

**UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO**  
**INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS**

TIAGO LUIS DA SILVA

***Nanobastões Magnéticos Baseados em FePt: Síntese,  
Caracterização e Auto-Organização Visando aplicação  
em Gravação Magnética de Ultra-alta Densidade***

São Carlos

-2011-

TIAGO LUIS DA SILVA

***Nanobastões Magnéticos Baseados em FePt: Síntese,  
Caracterização e Auto-Organização Visando aplicação  
em Gravação Magnética de Ultra-alta Densidade***

Dissertação apresentada ao Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Mestre em Ciências.

Área de Concentração: Físico-química  
Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

São Carlos

-2011-

*Ficha Catalográfica elaborada pela Seção de Referência e Atendimento ao  
Usuário do SBI/IQSC*

Silva, Tiago Luis da

Nanobastões magnéticos baseados em FePt; síntese, caracterização e auto-organização visando aplicação em gravação magnética de ultra-alta densidade. / Tiago Luis da Silva. -- São Carlos, 2011.

86p.

Dissertação (Mestrado) – Instituto de Química de São Carlos /  
Universidade de São Paulo, 2011.

Edição revisada

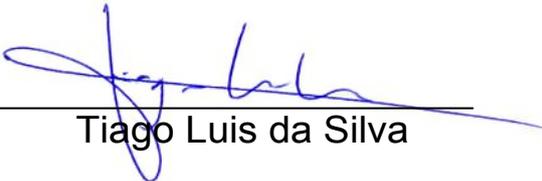
Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

1. Gravação magnética. 2. Auto-organização. 3. Nanotecnologia. I.  
Título.

*Referências Bibliográficas  
conferidas pelo SBI/IQSC*

Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, sob a exclusiva responsabilidade do autor.

São Carlos, 11 de abril de 2011



---

Tiago Luis da Silva

*Dedico este trabalho aos meus irmãos Gustavo Henrique da Silva e Marcelo Eduardo da Silva, Meu Pai Francisco Carlos da Silva, minha mãe Joana Ap. Prado da Silva e à minha amada Driele Rafele Vicentin os quais sempre me apoiaram em toda minha jornada.*

Em primeiro momento, agradeço de um modo geral a todos e a tudo que de certa forma contribuiu para a realização desta obra e para a minha formação profissional e pessoal. À Deus por todo o mistério da vida e causador da incessante busca pela verdade.

Ao Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda pelos valiosos ensinamentos e discussões que contribuíram para a minha formação profissional e intelectual.

Aos amigos do grupo de materiais coloidais que convivi durante o mestrado: Maradona, Daniel, Perereca, Mariana, Rafael, Valéria, Beck, João e Simone.

À Família Bordóke e aos agregados da Saudosa Maloca pelos anos de boemia e companheirismo.

À todos os amigos da turma 2005 do IQSC, os quais juntos enfrentaram os mais desafiantes obstáculos que surgiram durante os anos de graduação.

À Universidade de São Paulo por toda a infra-estrutura oferecida e ao corpo docente e funcionários que propiciaram o suporte e auxílio necessário para a realização desta obra e da minha formação profissional.

Ao grupo de Eletroquímica do IQSC, ao Laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCAR e ao Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo do IFUSP por disponibilizar a infra-estrutura necessária para a realização das caracterizações estruturais e magnéticas indispensáveis para a realização deste trabalho.

À todos os amigos do IQSC que conheci no decorrer destes cinco anos.

À FAPESP pela bolsa concedida.

Por fim, agradeço à toda a minha família que sempre me apoiou em todas as decisões e que estava ao meu lado nos momentos mais difíceis da minha vida.

***“There is nothing that I can see in the physical laws that says the computer elements cannot be made enormously smaller than they are now.”***

*Richard P. Feynman,  
em 29 de Dezembro de 1959.*

**SUMÁRIO**

<b>1. Introdução</b> .....	15
1.1. Fundamentos de Magnetismo e Materiais Magnéticos .....	16
1.1.1. Origem do magnetismo .....	16
1.1.2. Diamagnetismo e Paramagnetismo .....	16
1.1.3. Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo.....	17
1.1.4. Domínios Magnéticos .....	18
1.1.5. Requisitos para a Gravação Magnética.....	19
1.1.6. Anisotropia Magnética .....	21
1.1.7. Magnetismo em Nanoescala .....	23
1.2. Síntese de Nanopartículas Magnéticas.....	25
1.3. Sistemas Auto-organizados de Nanopartículas .....	31
<b>2. Objetivos</b> .....	33
<b>3. Parte experimental</b> .....	34
3.1. Preparação das amostras .....	34
3.1.1. Síntese de nanopartículas de Fe <sub>55</sub> Pt <sub>45</sub> .....	34
3.1.2. Auto-organização dos sistemas de nanopartículas de FePt.....	35
3.2. Caracterização das amostras.....	36
3.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET).....	36
3.2.2. Difractometria de raios X (DRX).....	36
3.2.3. Magnetometria de amostra vibrante (VSM).....	37
3.2.4. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (XEDS) .....	37
<b>4. Resultados e Discussão</b> .....	39
4.1. Síntese e caracterização de nanopartículas de FePt.....	39
4.1.1. Síntese de NP de FePt utilizando o FeCl <sub>2</sub> .....	40
4.1.2. Síntese de NP de FePt utilizando o FeCl <sub>3</sub> .....	43

4.1.3. Síntese de NP de FePt utilizando o Fe(acac) <sub>2</sub> .....	45
4.1.4. Síntese de NP de FePt utilizando o Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> .....	48
4.1.5. Síntese de NP de FePt utilizando o Fe(acac) <sub>3</sub> .....	52
4.1.6. Síntese de NP de FePt utilizando docosano como solvente .....	63
4.1.7 Síntese de NP de FePt utilizando hexadecilamina como solvente .....	65
4.1.8. Caracterização Magnética das NP de fct-FePt.....	67
4.2. Sistemas auto-organizados de nanobastões de FePt.....	71
<b>5. Conclusão .....</b>	<b>78</b>
<b>6. Perspectivas .....</b>	<b>79</b>
<b>Referências .....</b>	<b>80</b>

***LISTA DE TABELAS***

**Tabela 1.** Parâmetros magnéticos para as diferentes morfologias das NP de FePt. ....70

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação dos momentos magnéticos atômicos na ausência ( $H=0$ ) e na presença ( $H$ ) de campo magnético externo em materiais (a) diamagnéticos e (b) paramagnéticos.....17
- Figura 2.** Ilustração esquemática dos momentos magnéticos atômicos em materiais (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos.....18
- Figura 3.** (a) regiões de domínios magnéticos separadas por paredes de domínios e (b). mudança gradual da orientação dos momentos magnéticos numa parede de domínio. 19
- Figura 4.** Curva de histerese de um grupo de nanopartículas magnéticas indicando os principais parâmetros requeridos para a gravação magnética. ....20
- Figura 5.** Representação da anisotropia magnetocristalina em diferentes estruturas cristalinas: (a) bcc do Ferro e (b) fcc do Níquel.....22
- Figura 6.** Variação da coercividade intrínseca da partícula em função do seu diâmetro. ....24
- Figura 7.** Representação da célula unitária para ligas FePt com estrutura (A) fcc e (B) fct.....26
- Figura 8.** Processo de proteção de nanopartículas de FePt durante o processo de recozimento através de recobrimento com MgO [33]. ....27
- Figura 9.** Ilustração esquemática de moléculas alquil carboxilatos e alquilaminas na superfície de nanopartículas de FePt. ....29
- Figura 10.** (a) Ilustração esquemática da mudança de morfologia de nanobastões e nanohalteres de FePt depois do recozimento térmico e (b) microscopia obtida após o recozimento à 500 °C [24]. ....30

<b>Figura 11.</b> Ilustração esquemática das super-redes de nanopartículas metálicas [45].	31
<b>Figura 12.</b> Fluxograma representativo para a síntese de nanopartículas via processo poliol modificado.	35
<b>Figura 13.</b> Representação esquemática da interferência de ondas espalhadas pelos sucessivos planos.	37
<b>Figura 14.</b> Espectro de XEDS da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{FeCl}_2$ .	41
<b>Figura 15.</b> Padrão de DRX da amostra de NP de FePt obtida utilizando $\text{FeCl}_2$ .	42
<b>Figura 16.</b> MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{FeCl}_2$ e proporção de 2:1 (v/v) de oleilamina e octadeceno.	43
<b>Figura 17.</b> Espectro de XEDS da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{FeCl}_3$ .	44
<b>Figura 18.</b> Padrão de DRX da amostra de NP de FePt obtida utilizando $\text{FeCl}_3$ .	44
<b>Figura 19.</b> MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{FeCl}_3$ .	45
<b>Figura 20.</b> Espectro de XEDS da amostra de NP de FePt obtidas utilizando o $\text{Fe}(\text{acac})_2$ .	46
<b>Figura 21.</b> Padrão de DRX da amostra de NP de FePt obtidas utilizando o $\text{Fe}(\text{acac})_2$ .	47
<b>Figura 22.</b> MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{Fe}(\text{acac})_2$ .	47
<b>Figura 23.</b> Espectro de XEDS da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .	49
<b>Figura 24.</b> Padrão de DRX representativos das amostras de NP de FePt obtidas utilizando o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .	50

<b>Figura 25.</b> MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ injetado no meio reacional a 120 °C. ....	50
<b>Figura 26.</b> MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ adicionado no início da reação de síntese e oleilamina na proporção 2:1 v/v (OLm/OD).....	51
<b>Figura 27.</b> MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ adicionado no início da reação de síntese e oleilamina na proporção 1:1 v/v (OLm/OD).....	52
<b>Figura 28.</b> MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ adicionado no início da reação de síntese e oleilamina na proporção 1:2 v/v (OLm/OD).....	52
<b>Figura 29.</b> Ilustração esquemática do crescimento das NP aciculares de FePt em micelas alongadas formadas por moléculas de oleilamina.....	53
<b>Figura 30.</b> Espectro de XEDS representativo mostrando a composição $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$ .....	56
<b>Figura 31.</b> MET da amostra de FePt com morfologia de nanobastão obtidas utilizando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e oleilamina na proporção 2:1 v/v (OLm/OD).....	56
<b>Figura 32.</b> MET da amostra de NP FePt com morfologia de nanofios obtidas utilizando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e apenas oleilamina como solvente. ....	57
<b>Figura 33.</b> MET da amostra de NP de FePt com morfologia de esferas obtidas utilizando $\text{Fe}(\text{acac})_3$ e oleilamina na proporção 1:3 v/v (OLm/OD). ....	58
<b>Figura 34.</b> Resultados de cálculos ab initio de estabilidade de fases das ligas FePt fcc e fct. Triângulos e círculos fechados referem-se respectivamente às fases fcc e fct. A variação na intensidade das cores reflete a mudança no valor da variação de energia calculada para cada fase.....	59
<b>Figura 35.</b> DRX da amostra de NP esféricas de FePt mostrando a formação parcial da fase fct.....	60

<b>Figura 36.</b> DRX das amostras de nanobastões e nanofios mostrando a presença da fase fct.....	62
<b>Figura 37.</b> HRTEM de nanobastões de FePt indicando a distância interplanar de 2,84 Å correspondente ao plano (110) da fase fct e inferindo crescimento na direção [001].....	63
<b>Figura 38.</b> Padrão de DRX da amostra de FePt obtida a 350 °C com docosano como solvente.....	64
<b>Figura 39.</b> MET da amostra de NP de FePt obtidas a 350 °C com docosano como solvente.....	65
<b>Figura 40.</b> Espectro de XEDS da amostra de FePt obtida com hexadecilamina como solvente.....	66
<b>Figura 41.</b> Padrão de DRX da amostra de NP de FePt obtida com hexadecilamina como solvente.....	66
<b>Figura 42.</b> MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando hexadecilamina como solvente.....	67
<b>Figura 43.</b> Curvas de histerese magnética das amostras com diferentes morfologias indicando a influência da morfologia sobre as propriedades magnéticas das NP de FePt. ....	68
<b>Figura 44.</b> Curva de histerese indicando os principais parâmetros magnéticos: coercividade ( $H_C$ ), magnetização de saturação ( $M_S$ ), magnetização de remanência ( $M_R$ ), razão de remanência magnética ( $S$ , Squareness) e SFD (Switching Field Distribution) – também definido como $1-S^*$ , os quais permitem avaliar o desempenho e estabilidade de sistemas para aplicação em gravação magnética.....	69
<b>Figura 45.</b> MET da amostra de NB de FePt orientados longitudinalmente a superfície do substrato utilizando oleilamina e ácido oleico como espaçadores orgânicos. ....	73

**Figura 46.** MET da amostra de NB de FePt orientados perpendicularmente a superfície do substrato utilizando hexadecilamina como espaçador orgânico. ....74

**Figura 47.** MET da amostra de NB de FePt orientados perpendicularmente a superfície do substrato utilizando HDA como espaçador orgânico e indicando empacotamento em duas e três dimensões, nas regiões (1) e (2), respectivamente. ....75

