

Plano de pesquisa
Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais

**Estudo de materiais magnéticos
multifuncionais para
aplicações emergentes.**

Dr. Pablo Leite Bernardo

Professor Associado
UENF - Rio de Janeiro

Sumário

1	Introdução	2
2	Materiais do tipo perovskita	2
2.1	Perovskitas simples	2
2.2	Nanopartículas de perovskitas	3
2.3	Perovskitas duplas	5
3	Atuação na difração de Raios X aplicada à materiais	6
4	Plano de Ensino	7
5	Viabilidade do Projeto e Adequação da Infraestrutura	7
5.1	Produção de nanopartículas	9
6	Conclusão	9

1 Introdução

Atualmente tenho como linha de pesquisa a física de materiais, com o objetivo de desenvolver compostos com propriedades físicas que sirvam como base para a criação de novos dispositivos inteligentes. Desta maneira, acredito que, no Programa de Pós-graduação em Ciências Naturais, eu poderia atuar na linha de pesquisa Ciência e Tecnologia de Materiais.

Este plano de pesquisa contempla o estudo de sistemas exóticos com propriedades magnéticas, térmicas e estruturais de elevado interesse atualmente. Os materiais a serem desenvolvidos e estudados são do tipos perovskita simples e duplas. A grande importância desses materiais, refletida na crescente atividade de pesquisa mundial nessa área, se deve a enorme gama de ricas propriedades físicas exibidas, que são de alto interesse científico possuindo também aplicações tecnológicas. A seguir, realizarei uma breve descrição das propriedades físicas desses materiais, ressaltando as importantes questões em aberto que serão objetivo de investigação do presente projeto. Ao final, será realizada uma análise da viabilidade do projeto e adequação da infraestrutura para a realização do trabalho.

2 Materiais do tipo perovskita

Compostos com a estrutura de perovskita apresentando um comportamento ferromagnético próximo a temperatura ambiente foram reportados pela primeira vez em 1950, em um estudo pioneiro com manganitas do tipo $AMnO_3$ (A = cation divalente ou trivalente) realizado por Jonker e Van Santen [1]. Um estudo com nanocristais de perovskita em 2009 observou uma melhor eficiência em aplicações para células solares, atualmente o artigo tem mais de 7 mil citações segundo a base de dados Scopus [2].

A partir de 1961, estudos com perovskitas duplas ($A_2BB'O_6$) com o sitio $B' = \text{Re}$, demonstraram que alguns compostos apresentavam um comportamento de ferrimagnetismo acima da temperatura ambiente [3]. Isto estimulou novas pesquisas nos compostos com a estrutura cristalográfica de perovskita dupla, com o objetivo de identificar compostos ferromagnéticos acima da temperatura ambiente.

Em 1998, um estudo no composto Sr_2FeMoO_6 realizado por Kobayashi *et al* [4], despertou um novo interesse nestes tipos de materiais devido a possíveis aplicações destes no campo de eletrônica de spin. Atualmente este trabalho contém mais de 2300 citações de acordo com a base de dados *ISI Web of Knowledge*.

Devido a simples preparação, baixo custo de produção e com propriedades físicas interessantes, os óxidos de perovskita são uma das famílias de compostos mais versáteis para desenvolvimentos tecnológicos. Algumas das tecnologias atualmente em desenvolvimento, que são baseadas nos óxidos com estrutura de perovskita são os seguintes: Hipertermia magnética [5–7], Refrigeração magnética [8, 9], Células solares [2, 10], Spintrônica [11], Memórias ferroelétricas [12, 13], Supercondutividade [14, 15].

2.1 Perovskitas simples

Compostos com fórmula química ABO_3 são chamados de perovskitas simples. O sítio A pode ser ocupado por um terra rara trivalente como La^{3+} , Pr^{3+} ou um metal alcalino divalente (Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Ba^{2+}). Enquanto os íons do sítio B , correspondem aos elementos de transição (Y^{3+} , Ru^{5+} , entre outros). Na natureza encontramos perovskitas simples como o Titanato de Cálcio ($CaTiO_3$), com o íon Ca^{2+} centrado na célula unitária. Este mineral foi descoberto nos Montes Urais, na Rússia, por Gustav Rose em 1839 e posteriormente nomeado em homenagem ao mineralogista russo Lev Perovski (1792-1856). A primeira estrutura de perovskita foi identificada em 1945 através da análise de difração de Raios X do composto $BaTiO_3$ pelo cristalógrafo

irlandês Helen Dick Megaw (1907–2002). A estrutura em perovskita possui a capacidade em se adaptar ao *mismatch* (diferença das distâncias de ligação entre planos adjacentes da estrutura), permitindo um grande número e variedades de estequiometrias.

As perovskitas simples exibem diversas propriedades físicas interessantes como ferroeletricidade ($BaTiO_3$) [16] e ferromagnetismo ($SrRuO_3$) [17]. Vários compostos possuem propriedades dielétricas, enquanto outros apresentam condutividade metálica, mas a maioria é classificada como semicondutores [18]. Algumas aplicações tecnológicas para esses materiais estão relacionadas à paraeletricidade por exemplo, que é o caso das perovskitas com estrôncio ($SrTiO_3$) [19], que podem ser aplicáveis na produção de dispositivos de micro-ondas ajustáveis.

