser emitido em um elemento de ângulo sólido d $\Omega_2$ , pode ser escrita da forma:

$$\overline{W}(\theta) = \sum_{k} A_{kk} P_k(\cos \theta)$$
(2.18)

Onde:

 $W(\theta) \rightarrow$  número de coincidências entre  $\gamma_1 e \gamma_2$ 

 $k_{max} \rightarrow \leq m$ ínimo entre (2L, 2L<sub>1</sub>, 2L<sub>2</sub>)

 $A_{kk} \rightarrow$  Coeficientes de correlação angular  $\gamma - \gamma$ 

 $P_k(\cos\theta) \rightarrow$ transições eletromagnéticas

Os coeficientes de correlação  $A_{kk}$  dependem dos *spins* e das multipolaridades e podem ser escritos como:

$$A_{kk} = A_k(\gamma_1)A_k(\gamma_2) \tag{2.19}$$

Os termos  $A_k(\gamma_1)$  e  $A_k(\gamma_2)$  dependem somente dos momentos angulares envolvidos na primeira e segunda transição, respectivamente. Mas, em muitos casos, a expressão para a probabilidade pode ser simplificada usando-se somente os primeiros parâmetros  $A_{22}$  e  $A_{44}$ (normalizados em relação a  $A_{00}$ ), tal que:

$$W(\theta) = 1 + A_{22}P_2(\cos\theta) + A_{44}P_4(\cos\theta)$$
(2.20)

Assim, através da correlação angular não perturbada podemos determinar parâmetros nucleares, ordens multipolares e razões de mistura.

## 2.2.2 - CORRELAÇÃO ANGULAR γ-γ PERTURBADA

A espectroscopia de Correlação Angular  $\gamma$ – $\gamma$  Perturbada (CAP) (Frauenfelder & Steffen, 1965) (Karlsson, Matthias, & Siegbahn, 1965) (Shatz & Widinger, 1996) é uma técnica de interações hiperfinas que, por não ser uma técnica de ressonância, pode ser superior a EM na investigação de nanopartículas.

A espectroscopia CAP é baseada na conservação do momento angular entre a direção do *spin* do núcleo de prova emissor gama e a direção do padrão de emissão da radiação gama. Quando o núcleo de prova está inserido na amostra a interação hiperfina induz uma variação no tempo deste padrão de emissão e pela medida da variação no tempo deste padrão de emissão num plano em diferentes ângulos é possível obter o gradiente de campo elétrico e o campo hiperfino magnético. Para que todos os núcleos de prova presentes na amostra emitam radiação na mesma direção gerando um padrão anisotrópico, a espectroscopia PAC utiliza a medida em coincidência  $W(\theta)$  entre dois fótons emitidos sucessivamente em cascata.



Figura 2.3: Esquema mostrando a distribuição anisotrópica da radiação gama no plano dos detectores (Freeman & Frankel, 1967).

A espectroscopia CAP é capaz de medir interações hiperfinas elétricas, magnéticas ou combinadas elétricas e magnéticas e é particularmente adequada para a investigação de nanopartículas pelo fato de ser uma técnica nuclear que observa o material sob um ponto de vista atômico, uma vez que o alcance da interação hiperfina é muito curto.

As vantagens da espectroscopia PAC são:

1) o sinal CAP não é degradado por temperaturas altas permitindo medidas em qualquer temperatura, como na EM;

2) Por sua natureza, a espectroscopia CAP é muito sensível à estrutura da vizinhança do núcleo de prova, o que faz com que seja extremamente sensível a diferentes fases e defeitos pontuais;

3) Pode diferenciar fases cristalinas e amorfas medindo com precisão a fração de cada uma presente no material;

4) É capaz de distinguir regiões dentro do material em escala atômica, o que no caso de nanopartículas pode ser útil para distinguir e quantificar a região do *core* e *shell*;

5) Possui uma grande capacidade de caracterizar defeitos em escala atômica (Zacate & Jaeger, 2011) (Wang, Gardner, Evenson, & Sommers, 1993) (Dogra, Byme, & Ridgway, 2009), neste aspecto talvez seja a melhor técnica experimental para a detecção e caracterização de defeitos;

6) E também é capaz de medir interações dinâmicas, ou seja, detectar as mudanças com o tempo da vizinhança do núcleo de prova, o que a torna excelente ferramenta para a investigação de processos de dinâmicos.

No caso de nanopartículas este aspecto é muito útil, pois a reversão da direção do momento magnético na fase paramagnética é mediada por fônons térmicos e o tempo de relaxação ( $\tau$ ) possui uma dependência exponencial com o inverso da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ).

$$\tau = \tau_0 exp\left(\frac{E_A}{k_B T_B}\right) \tag{2.21}$$

Onde:

 $E_A \rightarrow$  altura da barreira de energia;

 $k_B \rightarrow$  constante de Boltzman;

 $T_B \rightarrow$  temperatura de bloqueio.

Portanto a medida das interações dinâmicas permite a determinação da altura da barreira de energia nas nanopartículas.

A principal desvantagem da espectroscopia CAP está na necessidade de inserção de núcleos radioativos nas amostras, embora a quantidade necessária seja extremamente pequena, isto exige uma técnica de inserção dos núcleos de prova como implantação iônica, difusão, adição durante a

preparação ou irradiação da amostra, além da infraestrutura adequada e licenciada para manipulação de substâncias radioativas.

## 2.2.3 - INTERAÇÃO DE DIPOLO MAGNÉTICO

A presença de um momento de dipolo magnético no núcleo de prova radioativo possibilita a detecção de campos magnéticos presentes em seu sítio. O campo magnético  $\vec{B}$  interage com o momento de dipolo magnético, como dado pela equação 2.22:

$$\vec{\mu} = \mu_N g \ \vec{I} \tag{2.22}$$

Onde:

 $g \rightarrow$  fator-g do núcleo;

 $\mu_N \rightarrow$  magneton nuclear.

 $\vec{I} \rightarrow spin$  do nível intermediário

Esse *spin* do nível intermediário,  $\vec{I}$ , provoca uma precessão do *spin* nuclear em torno da direção do campo  $\vec{B}$ , com uma frequência  $\omega_L$ . Após um tempo *t*, o *spin* nuclear sofre uma rotação dada pelo ângulo  $\omega_L \cdot t$ . Se a permanência do núcleo no estado intermediário da cascata gama for suficientemente longa (> 10<sup>-9</sup>s) a interação magnética provoca uma mudança na direção do *spin* do estado intermediário e consequentemente altera a direção de emissão da segunda radiação  $\gamma_2$  da cascata.

Para um campo magnético na direção do eixo z o Hamiltoniano da interação hiperfina magnética é dado por (Guimarães & Oliveira, 2009):

$$\widehat{H} = -\overrightarrow{\mu} \cdot \overrightarrow{B} = -g\mu_N \overrightarrow{I_z} \overrightarrow{I_z}$$
(2.23)

Então, os autovalores podem ser dados por  $E_m = -g\mu_N \vec{I_z} \vec{I_z}$  (m = -I,....,+I). Desta forma a interação magnética produz um desdobramento Zeeman do nível nuclear com spin I em 2I+1 subníveis energeticamente equidistante. A frequência de transição entre níveis sucessivos conhecida como Frequência do Larmor que é dado pela equação 2.24:

$$\omega_L = \frac{g\mu_N B_{hf}}{\hbar} \tag{2.24}$$

A espectroscopia CAP mede a Frequência de Larmor  $\omega_L$  e, conhecido o fator g do núcleo de prova, pode-se determinar o campo hiperfino  $B_{hf}$ .

#### 1.2.4 - INTERAÇÃO DE QUADRUPOLO ELÉTRICO

No caso de Interações Quadrupolares Elétricas, a espectroscopia CAP mede o tensor gradiente de campo elétrico (GCE) sentido pelo núcleo de prova devido à distribuição das cargas eletrônicas ao seu redor. O tensor GCE é, portanto, dado pela segunda derivada espacial do potencial eletrostático  $\phi(r)$  no sítio do núcleo (r = 0), sendo que suas componentes V<sub>ij</sub> formam uma matriz 3 x 3, o que caracteriza um tensor.

No seu sistema de eixos principais o tensor GCE contém somente 3 componentes não nulas,  $\partial^2 \phi / \partial x^2$ ,  $\partial^2 \phi / \partial y^2$ ,  $\partial^2 \phi / \partial z^2$  (abreviados como V<sub>xx</sub>, V<sub>yy</sub>, V<sub>zz</sub>) tais que  $|V_{xx}| \le |V_{yy}| \le |V_{zz}|$ . Como estas componentes obedecem à equação de Poisson, ou seja, Vxx + Vyy + Vzz = 0, portanto, para caracterizar o tensor GCE, são medidos dois parâmetros, a sua maior componente, Vzz por meio da freqüência quadrupolar (Guimarães & Oliveira, 2009):

$$\omega_Q = \frac{e Q V_{ZZ}}{4 I (2I-1)\hbar}$$
(2.25)

E pelo parâmetro de assimetria  $\eta = (Vxx - Vyy)/Vzz$ . É comum usar a frequência quadrupolar independente do spin,  $V_Q = \frac{eQV_{zz}}{h}$ .

Em todos estes estudos serão realizadas medidas de parâmetros hiperfinos, tais como a maior componente ( $V_{zz}$ ) de GCE, o parâmetro de assimetria ( $\eta$ ) do GCE e campo hiperfino magnético local ( $B_{hf}$ ) numa faixa de temperatura de interesse. Assim podemos correlacionar os resultados dos campos hiperfinos com o comportamento das propriedades características de cada composto na tentativa de entender os mecanismos microscópicos que dão origem a estes fenômenos e caracterizar as propriedades físicas das nanoferritas.

#### 3. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Este capítulo reúne aspectos importantes relacionados à metodologia empregada neste trabalho, como:

- Método de co-precipitação
- Método de decomposição térmica
- Difração de Raio X (DRX)
- Microscopia Eletrônica de Tramissão (MET)
- Magnetização
- Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP)

Sendo necessária a abordagem detalhada da sequência do método de trabalho para uma melhor compreensão do procedimento desenvolvido durante a obtenção e análise dos dados.

## 3.1. MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO

Nas secções 3.1.1 e 3.1.2 são citados os materiais utilizados em laboratório e é detalhada a metodologia empregada para a produção das nanopartículas a partir do método de co-precipitação.