**Figura 48.** Ilustração do sistema de NB orientados perpendicularmente a superfície do substrato.....76

## RESUMO

Recentemente, nanopartículas (NP) de FePt de fase tetragonal de face centrada (fct) em sistemas auto-organizados tem sido sintetizados como potenciais candidatos para gravação magnética de ultra-alta densidade (UHMR), devido a sua elevada anisotropia magnetocristalina. Entretanto, o alinhamento magnético de NP esféricas tem sido constantemente um problema, pois os eixos de fácil magnetização das NP permanecem aleatoriamente orientados nas três direções. Na tentativa de superar os problemas decorrentes da falta de alinhamento magnético, trabalhos recentes sugerem que NP alongadas em sistemas auto-organizados orientados perpendicularmente a superfície do substrato como possível solução para a textura e alinhamento magnético. Até o presente momento, as sínteses de nanobastões (NB) e de nanofios (NF) de FePt reportadas na literatura levam a obtenção de NP na fase cúbica de face centrada (fcc), a qual possui baixa anisotropia magnetocristalina e se mostrou termicamente instável, resultando em NP esferoidais após o processo de recozimento para a transformação da fase fcc para fct. Neste trabalho, NP de Fe<sub>55</sub>Pt<sub>55</sub> com tamanho e composição química controlada e morfologia de nanofios e nanobastões foram sintetizadas através da adequação do método do poliálcool modificado. Além disso, as condições de sínteses foram ajustadas para a obtenção direta das NP na fase fct. Sistemas auto-organizados de NB orientados longitudinalmente ou perpendicularmente em arranjos hexagonais compactos foram obtidos utilizando, respectivamente, ácido oléico (AO) e oleilamina (Oam) ou hexadecilamina (HDA) como agentes espaçadores. Sistemas de NB orientados perpendicularmente com alinhamento magnético devido à anisotropia de forma combinado com as propriedades magnéticas resultantes da fase parcialmente tetragonal obtida sugerem um forte candidato a aplicação em UHMR com densidade de gravação magnética na ordem de terabits/pol<sup>2</sup>.

Palavras-chave: Gravação magnética. Auto-organização. Nanotecnologia.

## **ABSTRACT**

Recently, self-assembled FePt nanoparticles (NP) in face-centered tetragonal phase (fct) has been synthesized as potential candidates for Ultra-High Magnetic Recording Systems (UHMR) due to high magnetocrystalline anisotropy. However, the magnetic alignment of these self-assembled fct-FePt nanoparticles also has been a constant limiting factor, since the axes of easy magnetization of spherical nanoparticles are presented randomly oriented in three directions. Concerning to avoid these restrictions arising from magnetic alignment, one-dimensional NP perpendicularly oriented on the magnetic medium surface has been reported as a possible solution for texture and magnetic alignment. To date, the reported nanorods (NR) and nanowires (NW) synthesized in the literature showed face centered cubic phase (fcc) which present poor magnetocrystalline anisotropy, instead the fct desirable phase, and were found to be thermally unstable resulting in spheroidal NP after annealing required to phase transformation from fcc to fct. In this work, Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> NP with morphologies varying from nanospheres, NR with different lengths up to NW were synthesized by a modified polyol process. Furthermore, the synthesis conditions were adjusted to obtain FePt NP directly in fct phase. Either longitudinal or perpendicular self-assembled NR systems in a hexagonal compact array were obtained using oleic acid (OA) and oleylamine (Oam) or hexadecylamine (HAD), respectively, as molecular organic spacers. Perpendicularly oriented NR system led to magnetic alignment due to shape anisotropy and combined with the magnetic properties due to partial tetragonal phase suggest a strong future candidate to ultra-high magnetic density recording applications capable to achieve density of Terabits/in<sup>2</sup>.

Keywords: Magnetic recording. Self-assembled. Nanotechnology.

## 1. INTRODUÇÃO

Ao longo dos anos, a utilização de materiais com propriedades magnéticas na tecnologia de armazenamento de informações se tornou cada vez mais importante. Este fato torna-se evidente na ampla aplicação em diversos dispositivos cujos exemplos vão desde as antigas fitas de áudio e de videocassetes, até aos mais modernos discos rígidos dos computadores [1,2]. Atualmente, o progresso na área de gravação magnética é parcialmente atribuído ao desenvolvimento de mídias de filmes finos de nanopartículas (NP) magnéticas metálicas [3]. Devido ao efeito de tamanho finito, diferentes estruturas cristalinas e à elevada relação área de superfície/volume, as propriedades das nanopartículas podem diferir significativamente daquelas de seus respectivos sólidos estendidos e de espécies atômicas discretas ou moleculares das quais são derivadas [4]. De fato, as propriedades estruturais, magnéticas, eletrônicas, e catalítica de muitos materiais são fortemente dependentes do tamanho em escala nanométricas, dando origem aos materiais denominados de *size-tunable* [5-7]. Ademais, o controle do tamanho e da composição dos nanocristais é a chave para a formação de estruturas auto-organizadas bi- e tridimensional onde os nanocristais individuais desempenham o papel de tijolos de construção [8].

Apesar dessas propriedades diferenciadas, o sucesso da utilização de NP na área de gravação magnética de ultra-alta densidade (*Ultra-High Magnetic Recording, UHMR*) é devido também à redução do tamanho dos grãos em escalas nanométricas. Vale ressaltar que o contínuo avanço da tecnologia e a crescente demanda do mercado pressionam a miniaturização dos aparelhos e dispositivos, exigindo o aumento da densidade de armazenamento de informação e o desenvolvimento de novos materiais com elevado desempenho [2,9]. Desta forma, a utilização de NP com formas definidas, de tal modo que se empacotem em uma superfície, pode levar ao aumento da densidade de gravação magnética em mídias de armazenamento de informações. Assim, a densidade de gravação magnética tem alcançado valores de 30 Gbit/pol<sup>2</sup> (gigabits por polegada quadrada) em produtos atualmente no mercado, sendo que esse valor vem aumentando a uma taxa de aproximadamente 130 % por ano desde 1997 e o

foco do desenvolvimento de novos materiais e tecnologias para armazenamento de informações considerados como sistemas de gravação magnética de ultra-alta densidade (UHMR) está centrado em se alcançar valores da ordem de Tbit/pol<sup>2</sup> (terabits por polegada quadrada) [10-11]. As velocidades de leitura de dados estão próximos aos níveis de Gbit/s e tem sofrido aumentos na razão de aproximadamente 40 % ao ano [10-11].

## **1.1. FUNDAMENTOS DE MAGNETISMO E MATERIAIS MAGNÉTICOS**

### ***1.1.1. Origem do magnetismo***

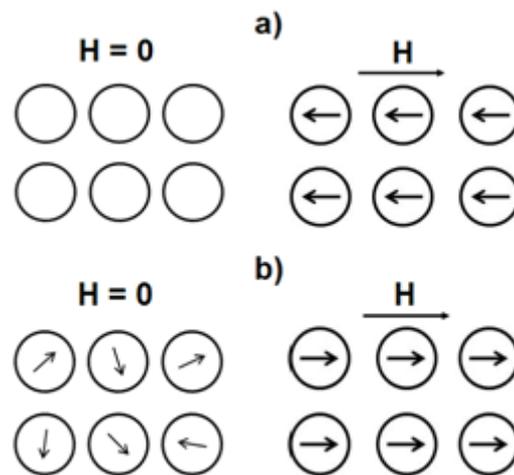
O fenômeno do magnetismo é consequência da existência de momentos magnéticos associados com elétrons individuais presente no átomo. Estes momentos magnéticos são originados basicamente por duas fontes. Uma delas está relacionada com o movimento orbital do elétron em volta do núcleo, ao passo que a outra fonte está relacionada com o movimento de spin do elétron em torno do seu eixo de rotação. Em cada átomo individual, os momentos magnéticos de orbital e de spin dos conjuntos de elétrons se acoplam, resultando em um cancelamento total ou na soma destes momentos. Desta forma, o momento magnético total de um átomo multieletrônico é a soma dos momentos magnéticos de todos os elétrons que o constitui, incluindo as contribuições de spin e de orbitais levando em conta o cancelamento de momentos. Com isso, o magnetismo observado nos átomos é uma consequência da existência ou não do cancelamento desses momentos, sendo que o não cancelamento leva a um momento magnético atômico resultante.

### ***1.1.2. Diamagnetismo e Paramagnetismo***

Em se tratando de um material, ou seja, um sólido formado por um grande conjunto de átomos, o fenômeno do magnetismo observado é consequência não apenas da existência ou não dos momentos magnéticos atômicos resultantes, mas também pelo modo como esses momentos magnéticos atômicos se acoplam entre si [1,12,13]. Se o átomo não apresentar momento magnético atômico resultante, o material também não apresentará e será observado apenas o fenômeno diamagnético. Entretanto, se o átomo apresentar momento magnético resultante o modo em que eles

se acoplam designará outras características magnéticas, tais como o paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo e antiferromagnetismo [1,12,13].

Os fenômenos magnéticos apresentados pelos materiais revelam diferentes comportamentos sob a influência de um campo magnético externo aplicado, como observado na **Fig. 1**. A princípio, todos os materiais apresentam o fenômeno de diamagnetismo, onde o momento magnético é induzido de tal forma a se alinhar em direção oposta ao campo magnético aplicado. No caso de materiais paramagnéticos, os momentos magnéticos resultantes são aleatoriamente orientados em diversas direções, e se alinham na mesma direção do campo magnético externo aplicado [1].

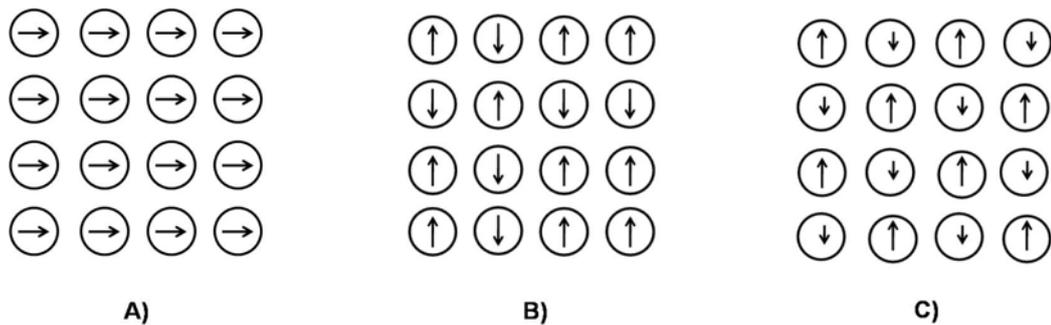


**Figura 1.** Representação dos momentos magnéticos atômicos na ausência ( $H=0$ ) e na presença ( $H$ ) de campo magnético externo em materiais (a) diamagnéticos e (b) paramagnéticos.

### 1.1.3. Ferromagnetismo, Antiferromagnetismo e Ferrimagnetismo

Dependendo da forma em que ocorra o acoplamento dos momentos magnéticos atômicos, os materiais podem ser subdivididos em três grandes classes: ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Em materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos atômicos se acoplam paralelamente resultando em magnetização espontânea no material, mesmo na ausência de um campo magnético externo, como ilustrado na **Fig. 2a**. Tal alinhamento deve-se à existência de um campo magnético interno chamado campo molecular, o qual envolve uma interação eletrônica entre dois átomos vizinhos, denominado acoplamento de troca [14].

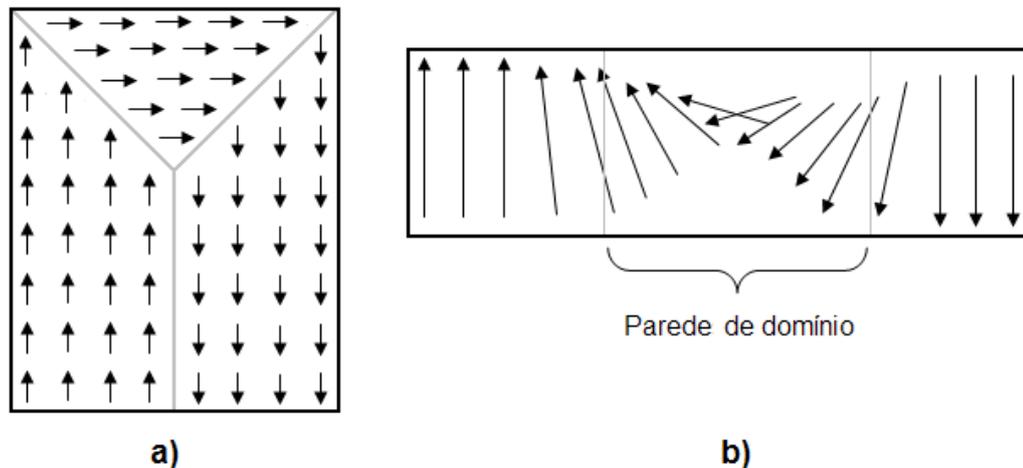
Materiais antiferromagnéticos e ferrimagnéticos, por sua vez, também possuem acoplamento de troca, o qual confere o alinhamento espontâneo dos momentos magnéticos atômicos, como ilustrado na **Fig. 2**. Porém, diferentemente dos ferromagnéticos, este alinhamento ocorre antiparalelamente. No primeiro caso, o alinhamento antiparalelo faz com que os momentos magnéticos atômicos sejam totalmente cancelados, fazendo com que materiais antiferromagnéticos apresentem magnetização resultante nula. Já no segundo caso, como materiais ferrimagnéticos são compostos por dois ou mais diferentes íons e seus momentos magnéticos são também diferentes, o cancelamento desses momentos não é completo, e o material apresenta magnetização resultante menor que a de materiais ferromagnéticos, mas diferente de zero [14].