Nestes tipos de materiais podem ser combinados ferroeletricidade e ferromagnetismo simultaneamente, ou seja, o sistema apresenta propriedades magnetoelétricas (ME), que podem ter um impacto maior do que as suas fases constituintes. Um exemplo típico deste sistema é o composto $BaTiO_3 - SrRuO_3$ onde existe a combinação da ferroeletricidade do primeiro com ferromagnetismo do segundo [20]. O acoplamento magnetoelétrico neste sistema ocorre através da interface estrutural microdeformada do composto. Sob a ação de um campo magnético se induz uma deformação no composto através da fase $SrRuO_3$ como resultado da magnetoestrição. Já sob a influência de um campo elétrico atinge-se um efeito semelhante devido à resposta piezoelétrica do $BaTiO_3$.

2.2 Nanopartículas de perovskitas

Embora exista uma grande quantidade de drogas que podem ser usadas no tratamento do câncer, o problema atual consiste em matar seletivamente as células cancerosas, e ao mesmo tempo reduzir a toxicidade para as células saudáveis [21]. A nanomedicina é uma área relativamente nova da ciência e tecnologia [22], cujo potencial no tratamento de câncer é definitivamente promissor devido ao fato de que novos materiais estão sendo desenvolvidos. Este é o caso do uso de nanopartículas magnéticas em diagnóstico e tratamento de tumores [23].

A aplicação das nanopartículas magnéticas (NPM) na nanomedicina pode ser classificada em dois grupos: *in vivo* que correspondem às aplicações dentro do corpo e *in vitro* que correspondem às aplicações fora do corpo. Aplicações *in vitro* incluem, por exemplo, separação e seleção magnética, assim como imagem por ressonância magnética. Já as aplicações *in vivo* incluem carregamento de drogas (*drug delivery*) e aplicações terapêuticas como hipertermia magnética [24].

No que diz respeito à separação magnética em sistemas biológicos, as NPM podem ser usadas para purificação de proteínas, separação de ácidos nucleicos, extração de compostos bioativos com baixo peso molecular, entre outros [7]. Nos procedimentos típicos desta aplicação, o organismo que se deseja separar é marcado com as NPM e logo são separados mediante a ação de um campo magnético externo [24].

A hipertermia magnética é um método terapêutico que utiliza NPM, as quais são injetadas no tumor e logo o paciente é submetido a um campo magnético alternado de frequência f e amplitude H . Nestas condições, as NPMs induzem um calor localizado por meio de perdas de energia magnética, causando o aumento da temperatura em regiões específicas do corpo [25]. A habilidade das NPMs de gerar o aquecimento é quantificada através da taxa de absorção específica, ou do inglês *Specific Absorption Rate* (SAR), que é definida como a potência de aquecimento gerada (em Watts) por unidade de massa das NPMs (em grama) [26]:

$$SAR = \frac{P}{m_{NPM}} = \frac{\sum_i C_i m_i \Delta T}{m_{NPM} \Delta t} \quad (1)$$

onde C_i e m_i são a capacidade calorífica (em $\frac{J}{Kg.K}$) e a massa de cada componente (nanopartícula e solvente), ΔT e Δt são a variação da temperatura (em K) e o tempo (em s),

respectivamente. A figura 1 mostra curvas de aquecimentos gerados pelas nanopartículas para diferentes campos magnéticos aplicados [27].

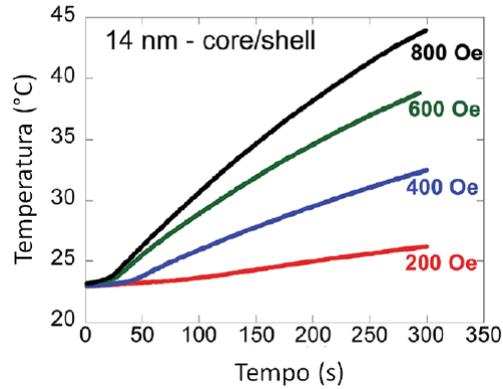


Figura 1: Temperatura em função do tempo para nanopartículas sintetizadas por Nemati et al [27].

O potencial da hipertermia como tratamento de câncer se baseia no fato de diversas células tumorais serem mais sensíveis ao aumento da temperatura ($\approx 41.8^\circ\text{C}$) quando comparadas com as células saudáveis do mesmo tipo [10]. As NPMs usadas para aplicações em sistemas biológicos, devem necessariamente preencher certos pré-requisitos:

- Biocompatibilidade e baixa citotoxicidade [11].
- Aplicação de campos magnéticos biocompatíveis. A frequência e a amplitude do campo magnético utilizado devem satisfazer a relação: $H.f \leq 4,85 \cdot 10^8 \text{ A/ms}$. Neste intervalo sua aplicação é segura e tolerável pelo paciente [28].
- Remanência magnética e coercividade nula, evitando assim interações dipolares entre as partículas e eventualmente, agregações.
- A magnetização de saturação deve ter o maior valor possível, garantindo assim a eficiência do poder de aquecimento das partículas sob ação do campo magnético oscilante.