## 3.1.1 – MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS EM LABORATÓRIO

- Béquer
- Balão Volumétrico de três bocas de 500 ml
- Álcool Etílico Absoluto (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH)
- Água deionizada
- Hidróxido de amônia (NH<sub>4</sub>OH)
- FeSO<sub>4.</sub>7H<sub>2</sub>O
- FeCl<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O
- Cloreto de <sup>111</sup>In (<sup>111</sup>InCl<sub>3</sub>)
- Metais (Lantânio e Háfnio)
- Ácido clorídrico e Ácido fluorídrico (H<sub>2</sub>SiF<sub>6</sub>)
- Condensador

- Balança (Metter AT21 Comparator)
- Manta Térmica
- Agitador Mecânico
- Ultrassom
- Cilindro de gás nitrogênio
- Centrífuga
- Tubos Falcon de 50 ml
- Dessecador
- Bomba de vácuo

#### 3.1.2 - METODOLOGIA

As amostras puras de óxido de ferro (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) foram preparadas utilizando o método de coprecipitação. A formação de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> é descrito pela equação 3.1.

$$Fe^{2+} + 2Fe^{3+} + 80H^- \to Fe_3O_4 + 4H_2O$$
 (3.1)

Inicialmente, 250 ml de água destilada foi previamente desaerada sob fluxo de gás nitrogênio ( $N_2$ ) num béquer. Em um balão de três bocas de volume 500 ml (ver figura 3.1) primeiramente foram colocados 150 ml da água junto com 1 ml de hidróxido de amônio ( $NH_4OH$ ).



Figura 3.1: Balão de três bocas de 500 ml (o autor da tese).

Logo após são adicionados dois sais, o  $FeSO_{4.}7H_2O$  e o  $FeCl_{3.}6H_2O$  com uma proporção de 1:2 ( $Fe^{2+}$ :  $Fe^{3+}$ ) e 100 ml de água restantes com 4 ml de NH<sub>4</sub>OH (hidróxido de amônio). Deste modo, a amostra tornou-se alcalina com pH=8.

Nanopartículas dopadas com La (Lantânio) e Hf (Háfnio) também foram preparadas pelo método de co-precipitação. Metais de La e Hf foram diluídos com ácido clorídrico e ácido fluorídrico, respectivamente, e adicionados na solução antes do  $Fe^{2+}$  e do  $Fe^{3+}$ , como ilustrado na figura 3.2.

Especificamente, o dopante La foi introduzido 5% e 10% de La<sup>3+</sup> em proporções estequiométricas para substituir o íon  $\text{Fe}^{3+}$ . Por outro lado, o dopante Hf foi introduzido 10% de Hf<sup>4+</sup> em proporções estequiométricas para substituir o íon  $\text{Fe}^{2+}$ .



Figura 3.2: Processo de diluição, por aquecimento, dos metais La e Hf com ácido clorídrico e ácido fluorídrico (o autor da tese).

Para as amostras de La, a solução do metal com o ácido clorídrico foi adicionado antes do  $Fe^{3+}$  devido à substituição com o La<sup>3+</sup>. No caso do Hf, a solução foi acrescentada antes do  $Fe^{2+}$  devido ao  $Hf^{4+.}$ 

A mistura resultante composta por  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ , água destilada e desaerada, NH<sub>4</sub>OH e metais dopantes foi agitada durante 30 minutos a uma velocidade de aproximadamente 450 rpm (rotação por minuto) sob fluxo de N<sub>2</sub>. Após este procedimento, a amostra sólida foi separada da parte líquida com ajuda de um ímã colocado embaixo do balão (ver figura 3.3 – esquerda).





Figura 3.3: No balão volumétrico de 500 ml adiciona-se água, hidróxido de amônio e os dois sais de ferro (esquerda). Ao final da síntese separa-se a solução com um imã, tornando-a bifásica (direita) (o autor da tese).

Em seguida é retirada a parte líquida, a amostra é lavada com água destilada quatro vezes em tubos Falcon de 50 ml e colocadas em uma centrífuga a uma velocidade de aproximadamente 800 rpm por 30 minutos para cada processo, como mostrado na figura 3.4. As amostras foram secas a vácuo por 24 horas (ver esquema na figura 3.5).





**Figura 3.4:** Centrifuga utilizada no trabalho (esquerda) e tubos Falcon com amostra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para a centrifugação (direita) (o autor da tese).



Figura 3.5: Dessecadora e bomba de vácuo utilizada para a secagem das amostras (o autor da tese).

O núcleo de prova <sup>111</sup>Cd foi introduzido por dois métodos: (i) difusão térmica, onde foi depositada uma pequena quantidade de solução de <sup>111</sup>InCl<sub>3</sub> na superfície da amostra bulk, depois amostra foi selada em tubo de quartzo a vácuo e passou por um tratamento térmico de 750°C por 12 horas para difundir o <sup>111</sup>In na estrutura das amostras; e (ii) um pequeno volume de <sup>111</sup>InCl<sub>3</sub> foi adicionado durante a preparação da amostra, no processo de nucleação do método de co-precipitação, e a amostra passou por um tratamento térmico de 750°C por 12 horas para aumentar o tamanho dos grãos.

As amostras contendo 5% e 10% de La natural e 10% de Hf natural foram irradiadas no reator IEA-R1 do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, IPEN/CNEN – SP, na estação pneumática do reator nuclear de pesquisa, com um fluxo de nêutrons térmicos de aproximadamente 6 x  $10^{12}$  n.cm<sup>-2</sup>s<sup>-1</sup>, e um tempo de 5 minutos. Por meio das reações de captura de nêutrons  $^{139}La(n.\gamma)^{140}La$  e  $^{180}Hf(n,\gamma)^{181}Hf$  (ver secção 1.6.1) são produzidos os radioisótopos  $^{140}La$  e  $^{181}Hf$  que decaem para o  $^{140}Ce$  e  $^{181}Ta$  usados nas medidas PAC. Após a irradiação as amostras foram submetidas a um tratamento térmico a 750°C por 15 horas a vácuo.

O tratamento térmico de uma substância refere-se a operações, as quais possuem como objetivo modificar as propriedades e estruturas de um material, mediante a um aquecimento ou resfriamento da amostra, como também pode alterar o tamanho das partículas.



Figura 3.6: Forno utilizado para fazer o tratamento térmico das amostras (o autor da tese).

Para obter as amostras bulk, pó de  $Fe_3O_4$  foi prensado a 4 T por 20 segundos (ver figura 3.7), selado numa ampola de quartzo em hélio sob baixa pressão e tratamento térmico a 700°C por 15 horas.



Figura 3.7: Prensa hidráulica utilizada para produzir as amostras bulk (o autor da tese).

## 3.2. DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Nas secções 3.2.1 e 3.2.2 serão citados os materiais utilizados em laboratório e a será detalhada a metodologia empregada para a produção das nanopartículas a partir do método de decomposição térmica.

## 3.2.1 - MATERIAIS E REAGENTES UTILIZADOS EM LABORATÓRIO

- Béquer
- Balão Volumétrico de três bocas de 500 ml
- Acetilacetonato de ferro III (706 mg)
- Oleilamina (2 ml)
- Ácido Oleico (2 ml)
- 1,2-Octanodiol (1,5 ml)
- Difenil Éter (20 ml)
- Álcool Etílico Absoluto
- Cloreto de <sup>111</sup>In (<sup>111</sup>InCl<sub>3</sub>)
- Condensador
- Balança (Metter AT21 Comparator)
- Manta Térmica com agitador magnético
- Ultrassom
- Cilindro de gás nitrogênio
- Centrífuga
- Tubos Falcon de 50 ml
- Dessecador
- Bomba de vácuo

#### 3.2.2 – METODOLOGIA

As ferritas do tipo  $TMFe_2O_4$  (TM = Co, Ni) foram preparadas usando métodos de decomposição térmica (Effenberger, Carbonari, & Rossi, 2016) (Hyeon, 2003). A síntese da decomposição térmica baseia-se na redução ou na decomposição dos sais metálicos utilizando um solvente de ponto de ebulição elevado na presença de aditivos.

Para esta síntese, utiliza-se o condensador que é arrefecido com água a 18°C e um balão volumétrico utilizando uma manta de aquecimento. No balão adiciona-se 1 mmol de cobalto (II) 2,4-pentanodionato, 2 mmol de acetilacetonato de ferro (III), 20 ml de éter difenílico, 6 mmol de

ácido oleico, 4 mmol de oleilamina, 10 mmol de 1,2-octanodiol e bolinhas de vidro para uma melhor agitação das partículas. O núcleo de prova <sup>111</sup>Cd é introduzido a partir do <sup>111</sup>InCl<sub>3</sub> logo após a adição dos reagentes no balão.



Figura 3.8: A partir do alto à esquerda no sentido horário: Acetilacetonato de ferro (III), cobalto (II) 2,4-pentanodionato e oleilamina (o autor da tese).

Esta mistura deve permanecer no balão até que comece a ferver e permaneça depois disso durante 2 horas sob fluxo de  $N_2$  sob aquecimento de aproximadamente 240°C.

O arranjo experimental para a síntese de decomposição térmica é mostrado na figura 3.9.







Figura 3.9: Arranjo experimental para a produção das nanopartículas pela síntese de decomposição térmica (o autor da tese).

Após o resfriamento a solução é retirada do balão, colocada em tubos Falcon de 50 ml e centrifugada a 800 rpm por 30 minutos para a precipitação das nanopartículas formadas. A solução é lavada com etanol pelo menos duas vezes de modo que haja uma melhor precipitação das

nanopartículas e para remover o material sólido (ver figura 3.4). Deste modo, o material sólido restante nos tubos Falcon foi seco a vácuo por 24 horas numa dessecadora para obter uma amostra em pó (ver figura 3.5). As amostras foram seladas em uma ampola de quartzo sob baixa pressão para medidas de CAP.

#### 3.3. DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A estrutura das nanopartículas foi caracterizada pela difração de raio X (DRX) em pó obtido num difratômetro Philips X-pert usando Cu K $\alpha$  radiação de  $\lambda$ =1,54 Å, com uma velocidade de 1°/min, no Laboratório de Caracterização Tecnológica do Departamento de Engenharia de Minas e de Petróleo da Escola Politécnica da USP.



Figura 3.10: Amostra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> preparada num suporte para a difração de raio X (o autor da tese).