**Figura 2.** Ilustração esquemática dos momentos magnéticos atômicos em materiais (a) ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos e (c) ferrimagnéticos.

#### 1.1.4. Domínios Magnéticos

Nos materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos, as regiões em que há alinhamento mútuo dos momentos magnéticos atômicos em uma mesma direção são conhecidas como domínios magnéticos e essas regiões são separadas por paredes de domínio. A orientação dos momentos magnéticos nessas paredes é alterada gradualmente [1]. A **Fig. 3** mostra ilustrações esquemáticas de três diferentes regiões de domínios em um material ferromagnético e da mudança gradual da orientação dos momentos magnéticos numa parede de domínio.

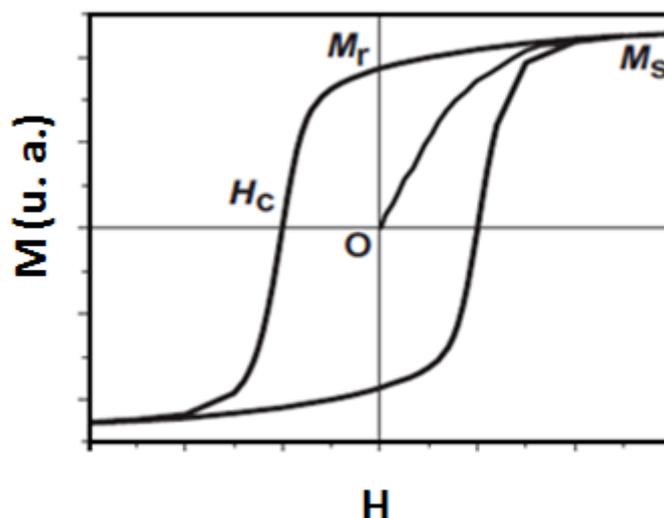


**Figura 3.** (a) regiões de domínios magnéticos separadas por paredes de domínios e (b). mudança gradual da orientação dos momentos magnéticos numa parede de domínio.

Na presença de um campo magnético, os domínios magnéticos mudam de forma e tamanho devido ao movimento dessas paredes. À medida que o campo é aplicado, os domínios que estão orientados em direções favoráveis a esse campo crescem ao custo dos que estão desfavoravelmente orientados. Este processo continua com o aumento da intensidade de campo magnético externo até alcançar a magnetização de saturação, onde se observa apenas um domínio com momentos magnéticos orientados favoravelmente ao campo aplicado ou a máxima orientação dos domínios nessa direção [1].

### **1.1.5. Requisitos para a Gravação Magnética**

Os materiais ferromagnéticos possuem uma ampla aplicação, dentre as quais merece elevado destaque a utilização em diversos dispositivos utilizados em sistemas de gravação magnética. Entretanto, nem todos os materiais ferromagnéticos podem contribuir para essa área. É desejável que os materiais magnéticos apresentem alguns parâmetros magnéticos característicos. A curva de histerese mostrada na **Fig. 4** indica os principais parâmetros magnéticos necessários para a aplicação na tecnologia de gravação magnética [1,15].



**Figura 4.** Curva de histerese de um grupo de nanopartículas magnéticas indicando os principais parâmetros requeridos para a gravação magnética.

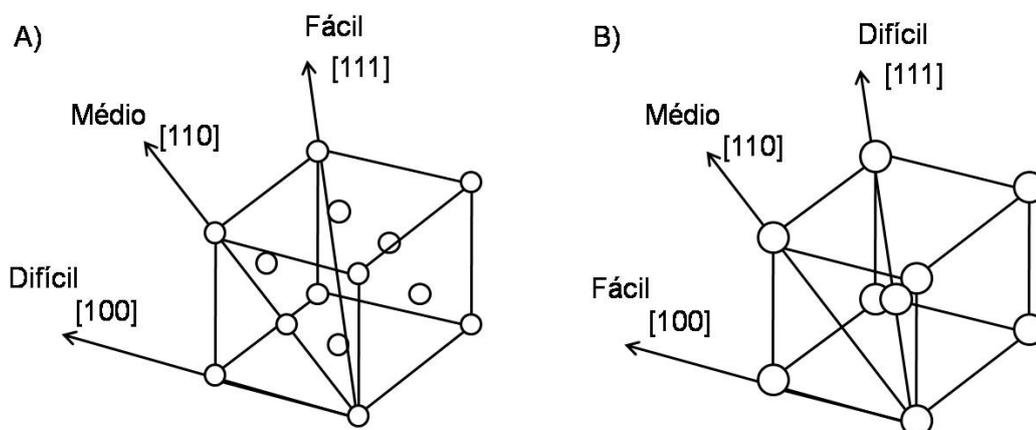
Na ausência de campo magnético externo, a magnetização de cada partícula aponta para diferentes posições e o momento magnético resultante é zero. Porém, quando um campo magnético externo é aplicado, os momentos magnéticos das partículas se alinham ao campo. Quando o campo externo é muito intenso, é esperado que todas as partículas, ou o máximo possível de partículas ou de domínios magnéticos, encontrem-se alinhadas com o campo. Nesse ponto da curva de histerese é observada uma propriedade denominada de magnetização de saturação ( $M_s$ ). A redução da força do campo externo leva à reversão ou simplesmente à desorientação aleatória da magnetização e a uma magnetização de menor intensidade. Quando o campo externo vai à zero, as partículas ferromagnéticas podem reter considerável grau de magnetização com momento magnético total mensurável, principalmente devido aos acoplamentos magnéticos surgidos durante o processo que levou à saturação magnética do material. Essa magnetização residual é denominada de magnetização remanente ( $M_R$ ). Esta é primeira característica importante de nanopartículas magnéticas aplicadas à tecnologia de gravação magnética, pois como pode ser observado na curva de histerese apresentada na **Fig. 4**, esse momento magnético está associado a um valor de campo externo nulo, ou seja, com a presença de uma “memória magnética” na ausência de campo externo aplicado [15].

A segunda característica requerida para gravação magnética está associada com a presença de um campo coercivo ou coercividade ( $H_c$ ). Para desmagnetizar as partículas em virtude da magnetização remanente, o campo magnético externo deve ser revertido e aumentar até a um valor onde o momento magnético total das partículas ou do material seja nulo. Este valor é definido como sendo a coercividade do material. Para a aplicação em gravação magnética, o valor da coercividade deve ser alto o suficiente para prevenir a desmagnetização espontânea quer seja pela ação de baixos campos magnéticos externos, como o próprio campo magnético terrestre, ou mesmo por pequenas elevações de temperaturas, a qual tende a desestabilizar os momentos magnéticos dos átomos que formam o material, como será mostrado mais adiante. Ainda, o valor da coercividade não deve ser muito elevado de maneira a exigir que campos externos muito fortes devam ser aplicados para possibilitar o processo de gravação e leitura. Essa característica contribui para estabilidade do armazenamento de informação em longo prazo [15].

#### **1.1.6. Anisotropia Magnética**

Outro fator que pode afetar significativamente a forma da curva de histerese é a anisotropia magnética. Em materiais magnéticos são observados diferentes tipos de anisotropia, dentre as quais se destacam a anisotropia cristalina (anisotropia magnetocristalina) e a anisotropia magnética de forma [1,12]. A anisotropia magnetocristalina é a preferência dos dipolos magnéticos atômicos de se orientarem segundo certos eixos cristalográficos do material. Pode-se observar este comportamento em dois diferentes cristais simples, tais como o níquel (estrutura cúbica de face centrada, fcc) e ferro (estrutura cúbica de corpo centrado, bcc), onde o campo de magnetização é aplicado paralelo às direções cristalográficas [100], [110] e [111], como representado na **Fig. 5**. Para cada um desses materiais há uma direção em que a magnetização de saturação é mais facilmente alcançada. Esta direção é denominada de eixo de fácil magnetização. Para o níquel fcc o eixo de fácil magnetização corresponde à direção cristalográfica [111], enquanto que para o Fe fcc corresponde à direção cristalográfica [100]. Inversamente, um eixo de difícil magnetização corresponde à direção cristalográfica cuja saturação é mais difícil de ser alcançada. Eixos de difícil

magnetização para Ni e para o Fe correspondem, respectivamente, às direções [100] e [111].



**Figura 5.** Representação da anisotropia magnetocristalina em diferentes estruturas cristalinas: (a) bcc do Ferro e (b) fcc do Níquel.

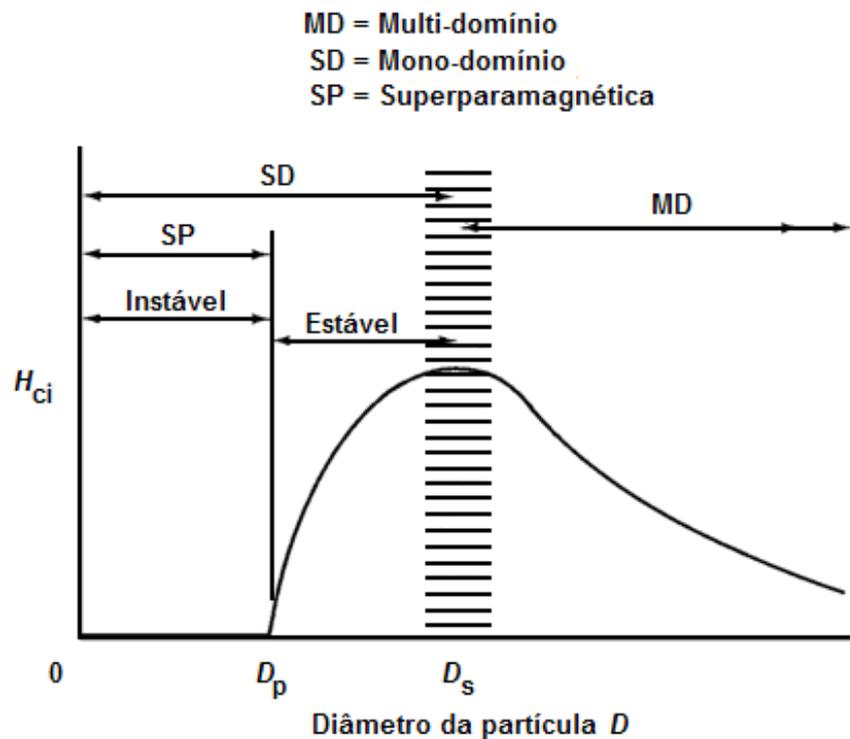
A anisotropia cristalina é principalmente devida ao acoplamento spin-órbita. As interações de troca entre spins vizinhos, ou acoplamento spin-spin, são muito fortes e mantém os mesmos alinhados paralela ou antiparalelamente um ao outro. A energia associada à troca é isotrópica, dependendo somente do ângulo entre os spins adjacentes e não da direção do eixo do spin relativa à rede cristalina. Assim, o acoplamento spin-spin não pode contribuir para a anisotropia cristalina. O acoplamento rede-órbita também é forte e significa que a orientação dos orbitais está fortemente fixada a rede porque mesmo em campos elevados não podem ser modificados. No acoplamento spin-órbita quando um campo externo tenta reorientar o spin de cada elétron, o orbital relativo ao elétron também tende a se reorientar. Como o orbital é fortemente acoplado a rede há uma resistência de girar o eixo do spin. A energia necessária para rotacionar o sistema de spin de um domínio fora do eixo de fácil magnetização, denominada de energia anisotrópica, é exatamente a energia necessária para vencer o acoplamento spin-órbita. Embora não haja dúvidas de que o acoplamento spin-órbita é o responsável pela anisotropia cristalina, os detalhes não são claros e, ainda, existem algumas dificuldades para os cálculos das constantes anisotrópicas. Ainda, não há nenhuma relação simples entre os eixos de fácil ou difícil magnetização e o arranjo atômico na estrutura do cristal [12].

Outro fenômeno anisotrópico importante é a anisotropia de forma, a qual está relacionada com a direção de magnetização da partícula. Esse tipo de anisotropia pode ser mais bem explicado ao considerar partículas policristalina de formas esférica e não-esféricas. No caso da partícula esférica, o campo magnético aplicado irá magnetizá-la na mesma proporção em todas as direções. Entretanto, se a partícula não for esférica, será mais fácil magnetizá-la ao longo do maior eixo do que ao longo do menor eixo. Isso porque a desmagnetização ao longo do eixo maior é mais forte do que ao longo do eixo menor. Deste modo, a forma da partícula pode ser uma fonte de anisotropia magnética. Além disso, a anisotropia de forma aliada à anisotropia magnetocristalina pode ser essencial para o desenvolvimento de mídias de gravação magnética de ultra-alta densidade.