Partículas superparamagnéticas de óxidos de ferro (magnetita ou maghemita), ou do inglês *Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles* (SPIONs), são as mais estudadas para aplicações biomédicas devido a sua biocompatibilidade e propriedades magnéticas [29]. A principal característica dos SPIONs é que, devido ao seu comportamento superparamagnético, possuem remanência magnética nula. Porém, estas partículas têm uma baixa magnetização de saturação, a qual é ainda menor quando estas partículas são recobertas e funcionalizadas superficialmente, limitando assim suas aplicações [30].

Como alternativa aos SPIONs, surgem as nanopartículas de perovskitas simples de base manganês ou Cobalto. Um exemplo são as nanopartículas de $La_{(1-x)}Sr_xMnO_3$, que para $x = 0,25$, possui uma temperatura de transição magnética $T_c = 352\text{K}$ e magnetização de saturação $M_s = 42\text{emu/g}$ com a aplicação de um campo magnético de 880Oe e 108kHz [31]. O objetivo do estudo nesses sistemas, seria a produção de novos compostos autorregulados em temperatura e com alto valor de magnetização de saturação. A autorregulação da temperatura funcionaria uma vez que atingida uma temperatura acima da T_c magnética, o sistema deixa de ser magnético e não há mais aquecimento das células. Isto serviria como um controle para não sobreaquecer as células saudáveis em aplicações específicas como a hipertermia magnética [32, 33].

Desta maneira, pretendo inicialmente realizar a produção e o estudo de novas nanopartículas de perovskitas simples de base manganês e Cobalto. Porém, realizando dopagens com outros

elementos de Terras Raras (Nd, Sm, Gd, Tb, etc). Pretendo produzir e analisar os materiais em estudo por diferentes técnicas, sempre realizando uma comparação das propriedades físicas entre a forma policristalina e nanocristalinas. Desta maneira, poderemos realizar um criterioso estudo dessas propriedades de vários materiais e descobrir quais poderiam ser candidatos à futuras aplicações tecnológicas.

2.3 Perovskitas duplas

As perovskitas duplas, $A_2BB'O_6$, possuem uma estrutura modificada em relação às perovskitas simples (ABO_3), onde os octaedros BO_6 e $B'O_6$ são alternadamente dispostos em duas sub-redes FCC intercaladas. O sítio A é ocupado por metais alcalinos ou terras raras, enquanto o sítio B corresponde aos metais de transição. A estrutura cúbica ideal de uma perovskita dupla pode ser bem descrita dentro do grupo espacial $Fm\bar{3}m$. Entretanto, a estrutura é frequentemente distorcida em consequência de pressões e variações de temperatura. Podemos ilustrar o caso das manganitas, onde o octaedro pode sofrer um *tilting* (uma inclinação dos octaedros), que leva o sistema a uma redução da energia livre do cristal em resposta ao *mismatch* entre os cátions A e $B - B'$.

Os efeitos estruturais desempenham um papel importante em perovskitas duplas. Primeiro, a amplitude da interação *hopping* responsável pelo ferromagnetismo é muito sensível à geometria local dos orbitais superpostos. Segundo, defeitos estruturais são mais prováveis de ocorrer em óxidos produzidos com metais de transição. Podemos citar alguns desses defeitos estruturais como a desordem anti-sítio (quando átomos de diferentes tipos trocam de posição no sítio), fronteiras de anti-fase (quando a direção cristalográfica permanece a mesma mas cada um dos lados da fronteira tem uma fase oposta) e vacâncias de Oxigênio. Estes tipos de defeitos na estrutura podem dar origem à uma rica lista de fenômenos encontrados em perovskitas duplas.

Para o composto Sr_2YRuO_6 , as propriedades térmicas e magnéticas permanecem com características que não eram bem compreendidas. A partir de uma detalhada aquisição de medidas magnéticas, térmicas e com difração de Raios X de alta resolução no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) (Figura 2), esclarecemos que as respostas térmicas e magnéticas são conduzidas por mudanças na rede cristalina, resultados publicado em 2012 [34].

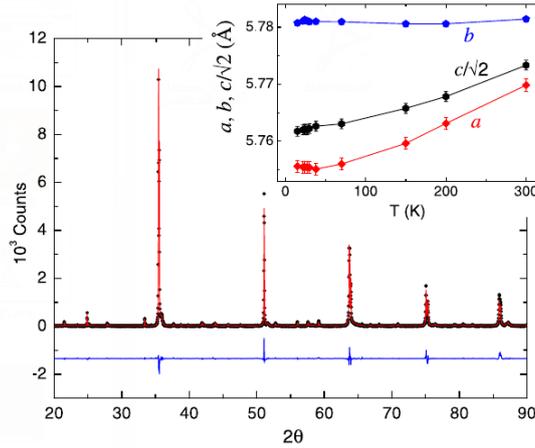


Figura 2: Difração de Raios X no LNLS para o composto Sr_2YRuO_6 [34].

Dopando esse material e produzindo a série $Sr_{(2-x)}Ca_xYRuO_6$, observamos que a temperatura de transição magnética, T_M , possui uma dependência linear com $\cos[(\pi - \alpha)/2]$, onde α é o ângulo de torção; e o efeito prejudicial da dopagem de Ca para o acoplamento magnético é confirmada pela redução das correlações de curto alcance antiferromagnéticas [35]. Além disso,

observamos por difração de Nêutrons, que este composto é melhor descrito por uma estrutura magnética do tipo K_2NiF_4 (Figura 3) do que a do tipo I, observada por mais de 30 anos [36].