A DRX é uma técnica utilizada para a caracterização de materiais e o difratograma gerado permite a observação de como se formou o composto esperado ou se formou diferentes fases, permitindo extrair informações como tamanho do cristalito e os parâmetros de rede cristalina.

As amostras, quando medidas no difratômetro de raios X, geralmente estão em forma de pó, onde se observa pequenos grãos policristalinos com diferentes direções de orientação, como mostrado na figura 3.10. Este tipo de difração de raios X é chamado de método do pó, onde os raios X são difratados pelos cristalitos que estejam orientados casualmente formando um ângulo  $\theta$  com o feixe e que satisfaçam a equação de Bragg. A curva da intensidade do feixe difratados de angulo de  $\theta$  é chamado de difratograma, que é obtido por um detector de feixes difratados, determinando a intensidade em relação com o ângulo de espalhamento 2 $\theta$  entre as geratrizes dos cones concêntricos com a direção do feixe principal.

51

A interpretação da difração de raio X é explicada pela lei de Bragg, onde a radiação incide sobre planos paralelos da rede cristalina separados por uma distância d em um ângulo  $\theta$  com a superfície da rede cristalina, conforme figura 3.11.



Figura 3.11: Difração de raios X pelos átomos de um composto, segundo lei de Bragg.

A diferença do caminho percorrido para os raios refletidos pelos planos adjacentes é determinada por trigonometria simples.

$$2d\sin\theta = n\lambda \tag{3.2}$$

d  $\rightarrow$  Distância entre planos atômicos;

 $\sin \theta \rightarrow \hat{A}$ ngulo de incidência em relação ao plano considerado;

 $n \rightarrow N$ úmero inteiro;

 $\lambda \rightarrow$  Comprimento de onda da radiação incidente.

Na equação 3.2 pode-se ver que a interferência construtiva gerada pela radiação proveniente de planos sucessivos ocorre quando a diferença de caminho para raios refletidos for um número inteiro de comprimentos de onda.

#### 3.4. MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A morfologia das nanopartículas foi estudada a partir da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). As medidas foram realizadas no Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) no IPEN. As amostras foram preparadas colocando-se uma gota de uma solução do pó da amostra suspensa em solvente adequado, em uma grade de cobre revestida com carbono e aguardando a secagem em contato com o ar.

A técnica possibilita a aquisição de imagens com resolução muito superior às obtidas com microscópios ópticos comuns, em consequência da utilização de elétrons para a formação das imagens, onde um feixe de elétrons que pode ser acelerado por potenciais de 50 a 1000 kV

atravessa a amostra sofrendo diversos tipos de espalhamento que dependem das características do material. Imagens de campo claro são formadas por elétrons que sofrem pouco desvio, enquanto as de campo escuro são formadas por elétrons difratados pelos planos cristalinos do material. Interações do feixe com o material geram raios X característicos que fornecem informações sobre os elementos químicos presentes na amostra.

A técnica é uma ferramenta fundamental para caracterização de materiais já que permite não só visualizar morfologia como também permite identificar defeitos, estrutura cristalina, relações de orientação entre fases, entre outros. Acoplado com as técnicas espectroscópicas de dispersão de energia característica de raios -X (EDS) e de perda de energia de elétrons (EELS), o MET se converte num instrumento poderoso para análise química, qualitativa e quantitativa, com alta resolução espacial.



Figura 3.12: Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET).

#### 3.5. MAGNETIZAÇÃO

As medidas de magnetização em função da temperatura pelo método ZFC/FC e a magnetização em função do campo aplicado foram realizadas pela Universidade do ABC (UFABC) e no Instituto de Física da USP.

As propriedades magnéticas das amostras de nanopartículas foram caracterizadas por medidas de magnetização realizadas com um equipamento de magnetometria tipo SQUID (*Superconducting Quantum Interference Devices*). O funcionamento do SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado.

O fenômeno do magnetismo em materiais está ligado à existência de dipolos magnéticos nos átomos destes materiais e como estes dipolos interagem entre si. Os materiais podem ser classificados como diamagnético, paramagnético, ferromagnético, ferrimagnético, antiferromagnético e superparamagnético, de acordo com o arranjo dos dipolos magnéticos na presença ou ausência de um campo magnético externo.

As medidas de M x H foram realizadas após as amostras serem resfriadas com campo magnético externo zero até uma dada temperatura que foi mantida constante. Uma vez que a temperatura foi atingida, variou-se H de -7 T até 7 T. Após a obtenção da curva, a temperatura foi aumentada até a temperatura ambiente.

As medidas de M xT foram realizadas pelos métodos de zero-field cooled (ZFC) e field cooled (FC). Os ciclos de ZFC foram realizados após aquecimento da amostra até 300 K, acima da temperatura de bloqueio e resfriada até 5 K sem campo magnético aplicado. Ao atingir 5 K, um pequeno campo magnético é aplicado e os dados começam a ser coletados com o aumento da temperatura.

As medidas de FC foram realizadas depois do ciclo de ZFC, esfriando a amostra e mantendo-se o mesmo campo magnético externo aplicado para as medidas de ZFC. Depois de cada ciclo de ZFC/FC, a temperatura foi aumentada até 300 K.

A explicação teórica das medidas de M x H e M x T estão descritas na seção 1.3.1 (Guimarães & Oliveira, 2009).

#### 3.6. ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA

As medidas de CAP (Dogra, Junqueira, Saxena, Carbonari, Mestnik-Filho, & Moralles, 2001) (Carbonari, et al., 1996) foram realizadas no Laboratório de Interações Hiperfinas (LIH) do IPEN/CNEN-USP.

As medidas foram feitas, a princípio, a temperatura ambiente. Quando era necessário foram feitas medidas a baixas temperaturas com o auxílio do sistema de refrigeração e a altas temperaturas com forno de resistência acoplado.

#### i. Sistema de refrigeração

Para as medidas CAP a baixas temperaturas, o laboratório possui um dispositivo para refrigeração de circuito fechado a gás de hélio, da marca Janis, adquirido comercialmente, que permite atingir temperaturas da ordem de 10 K. Este dispositivo consiste num conjunto formado por

um "dedo frio" ligado a um sistema de vácuo e a um compressor de hélio, fazendo este gás operar em ciclos.



Figura 3.13: Sistema de refrigeração do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN (o autor da tese).

#### ii. Forno de resistência

Para as medidas a altas temperaturas, um forno de resistência convencional é acoplado ao espectrômetro de correlação. O forno é constituído de tubo de alumina com uma resistência enrolada a sua volta. Um fino tubo de sílica com a amostra em seu interior é colocado verticalmente na posição central do forno entre os detectores. A variação da temperatura era feita por uma fonte de corrente e o controle da temperatura por um fio de termopar.



Figura 3.14: Sistema de refrigeração do Laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN (o autor da tese).

O laboratório possui 2 espectrômetros do tipo *slow-fast* um deles com 4 detectores de  $BaF_2$  colocados sobre uma mesa circular formando ângulos de 90° entre eles (ver figura 3.13). e outro com 6 detectores colocados nas faces de um cubo (ver figura 3.14). Também possui um dedo frio para medidas a baixas temperaturas e um forno de medida para medidas a altas temperaturas.

#### iii. Espectrômetro de Correlação Angular

Na eletrônica *slow-fast*, os pulsos eletrônicos gerados por cada detector na detecção das radiações gama emitidas pela amostra são tratados pelo sistema eletrônico de tal modo que para cada detector seleciona-se tanto a radiação proveniente da primeira transição da cascata ( $\gamma_1$ ), chamada gama de *start* quanto a radiação proveniente da segunda transição da cascata ( $\gamma_2$ ), chamada gama de *stop*. É feita uma coincidência *slow-fast* entre o ramo rápido e o ramo lento de cada "*start*" e *stop* para garantir que os pulsos rápidos de interesse correspondem às transições gama  $\gamma_1 e \gamma_2$ , respectivamente. A combinação dos pulsos rápidos de cada par *start-stop* dá origem a um espectro de coincidências gama-gama e o sistema eletrônico registra e armazena estes espectros de coincidências em função da diferença de tempo entre a detecção do  $\gamma_1 e \gamma_2$  para todas as combinações de pares de detectores.

As combinações *start-stop* são feitas numa unidade de *routing* construída no IPEN que envia cada espectro para ser armazenado numa determinada memória de um analisador multicanal

acoplado a microcomputador. O espectrômetro de 4 detectores permite acumular simultaneamente um total de 12 espectros de coincidências gama-gama atrasadas, sendo 4 correspondentes a um ângulo de 180° entre os detectores e 8 a um ângulo de 90°. O espectrômetro de 6 detectores possibilita acumular 30 espectros simultaneamente (6 correspondentes a um ângulo de 180° entre os detectores e 24 a um ângulo de 90°.



Figura 3.15: Espectrômetros PAC com 4 detectores de cristais de BaF<sub>2</sub> (o autor da tese).



Figura 3.16: Espectrômetros PAC com 6 detectores (esquerda) e 4 detectores (direita) de cristais de  $BaF_2$  (o autor da tese).

Técnicas nucleares têm sido utilizadas com muito sucesso para o estudo dos mais diversos materiais. Por exemplo, em materiais magnéticos – para investigar as diferentes origens do magnetismo, especialmente em materiais nanoestruturados (Prandolini, 2006) – e em semicondutores – para estudar defeitos (Langouche, 1992) (Forkel-Wirth, 1999). Dentre as técnicas

nucleares aquelas que utilizam as interações hiperfinas se destacam por sua abrangência e variedade de metodologias.

#### 3.6.1. NÚCLEOS DE PROVA

Para realizar as medidas experimentais por espectroscopia CAP é necessário introduzir núcleos radioativos nas amostras. A medida CAP requer um isótopo radioativo que emita dois raios  $\gamma$  consecutivos, marcados pelas suas energias  $E_{\gamma 1}$  e  $E_{\gamma 2}$ , com habilidade de observar a perturbação dependente do tempo de uma correlação angular  $\gamma$ - $\gamma$ .