### **1.1.7. Magnetismo em Nanoescala**

Uma das principais características das nanopartículas é o fato de que algumas das suas propriedades podem diferir significativamente do sólido estendido. Este comportamento exibido pelas nanopartículas é conhecido como efeito de tamanho. No caso de nanopartículas magnéticas, os dois efeitos de tamanhos mais estudados são o limite de monodomínio e o limite superparamagnético [7].

Em partículas grandes, é possível observar uma estrutura composta por multidomínios magnéticos, todos os quais separados por paredes de domínios. A formação dessas paredes é um processo dirigido por um balanço entre a energia magnetoestática, que é diretamente proporcional ao volume dos materiais, e a energia de paredes de domínios ( $E$ ), que, por sua vez, é diretamente proporcional à área de interface entre os domínios. Essas partículas podem se tornar monodomínio quando o volume diminuir até a um valor crítico. Abaixo deste volume crítico, custa mais energia criar uma parede de domínios do que suportar a energia magnetoestática do estado de monodomínio. Este diâmetro crítico tipicamente se enquadra na faixa de dezenas de nanômetros e é dependente do tipo de material [12]. De maneira semelhante, a coercividade do material é dependente do seu tamanho. A **Fig. 6** mostra esquematicamente a variação da coercividade intrínseca  $H_{ci}$  em função do diâmetro  $D$  da partícula.



**Figura 6.** Variação da coercividade intrínseca em função do diâmetro da partícula. Adaptado [12].

Na região de multidomínios, a coercividade aumenta à medida que o diâmetro da partícula diminui. O número de domínios magnéticos diminui com a diminuição do tamanho da partícula, e os poucos domínios tornam-se fortemente acoplados aumentando a coercividade intrínseca da partícula. Através de medidas experimentais, foi encontrado que para alguns materiais a dependência da coercividade com o tamanho é dada aproximadamente pela Equação 1, onde  $a$  e  $b$  são constantes fenomenológicas [12].

$$H_{ci} = a + \frac{b}{D} \quad (1)$$

Abaixo do diâmetro crítico  $D_s$  (s está relacionado à formação de monodomínios, do inglês *singledomain*), a partícula torna-se monodomínio e a coercividade atinge um máximo nesta faixa de tamanho. Nessa situação, cada partícula comporta-se como um pequeno ímã e os acoplamentos são interpartículas de forma que o alinhamento depende da rotação da partícula toda e não de paredes de domínio que podem rotacionar gradativamente. Ao diminuir ainda mais o tamanho da partícula, abaixo do

diâmetro crítico, a coercividade da partícula diminui à medida que o diâmetro da partícula diminui de acordo com a Equação 2, onde  $g$  e  $h$  são constantes.

$$H_{ci} = g - \frac{h}{D^{3/2}} \quad (2)$$

A coercividade é nula quando alcança o diâmetro crítico  $D_p$ . Nesta faixa de tamanho, as partículas são chamadas de superparamagnéticas. Em partículas composta apenas por monodomínio a energia anisotrópica magnética, responsável em manter o momento magnético estabilizado em uma determinada direção, é expressa pela Equação 3, onde  $V$  é o volume da partícula,  $K_{ef}$  é a constante anisotrópica e  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo de fácil magnetização.

$$E(\theta) = K_{ef}V\text{sen}^2\theta \quad (3)$$

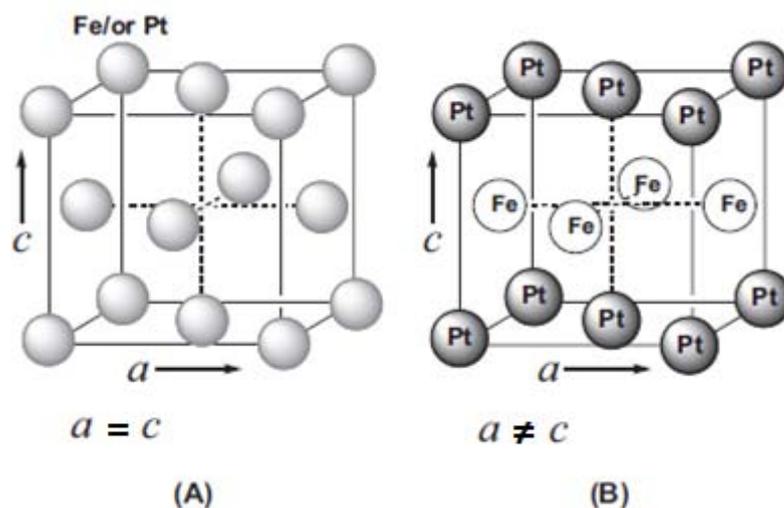
À medida que o diâmetro da partícula diminui, a energia anisotrópica  $K_{ef}V$  também diminui até ser excedido pela energia térmica  $K_B T$ . Desta forma, quando  $K_{ef}V < K_B T$ , o limite superparamagnético é atingido. Estes materiais superparamagnéticos têm como principal característica o fato de não apresentarem histerese magnética, o que os tornam indesejáveis para a aplicação em gravação magnética.

## 1.2. SÍNTESE DE NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Atualmente, nanopartículas magnéticas metálicas constituem os melhores sistemas magnéticos que reúnem todas as características necessárias para a gravação magnética e, devido ao seu tamanho, são excelentes candidatos aos sistemas de UHMR [3,8,15]. As nanopartículas magnéticas metálicas podem ser sintetizadas e organizadas para formar uma matriz regular sem a necessidade de técnicas litográficas [11], sendo que a utilização de métodos baseados em síntese química apresenta vantagens em relação às técnicas físicas, incluindo a litografia. Tais vantagens podem ser resumidas como obtenção de materiais com melhores propriedades intrínsecas, melhor grau de perfeição estrutural e de superfície, rigoroso controle de composição e morfologia, baixo custo, maior flexibilidade do substrato usado para a organização desses materiais e potencial para produção em larga escala [16].

Recentemente, nanopartículas de FePt com forma controlada e alinhamento magnético tem sido sintetizados como potenciais candidatos para armazenamento

magnético de dados de ultra-alta densidade, além de outras aplicações tais como: catálise, ímãs permanentes e biomedicina [17-23]. Essas nanopartículas são quimicamente estáveis devido ao acoplamento e a hibridização entre os estados  $Fe3d$  e  $Pt5d$ , e suas propriedades magnéticas podem ser sintonizadas pelo controle da razão atômica entre Fe e Pt na estrutura da liga, bem como pelo tamanho das nanopartículas sintetizadas [24]. As ligas de FePt como sintetizadas pelos atuais métodos de síntese química apresentam estrutura cúbica de face centrada dita quimicamente desordenada com característica superparamagnética. Esta estrutura é representada na **Fig. 7a**. Entretanto, as ligas FePt de interesse tecnológico para aplicação em sistemas de UHMR devem apresentar estrutura tetragonal de face centrada (fct,  $L1_0$ ), as quais são denominadas de quimicamente ordenadas. Isso porque, com esta estrutura é possível que as ligas de FePt possuam coercividade de até 30 kOe, além de alta anisotropia magnetocristalina [24,25]. Esta estrutura está representada na **Fig. 7b**.



**Figura 7.** Representação da célula unitária para ligas FePt com estrutura (A) fcc e (B) fct.

Métodos de preparação de nanopartículas de  $L1_0$ -FePt geralmente envolvem a formação inicial de nanopartículas de FePt na estrutura fcc, seguido de recozimento [26]. O recozimento é necessário para que os átomos de ferro se reacomodem na estrutura cristalina de tal modo que formam planos atômicos intercalados com planos de átomos de Pt na direção  $c$  da rede cristalina. Este rearranjo de átomos de Fe resulta numa distorção da rede cristalina formando a estrutura fct [27]. Temperaturas próximas de  $580\text{ }^\circ\text{C}$  são necessárias para converter completamente as nanopartículas de

estrutura fcc à estrutura fct. Entretanto, este método de preparação apresenta algumas inconveniências. O recozimento em temperaturas da ordem de 550-580 °C leva à considerável perda de ordem posicional nos arranjos auto-organizados e coalescência das nanopartículas, tendo como consequência, larga distribuição de tamanhos [8,15].

Muitos são os esforços de pesquisadores na tentativa de diminuir a temperatura de recozimento principalmente ao que se refere à adição de aditivos tais como cobre e prata [28-30]. Apesar da redução de temperatura de recozimento proveniente da adição desses aditivos, as propriedades magnéticas do produto final são muito inferiores aos observados em nanopartículas puras de fct-FePt [8]. Além disso, a adição de aditivos pode levar a segregação de fases durante o recozimento, assim como observado na adição de Ag [31], o que conduziria na formação de lacunas na rede cristalina de FePt e significativo decréscimo das propriedades magnéticas desejadas [8].

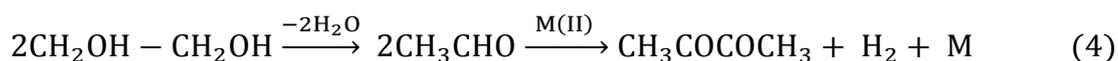
Recentemente, uma nova estratégia de estabilização de NP de FePt esféricas foi desenvolvida na tentativa de protegê-las durante os processos de recozimento térmico a altas temperaturas [32,33]. Este método consiste, num primeiro momento, revestir a superfície da NP com MgO (óxido de magnésio), que é termicamente estável, com temperatura de fusão de 2000 °C e que reage com HCl formando  $MgCl_2$  e água [33], como ilustrado na **Fig. 8**. A camada de MgO protege a NP da agregação em temperaturas de recozimento de até 800 °C, convertendo a fase fcc para a fase fct em temperaturas acima de 700 °C. A camada de MgO é, então, dissolvida em HCl 0,5 mol/L na presença de hexano, ácido oléico e hexadecanotiol, levando a formação de NP de fct-FePt dispersas em hexano [33].



**Figura 8.** Processo de proteção de nanopartículas de FePt durante o processo de recozimento através de recobrimento com MgO [33].

A síntese química de FePt monodispersas foi primeiramente reportada no ano de 2000 por Sun e colaboradores [3]. Esta síntese foi baseada no processo poliol

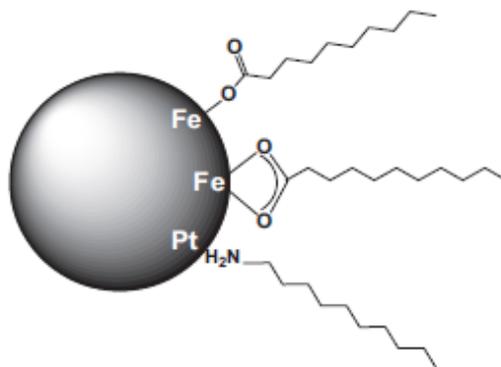
desenvolvido por Fievet e colaboradores, na qual um poliol de cadeia curta (etilenoglicol ou dietilenoglicol) foi utilizado para reduzir precursores metálicos em temperaturas elevadas resultando em partículas metálicas com tamanho micrométrico [3,34]. O mecanismo de ação envolve primeiramente a desidratação do diol a acetaldeído que sofre uma dupla oxidação gerando como produtos finais o metal reduzido e uma molécula de hidrogênio, como segue:



No procedimento sintético reportado por Sun e colaboradores, ocorre a redução do acetilacetato de platina por um poliol de cadeia longa tal como o 1,2-hexadecanodiol, ao invés de um diol de cadeia curta como utilizado por Fievet e colaboradores. Posteriormente, ocorre a deposição de ferro metálico, subseqüentemente à decomposição do ferro pentacarbonil, nos núcleos de platina metálica, formando nanopartículas de FePt monodispersas. Entretanto, apesar do método poliol ser eficaz na produção de nanopartículas monodispersas, é possível encontrar diversos trabalhos na literatura que reportam problemas relacionados com a toxicidade do ferro pentacarbonil e com o controle da composição química das nanopartículas. Nesse último caso, devido à elevada volatilidade do composto carbonila, parte do mesmo permanece na fase de vapor durante a síntese não participando da formação da nanopartícula. Além disso, outro agravante na utilização de ferropentacarbonil como precursor de ferro metálico é a dificuldade de aquisição do mesmo no Brasil devido às necessidades especiais de transporte, as quais impedem sua importação por via aérea, sendo que custos e tempo inviabilizam sua aquisição por rota marítima. Outras modificações do método poliol foram desenvolvidas, como o método do poliol modificado proposto por Varanda e colaboradores, no qual o ferro pentacarbonil é substituído pelo acetilacetato férrico, não-volátil e com baixa toxicidade, proporcionando um maior controle da composição química [8,10].

Nanopartículas tende a formar aglomerados com o intuito de diminuir a energia livre de Gibbs de superfície associada com a elevada razão área de superfície/volume. Alguns surfactantes são utilizados como agentes estabilizadores e espaçadores impedindo que o fenômeno de aglomeração afete a estabilização das nanopartículas.