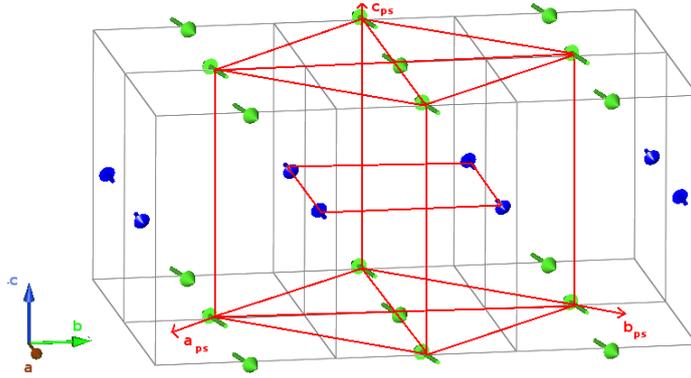


Figura 3: Estrutura magnética FCC do Tipo- K_2NiF_4 obtida com refinamento dos dados de Difração de Nêutrons [36].

Apresentando tantas propriedades peculiares e uma lista de fenômenos físicos interessantes, pretendo iniciar o estudo de algumas famílias que apresentam efeito magnetocalórico próximo da temperatura ambiente. O efeito magnetocalórico é mais forte próximo à temperatura T_c do material. Quando a ordem magnética coincide com uma alteração estrutural afetada pelo campo, um calor adicional é liberado ou absorvido, aumentando fortemente o efeito magnetocalórico que pode ser usado para refrigeração magnética com mais eficiência [9]. Como exemplo, na família $Sr_{(2-x)}La_xFeMoO_6$, é observado um aumento da magnetização em função da dopagem com Lantânio, com máximo em $x = 0,2$ [37]. Isto induz diretamente um aumento na variação da entropia magnética, aumentando o efeito magnetocalórico.

Assim, iniciarei a produção e caracterização de novas famílias como $Sr_{(2-x)}A_xFeMoO_6$ (A = Terras raras, Gd, Nd, Ho, etc) e $Ba_2Fe_{(1-x)}B_xMoO_6$ (B = Metais de transição; Cr, Ru, W, etc), com o objetivo de que algum composto possa apresentar um efeito magnetocalórico aplicável a tecnologias como a refrigeração magnética em temperatura ambiente.

3 Atuação na difração de Raios X aplicada à materiais

Venho atuando bastante na área de difração de Raios X, onde realizo a aquisição de dados e a análise pelo método Rietveld de refinamento. Com a difração de Raios X, podemos descobrir as fases cristalinas presentes (posição dos picos), as concentrações de fase (áreas de pico), fases amorfas (background curvado), tamanho de cristalitos (larguras dos picos), obter informações sobre partículas em nanoescala e sobre materiais desordenados. Por se tratar de uma técnica multidisciplinar, venho realizando diversas colaborações em forma de análises de diversos materiais cristalinos, que incluem materiais aplicados à Biomedicina.

Utilizo a difração de Raios X para caracterizar estruturalmente nanopartículas magnéticas e em especial estimar o tamanho médio dos cristalitos dessas nanopartículas de vários tipos e formas. Estas, por muitas vezes, podem ter a forma esférica, cúbica, tetraédrica ou octaédrica. Para isso, estou desenvolvendo um programa chamado PCrystalX ([38]) em linguagem Python, para auxiliar pesquisadores na análise dos dados obtidos por difração de Raios X. Atualmente, o programa utiliza o método de Scherrer, Williamson-Hall e Warren-Averbach, e ainda leva em conta a forma dos cristalitos. Nestes métodos, é possível utilizar os dados obtidos para estimar o tamanho médio dos cristalitos. Como exemplo, através de medidas realizadas por microscopia eletrônica de transmissão (MET), observamos nanopartículas de Magnetita/Maghemita entre $9-14nm$. A partir do programa PCrystalX, utilizando os dados da difração da mesma amostra,

obtivemos um valor médio de $13nm$ para as nanopartículas. Além disso, é possível estimar o grau de cristalinidade (DOC) de amostras (em certas circunstância); realizar o ajuste dos picos observados por uma função Gaussiana, Lorentziana e Pseudo-Voigt; obter os parâmetro instrumentais (U, V e W) através da medida de uma amostra padrão utilizando a equação de Caglioti; e realizar uma correção da largura a meia altura entre picos observados em uma amostra qualquer e picos observados em uma amostra padrão (contribuição instrumental).

4 Plano de Ensino

Já lecionei em diversas universidades no Brasil. Nessas universidades, tive a oportunidade de ministrar aulas de física básica teórica e experimental para a graduação de diferentes cursos. No Programa de Pós-Graduação em Ciências Naturais, pretendo elaborar alguns cursos, que seriam:

- Cursos de Cristalografia.
- Cursos de Magnetismo em materiais.
- Cursos experimentais utilizando difração de Raios X.
- Cursos do método Rietveld para análise de dados de difração de Raios X e Nêutrons.
- Cursos de produção de materiais policristais e de nanopartículas.
- Cursos de linguagem Python para tratamentos de dados.