É importante que o núcleo de prova escolhido tenha as mesmas propriedades químicas do elemento localizado no sítio que se deseja medir a interação, pois assim o núcleo de prova pode substituir esse elemento de maior afinidade química. Deste modo, os núcleos radioativos que foram utilizados para a realização deste trabalho são: <sup>111</sup>In  $\rightarrow$ <sup>111</sup>Cd, <sup>140</sup>La  $\rightarrow$ <sup>140</sup>Ce, <sup>181</sup>Hf $\rightarrow$ <sup>181</sup>Ta.

i.  $^{111}$ In  $\rightarrow$   $^{111}$ Cd

O núcleo pai <sup>111</sup>In decai pela captura eletrônica para os estado excitado do <sup>111</sup>Cd com uma meia-vida de 2,83 dias. A cascata gama-gama de interesse na sonda radioativa do núcleo filho <sup>111</sup>Cd, é aquela com energias 171 keV e 245 keV passando pelo estado intermediário ( $E_x = 245$  keV,  $I^{\pi} = 5/2^+$ ,  $T_{1/2} = 85$  ns,  $\mu = 0,7656 \mu_N$ , e Q = 0,83 b). A correlação angular não perturbada desta cascata gama-gama é bem conhecida da literatura.

Para as medidas CAP com o radioisótopo <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) foi utilizada uma pequena quantidade introduzida ao início do processo de síntese.



Figura 3.17: Esquema de decaimento do <sup>111</sup>In (BÉ et al., 2006).

#### ii. $^{140}La \rightarrow ^{140}Ce$

O núcleo pai <sup>140</sup>La é obtido a partir da irradiação do La natural com nêutrons térmicos no reator IEA-R1 do IPEN. O radioisótopo <sup>140</sup>La decai, com uma meia-vida de 40,2 h, pela emissão  $\beta^-$  para os níveis excitados do <sup>140</sup>Ce.

O estado intermediário utilizado é formado pelos níveis de energia de 329 keV e 487 keV que decaem para o seu estado fundamental pela emissão de dois raios  $\gamma$  em cascata com energias 1596 keV e 487 keV. A meia-vida do estado intermediário é de 3,4 ns e seu spin é 4. O <sup>140</sup>Ce possui momento de quadrupolo nuclear (Q = 0,3 b) muito baixo e um tempo de meia vida do estado intermediário pequeno (T<sub>1/2</sub> = 3,4 ns) com isso, não tem-se um período completo da frequência quadrupolar elétrica, portanto não é adequado para medidas do gradiente de campo elétrico, no entanto, este núcleo de prova pode ser utilizado para medidas de campo hiperfino magnético em amostras magnéticas cuja estrutura é diferente da cúbica, pois normalmente há uma superposição do campo hiperfino magnético com o gradiente de campo elétrico, dificultando a análise dos resultados. Como o <sup>140</sup>Ce possui momento de quadrupolo nuclear Q muito baixo, este núcleo não "sente" o gradiente de campo elétrico e pode-se obter o campo hiperfino magnético sem interferência da estrutura ao redor do núcleo de prova.



Figura 3.18: Esquema de decaimento do <sup>140</sup>Ce (BÉ et al., 2006).

## iii. ${}^{181}\text{Hf} \rightarrow {}^{181}\text{Ta}$

No caso do <sup>181</sup>Ta, o núcleo pai <sup>181</sup>Hf é obtido a partir da irradiação do Hf natural com nêutrons térmicos num reator nuclear (o que será feito no reator IEA-R1 do IPEN). O radioisótopo <sup>181</sup>Hf decai, com uma meia-vida de 42 dias, pela emissão  $\beta^{-}$  para os níveis excitados do <sup>181</sup>Ta que decaem para o seu estado fundamental pela emissão de dois raios  $\gamma$  em cascata com energias 133 keV e 482 keV, passando por um nível intermediário (E<sub>x</sub> = 482 keV, I<sup>π</sup> = 5/2<sup>+</sup>, T<sub>1/2</sub> = 10.8 ns ,  $\mu$  = 3,24 $\mu_{N}$  e Q = 2,36b).



Figura 3.19: Esquema de decaimento do <sup>181</sup>Hf (BÉ et al., 2006).

#### 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo foram discutidos todos os resultados obtidos para os métodos de coprecipitação e de decomposição térmica das amostras de magnetita e ferritas do tipo TMFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (TM=Co, Ni).

Este capítulo é dividido em:

- Comparação entre os métodos de co-precipitação e de decomposição térmica
- Método de co-precipitação: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com La Núcleos de prova <sup>111</sup>Cd e <sup>140</sup>La
- Método de decomposição térmica: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Núcleo de prova <sup>111</sup>In
- Método de decomposição térmica: NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Núcleo de prova <sup>111</sup>In

# 4.1 – COMPARAÇÃO ENTRE OS MÉTODOS DE CO-PRECIPITAÇÃO E DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA

Foram realizadas medidas de Difração de Raio X para a identificação das fases cristalinas formadas nas amostras, bem como para se ter a certeza da formação do composto proposto. A morfologia das amostras foi analisada a partir de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Também foram feitas medidas magnéticas para caracterizar as propriedades magnéticas das nanopartículas por meio do método ZFC/FC.

As amostras de  $Fe_3O_4$  pura foram produzidas pelo método de co-precipitação e decomposição térmica, como foi descrito no capítulo 3.

#### 4.1.1 – DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

Os padrões de DRX mostraram os picos correspondentes à fase cúbica de face centrada (BCC) do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> com a estrutura espinélica esperada (grupo espacial Fd3m-O<sup>7</sup><sub>h</sub>) à temperatura ambiente, como pode ser visto nas figuras 4.1 e 4.2.

Os dois gráficos mostram resultados para nanopartículas produzidas pelos métodos de coprecipitação e decomposição térmica, respectivamente.

Além do uso da imagem da Microscopia Eletrônica de Transmissão para determinar o tamanho médio das nanopartículas, também foi utilizada a equação de Debye-Scherrer (Patterson, 1939), como visto na equação 4.1.

A equação de Debye-Scherrer, em difração de raios X e cristalografia, é usada na determinação do tamanho de partículas de cristais na forma de pó, relacionando a largura à meia altura do pico de maior intensidade, o comprimento de onda de raio X e o ângulo de difração de Bragg.

$$D = \frac{(0,9.\lambda)}{(\beta\cos\theta)} \tag{4.1}$$

Onde:

- $\beta \rightarrow$  largura total a meia altura do pico de maior intensidade (em rad)
- $\lambda \rightarrow$  comprimento de onda de raio X
- $\theta \rightarrow \hat{a}$ ngulo de difração de Bragg



Figura 4.1: Espectro de difração de raio X para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> produzidas pela síntese de co-precipitação. Os principais picos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são indicados pelos números. No canto superior direito é mostrado o pico (440) utilizado para o cálculo do tamanho médio das nanopartículas pela equação de Debye-Scherrer.

O tamanho médio das nanopartículas usando a equação de Debye-Scherrer é de ~ 6 nm para o método de co-precipitação.



Figura 4.2: Espectro de difração de raio X para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> produzidas pela síntese de decomposição térmica. Os principais picos de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são indicados pelos números. No canto superior direito é mostrado o pico (311) utilizado para o cálculo do tamanho médio das nanopartículas pela equação de Debye-Scherrer.

O tamanho médio das nanopartículas usando a equação de Debye-Scherrer (equação 4.1) é de ~ 6 nm para o método de decomposição térmica.

## 4.1.2 – MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) para as nanopartículas de  $Fe_3O_4$ produzidas pelos métodos de co-precipitação e decomposição térmica são apresentadas nas figuras 4.3 e 4.4, respectivamente.





**Figura 4.3:** Imagem da Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> produzidas pela síntese de co-precipitação.

Não foi possível construir uma gaussiana para a amostra de  $Fe_3O_4$  produzida pelo método de co-precipitação devido à irregularidade e sobreposição das nanopartículas. Porém pela escala do microscópio (canto inferior esquerdo da imagem) pode-se dizer que as partículas têm ~6 nm. Esta medida está de acordo com o valor determinado pelo DRX por meio da equação de Debye-Scherrer.

O método de co-precipitação possui as vantagens de durante a produção das nanopartículas é utilizado temperaturas moderadas e o custo para a produção é relativamente baixo. Por outro lado, uma grande desvantagem é que não possui controle na distribuição de tamanho das partículas, como mostrado na figura 4.3.



**Figura 4.4:** Imagem da Microscopia Eletrônica de Transmissão para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> produzidas pela síntese de decomposição térmica.

O método de decomposição térmica possui a grande vantagem de produzir nanopartículas monodispersas com controle do tamanho e forma, como mostrado na figura 4.4. Porém, as desvantagens desse método são a utilização de reagentes tóxicos e caros; e o uso de temperaturas altas durante a produção.



**]Figura 4.5:** Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelo método de decomposição térmica e correspondente curva de distribuição log-normal.

O tamanho das nanopartículas (figura 4.5) está de acordo com o valor determinado pelo DRX por meio da equação de Debye-Scherrer (equação 4.1) de ~ 6 nm.

#### 4.1.3 – MAGNETIZAÇÃO

As medidas magnéticas foram realizadas para caracterizar as propriedades magnéticas das nanopartículas Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, pelos métodos de co-precipitação e decomposição térmica, usando o método ZFC/FC para medir a dependência de temperatura da magnetização. As medidas de magnetização de ZFC e FC em relação à temperatura na faixa de 2K a 300K com um campo aplicado de 100 Oe são mostradas na figura 4.6.

Para o método de co-precipitação é possível observar que a magnetização ZFC aumenta com a temperatura até atingir um máximo ( $T_B$ =120K) e depois diminui lentamente. Percebe-se um comportamento arredondado perto da temperatura de bloqueio ( $T_B$ ) devido as nanopartículas neste método não serem monodispersas e não apresentar um controle no tamanho e formas das mesmas. A curva FC aumenta, quase linearmente, com a temperatura decrescente.

Por outro lado, para o método de decomposição térmica a magnetização ZFC aumenta rapidamente e depois diminui rapidamente. O máximo é atingido em  $T_B$ =50K designado como a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). É possível determinar com precisão o ponto de transição para o estado superparamagnético do estado bloqueado devido à amostra monodispersa, que mostra a principal vantagem da decomposição térmica. A curva FC aumenta com a temperatura decrescente. Este resultado sugere que o conjunto de nanopartículas está na região bloqueada abaixo da temperatura de bloqueio e apresenta um comportamento superparamagnético acima da  $T_B$ .



**Figura 4.6:** Curvas de magnetização ZFC e FC realizadas para as amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> pelos métodos de co-precipitação (CP) e decomposição térmica (DT) entre 2-300 K com campo aplicado de 100

# 4.2 – MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> PURO E Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> DOPADO COM La – NÚCLEOS DE PROVA <sup>111</sup>In E <sup>140</sup>La

Foram realizadas medidas de Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP) para a amostra pura (Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>) e dopadas com La. Os núcleos de prova utilizados nas medidas foram o <sup>111</sup>In e <sup>140</sup>La .