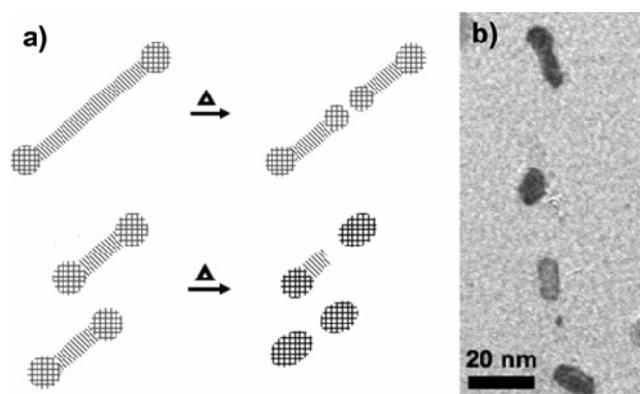
Surfactantes com grupo polares carboxílicos podem ligar-se covalentemente aos átomos de Fe. Por outro lado, surfactantes com grupo polar amino que atuam como doadores de elétrons preferencialmente se ligam aos átomos de platina via ligação de coordenação. Assim, a superfície das nanopartículas de FePt permanece revestida com moléculas de alquil carboxilatos e alquilamina, como ilustrado na **Fig. 9** [15].



**Figura 9.** Ilustração esquemática de moléculas alquil carboxilatos e alquilaminas na superfície de nanopartículas de FePt.

Deve-se ressaltar que, apesar dos progressos alcançados com o desenvolvimento de novas rotas sintéticas para a obtenção de nanopartículas monodispersas de FePt para utilização em sistemas de gravação magnética de ultra-alta densidade, o alinhamento magnético das nanopartículas esféricas auto-organizadas tem sido constantemente um problema, uma vez que os eixos de fácil magnetização dessas se apresentam aleatoriamente orientados em três direções [24]. Como possível solução, recentes trabalhos na literatura sugerem que nanopartículas unidimensionais, essencialmente nanobastões, poderiam ser utilizados para obter textura e alinhamento magnético [24,35,36], pois as nanopartículas aciculares apresentam anisotropia de forma ao longo do maior eixo, combinando, assim, esses efeitos com àqueles oriundos da anisotropia magnetocristalina. Atualmente, até onde se baseia nosso conhecimento, poucos esforços têm sido feitos para sintetizar nanopartículas de FePt alongadas, já que muitos dos trabalhos envolvendo a síntese de nanopartículas de FePt, quase que em sua totalidade, estão focalizados em nanopartículas esféricas ou cúbicas [35]. Ademais, os nanofios e nanobastões resultantes apresentam-se ou com morfologia má definida ou na forma de aglomerados [35]. Ressalta-se, ainda, que as sínteses reportadas na

literatura levam à obtenção de nanofios e nanobastões de FePt com estrutura fcc, a qual se mostrou termicamente instável resultando em nanopartículas esféricas ou esferoidais após o processo de recozimento para a transformação da fase fcc para fct (**Fig. 10**) [24]. Desta forma, os esforços na obtenção de nanopartículas alongadas de L1<sub>0</sub>-FePt (fct) que permitam o alinhamento magnético devido à anisotropia magnética de forma aliada aos elevados campos coercivos (anisotropia magnetocristalina) da fase fct, não foram satisfatório devido à perda da forma levando ao alinhamento magnético aleatório já mencionado para as nanopartículas esféricas.



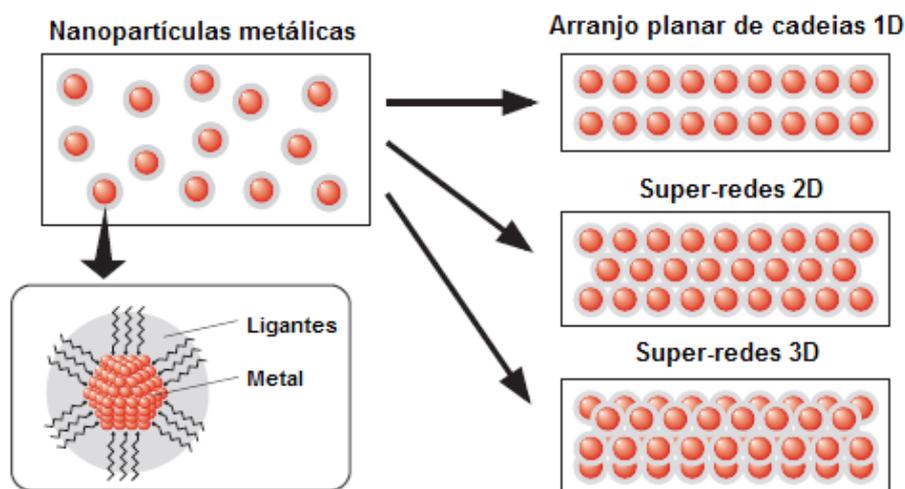
**Figura 10.** (a) Ilustração esquemática da mudança de morfologia de nanobastões e nanohalteres de FePt depois do recozimento térmico e (b) microscopia obtida após o recozimento à 500 °C [24].

Novas estratégias sintéticas devem ser desenvolvidas para a obtenção de nanobastões de FePt diretamente na fase tetragonal de face centrada. Desta forma, seria possível evitar a perda de forma das nanopartículas, evitando a etapa de recozimento para promover a transformação de fases. Até o presente momento, ainda não foi reportado na literatura nenhum trabalho em que nanopartículas foram totalmente obtidas diretamente na fase tetragonal. Apesar disto, é possível encontrar alguns trabalhos os quais relatam a obtenção parcial de nanopartículas diretamente na fase tetragonal, as quais não apresentam controle morfológico ou geram nanopartículas esferoidais, nas quais grande parte das mesmas permanece na fase cúbica [37-42]. Nestes trabalhos, é possível extrair importantes informações que indicam a possibilidade de síntese direta na fase tetragonal. Esta fase é termodinamicamente mais estável que a fase cúbica. Desta forma, a obtenção de nanopartículas na fase

cúbica é devido à rápida cinética de reação e acredita-se que o controle de alguns parâmetros experimentais possa reduzir cinética de formação, levando a possível formação da fase fct diretamente durante a síntese [37-42]. Outro avanço obtido na obtenção direta de nanopartículas de FePt na fase tetragonal está relacionado com o aumento da temperatura de refluxo [27,43].

### 1.3. SISTEMAS AUTO-ORGANIZADOS DE NANOPARTÍCULAS

A auto-organização das nanopartículas é uma etapa crucial para o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados nas aplicações em gravação magnética de ultra-alta densidade e ímãs permanentes de elevado desempenho [44]. Há vários métodos de obtenção de sistemas de nanopartículas auto-organizadas em estruturas altamente ordenadas à longa distancias, conhecidas como super-redes, comparável com a cristalização, onde os átomos dos elementos se arranjam para formar uma estrutura cristalina periódica [44-46]. Em uma super-rede de nanopartículas auto-organizadas, as nanopartículas atuam como “átomos gigantes”. No entanto, deve-se ressaltar que essas interações entre as nanopartículas não são tão intensas que as interações entre os átomos numa estrutura cristalina. As nanopartículas podem se organizar em estruturas bem definidas com configurações espaciais monodimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D) [45], como mostrado na **Fig. 11**.



**Figura 11.** Ilustração esquemática das super-redes de nanopartículas metálicas [45].

No processo de auto-organização, as nanopartículas são depositadas em superfícies a partir de uma dispersão com excesso de surfactantes. A formação de estruturas de NP magnéticas auto-organizadas é direcionada pelas interações de van der Waals, ligação de hidrogênio, interação magnética, e a repulsão, os quais podem ser controlados pela propriedade de superfície da nanopartícula, pela natureza do substrato, pela dispersão da nanopartícula a partir do qual a auto-organização ocorre e o método de deposição [44]. A qualidade da estrutura auto-organizada final é dependente de vários fatores: tamanho da partícula, distribuição de tamanho da partícula, comprimento da cadeia do surfactante e condições de deposição [46]. As nanopartículas com distribuição de tamanho menor do que 5% podem formar, por exemplo, arranjos densamente empacotados em uma variedade de substratos enquanto o solvente da dispersão é evaporado lentamente [45,46].

Na literatura, é reportada a obtenção de várias super-redes de nanopartículas magnéticas com diversas morfologias em sistemas bi e tri-dimensionais [24,35,47-51]. A concentração das nanopartículas na dispersão é um dos parâmetros mais convenientes para ajustar a auto-organização em uma ou mais camadas, ao passo que o comprimento dos agentes espaçadores normalmente ajusta a distância interplanar das nanopartículas auto-organizadas.

## **2. OBJETIVOS**

Devido à necessidade de desenvolvimento de sistemas nanoestruturados com textura e alinhamento magnético para a aplicação em gravação magnética avançada e com base nas propriedades magnéticas exigidas para esta aplicação, este trabalho tem como principais objetivos: i) Desenvolver e adequar a metodologia de síntese envolvendo o processo poliol modificado para obtenção de nanopartículas magnéticas metálicas com morfologia de nanofios e nanobastões adequadas para aplicações em gravação magnética avançada; (ii) Utilizar diferentes grupos de moléculas espaçadoras/estabilizadoras e adequar o processo de auto-organização das nanopartículas aciculares em diferentes arranjos nanoestruturados; (iii) Realizar a caracterização magnética, química e estrutural a fim de correlacionar os efeitos das propriedades à funcionalidade e à auto-organização das nanopartículas obtidas. (iv) Investigar, de maneira preliminar, a adequação das condições de síntese do procedimento desenvolvido no projeto visando à obtenção direta da fase tetragonal ( $L1_0$ ) para as nanopartículas na forma de nanobastões.

### 3. PARTE EXPERIMENTAL

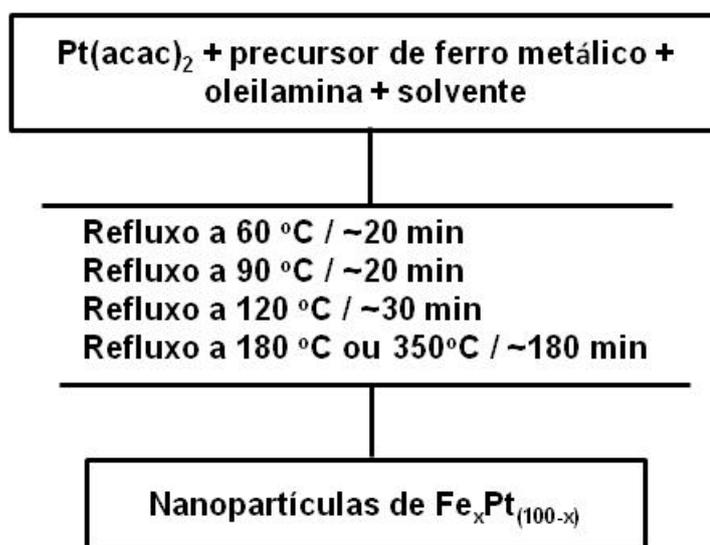
#### 3.1. PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

Durante todas as etapas de preparação das amostras foram utilizados reagentes químicos com grau analítico e sem nenhum tratamento prévio. Além disso, devido às inconveniências encontradas na utilização de ferropentacarbonil e com o intuito de obter NP aciculares com melhor controle morfológico aos reportados na literatura, vários precursores de ferro metálico foram utilizados nas sínteses realizadas.

##### 3.1.1. Síntese de nanopartículas de $Fe_{55}Pt_{45}$

A síntese das NP esféricas e aciculares de  $Fe_{55}Pt_{45}$  (nanofios e nanobastões) foi realizada com base no processo poliol modificado [8,10]. O processo foi adaptado para a obtenção de nanopartículas aciculares, através do uso dos solventes octadeceno, octilamina, hecadelamina ou docosano. O controle do tamanho dos nanobastões foi realizado alterando a proporção entre o surfactante oleilamina e os solventes. Além disso, diferentes precursores de ferro metálico foram utilizados, a saber: cloreto de ferro(II) ( $FeCl_2$ ), cloreto de ferro(III) ( $FeCl_3$ ), acetilacetonato de ferro(II) ( $Fe(acac)_2$ ), acetilacetonato de ferro(III) ( $Fe(acac)_3$ ) e diferrononacarbonil ( $Fe_2(CO)_9$ ).

Todos os experimentos foram realizados em atmosfera livre de oxigênio. Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de acetilacetonato de platina (0,245 mmol), precursor de ferro metálico (0,3 mmol), oleilamina (OAm, volume variado de acordo com a proporção OAm/solvente desejada) em octadeceno (OD), docosano, ou hexadecilamina (HDA) foi aquecida até ~60 °C e mantida sob agitação por 20 minutos. Imediatamente após o tempo de 20 minutos, a temperatura foi aumentada até 90 °C e mantida sob agitação por 20 min. Logo após, foi lentamente aquecida até 120 °C e mantida sob agitação por 30 min. Posteriormente, a mistura foi lentamente aquecida, de acordo com a síntese, até a temperatura de 180 °C ou 350 °C, essa última temperatura no caso específico do docosano como solvente, e mantida sob agitação e refluxo por 3 horas. O procedimento experimental é representado esquematicamente no fluxograma da **Fig. 12**.