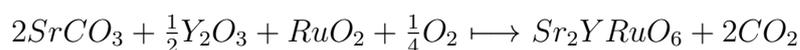
5 Viabilidade do Projeto e Adequação da Infraestrutura

Para a realização deste plano de pesquisa, utilizarei várias técnicas experimentais. Algumas destas técnicas que serão:

- **Caracterização térmica:** Para as medidas térmicas, poderei determinar a capacidade térmica específica e condutividade térmica dos materiais em estudo no Laboratório de Ciências Físicas utilizando o método baseado na detecção acústica [39, 40]. Além disso, também poderei utilizar o sistema de magnetoacústica, já implementado, para detectar o efeito magnetocalórico nos compostos do tipo perovskitas. Neste método, pequenas oscilações de temperatura, devido à aplicação de um campo magnético, são detectadas por um microfone em uma célula fechada. Além disso, com uma adequação do sistema utilizando uma bobina, um amplificador de corrente e um gerador de sinais, será possível detectar a variação da temperatura da dispersão de nanopartículas em um líquido. Isto possibilitará o estudo da hipertermia magnética através da magnetoacústica.
- **Difração de Raios X:** Pretendo utilizar o difratômetro de Raios X do Laboratório de Ciências Físicas da UENF com o objetivo de caracterizar estruturalmente as amostras. Desta maneira, será possível descobrir as fases cristalinas presentes (posição dos picos), as concentrações de fase (áreas de pico), fases amorfas (background curvado), tamanho de cristalitos e/ou nanopartículas (larguras dos picos), obter informações sobre as nanopartículas e sobre materiais desordenados. Além disso, pode-se realizar o estudo da variação dos parâmetros de rede com a dopagem de um dado composto, aliada a técnica de refinamento Rietveld. Pretendo continuar com as aplicações de projetos para realizar

medidas com difração de Raios X em alta resolução utilizando as instalações do LNLS, em Campinas - SP.

- **Fluorescência de Raios X:** Uma técnica analítica complementar à difração de Raios X presente na UENF que já estou familiarizado e pretendo utilizar, é a espectroscopia de fluorescência de Raios X. Nesta técnica, uma amostra é iluminada por um feixe de Raios X com uma energia conhecida. Uma análise espectroscópica por dispersão em comprimento de ondas dos fótons emitidos permite identificar as diferentes linhas espectrais emitidas, e assim identificar quais elementos químicos estão presentes na amostra, com alta resolução.
- **Caracterização magnética:** Pretendo utilizar laboratórios multiusuários para realizar a caracterização magnética das amostras a serem estudadas. Com um magnetômetro SQUID, é possível obtermos a magnetização de saturação em função da temperatura e em função do campo magnético. Técnica que tenho bastante experiência prática.
- **Difração de Nêutrons:** Medidas com difração de Nêutrons poderão ser realizadas com projetos para laboratórios como Oak Ridge National Laboratory (ORNL) e Institut Laue-Langevin (ILL), que são laboratórios que conheci pessoalmente para realizar a aquisição e análise dados. A difração de Nêutrons permitirá a descrição magnética completa em função da temperatura dos compostos estudados. Pode-se obter com o refinamento dos dados, a estrutura magnética presente e quantificar o momento magnético por íon magnético de cada composto em uma dada temperatura.
- **Produção de Policristais:** Para a produção desses materiais, pretendo utilizar a infraestrutura da UENF que possui fornos de alta temperatura e/ou atmosfera controlada. Existem vários métodos de produção de amostras para o estudo da física do estado sólido. No caso de óxidos com estrutura do tipo perovskita, uma das técnicas mais utilizada é chamada de reação de estado sólido. Esta técnica é uma muito utilizada devido a sua simplicidade, pois é possível ser realizada em laboratórios pouco sofisticados, onde a maior exigência é a presença de um forno com um controle de temperatura confiável e uma balança analítica para a pesagem correta dos reagentes. Os reagentes utilizados são normalmente óxidos metálicos ou sais. A primeira etapa do processo é o cálculo das quantidades estequiométricas dos reagentes que farão parte da reação. Para isso, é necessário fazermos o balanço estequiométrico para a equação de reação já com o produto final. Uma vez estabelecidas as proporções dos reagentes que serão misturados, procede-se à pesagem.
- **Análise térmica DTA e TGA:** Uma vez que obtemos uma mistura em pó bem homogênea, o próximo passo é saber qual a melhor temperatura para um tratamento térmico, na qual ocorra a reação química entre os compostos envolvidos na mistura em pó. Na maioria das vezes, toma-se a temperatura de tratamento térmico de um composto similar encontrado na literatura, entretanto, quando não encontramos algum composto similar, a melhor forma para obtermos essa temperatura é realizando medidas de termogravimetria diferencial (TGA) e/ou a análise térmica diferencial (DTA), técnicas presentes na UENF. Um exemplo de reação já realizada do composto Sr_2YRuO_6 é:



5.1 Produção de nanopartículas

A produção de nanopartículas do tipo perovskitas será realizada pelo método Sol-Gel. Este método utiliza uma rota química para a produção de compostos e consiste em separar o Oxigênio de seus cátions usando uma solução ácida. A partir desta solução, e com um agente de polimerização, é obtido um gel (sol-gel) com a estequiometria desejada.