O resultados do DRX, da MET e da Magnetização para  $Fe_3O_4$  pelo método de coprecipitação estão mostrados e analisados na seção 4.1 deste capítulo.

#### 4.2.1 - ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA (CAP)



Figura 4.7: Espectros CAP em 250K para bulk e nanopartículas para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com 5% La. Os dados experimentais foram ajustados para um modelo com fração para dois sítios ( $f_1 e f_2$ ) para ocupação do núcleo de prova (a) bulk, onde  $f_1 > f_2$  e distribuição da frequência hiperfina  $\delta_1 < \delta_2$  (b) nanopartículas, onde  $f_2 > f_1 e \delta_1 < \delta_2$ .

Todas as amostras foram ajustadas para um modelo que considera duas interações hiperfinas correspondente à ocupação do núcleo de prova em duas frações de sites diferentes. Os resultados para o bulk mostra uma grande fração do site ( $f_1 \sim 80\%$ ) com uma frequência bem definida (distribuição de frequência  $\delta_1 \sim 4\%$ ), correspondendo ao núcleo de prova substituindo uma posição do cátion na estrutura cristalina (figura 4.7 (a)). A fração menor ( $f_2 \sim 20\%$ ) com ampla distribuição de frequência é devido ao núcleo de prova não substitucional provavelmente no contorno de grão.

Por outro lado, os resultados para nanopartículas (figura 4.7 (b)) mostram uma maior fracção  $(f_2 \sim 75\%)$  que corresponde a uma ampla distribuição de frequência ( $\delta_2 \sim 60\%$ ) e uma fração do segundo sítio com uma frequência bem definida ( $\delta_2 \sim 5\%$ ) e baixa população  $f_1 \sim 25\%$ . Essa diferença entre os valores de fração ( $f_2 > f_1$ ) é porque em nanopartículas pode-se definir duas regiões, a casca, correspondente à região próxima da superfície com estrutura cristalina deformada (menos cristalino), onde núcleos de prova produzirão distribuição mais ampla de frequências hiperfinas, e o núcleo, que corresponde a região interna das partículas com uma boa estrutura cristalina, onde os núcleos de prova produzem frequência hiperfinas bem definidas.

A maior fração em amostras bulk correspondentes a interações dipolo magnético puro que permitiu a determinação da frequência de Larmor ( $\omega_L$ ). Alguns espectros CAP para amostras bulk para diferentes temperaturas estão apresentados na figura 4.8 para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com 10% de La. À baixas temperaturas, abaixo de 120K, foram observadas que as amplitudes do espectro CAP diminuíram com o tempo para todas as amostras (espectros de 10K (a) a 40K (b) e na figura 4.8). Este fenômeno pode ser atribuído à dinâmica de rotação devido à transição de fase ordem-desordem conhecida como a transição Verwey a 120K.

Como foi mencionado acima, para nanopartículas, espectros CAP foram ajustados usando um modelo com frações de dois sítios em todas as temperaturas. A maior fração ( $f_2 \sim 75\%$ ) corresponde a uma interação de quadrupolo eléctrico com frequências quadrupolo numa variação de  $v_Q=154$  MHz à  $v_Q=168$ MHz com uma ampla distribuição ( $\delta_2 \sim 60\%$  para todas as temperaturas). A menor fração observada ( $f_1 \sim 25\%$ ) foi ajustada com uma interação dipolo magnética bem definida.

Alguns espectros CAP para  $Fe_3O_4$  puro e  $Fe_3O_4$  dopado com 5% de La a diferentes temperaturas estão apresentados na figura 4.9.



**Figura 4.8:** Espectros CAP para amostras bulk usando <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) como núcleo de prova em temperaturas indicadas. (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com 10% de La. As linhas sólidas são ajustes dos mínimos quadrados da função perturbação com interações dipolo magnético puro para os dados experimentais.



**Figura 4.9:** Os espectros CAP para nanopartículas usando <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) como núcleo de prova em temperaturas indicadas. (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (b) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com 5% de La. As linhas sólidas são ajustes dos mínimos quadrados da função perturbação com frações de dois sítios como descrito no texto.

Amostras bulk foram medidas usando <sup>140</sup>Ce com núcleo de prova. Devido ao tempo de meia-vida curto do núcleo pai, só foi possível obter dois espectros: a temperatura ambiente e a 77K. Ambos os espectros CAP foram ajustados utilizando um único sítio com interações dipolo magnético puro.

A dependência da temperatura do campo hiperfina para bulk e nanopartícula é mostrada na figura 4.10.


**Figura 4.10:** Temperatura dependente de  $B_{hf}^{Cd}$  para (a) e (c) bulk de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>, Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopados com 5% de La e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopados com 10% de La e (b) e (d) nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com 5%

de La medidos com núcleo de prova <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd). As linhas sólidas ajustadas representam as funções de Brillouin para S=2 (c) e (d) o comportamento da  $B_{hf}^{Cd}$  abaixo da transição de Verwey para bulk e nanopartícula.

O  $B_{hf}^{Cd}$  foi calculado utilizando as frequências Larmor experimentais. Nesta figura, o comportamento de  $B_{hf}^{Cd}$  foi observado seguindo uma transição de segunda ordem do tipo Brillouin para bulk e nanopartícula. Estes resultados concordam com a literatura quando a temperatura de Curie (T<sub>C</sub> ~ 855 K) é comparada. Observou-se apenas uma discrepância para nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> o qual foi estimado o T<sub>C</sub> ~ 722 K. Para as funções de Brillouin, o spin S=2 foi utilizado correspondente ao íon Fe<sup>2+</sup> porque somente o spin do íon Fe<sup>2+</sup> contribuir para o momento magnético total, uma vez que as contribuições devido ao Fe<sup>3+</sup> (S=5/2) localizado no sítio A e sítio B são orientados anti-paralelos uns aos outros. Além disso, esta é a razão porque o momento magnético de 4,1µ<sub>B</sub> foi observado por medidas experimentais. Este valor está próximo de 4,0µ<sub>B</sub> devido ao íon Fe<sup>2+</sup> (Meilikhov & Grigorev, 1991) (Kallmayer, et al., 2008).

A localização do núcleo de prova <sup>111</sup>In(<sup>111</sup>Cd) dentro da rede não é uma questão simples devido à existência de dois possíveis sítios. A atribuição do núcleo de prova na estrutura foi feita por comparação dos nossos dados com o trabalho relatado por *Inglot et al.* (Inglot, Lieb, Uhrmacher, Wenzel, & Wiarda, 1992), em que os núcleos prova foram introduzidos por métodos de implantação. Espectros CAP após implantação foram ajustados considerando que os núcleos de prova substituíram os dois sites do Fe na estrutura, Fe<sup>2+</sup> e Fe<sup>3+</sup>. Esta abordagem é possível porque a implantação forçou os íons radioativos para substituir posição diferente na rede. Em meu trabalho, a sonda radioativa <sup>111</sup>InCl<sub>3</sub> foi introduzido durante a preparação da amostra pelo método de coprecipitação, portanto, os íons da sonda In<sup>3+</sup> substituíram o cátion Fe<sup>3+</sup> no sítio octaédrico devido à afinidade química entre In<sup>3+</sup> e Fe<sup>3+</sup>, a preferência por sítios octaédricos de íons In foi observada também em diferentes óxidos (Lupascu, Neubauer, Wenzel, Uhrmacher, & Lieb, 1996).

Outro ponto que reforça essa ideia é o comportamento do  $B_{hf}^{Cd}$  vs temperatura inferior a temperatura de transição de Verwey em torno de 120K. Para todas as amostras, foi observada uma diminuição dos valores  $B_{hf}^{Cd}$  (figura 4.10 (c)). Semelhante ao observado para o sítio octaédrica por métodos de implantação. No entanto, para as nanopartículas de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopados com 5% de La, observou-se que o comportamento do  $B_{hf}^{Cd}$  segue a magnetização do hospedeiro (ver figura 4.10 (d)). Portanto, podemos dizer que o núcleo de prova está localizado em sítios octaédricos e o acoplamento magnético local entre núcleos de prova e íons de Fe em sítios octaédricos é descrito por dupla troca do modelo de interação (Verwey, 1939).

Este estudo também suporta a ideia de que as propriedades magnéticas de pequenas partículas são diferentes para as amostras bulk porque nanopartículas são fortemente influenciadas por efeitos de tamanho finito como o bloqueio de temperatura encontrada por medidas magnéticas. Foi descoberto que na região perto da superfície das nanopartículas, uma distribuição aleatória de átomos está presente (menos cristalino), enquanto que o núcleo das nanopartículas preserva a estrutura do cristal e as propriedades das amostras da magnetita. Portanto, é possível que a temperatura de bloqueio pode ser devido as interações entre os íons de Fe na superfície e do núcleo nas nanopartículas.

Por outro lado, os resultados preliminares de interações hiperfinas usando <sup>140</sup>Ce como núcleo de prova mostrou um campo hiperfino pequeno de  $B_{hf}^{Ce} = 1,6(2)$ T a 77K. Este pequeno valor é devido ao fato de que, provavelmente, a valência do íon Ce é +4, que também foi encontrado em outro óxidos (Mandal & Das, 1997). Esta mudança de valência de +3 para +4 poderia modificar a dupla troca e interações de troca indireta em sítio octaédrico e sítio tetraédrico, respectivamente.

# 4.3 – MÉTODO DE CO-PRECIPITAÇÃO: Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> DOPADO COM Hf - NÚCLEO DE PROVA $^{181}$ Hf

Foram realizadas medidas de Difração de Raio X para a identficação das fases cristalinas formadas nas amostras de Fe3O4 dopada com Hf (antes e depois do annealing) e a morfologia das amostras foi analisada a partir de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Medidas para caracterizar as propriedades magnéticas das nanopartículas foram feitas pelo do método ZFC/FC.

Também foram realizadas medidas de Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP) para a amostra dopada com Hf. O núcleo de prova utilizado nas medidas foi o <sup>181</sup>Hf.

As amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopada com Hf foram produzidas pelo método de co-precipitação como foi descrito no capítulo 3.