**Figura 12.** Fluxograma representativo para a síntese de nanopartículas via processo poliol modificado.

Após o resfriamento, aproximadamente 60 mL de etanol foi adicionado à dispersão e, posteriormente, a mistura foi centrifugada a 8000 rpm por 10 minutos. O sobrenadante marrom-amarelado foi descartado e as partículas foram re-dispersadas em aproximadamente 15 mL de hexano, precipitadas com a adição de 40 mL de etanol e centrifugadas. Este procedimento de purificação foi repetido várias vezes até que o sobrenadante apresentou uma coloração levemente amarela. As amostras foram re-dispersas em hexano e estocadas para posterior caracterização

### **3.1.2. Auto-organização dos sistemas de nanopartículas de FePt**

As NP como-sintetizadas serão auto-organizadas em sistemas bi e tridimensionais seguindo o procedimento descrito a seguir. As NP previamente secas em estufa a vácuo a temperatura ambiente foram redispersas em uma mistura 50/50 (v/v) de hexano e octano contendo 0,1 mL da mistura 50/50 (v/v) de ácido oléico e oleilamina. A suspensão resultante foi gotejada sobre um substrato vítreo e o solvente evaporado lentamente a temperatura ambiente. A concentração de NP na dispersão foi variada no intervalo de 5 a 0,5 mg/mL a fim de verificar o efeito na auto-organização e nanoestruturação dos diferentes sistemas. Ainda, os grupos espaçadores, ácido oléico e oleilamina, foram substituídos por hexadecilamina na tentativa de promover a auto-organização perpendicular ao plano do substrato. A substituição foi realizada a

temperatura ambiente redispersando as nanopartículas secas em etanol utilizando um banho de ultra-som e separando por centrifugação por 3 vezes. Após a terceira lavagem, as nanopartículas foram redispersas em hexano contendo o novo espaçador e a suspensão mantida sob agitação por 30 minutos. Os sistemas auto-organizados foram obtidos repetindo-se o procedimento realizado para as amostras contendo ácido oléico e oleilamina.

## **3.2. CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS**

### **3.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão (MET)**

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (MET) foi utilizada para a análise de morfologia, tamanho e distribuição de tamanho das nanopartículas. Essas análises foram feitas em um microscópio eletrônico Philips CM120, operando a 120 kV (DEMA – UFSCar). Para a preparação das amostras, uma quantidade muito pequena das nanopartículas previamente secas foi dispersa em uma mistura hexano/octano. Posteriormente, uma gota dessa suspensão foi depositada sobre o suporte de cobre previamente recoberto por um filme fino de carbono depositado por “*sputtering*” e evaporada lentamente a temperatura ambiente. O diâmetro médio e o desvio padrão ( $d \pm SD$ ) das nanopartículas foram determinados estaticamente pela contagem de partículas a fim de obter o grau de polidispersividade ( $SD/d$ ) [52]. Adicionalmente, o caráter monocristalino e a orientação dos eixos cristalográficos foram determinados para algumas amostras específicas por microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), obtidas em um microscópio Philips CM200, operando a 200 kV (IQ – UNESP)

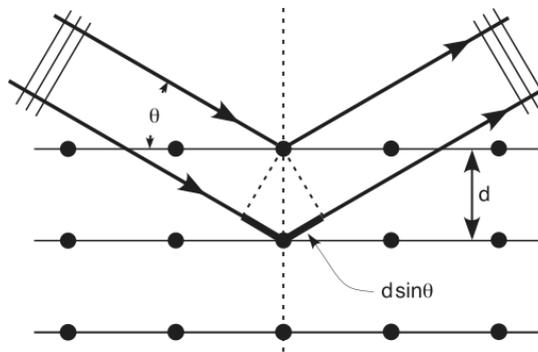
### **3.2.2. Difratometria de raios X (DRX)**

A difratometria de raios X (DRX) foi realizada para a análise cristalográfica e a identificação das fases presentes nas amostras como-sintetizadas a fim de distinguir entre a obtenção das fases fcc ou fct. Essas análises foram realizadas utilizando o difratômetro Rigaku Ultima IV (IQSC – USP) e difratômetro de raios X Rigaku RINT2000 (IFSC – USP) no intervalo de 20 a 60 graus em  $2\theta$  e radiação  $K\alpha$  do cobre ( $\lambda=1,5406$  Å). As amostras foram preparadas gotejando a dispersão de nanopartículas em hexano no porta-amostra e esperando a evaporação do solvente a temperatura ambiente ou

com amostras secas em estufa a vácuo. A DRX é uma técnica não destrutiva que revela informações detalhadas sobre a natureza cristalográfica dos materiais. Esta técnica é baseada na difração da radiação monocromática de raios X pelas redes cristalinas. Este fenômeno envolve a ocorrência de interferência de ondas difratadas pelos sucessivos planos, assim como representado esquematicamente na **Fig. 13** e descrita pela lei de Bragg apresentada na Equação 5.

$$n\lambda = 2d\sin\theta \quad (n = 1, 2, 3) \quad (5)$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda,  $d$  é a distância dos planos e  $\theta$  é a metade do ângulo de difração.



**Figura 13.** Representação esquemática da interferência de ondas espalhadas pelos sucessivos planos.

### 3.2.3. Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A caracterização magnética das amostras foi realizada em magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e SQUID comerciais, a temperatura ambiente com campo aplicado superior a 70 kOe. Os principais parâmetros magnéticos de interesse para a tecnologia de gravação magnética, tais como: magnetização de saturação ( $M_S$ ), magnetização remanente ( $M_R$ ) e coercividade ( $H_C$ ) foram obtidos a partir da curva de histerese, bem como outros parâmetros correlacionados a qualidade de sinal da mídia.

### 3.2.4. Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (XEDS)

A composição química das amostras foi determinada semi-quantitativamente por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (XEDS) através de uma sonda PGT acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Zeiss-Leica/440 (IQSC – USP) ou

diretamente no microscópio eletrônico de transmissão Philips CM200 equipamento com uma sonda Oxford. As amostras foram secas a temperatura ambiente em estufa a vácuo antes de serem levadas ao microscópio de varredura. Os depósitos foram realizados gotejando-se uma dispersão das nanopartículas em hexano na lâmina de vidro e deixando o solvente evaporar a temperatura ambiente. Esse procedimento foi repetido dez vezes a fim de obter um filme com espessura de  $\sim 0,4 \mu\text{m}$ . Para as amostras analisadas no microscópio eletrônico de transmissão, as análises foram realizadas diretamente nas amostras contidas nas redinhas de cobre.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1. SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE FEPT

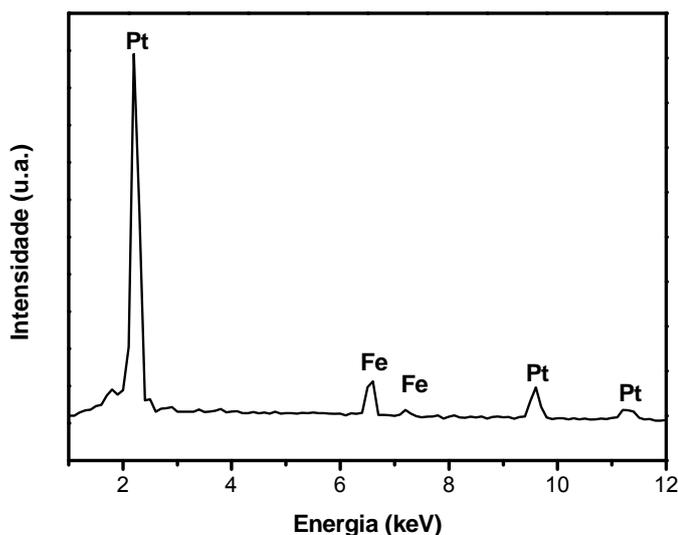
Para a obtenção das NP de FePt levou-se em consideração que as propriedades magnéticas exibida pelas NP de FePt são extremamente dependentes de sua composição química. Portanto, as amostras visando à composição química  $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$  foram sintetizadas, pois esta proporção é relatada na literatura como sendo a composição química que apresenta as melhores respostas magnéticas [8,10,53]. Além do controle da composição química, é necessário também um rigoroso controle de tamanho e de forma para que as NP sejam satisfatoriamente utilizadas como tijolos de construção em mídias de gravação magnética. Ademais, devido à necessidade de utilizar NP aciculares para superar os problemas decorrentes da falta de alinhamento magnético, rotas de sínteses de NP esféricas de FePt foram modificadas, obtendo NP com morfologia de que variam de nanobastões à nanofios [24]. Estas modificações envolveram principalmente a utilização de excesso do surfactante oleilamina o qual parece atuar como principal responsável pelo crescimento unidimensional das NP.

Outro papel desempenhado pela oleilamina no meio reacional está relacionado com a sua potencialidade como agente redutor [54] uma vez que recentemente, alguns trabalhos da literatura mostraram a oleilamina atuando como redutor principalmente se utilizada em grandes quantidades [55]. De fato, a utilização de oleilamina em excesso leva a formação de NP de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e de nanofios (NF) e nanobastões (NB) de FePt [24,35,55]. Nestes trabalhos, os experimentos mostraram que o excesso de oleilamina atua com um excelente ambiente redutor, até mesmo mais forte do que o 1,2 hexadecanodiol que é comumente utilizado em sínteses via processo poliol. Além disso, como a decomposição térmica dos compostos ocorre em temperatura mais baixa em ambientes redutores, a oleilamina pode diminuir significativamente esta temperatura de decomposição. Por exemplo, a decomposição de  $\text{Pt}(\text{acac})_2$  na presença de oleilamina ocorre a  $\sim 100^\circ\text{C}$ , ao passo que na ausência do redutor ocorre a  $\sim 140^\circ\text{C}$  [56]. No caso do  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , a presença de oleilamina em excesso pode levar a diminuição da temperatura de decomposição de  $\sim 182^\circ\text{C}$  para  $\sim 170^\circ\text{C}$  [55,57].

#### 4.1.1. Síntese de NP de FePt utilizando o $\text{FeCl}_2$

A utilização de cloreto de ferro(II) como precursor de ferro metálico em sínteses de NP de FePt baseadas no processo poliol não é comum na literatura científica. Há poucas sínteses onde foi possível obter NP de FePt utilizando este reagente através de um método do poliol modificado [58,59]. Além disso, como os dióis não são fortes agentes redutores para  $\text{FeCl}_2$ , nesses métodos de sínteses é utilizado um redutor adicional, no caso um superhidreto (Trietilborohidreto de Lítio) para reduzir os íons  $\text{Fe}^{2+}$  a  $\text{Fe}^0$ . Além disso, o superhidreto tem como principais características: custo elevado, difícil manuseio, inflamável e corrosivo se assemelhando ao próprio ferropentacarbonil [60]. Na síntese desenvolvida em nosso laboratório, não foram utilizados dióis ou superhidretos, pois se acredita que o excesso de oleilamina possa ser suficiente para atuar como agente redutor no meio reacional. Apesar de o  $\text{FeCl}_2$  ser aparentemente um potencial substituto do ferropentacarbonil, esse reagente possui baixa solubilidade nos solventes orgânicos utilizados na síntese. Por isso, foi necessário a prévia solubilização do  $\text{FeCl}_2$  em álcool etílico e, posteriormente, cuja solução foi injetada no meio reacional na temperatura de 120 °C. Sob esta condição de preparação da amostra, não se observou resíduos no meio reacional que poderiam indicar que o  $\text{FeCl}_2$  não tenha sido dissolvido completamente. Após o término na síntese, a amostra apresentou uma coloração escura assim como as demais sínteses de NP de FePt conhecida na literatura científica [3,8].

A análise por XEDS foi realizada em várias regiões do porta-amostras e o resultado é apresentado na **Fig. 14**. No espectro de XEDS da amostra das NP sintetizadas utilizando o  $\text{FeCl}_2$  (**Fig. 14**) é possível observar as bandas correspondentes à platina em 2,0 keV, 9,4 keV e 11 keV atribuídas, respectivamente, às linhas  $\text{M}\alpha$ ,  $\text{L}\alpha$  e  $\text{L}\beta$ , e as bandas correspondentes ao ferro em 6,4 keV e 7,1 keV as quais são atribuídas, respectivamente, às linhas  $\text{K}\alpha$  e  $\text{K}\beta$ .