Quando as amostras são sintetizadas a partir de reagentes de óxido, estes são dissolvidos separadamente nas soluções com 100 ml de água deionizada, ácido nítrico e ácido cítrico para obter soluções homogêneas. Em seguida, essas soluções são misturadas e, a partir disto, os dois processos a seguir são semelhantes. A seguir, é adicionado um agente de polimerização, como o etileno glicol, que produz cadeias orgânicas, capturando assim os metais dissociados da etapa anterior. Para o controle do pH (≈ 5), deve-se adicionar etilenodiamina. Esta solução é colocada a 70 °C durante aproximadamente 4 h, para obter finalmente um gel. No último estágio, basta realizarmos um tratamento térmico no gel para obtermos as nanopartículas. A figura abaixo ilustra o processo de produção.

6 Conclusão

Gostaria de finalizar ressaltando que possuo experiência na análise pelo método de refinamento Rietveld estrutural e magnético de medidas realizadas com difração de Raios X e difração de Nêutrons. Já participei presencialmente de vários projetos com difração de Raios X utilizando as instalações do LNLS. Ainda participei como principal investigador em dois projetos de difração de Nêutrons, um no *Oak Ridge National Laboratory* (ORNL) - EUA e outro no *Institut Laue-Langevin* (ILL) - França.

Até a presente data, possuo 10 artigos publicados [34–36, 41–47], sendo 3 como primeiro autor, 1 capítulo de livro na *Springer* com o título: *Neutron Diffraction: a tool for the structural & magnetic properties* [48] e mais 3 em revisão final à submeter. Estas publicações estão associadas às colaborações, em sua maioria internacionais, que mantive ao longo do doutorado e pós-doutorado.

Pretendo dar continuidade as diversas colaborações que tenho feito com excelentes pesquisadores como o Prof. Luis Ghivelder e Prof. Angelo Gomes do IF-UFRJ dos quais tenho projetos para medidas com difração de Raios X; com o Prof. Rafael Freitas do IF-USP no estudo de compostos do tipo Pirocloro e Fluorita; com o Prof. John Neumeier da MSU-EUA com quem possuo projetos com difração de Nêutrons e medidas de expansão térmica; e no CBPF com o Prof. Flávio Garcia em nanopartículas magnéticas.