#### 4.3.1 – DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A figura 4.11 mostra o DRX padrão de  $Fe_3O_4$  puro e  $Fe_3O_4$  dopado com Hf à temperatura ambiente. Em ambos os casos, o resultados mostram apenas a fase do  $Fe_3O_4$ . Particularmente, no caso da amostra dopada com Hf foi observado apenas picos correspondentes a  $Fe_3O_4$ , como mostrado na figura 4.11 (b). A fim de verificar as estruturas cristalinas locais com Hf foram realizadas medições CAP à temperatura ambiente. O espectro de rotação é mostrado na figura 4.11 (c) e revelou uma grande distribuição.

Este resultado mostrou que a sonda de Hf não foi localizada em substituição na rede cristalina. Com isso foi sugerido que o háfnio esteja localizado na fronteira do grão do  $Fe_3O_4$  e numa posição intersticial, por essa razão os espectros CAP mostram um grande amortecimento.



Figura 4.11: Difração de raio X (DRX) de: (a) Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro com estrutura de cristal de magnetita e Fe<sup>3+</sup> sítios tetraédricos e sítios octaédricos Fe<sup>2+</sup> (Friák, Schindlmayr, & Scheffler, 2007), (b) amostra Fe(Hf)<sub>3</sub>O<sub>4</sub> e (c) Espectro CAP de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com Hf antes do annealing.

#### 4.3.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A morfologia das amostras de  $Fe_3O_4$  dopado com Hf obtidas por meio do método de coprecipitação foi analisada por meio da Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). A figura 4.12 (a) mostra a imagem para partículas de  $Fe_3O_4$  puro, a partir dessa imagem são exibidas formas quase esféricas, variando o tamanho de 5 a 10 nm e que resulta num tamanho médio de cerca de ~ 7 nm.

Por outro lado, na figura 4.12 (b), é apresentada uma imagem de  $Fe_3O_4$  dopado com 10% de Hf. A distribuição de tamanho variou de 5 a 10 nm. Além disso, a ampliação revela que essas nanopartículas são cristalinos únicos com forma hexagonal, como demonstrado por suas franjas da rede atômica e seu espaçamento é de 0,4 nm.

Em ambos os casos, as estruturas correspondentes para nanopartículas  $Fe_3O_4$ . Pequenas partículas monodispersas hexagonais foram observadas em vários trabalhos utilizando diferentes vias químicas, como o trabalho relatado por Li et. al. (Li, Wei, Xu, Sun, & Wei, 2015).



Figura 4.12: (a) MET do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> puro e (b) MET do Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com Hf após annealing.

#### 4.3.3 – MAGNETIZAÇÃO

Por outro lado, foram realizadas medidas magnéticas, a fim de verificar as propriedades magnéticas das partículas pequenas e hexagonais, utilizando o método ZFC/FC e da magnetização versus campo aplicado em uma ampla gama de temperatura. As medidas de magnetização em função da temperatura para campos magnéticos de 500 Oe utilizando o método ZFC/FC são mostrados na figura 4.13 (a).

Observa-se que a magnetização (ZFC) para a amostra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com Hf aumenta com o aumento da temperatura de pico de cerca de  $T_B=110$  K. Acima destas temperaturas, a magnetização começa a diminuir. Esta temperatura crítica está relacionada ao conjunto de bloqueio de temperatura de nanopartículas magnéticas  $T_B$ . Como pode ser visto na figura 4.13 (a), não é possível determinar com precisão o ponto de transição para o estado bloqueado e o estado superparamagnético, devido, provavelmente, à distribuição de tamanhos.

A forma da curva de máxima ZFC evidencia a existência de uma distribuição de temperatura de bloqueio. A curva de FC aumenta uniformemente com a diminuição da temperatura e a curva ZFC revela a irreversibilidade do sistema. Em princípio, estes resultados sugerem que o conjunto de nanopartículas é bloqueado abaixo da temperatura de bloqueio e o superparamagnético pode se comportar como acima.



Figura 4.13: (a) medidas magnéticas, curvas de magnetização ZFC e FC, foram realizadas para a amostra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopada com Hf entre 2-300 K com campo aplicado de 500 Oe (b) a magnetização em função do campo aplicado.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado são mostradas na figura 4.13 (b). Abaixo da temperatura de bloqueio do sistema foi observado um campo de força coerciva  $H_C$ =500 Oe a 2 K. As medidas de magnetização em função do campo magnético acima de  $T_B$  pode ser observado que os valores da força coerciva é igual a zero característica de que as nanopartículas estão em estado superparamagnético.

Em contrapartida a figura 4.14 mostra que a saturação da magnetização diminui com o aumento da temperatura. Uma interpretação simples é que esta diminuição está relacionada com o aumento da energia térmica do sistema resultando na perturbação magnética mais elevada. A temperatura tende a desalinhar os momentos dipolo magnético que fazem as diminuições de magnetização resultantes. Este tipo de comportamento pode ser descrito pela Lei de Bloch.

A lei de Bloch é descrita pela equação 4.2:

$$M = M_0 (1 - BT^{\alpha}) \tag{4.2}$$

Onde:

$$M_0 \rightarrow$$
 magnetização de saturação a uma temperatura baixa

 $B \rightarrow constante$ 

 $\alpha \rightarrow$  expoente de Bloch

Com os valores obtidos e ajustando a curva de magnetização de saturação em função da temperatura é possível determinar a temperatura crítica do conjunto de nanopartículas. A temperatura crítica é determinada pela constante de Bloch e expoente foi  $T_C=1056$  K para a amostra de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com Hf.



**Figura 4.14:** Curva da saturação da magnetização em função da temperatura usando a lei de Bloch com valores de B e α.

#### 4.3.4 - ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA (CAP)

A seguir foi realizado um recozimento à 550°C na amostra, a fim de verificar a estabilidade das fases. Na figura 4.15 são apresentados alguns espectro PAC à temperatura diferente, as linhas contínuas representam os espectros de montagem apenas com um modelo de interação quadrupolo elétricos para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com Hf. Estes ajustes foram obtidos de parâmetros hiperfinos, por exemplo, na temperatura ambiente a frequência quadrupolar foi  $v_Q$ =710 MHz e  $\eta$ =0,09. Por outro lado, quando comparado com o resultado do CAP em policristal e filmes finos de HfO<sub>2</sub> (Óxido de Háfnio), estes resultados mostram uma única estrutura monoclínica onde a frequência principal é  $v_Q$ =800 Mhz e  $\eta$ =0,33 diferente do resultado em que  $\theta$  é quase zero (Forker, de la Presa, Hoffbauer, Schlabach, Bruns, & Szabó, 2008). Estes resultados sugerem a possível estabilidade da fase tetragonal sobre a forma monoclínica. Acredita-se que isso foi possível devido a presença da impureza Fe na forma de substituição em HfO<sub>2</sub>, formado após recozimento. Vale a pena notar que nos últimos anos foram executados vários trabalhos experimentais tentando encontrada a estrutura tetraédrica de HfO<sub>2</sub>, que é difícil de estabilizado. Recentemente foram realizados experimentos dopando filmes finos com Si e Fe.



**Figura 4.15:** Espectros de PAC à temperaturas diferentes para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopados com Hf após recozimento.

A presença do  $Fe_3O_4$  foi confirmada por medição magnética, onde foi observada a temperatura da transição de Verwey cerca de 120 K, que é observado na figura 4.16.



**Figura 4.16:** Medida magnética, ZFC/FC foram realizadas para a amostra dopada com Hf entre 2-300 K com o campo aplicado de 500 Oe.

Na figura 4.17, o comportamento exibido com a temperatura da frequência quadrupolar vs. temperatura, onde é observada uma ligeira diminuição típica. Note-se que o comportamento da frequência quadrupolar não foi observada qualquer interação magnética, mesmo abaixo da transição de Verwey, este resultado sugere que antes do recozimento a sonda Hf não foi localizada no sítio de substituição em Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> tal como mostrado nos padrões de difração de raio X da figura 4.11 (a).



**Figura 4.17:** Comportamento da frequência versus temperatura para Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopado com Hf, depois do annealing.

## 4.4 - MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA: CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> - NÚCLEO DE PROVA <sup>111</sup>In

Para caracterização da amostra de ferritas de Co  $(CoFe_2O_4)$  foi feita uma medida de Difração de Raio X (DRX) e a morfologia da amostra foi avaliada a partir de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Para avaliar as propriedades magnéticas foram realizadas medidas pelo do método ZFC/FC e de magnetização em função do campo aplicado. Também foram realizadas medidas de Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP) para o estudo local das nanopartículas. O núcleo de prova utilizado nas medidas foi o <sup>111</sup>In.

As amostras de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram produzidas pelo método de decomposição térmica como foi descrito no capítulo 3.

#### 4.4.1 – DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

Na Figura 4.18, o resultado da Difração de Raio X (DRX) mostra que a amostra cristaliza em uma única fase com a estrutura espinel esperada (grupo espacial Fd3m-O7<sub>h</sub>) de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à temperatura ambiente.

O tamanho das nanopartículas (figura 4.19) está de acordo com o valor determinado pelo DRX por meio da equação de Debye-Scherrer (equação 4.1) de ~ 6 nm.



**Figura 4.18:** Espectro de difração de raio X para nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> produzidas pela síntese de decomposição térmica. Os principais picos de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> são indicados pelos números. No

canto superior direito é mostrado o pico (311) utilizado para o cálculo do tamanho médio das nanopartículas pela equação de Debye-Scherrer.

### 4.4.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

As medições de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), exibidas na figura 4.19, mostram que as partículas apresentam forma esférica monodispersada com um tamanho médio de  $\sim$  6 nm. O tamanho das partículas foi obtido a partir de uma curva gaussiana ajustada ao histograma que representa os tamanhos de nanopartículas variando de 3-10 nm com o valor de largura de  $\sim$  6 nm (figura 4.20). Este resultado concorda com o calculado pela equação Debye-Scherre (equação 4.1).



Figura 4.19: MET das nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 4.20:** Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> e correspondente curva de distribuição log-normal.

#### 4.4.3 – MAGNETIZAÇÃO

As medidas magnéticas foram realizadas para caracterizar as propriedades magnéticas das nanopartículas CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> usando o método ZFC/FC para medir a dependência de temperatura da magnetização, que também foi medida como uma função do campo aplicado.