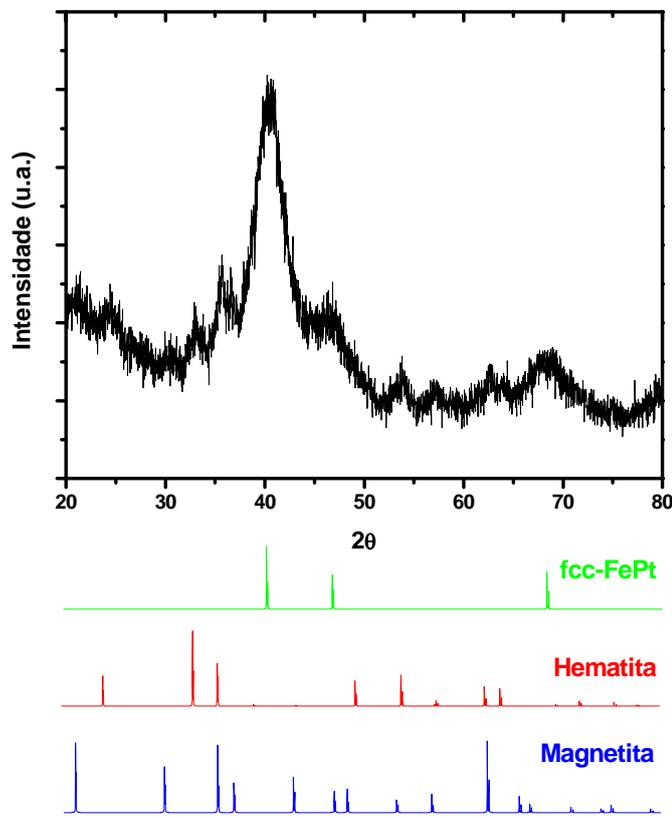


**Figura 14.** Espectro de XEDS da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{FeCl}_2$ .

Esse método de síntese levou a formação da liga FePt que corresponde a composição química de  $\text{Fe}_{31}\text{Pt}_{69}$ , a qual não apresenta a melhor característica magnética desejada para a aplicação em UHMR [8]. Desta forma, assim como no caso da utilização de ferropentacarbonil [59], a composição química da liga FePt não corresponde a quantidade inicialmente carregada no meio reacional. Tal fato pode estar relacionado com as perdas residuais do precursor de ferro metálico, seja durante o processo de preparação e injeção da solução, ou devido a outros fatores, tais como a formação de complexos envolvendo o precursor de ferro metálico e a redução não efetiva dos íons  $\text{Fe}^{2+}$ , fazendo com que os íons permaneçam em solução. Neste caso, os íons ferrosos poderiam ser descartado durante o processo de lavagem ou depositado na superfície das NP levando a formação posterior de óxidos, como observado na formação de camadas de óxido de níquel depositadas em superfície de NP de  $\text{Ni}_x\text{Pt}_{1-x}$  e de óxidos de ferro em NP de Fe [47,61].

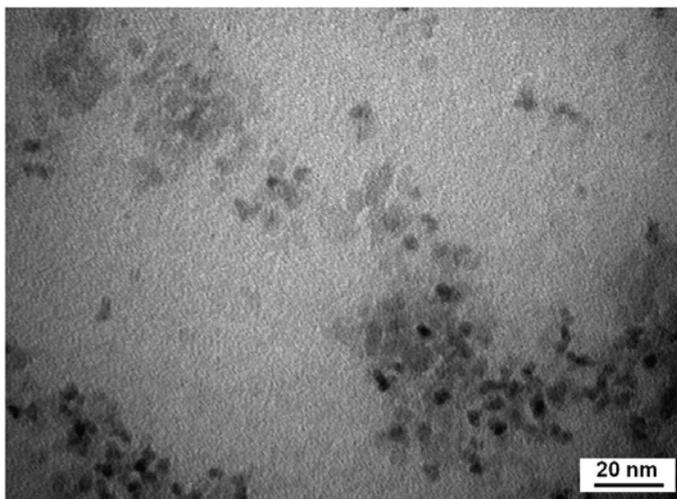
O padrão de DRX da **Fig. 15** apresentam os picos referentes às reflexões (111) em  $\sim 40,3^\circ$  e (200) em  $\sim 47^\circ$  em  $2\theta$  da liga FePt, indicado a formação da fase fcc, além de picos referentes a padrões de hematita e magnetita. A formação de óxidos de ferro pode ser explicada pelo fato de que a oleilamina, mesmo em excesso, não tenha sido capaz de atuar efetivamente como agente redutor para o cloreto ferroso, impedindo que praticamente todos os íons de  $\text{Fe}^{2+}$  carregados no sistema fossem reduzidos a ferro metálico. Ainda, como mencionado anteriormente e também já relatado na literatura, a

formação de camadas de óxidos na superfície das NP após o término da síntese não pode ser descartada.



**Figura 15.** Padrão de DRX da amostra de NP de FePt obtida utilizando  $\text{FeCl}_2$ .

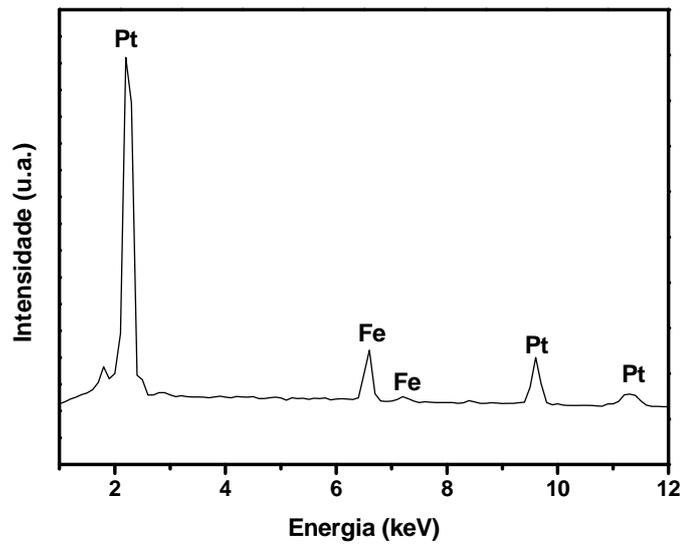
Além das inconveniências encontradas pela falta de controle eficaz da composição química e formação de diferentes tipos de óxidos de ferro, as NP obtidas não possuíram a forma acicular desejada mesmo sob grande quantidade de oleilamina no meio reacional. Para a proporção de 2:1 v/v de oleilamina e octadeceno, a análise por MET é mostrada na **Fig. 16**. A análise por MET para a amostra mostrou NP com morfologia esferoidal bastante irregular tanto na forma quanto no tamanho, com diâmetro médio de  $3,5 \pm 0,8$  nm e grau de polidispersividade de 22%, indicando claramente se tratar de um sistema polidisperso. Para a obtenção de um sistema monodisperso é esperado um grau de polidispersividade menor que 10%.



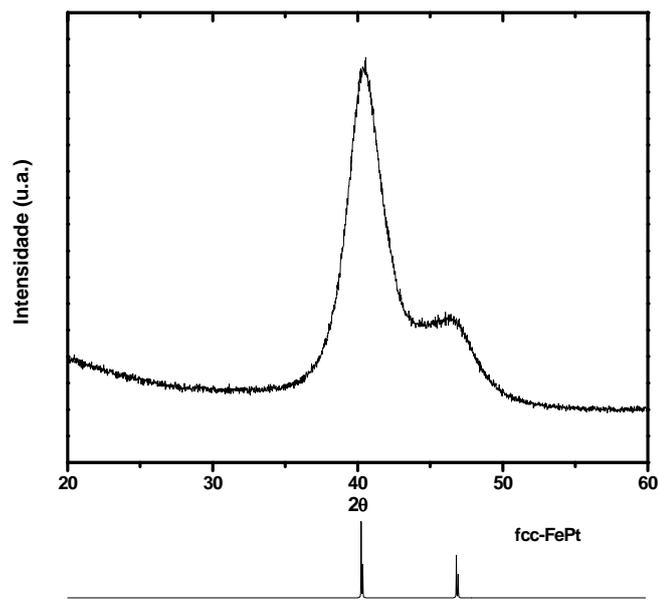
**Figura 16.** MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{FeCl}_2$  e proporção de 2:1 (v/v) de oleilamina e octadeceno.

#### 4.1.2. Síntese de NP de FePt utilizando o $\text{FeCl}_3$

Na síntese de NP de FePt utilizando o cloreto de ferro(III) como precursor de ferro, também foi necessário uma prévia dissolução do reagente em álcool etílico devido a baixa solubilidade do mesmo nos solventes orgânicos utilizado na síntese. Após a solução contendo o precursor ter sido injetado no meio reacional, não foram observados em nenhum momento resíduos que poderiam caracterizar a não solubilização do precursor. Após o término da síntese, foi observado o escurecimento da solução, indicando a formação de NP. O espectro de XEDS mostrado na **Fig. 17** indica a presença de ferro e platina, através das bandas correspondentes à platina em 2,0 keV, 9,4 keV e 11 keV que são atribuídas, respectivamente, às linhas  $M\alpha$ ,  $L\alpha$  e  $L\beta$ , e as bandas correspondentes ao ferro em 6,4 keV e 7,1 keV que são atribuídas, respectivamente, às linhas  $K\alpha$  e  $K\beta$ . Assim como no caso da utilização do  $\text{FeCl}_2$ , as NP obtidas não possuem a composição correspondente a quantidade carregada no início da reação. A composição obtida por XEDS foi de  $\text{Fe}_{35}\text{Pt}_{65}$ , o que pode ser devido aos mesmos fatores citados no caso da utilização do  $\text{FeCl}_2$ . Embora também não tenha formado a composição desejada, houve a formação da liga FePt na fase fcc, porém, não foi observada a formação de óxidos de ferro na amostra. O padrão de DRX apresentado na **Fig. 18** mostra os picos em  $\sim 40,3^\circ$  em  $2\theta$  referentes à reflexão (111) e  $\sim 47^\circ$  em  $2\theta$  referente reflexão (200), ambos indicando a formação da fase fcc.

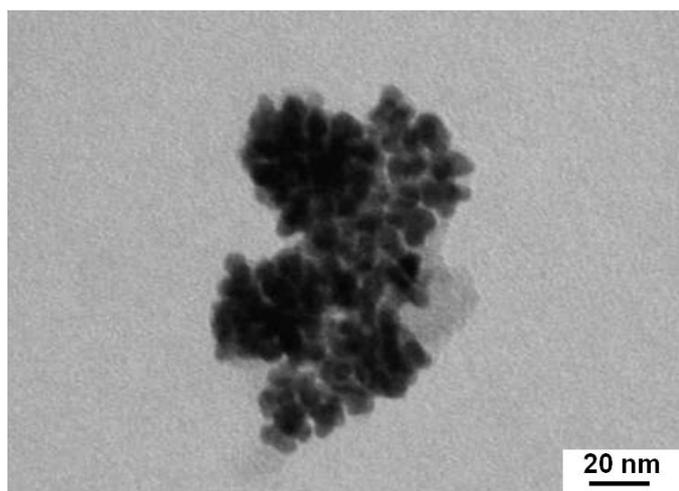


**Figura 17.** Espectro de XEDS da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{FeCl}_3$ .



**Figura 18.** Padrão de DRX da amostra de NP de FePt obtida utilizando  $\text{FeCl}_3$ .

A formação da fase fcc (baixo valor de  $H_C$ ) não é desejada para aplicação em gravação magnética, necessitando de recozimento para a transformação da fase fcc em fct de elevada anisotropia magnetocristalina. Adicionalmente, não houve a formação de NP aciculares, mas foi observada a formação de NP esferoidais de  $7,2 \pm 0,5$  nm e grau de polidispersividade de 7 %, caracterizando o sistema como monodisperso, assim como mostrado na imagem de MET apresentado na **Fig. 19**.



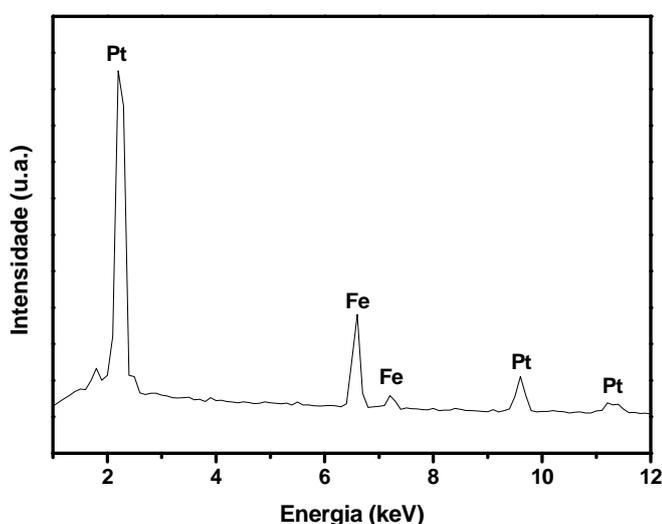
**Figura 19.** MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{FeCl}_3$ .

Apesar de não ter sido observado a obtenção da forma acicular desejada utilizando cloreto férrico, ainda não foi reportado na literatura, até o presente momento, nenhuma síntese de NP de FePt utilizando este reagente como precursor de ferro metálico através de métodos baseados no processo poliol. Além disso, mesmo que este resultado não seja de interesse específico deste trabalho devido à fase e à forma esferoidal obtida, estudos mais elaborados serão feitos no futuro utilizando este precursor. Isto porque a aplicação das NP de FePt não reside apenas em gravação magnética de ultra-alta densidade, a qual atualmente exige NP aciculares para superar os problemas decorrentes da falta de alinhamento magnético, mas também em biomedicina, biotecnologia e ímãs permanentes de elevado desempenho. Cabe ressaltar também que NP de FePt monodispersas com diâmetro superior à 4 nm com tamanho e forma regulares são praticamente obtidas apenas utilizando o ferropentacarbonil, o qual mostrou ser bastante tóxico e volátil, levando ao difícil controle de composição da amostra e, nesse caso, foi utilizado um reagente barato e de fácil manuseio.