Referências

- [1] GH Jonker and JH Van Santen. Ferromagnetic compounds of manganese with perovskite structure. *physica*, 16(3):337–349, 1950.
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka. Organometal halide perovskites as visible-light sensitizers for photovoltaic cells. *Journal of the American Chemical Society*, 131(17):6050–6051, 2009. Cited By :7404.
- [3] J. Longo and R. Ward. Magnetic compounds of hexavalent rhenium with the perovskite-type structure. *Journal of the American Chemical Society*, 83(13):2816–2818, 1961.
- [4] K-I Kobayashi, T Kimura, H Sawada, K Terakura, and Y Tokura. Room-temperature magnetoresistance in an oxide material with an ordered double-perovskite structure. *Nature*, 395(6703):677–680, 1998.
- [5] Z. Li, M. Coll, B. Mundet, N. Chamorro, F. Vallès, A. Palau, J. Gazquez, S. Ricart, T. Puig, and X. Obradors. Control of nanostructure and pinning properties in solution deposited yba₂cu₃o_{7x} nanocomposites with preformed perovskite nanoparticles. *Scientific Reports*, 9(1), 2019.
- [6] X. Wang, M. Xia, H. Li, X. Zhu, B. Leng, T. Tao, W. Xu, and J. Xu. Preparation of transparent amorphous znso₃ cubic nanoparticles and light-induced homostructures: Application in uv sensor and room-temperature gas sensor. *Applied Surface Science*, 493:862–872, 2019.
- [7] A Kovelskaya, L Bubnovskaya, A Belous, A Solopan, A Podoltsev, I Kondratenko, T Sergienko, and S Osinsky. Nanohyperthermia of malignant tumors. ii. in vivo tumor heating with manganese perovskite nanoparticles. 2012.
- [8] M. K. Kim, J. Y. Moon, S. H. Oh, D. G. Oh, Y. J. Choi, and N. Lee. Strong magnetoelectric coupling in mixed ferrimagnetic-multiferroic phases of a double perovskite. *Scientific Reports*, 9(1), 2019.
- [9] Zhong Wei, Au Chak-Tong, and Du You-Wei. Review of magnetocaloric effect in perovskite-type oxides. *Chinese Physics B*, 22(5):057501, 2013.
- [10] Lingfei Wang, Yongfeng Li, Ashok Bera, Chun Ma, Feng Jin, Kaidi Yuan, Wanjian Yin, Adrian David, Wei Chen, Wenbin Wu, et al. Device performance of the mott insulator lavo 3 as a photovoltaic material. *Physical Review Applied*, 3(6):064015, 2015.
- [11] Ying-Ni Duan, Xiao-Xi Fan, Abdugheni Kutluk, Xiu-Juan Du, and Yu-Ling Song. Effects of the vacancy and doping on the half-metallicity in la_{0.5}sr_{0.5}mno₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 384:229–234, 2015.
- [12] J. M. Frost, K. T. Butler, F. Brivio, C. H. Hendon, M. Van Schilfgaarde, and A. Walsh. Atomistic origins of high-performance in hybrid halide perovskite solar cells. *Nano Letters*, 14(5):2584–2590, 2014. Cited By :1132.
- [13] F. Kubel and H. Schmid. Structure of a ferroelectric and ferroelastic monodomain crystal of the perovskite bifeo₃. *Acta Crystallographica Section B*, 46(6):698–702, 1990. Cited By :1044.
- [14] M. H. K. Rubel, A. Miura, T. Takei, N. Kumada, M. Mozahar Ali, M. Nagao, S. Watauchi, I. Tanaka, K. Oka, M. Azuma, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, and A. K. M. Azharul Islam. Superconducting double perovskite bismuth oxide prepared by a low-temperature hydrothermal reaction. *Angewandte Chemie - International Edition*, 53(14):3599–3603, 2014. Cited By :25.
- [15] M. H. K. Rubel, T. Takei, N. Kumada, M. M. Ali, A. Miura, K. Tadanaga, K. Oka, M. Azuma, M. Yashima, K. Fujii, E. Magome, C. Moriyoshi, Y. Kuroiwa, J. R. Hester, and M. Avdeev. Hydrothermal synthesis, crystal structure, and superconductivity of a double-perovskite bi oxide. *Chemistry of Materials*, 28(2):459–465, 2016. Cited By :15.
- [16] GA Samara. Pressure and temperature dependence of the dielectric properties and phase transitions of the ferroelectric perovskites: *pbtio₃* and *batio₃*. *Ferroelectrics*, 2(1):277–289, 1971.
- [17] II Mazin and David J Singh. Electronic structure and magnetism in ru-based perovskites. *Physical Review B*, 56(5):2556, 1997.
- [18] MA Pena and JLG Fierro. Chemical structures and performance of perovskite oxides. *Chemical Reviews*, 101(7):1981–2018, 2001.
- [19] AS Bhalla, Ruyan Guo, and Rustum Roy. The perovskite structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Material Research Innovations*, 4(1):3–26, 2000.
- [20] J Van Duijn, KH Kim, N Hur, D Adroja, MA Adams, QZ Huang, M Jaime, S-W Cheong, C Broholm, and TG Perring. Inhomogeneous level splitting in pr_{2-x}bi_xru₂o₇. *Physical review letters*, 94(17):177201, 2005.
- [21] Stephanie Tran, Peter-Joseph DeGiovanni, Brandon Piel, and Prakash Rai. Cancer nanomedicine: a review of recent success in drug delivery. *Clinical and translational medicine*, 6(1):44, 2017.
- [22] Patrick Boisseau and Bertrand Loubaton. Nanomedicine, nanotechnology in medicine. *Comptes Rendus Physique*, 12(7):620–636, 2011.
- [23] Pui Yan Lee and Kenneth KY Wong. Nanomedicine: a new frontier in cancer therapeutics. *Current drug delivery*, 8(3):245–253, 2011.
- [24] Abolfazl Akbarzadeh, Mohammad Samiei, and Soodabeh Davaran. Magnetic nanoparticles: preparation, physical properties, and applications in biomedicine. *Nanoscale research letters*, 7(1):144, 2012.
- [25] Boubker Mehdaoui, Anca Meffre, Julian Carrey, Sébastien Lachaize, Lise-Marie Lacroix, Michel Gougeon, Bruno Chaudret, and Marc Respaud. Optimal size of nanoparticles for magnetic hyperthermia: a combined theoretical and experimental study. *Advanced Functional Materials*, 21(23):4573–4581, 2011.
- [26] RR Wildeboer, P Southern, and QA Pankhurst. On the reliable measurement of specific absorption rates and intrinsic loss parameters in magnetic hyperthermia materials. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 47(49):495003, 2014.
- [27] Z Nemati, J Alonso, H Khurshid, MH Phan, and H Srikanth. Core/shell iron/iron oxide nanoparticles: are they promising for magnetic hyperthermia? *RSC Advances*, 6(45):38697–38702, 2016.
- [28] Sergey P Gubin. *Magnetic nanoparticles*. John Wiley & Sons, 2009.
- [29] Quentin A Pankhurst, J Connolly, SK Jones, and J Dobson. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics*, 36(13):R167, 2003.
- [30] Liu Xiao-Li, Yang Yong, Wu Jian-Peng, Zhang Yi-Fan, Fan Hai-Ming, and Ding Jun. Novel magnetic vortex nanorings/nanodiscs: Synthesis and theranostic applications. *Chinese Physics B*, 24(12):127505, 2015.
- [31] Sébastien Vasseur, Etienne Duguet, Josik Portier, Graziella Goglio, Stéphane Mornet, E Hadová, K Knížek, M Maryško, P Veverka, and E Pollert. Lanthanum manganese perovskite nanoparticles as possible in vivo mediators for magnetic hyperthermia. *Journal of magnetism and magnetic materials*, 302(2):315–320, 2006.