As medidas de magnetização de ZFC e FC em relação à temperatura na faixa de 5 K a 300 K com um campo aplicado de 100 Oe são mostradas na figura 4.21. Observa-se que a magnetização ZFC aumenta quase linearmente quando a temperatura diminui atingindo um máximo e depois diminui rapidamente. O máximo em  $T_B=210$ K foi designado como a temperatura de bloqueio resultando em um comportamento superparamagnético a 300 K.

Conforme observado na figura 4.21, é possível determinar com precisão o ponto de transição para o estado superparamagnético do estado bloqueado devido à amostra monodispersa. A curva FC aumenta lentamente com a temperatura decrescente. Em princípio, esses resultados sugerem que o conjunto de nanopartículas está na região bloqueada abaixo da temperatura de bloqueio e apresenta um comportamento superparamagnético acima da  $T_B$ .



**Figura 4.21:** Medida de magnética, curvas de magnetização ZFC e FC, foram realizadas para a amostra CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> entre 5-300K com campo aplicado de 100 Oe.

As medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado são mostradas na figura 4.22. Abaixo da temperatura de bloqueio, observou-se uma alta coercividade de  $H_C \sim 15$  kOe a 2 K. Além disso, a remanência observada e o campo coercivo a baixa temperatura são simétricos em relação aos valores positivos e negativos do campo e à magnetização. Em altas temperaturas (T > T<sub>B</sub>), a remanência e o campo coercivo tornam-se insignificantes, o que é uma indicação clara de que as nanopartículas são encontradas em estado superparamagnético. A magnetização de saturação,  $M_S=3,5$  emu/g a 300K, enquanto que em 2 K a magnetização de saturação,  $M_S=4$  emu/g e magnetização remanente, MR=2,7 emu/g.



Figura 4.22: A magnetização com função de campo aplicado.

#### 4.4.4 - ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA (CAP)

A Figura 4.23 exibe os espectros de PAC a diferentes temperaturas medidas com os núcleos da sonda <sup>111</sup>In.

Os espectros foram montados por um modelo considerando duas frações do local ocupadas pelos núcleos da sonda. Um deles, correspondente a uma interação magnética de dipolo puro (estrutura cúbica) caracterizada por uma única frequência de Larmor bem definida com população de fração de local de 47% a 10 K, foi atribuída aos núcleos de sonda que substituem os locais de catións na região do núcleo das partículas mostrando uma boa cristalinidade sem defeito.

A outra fração foi caracterizada por uma ampla frequência quadrupolar distribuída com uma população de 53% a 10 K correspondente a núcleos de sonda em locais distorcidos na região de concha das partículas. Esta tarefa concorda com uma proporção esperada de volume do *shell/core* para partículas com um diâmetro de 7 nm (Effenberger, Carbonari, & Rossi, 2016).



**Figura 4.23:** Espectro CAP de  $CoFe_2O_4$  medido com núcleo de prova <sup>111</sup>Cd nas temperaturas indicadas.

As medidas hiperfinas também mostram que o campo hiperfino magnético ( $B_{hf}$ ) é 12,8 (1) T em 10 K na região saturada (figura 4.24) e a dependência de temperatura de  $B_{hf}$  indicam que a temperatura de transição é de cerca de 900 K. O valor de saturação de  $B_{hf}$  é ligeiramente superior ao de 12,2 (1) observado para as nanopartículas  $Fe_3O_4$  (Matos, Bosch-Santos, Cabrera-Pasca, & Cabonari, 2015). Curiosamente, a frequência quadrupolar de cerca de 160 (10) MHz atribuída à região *shell* é semelhante à observada para as nanopartículas  $Fe_3O_4$  (Matos, Bosch-Santos, Cabrera-Pasca, & Cabonari, 2015), o que indica que a estrutura local distorcida na região *shell* de ambos os compostos é bastante semelhante. Os espectros de PAC em todas as temperaturas não mostram evidências de interações dinâmicas como esperado para técnicas de interação hiperfinas (Jr, Brandl, A., & G., 2006) quando a temperatura se aproxima da temperatura de bloqueio. Portanto, a temperatura de bloqueio para PAC neste caso é muito maior do que para medições de magnetização, o que é uma evidência experimental de que a temperatura de bloqueio depende da técnica de medição.



Figura 4.24: Dependência de temperatura do campo hiperfino magnético B<sub>hf</sub>.

#### 4.5 - MÉTODO DE DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA: NiFe2O4 - NÚCLEO DE PROVA<sup>111</sup>In

Para caracterização da amostra de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram feitas medidas de Difração de Raio X (DRX) e a morfologia da amostra foi avaliada a partir de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Foram realizadas medidas de Espectroscopia de Correlação Angular Perturbada (CAP) para o estudo local das nanopartículas. O núcleo de prova utilizado nas medidas foi o <sup>111</sup>In.

As amostras de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> foram produzidas pelo método de decomposição térmica como foi descrito no capítulo 3.

#### 4.5.1 – DIFRAÇÃO DE RAIO X (DRX)

A figura 4.25 mostra o difratograma para a ferrita de Ni (NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>). A amostra foi produzida pelo métode de decomposição térmica e mostra que a ferrita cristaliza em uma única fase com a estrutura espinel esperada (grupo espacial Fd3m-O7<sub>h</sub>) de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à temperatura ambiente.

O tamanho das nanopartículas (figura 4.27) está de acordo com o valor determinado pelo DRX por meio da equação de Debye-Scherrer (equação 4.1) de ~ 6 nm.



Figura 4.25: Espectro de difração de raio X para nanopartículas de NiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> produzidas pela síntese de decomposição térmica. Os principais picos de NiFe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> são indicados pelos números. No canto superior direito é mostrado o pico (311) utilizado para o cálculo do tamanho médio das nanopartículas pela equação de Debye-Scherrer.

#### 4.5.2 - MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

A figura 4.26 mostra partículas monodispersas, com controle do tamanho e da forma do grão. O tamanho das partículas foi obtido a partir de uma curva gaussiana ajustada ao histograma que representa os tamanhos de nanopartículas variando de 3-10 nm. O valor do tamanho médio é de ~ 6 nm e está de acordo com o valor calculado pela equação de Debye-Scherrer (equação 4.1).



Figura 4.26: MET das nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>.



**Figura 4.27:** Histograma da distribuição de tamanho das nanopartículas de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>e correspondente curva de distribuição log-normal.

# 4.5.3 - ESPECTROSCOPIA DE CORRELAÇÃO ANGULAR PERTURBADA (CAP)



**Figura 4.28:** Espectro CAP de NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> medido com núcleo de prova <sup>111</sup>Cd nas temperaturas indicadas.

A Figura 4.28 exibe os espectros de PAC a diferentes temperaturas medidas com os núcleos da sonda <sup>111</sup>In.

Os espectros foram ajustados por um modelo considerando duas frações do local ocupadas pelos núcleos da sonda. Um deles, correspondente a uma interação de dipolo magnético puro (estrutura cúbica) caracterizada por uma única frequência de Larmor bem definida com população de fração de local de 20,5% a 12 K, foi atribuída aos núcleos de sonda que substituem os locais de cátions de Fe na região do núcleo das partículas mostrando uma boa cristalinidade sem defeito.

A outra fração foi caracterizada por uma ampla frequência quadrupolar elétrica bem distribuída com uma população de 79,5% a 12 K correspondente a núcleos de sonda em locais distorcidos na região de concha das partículas.

#### 5. CONCLUSÃO

Os objetivos deste trabalho foram alcançados por meio da produção da nanopartículas (NP) magnéticas de magnetita e ferritas do tipo  $TMFe_2O_4$  (TM=Co, Ni). A produção de nanopartículas magnéticas no laboratório de Interações Hiperfinas do IPEN foi implementada com sucesso. Outros métodos químicos estão sendo investigados e produzidos no laboratório a partir das rotas químicas ultizadas neste trabalho.

Primeiramente, foram comparadas as amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> para dois métodos químicos diferentes (Co-precipitação e Decomposição Térmica).

A partir das medidas de Difração de Raio X (DRX) foi possível confirmar a uma única fase com a estrutura espinel invertida esperada à temperatura ambiente para as duas amostras.

As medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) mostraram que o método de co-precipitação não produz nanopartículas monodipersas, não possui um controle no tamanho e forma dos grãos (figura 4.3). Por outro lado, o método de decomposição térmica se mostrou eficaz na produção da magnetita. Foi possível produz nanopartículas monodispersas (figura 4.4) com um diâmetro médio de ~ 6 nm confirmado pela equação de Debye-Scherrer para ambos os casos.

Para a caracterização das propriedades magnéticas foram realizadas medidas e construído gráficos pelo método ZFC/FC para medir a dependência de temperatura da magnetização (temperatura na faixa de 2K a 300K.).

Para o método de co-precipitação é possível observar que a magnetização ZFC aumenta com a temperatura até atingir um máximo ( $T_B$ =120K) e depois diminui lentamente. Para o método de decomposição térmica a magnetização ZFC aumenta rapidamente e depois diminui rapidamente. O máximo é atingido em  $T_B$ =50K designado como a temperatura de bloqueio ( $T_B$ ). É possível determinar com precisão o ponto de transição para o estado superparamagnético do estado bloqueado devido à amostra monodispersa, que mostra a principal vantagem da decomposição térmica.

Para as amostras de  $Fe_3O_4$  puro e  $Fe_3O_4$  dopadas com La (núcleos de prova <sup>111</sup>In <sup>e 140</sup>La) produzidas pelo método de co-precipitação o campo magnético hiperfino foi caracterizado em uma ampla faixa de temperaturas, e foi observado que seu comportamento é de segunda ordem de transições tipo Brillouin com a determinação da temperatura de Curie para amostras bulk e nanopartículas.

Nas nanopartículas foram observados que a região do escudo onde os núcleos da prova apresentaram uma fração de sítio principal com distribuição de frequência ampla devido às distribuições aleatórias de íons (efeito de superfície em NP) e região central onde a frequência de dipolo magnético hiperfino é bem definida onde uma fração menor foi observada.

A transição Verwey foi observada em todas as amostras, com exceção da NP dopada com 5% de La, das quais foi observado que o campo hiperfino não diminui abaixo da transição de temperatura, entretanto, os espectros de PAC para esta amostra, abaixo da transição de Verwey, apresentam uma diminuição na amplitude do tempo, que provavelmente é devido à fase ordemdesordem, característica da transição Verwey.

Para as amostras de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> dopadas com Hf (núcleo de prova <sup>181</sup>Hf) produzidas pelo método de co-precipitação, a morfologia das nanopartículas foi observada por imagens de MET e padrões de XRD. As imagens MET mostram partículas de Fe3O4 puro com formato quase esférico de 5 a 10 nm, resultando em tamanho médio estimado em ~ 7 nm. Os padrões de DRX mostraram os picos correspondentes à fase cúbica da face centrada de Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>.

As medidas de magnetização (ZFC/FC) para amostras de  $Fe_3O_4 + 10\%$  Hf foram observadas à temperaturas de transição em torno de T = 110 K e T = 120 K.

Os espectros PAC apresentaram apenas interações quadrupolar elétrica para  $Fe_3O_4$  dopadas com Hf na frequência quadrupolar à temperatura ambiente com valores de  $v_Q = 710$  MHz e  $\eta = 0,09$ . Diferentemente dos valores propostos na literatura, acredita-se que seja devido à presença da impureza Fe em forma substitucional na rede de HfO<sup>+</sup>, formada após annealing. Foi concluído que para este caso, o método de co-precipitação não foi eficaz.

Resultados experimentais das técnicas utilizadas para caracterizar o  $CoFe_2O_4$  e NiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> mostram que o método de síntese de decomposição térmica utilizado neste trabalho é satisfatório para produzir nanopartículas de ferrita de cobalto e de Níquel monodispersas com boa cristalinidade e livres de defeitos.

A DRX mostra que as amostras cristalizam em uma única fase com a estrutura espinel invertida à temperatura ambiente para as duas ferritas. Também foi possível calcular o tamanho médio das partículas a partir da equação de Debye-Scherrer, obtendo exatamente o mesmo valor de  $\sim 6$  nm obtido por MET, indicando um conjunto de NP monodispersas com muito boa cristalinidade.

Para as ferritas de Co, a espectroscopia CAP, uma técnica de interação hiperfina e medições de magnetização também corroboram esses resultados. A temperatura de bloqueio foi de  $T_B = 210$  K e a coercividade foi de Hc ~ 15 kOe. A temperatura de Curie ( $T_C \sim 992$  K) foi determinada a partir de medidas CAP.

Também foram feitas medidas PAC para as ferritas de Ni. Para a interação de dipolo magnético puro (estrutura cúbica) caracterizada por uma única frequência de Larmor bem definida

com população de fração de local de 20,5% a 12 K. Já para a frequência quadrupolar elétrica, bem distribuída, com uma população de 79,5% a 12 K.

#### 6. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Atomic Energy Review, The use of selective nuclear techniques for the elucidation of chemical bonding. 479-551. (1979).

Carbonari, A., Saxena, R., Pendl, Jr., W., Mestnik-Filho, J., Atilli, R., Olzon-Dionysio, M., et al. Magnetic hyperfine field in the Heusler alloys Co<sub>2</sub>YZ Y=V, Nb, Ta, Cr; Z=Al, Ga. *J. Magn. Magn. Mater.*, *163*, 313–321. (1996).

Dogra, R., Byme, A., & Ridgway, M. The Potential of the Perturbed Angular Correlation Technique in Characterizing Semiconductors. *J. Electron. Mat.*, *38*, 623. (2009).

Dogra, R., Junqueira, A., Saxena, R., Carbonari, A., Mestnik-Filho, J., & Moralles, M. Hyperfine interaction measurements in LaCrO<sub>3</sub> and LaFeO<sub>3</sub> perovskites using perturbed angular correlation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, *63*, 224104. (2001).

Dubiel, S. M. Relationship between the magnetic hyperfine field and the magnetic moment. *Journal* of Alloys and Compounds. (2009).

Effenberger, F. B., Carbonari, A. W., & Rossi, L. M. The influence of 1,2-alkanediol on the crystallinity of magnetite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 49-55. (2016).

Fleet, M. The structure of magnetite. Acta Crystallographica Section B, 37, 917-920. (1981).

Forkel-Wirth, D. Exploring solid state physics properties with radioactive isotopes. *Rep. Prog. Phys*, 62, 527. (1999).

Forker, M., de la Presa, P., Hoffbauer, W., Schlabach, S., Bruns, M., & Szabó, D. Structure, phase transformations ans defects of HfO<sub>2</sub> and ZrO<sub>2</sub> nanoparticles studied by <sup>181</sup>Ta and <sup>111</sup>Cd perturbed angular correlations, 1H magic-angle spinning NMR, XPS, and x-ray and eletron diffraction. *Physical Review B*. (2008).

Frauenfelder, H., & Steffen, R. *alfa-, beta- and gamma-ray spectrocopy*. Amsterdam: K. Siegbhan. (1965).

Freeman, A., & Frankel, R. Hyperfine Interactions. New York: Academic Press. (1967).

Friák, M., Schindlmayr, A., & Scheffler, M. Ab initio study of the half-metal to metal transition in strained magnetite. *New Journal of Physics*. (2007).

Guimarães, A. P., & Oliveira, I. S. *Magnetim and Magnetic Resonance in Solids*. John Wiley & Sons, Inc. (2009).

Hyeon, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. *Chemical Communications*, pp. 927-934. (2003).

Inglot, Z., Lieb, K., Uhrmacher, M., Wenzel, T., & Wiarda, D. The magnetic hyperfine interaction of <sup>111</sup>Cd in the spinels Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> and Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub>. *Z. Phys. B*, *87*, 323. (1992).

Jong, W. H., & Borm, P. J. Drug delivery and nanoparticles: Applications and hazards. *Int J Nanomedicine*, pp. 133-149. (2008).

Jr, E. L., Brandl, A. L., A. D., & G. F. Spin disorder and magnetic anisotropy in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *Journal of Applied Physics*, 083908-083908-10. (2006).

Jun, Y., Seo, J., & Cheon, J. Nanoscaling Laws of Magnetic Nanoparticles and Their Applicabilities in Biomedical Sciences. *Accounts Chem. Res, 41*, 170. (2008).

Kallmayer, M., Hild, K., Elmers, H., Arora, S., Wu, H., Sofin, R., et al. Magnetic moment investigations of epitaxial magnetite thin films. *J. Appl. Phys.*, 07D715. (2008).

Karlsson, E., Matthias, E., & Siegbahn, S. *Perturbed Angular Correlation*. Amsterdam: North-Holland. (1965).

Kittel, C. C. Kittel, Theory of the structure of ferromagnetic domains in films and small particles. *Phys. Rev*, 70, 965. (1946).

Langouche, G. Hyperfine interaction of defects in semiconductors. Elsevier. (1992).

Li, C., Wei, R., Xu, Y., Sun, A., & Wei, L. Synthesis of Hexagonal and Triangular Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanosheets via seed-mediated solvothermal growth. *Nano Research*, 536-543. (2015).

Lupascu, D., Neubauer, M., Wenzel, T., Uhrmacher, M., & Lieb, K. Perturbed angular correlations in metal oxides with radioactive tracer beams. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. B*, *113*, 507. (1996).

Mandal, P., & Das, S. Transport properties of Ce-doped RMnO<sub>3</sub> (R=La, Pr, and Nd) manganites. *Phys. Rev. B*, *56*, 15073. (1997).

Matos, I. T., Bosch-Santos, B., Cabrera-Pasca, G. A., & Cabonari, A. W. Magnetic behavior of Ladoped Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> studied by perturbed angular correlation. *Journal of Applied Physics*, 1-4. (2015).

Meilikhov, E., & Grigorev, I. Physical Values: The Manual. Moscow: Energoatomizdat. (1991).

Moskowitz, B. Hitchhiker Guide to magnetism. (2006).

Nanoscale Ferroelectrics and Multiferroics. (2016).

Néel, M. Théorie du traînage magnétique des ferromagnétiques en grains fins avec application aux terres cuites. *Ann. Geophys*, *5*, 99. (1949).

Nemala, H., Thakur, J., Naik, V., Vaishnava, P., Lawes, G., & Naik, R. Investigation of magnetic properties of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles using temperature dependent magnetic hyperthermia in ferrofluids. *J. Appl. Phys.*, *116*, 034309. (2014).

Parvin, K., Ma, J., Ly, J., Sun, X., Nikles, D., Sun, K., et al. Synthesis and magnetic properties of monodisperse Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. *J. Appl. Phys.*, *95*, 7121. (2004).

Patterson, A. L. The Scherrer Formula for X-Ray Particle Size Determination. *Phys. Rev.*, 978. (1939).

Prandolini, M. Magnetic nanostructures: radioactive probes and recent developments. *Rep. Prog. Phys*, *69*, 1235. (2006).

Schatz, G., & Weidinger, A. Nuclear Condensed Matter Physics. Wiley. (1995).

Shatz, G., & Widinger, A. Nuclear Condensed Matter Physics: Nuclear Methods and Applications. New York: John Wiely. (1996).

Siegbahn, K. Alpha, Beta, and Gamma Ray Spectroscopy. New York: North-Holland Publishing Company. (1955).

Sun, S., & Murray, C. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt. *Science*, 287, 5460. (2000).

Sun, S., & Zeng, H. Size-controlled synthesis of magnetite nanoparticles. *Journal of the American Chemical Society*, *124*, 8204. (2002).

Torumba, D. Density Functional Theory Studies in Nuclear Condensed Matter Physics: Hyperfine Interactions at Lanthanide Impurities in Fe and the Temperature Dependence of Electric-Field Gradients in Metals. Tese. (2006).

Verwey, E. Electronic Conduction of Magnetite  $(Fe_3O_4)$  and its Transition Point at Low Temperatures. *Nature*, 144, 327. (1939).

Wang, R., Gardner, J., Evenson, W., & Sommers, J. Oxygen-vacancy complexes in cerium oxide studied by 111In time-differential perturbed-angular-correlation spectroscopy. *Phys. Rev. B*, 47, 638. (1993).

Wei, Y., Han, B., Hu, X., Lin, Y., Wang, X., & Deng, X. ynthesis of Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles and their magnetic properties. *Procedia Engineering*, *27*, 632-637. (2012).

Zacate, M., & Jaeger, H. Perturbed Angular Correlation Spectroscopy – A Tool for the Study of Defects and Diffusion at the Atomic Scale. *Defects and Diffusium Forum*, *311*, 3. (2011).

Zi, Z., Sun, Y., Zhu, X., Yang, Z., Dai, J., & Song, W. Synthesis and magnetic properties of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ferrite nanoparticles. *J. Magn. Magn. Mat.*, *321*, 1251. (2009).



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

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