- [32] O Kaman, Emil Pollert, P Veverka, M Veverka, E Hadová, K Knížek, Miroslav Maryško, Petr Kašpar, M Klementová, V Grünwaldová, et al. Silica encapsulated manganese perovskite nanoparticles for magnetically induced hyperthermia without the risk of overheating. *Nanotechnology*, 20(27):275610, 2009.
- [33] Eva Natividad, Miguel Castro, Graziella Goglio, Irene Andreu, Romain Epherre, Etienne Duguet, and Arturo Mediano. New insights into the heating mechanisms and self-regulating abilities of manganite perovskite nanoparticles suitable for magnetic fluid hyperthermia. *Nanoscale*, 4(13):3954–3962, 2012.
- [34] PL Bernardo, L Ghivelder, GG Eslava, HS Amorim, EHC Sinnecker, I Felner, JJ Neumeier, and S Garcia. Magnetic and thermal responses triggered by structural changes in the double perovskite sr_2yruo_6 . *Journal of Physics: Condensed Matter*, 24(48):486001, 2012.
- [35] PL Bernardo, L Ghivelder, GG Eslava, HS Amorim, I Felner, and S Garcia. Monoclinic distortion and magnetic coupling in the double perovskite $sr_{(2-x)}ca_xyruo_6$. *Journal of Solid State Chemistry*, 220:270–276, 2014.
- [36] PL Bernardo, L Ghivelder, HS Amorim, JJ Neumeier, and S Garcia. Magnetic structure driven by monoclinic distortions in the double perovskite sr_2yruo_6 . *New Journal of Physics*, 17(10):103007, 2015.
- [37] Imad Hussain, MS Anwar, Jong Woo Kim, Kook Chae Chung, and Bon Heun Koo. Influence of la addition on the structural, magnetic and magnetocaloric properties in $sr_2-xlaxfemuo_6$ (0 x 0.3) double perovskite. *Ceramics International*, 42(11):13098–13103, 2016.
- [38] **Bernardo, PL**. Pcrystalx: a software to analyze x-ray diffraction patterns., 2021. <https://www.pcrystalx.tech>.
- [39] AO Guimarães, AM Mansanares, A Magnus G Carvalho, AA Coelho, S Gama, MJM Pires, and EC da Silva. Photoacoustic based technique for measuring the magnetocaloric effect. In *Journal of Physics: Conference Series*, volume 214, page 012137. IOP Publishing, 2010.
- [40] U Noyal, AM Mansanares, FCG Gandra, ME Soffner, AO Guimarães, EC da Silva, H Vargas, E Marín, and A Calderón. Acoustic detection of the magnetocaloric effect in gadolinium thin films: Influence of the substrate. *International Journal of Thermophysics*, 36(5-6):1099–1105, 2015.
- [41] GG Eslava, F Parisi, PL Bernardo, M Quintero, G Leyva, LF Cohen, and L Ghivelder. Coupled magnetic and elastic properties in $lapr$ (casr) mno manganites. *Physics Letters A*, 380(38):3107–3110, 2016.
- [42] Elvis O López, André L Rossi, Pablo L Bernardo, Raul O Freitas, Alexandre Mello, and Alexandre M Rossi. Multiscale connections between morphology and chemistry in crystalline, zinc-substituted hydroxyapatite nanofilms designed for biomedical applications. *Ceramics International*, 45(1):793–804, 2019.
- [43] Jonathan Gustavo Acosta Ramon, CW Wang, L Ishida, PL Bernardo, MM Leite, Flavio Maron Vichi, JS Gardner, and RS Freitas. Absence of spin-ice state in the disordered fluorite $d y z r 2 o 7$. *Physical Review B*, 99(21):214442, 2019.
- [44] Alberto A Mendonça, Luis Ghivelder, Pablo L Bernardo, Hanlin Gu, Richard D James, Lesley F Cohen, and Angelo M Gomes. Experimentally correlating thermal hysteresis and phase compatibility in multifunctional heusler alloys. *Physical Review Materials*, 4(11):114403, 2020.
- [45] Maria Clara Guimaraes Pedrosa, Susana Azevedo dos Anjos, Elena Mavropoulos, Pablo Leite Bernardo, José Mauro Granjeiro, Alexandre Malta Rossi, and Marcos Lopes Dias. Structure and biological compatibility of polycaprolactone/zinc-hydroxyapatite electrospun nanofibers for tissue regeneration. *Journal of Bioactive and Compatible Polymers*, page 08839115211022448, 2021.
- [46] Evelyn CS Santos, Jamili A Cunha, Marcel G Martins, Bianca M Galeano-Villar, Richard J Caraballo-Vivas, Pablo B Leite, André L Rossi, Flávio Garcia, Priscilla V Finotelli, and Helen C Ferraz. Curcuminoids-conjugated multicore magnetic nanoparticles: Design and characterization of a potential theranostic nanoplatform. *Journal of Alloys and Compounds*, 879:160448, 2021.
- [47] Elvis O López, Pablo L Bernardo, Noemi R Checca, André L Rossi, Alexandre Mello, Donald E Ellis, Alexandre M Rossi, and Joice Terra. Hydroxyapatite and lead-substituted hydroxyapatite near-surface structures: novel modelling of photoemission lines from x-ray photoelectron spectra. *Applied Surface Science*, page 151310, 2021.
- [48] Pablo Leite Bernardo and Helio Salim de Amorim. Neutron diffraction: A tool for the magnetic properties. In *Handbook of Materials Characterization*, pages 1–35. Springer, 2018.