#### **4.1.3. Síntese de NP de FePt utilizando o $\text{Fe}(\text{acac})_2$**

No caso da síntese de NP de FePt utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ , não houve a necessidade de prévia dissolução deste precursor em algum tipo de solvente, pois foi possível dissolvê-lo completamente nos solventes orgânicos utilizados na síntese, após vinte minutos sob constante agitação na temperatura de 90 °C. Após este processo, a

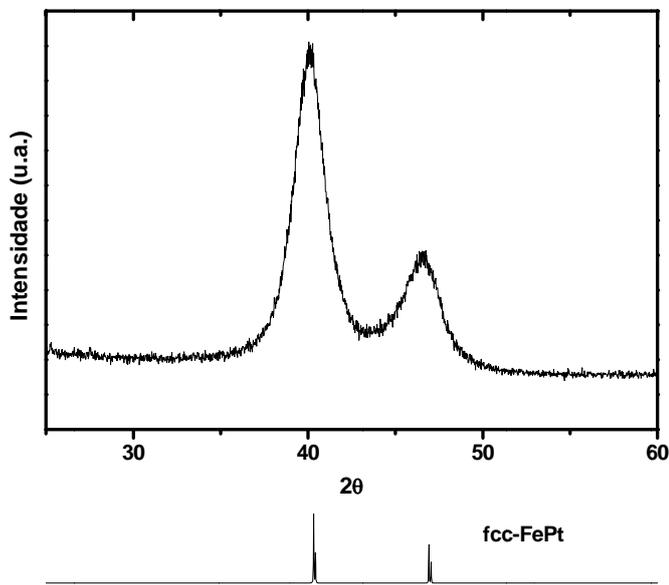
temperatura do meio reacional foi aumentada até 120 °C e posteriormente à 180 °C onde permaneceu por cerca de 30 e 180 minutos, respectivamente. Quando a reação atingiu a temperatura de aproximadamente 174 °C, foi possível observar a liberação de gases do meio reacional, o que pode estar relacionado com os produtos liberados pela decomposição térmica do  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ . Deve-se ressaltar que a decomposição deste composto é importante no processo poliol, pois é razoavelmente difícil de reduzi-lo, necessitando de agentes redutores com potenciais muito mais negativo do que a espécie metálica [60]. Com a decomposição do precursor, ocorre a redução dos compostos de ferro formados em ferro metálico através da atuação da oleilamina como agente redutor [60] Após o termino da reação, foi possível observar a coloração escura do meio reacional, assim como observado nas demais sínteses de NP de FePt. O espectro de XEDS mostrado na **Fig. 20** indica a presença de ferro e platina, através das bandas correspondentes à platina em 2,0 keV, 9,4 keV e 11 keV (linhas  $M\alpha$ ,  $L\alpha$  e  $L\beta$ ) e as bandas correspondentes ao ferro em 6,4 keV e 7,1 keV (linhas  $K\alpha$  e  $K\beta$ ).



**Figura 20.** Espectro de XEDS da amostra de NP de FePt obtidas utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ .

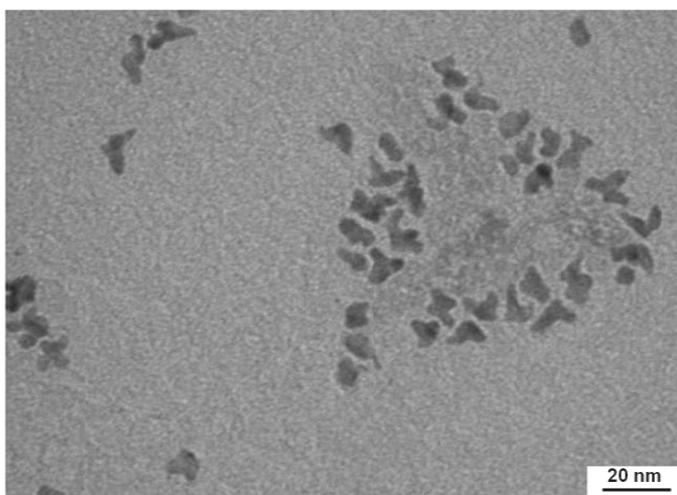
A liga com a proporção  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$  foi obtida, indicando um bom controle da composição química utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ . De fato, alguns trabalhos na literatura que reportam a síntese de NP de FePt utilizando este reagente, mostram que a proporção de Fe e Pt metálica obtida corresponde a quantidade carregada no meio reacional antes do início da síntese [62]. Embora a utilização do  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  tenha sido efetiva no controle da composição química, as NP como-sintetizadas ainda apresentaram a presença da

fase fcc. No padrão de DRX apresentado na **Fig. 21** é possível observar picos em  $\sim 40,3^\circ$  em  $2\theta$  referente à reflexão em (111) e  $\sim 47^\circ$  em  $2\theta$  referente à reflexão em (200), indicando a obtenção das NP na fase fcc.



**Figura 21.** Padrão de DRX da amostra de NP de FePt obtidas utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ .

Assim como ocorreu com as sínteses anteriores, as condições experimentais utilizadas neste caso não foram adequadas para a obtenção de NP com a forma acicular, porém, foi possível observar a formação de NP com formas de estrelas e também tetrápode, como mostrado na imagem de MET na **Fig. 22**.



**Figura 22.** MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_2$ .

Essas nanoestrelas possuem comprimento de uma extremidade a outra de 10-14nm e comprimento de menor eixo de 3-4 nm. Resultados semelhantes foram reportados na literatura utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  em benziléter [62]. Assim como no caso da utilização de  $\text{FeCl}_3$ , apesar de não ter obtido a forma desejada para a aplicação em UHMR, estudos mais elaborados podem ser feito em outra ocasião utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_2$  como precursor de ferro metálico visando as demais potenciais aplicações de NP de FePt, tais como em biotecnologia, biomedicina e ímãs permanentes de elevado desempenho.

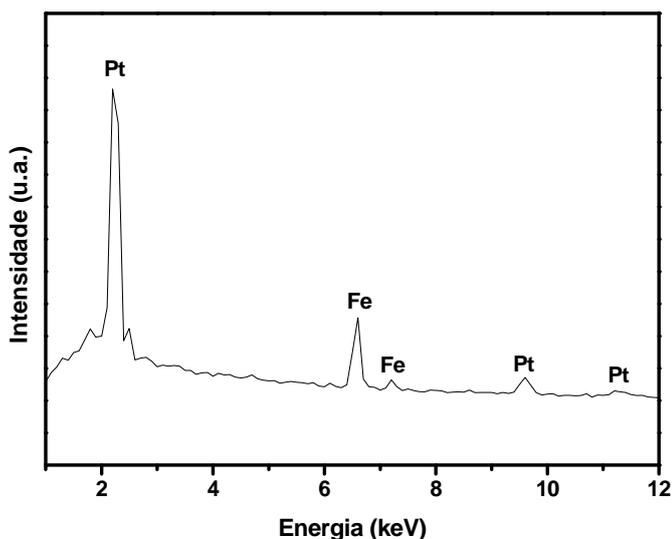
#### **4.1.4. Síntese de NP de FePt utilizando o $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$**

O diferrononacarbonil é um composto carbonílico assim como o ferropentacarbonil. A vantagem está na maior facilidade de manuseio, menor toxicidade e na sua característica de ser um sólido de maior estabilidade. Desta forma, o diferrononacarbonil pode ser adicionado tanto no início da síntese ou injetado a 120 °C através de dissolução prévia. Uma das desvantagens está na baixa solubilidade em solventes orgânicos. Geralmente, o diferrononacarbonil é dissolvido previamente em THF antes de ser utilizado [63]. De fato, este reagente mostrou ser pouco solúvel aos solventes utilizados na síntese. Entretanto, após 20 minutos a 60 °C sob constante agitação, todo composto carbonílico se dissolveu e a síntese ocorreu normalmente.

Inicialmente, foram realizadas duas sínteses sob diferentes condições. Na primeira, o diferrononacarbonil foi previamente dissolvido em pequena quantidade oleilamina por 20 minutos em 60 °C e injetado ao meio reacional após o sistema ter permanecido por 30 minutos em 120 °C, como ocorre nas sínteses utilizando o ferropentacarbonil. Este procedimento é normalmente realizado porque o ferro presente nestes compostos já se apresenta no estado metálico e acredita-se que possa ocorrer a formação de núcleos de ferro metálico antes da formação de núcleos de platina caso o mesmo seja adicionado no meio reacional desde o início da síntese. Desta forma, o ferro metálico, logo após a decomposição, se incorpora ao núcleo de platina, formando a liga FePt. No outro método, o diferrononacarbonil foi adicionado antes do início da síntese. A decomposição térmica do diferrononacarbonil ocorre a 100 °C e de fato foi possível observar nesta temperatura um leve escurecimento do meio reacional, o que pode indicar o início da formação de núcleos de ferro metálico.

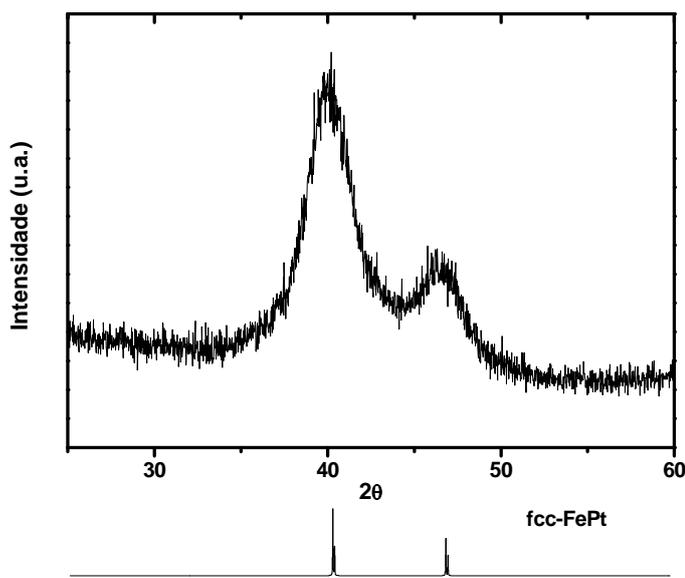
No caso do acetilacetionato de platina, o ambiente redutor é suficiente para reduzir o cátion  $\text{Pt}^{2+}$  a platina metálica, mesmo antes da temperatura de decomposição térmica do mesmo. Desta forma, como a formação de núcleos de platina ocorre a aproximadamente  $120\text{ }^\circ\text{C}$ , acredita-se que ocorra um processo de binucleação, devido a proximidade das temperaturas em que ocorra tanto a nucleação da platina metálica quanto a nucleação do ferro metálico.

Assim como nas sínteses anteriores, o espectro de XEDS representativo apresentado na **Fig. 23** das amostras de NP sintetizadas utilizando o diferrononacarbonil como precursor metálico por ambas as metodologias utilizadas, indica a presença de ferro e platina, através das bandas correspondentes à platina em 2,0 keV, 9,4 keV e 11 keV (linhas  $\text{M}\alpha$ ,  $\text{L}\alpha$  e  $\text{L}\beta$ ) e as bandas correspondentes ao ferro em 6,4 keV e 7,1 keV (linhas  $\text{K}\alpha$  e  $\text{K}\beta$ ).



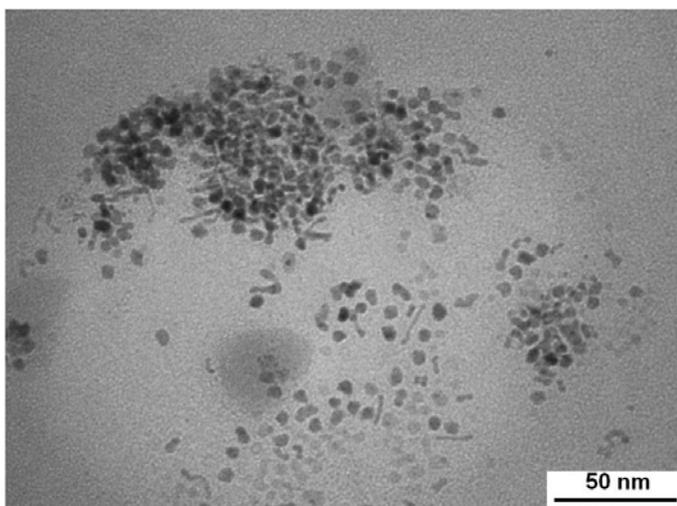
**Figura 23.** Espectro de XEDS da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ .

A composição química das amostras de NP obtidas utilizando o diferrononacarbonil através dos dois métodos corresponde a  $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ , valor que é bem próxima à quantidade de precursores carregada antes do início da síntese. O padrão de DRX na **Fig. 24** apresentam os picos referentes às reflexões (111) em  $\sim 40,3^\circ$  em  $2\theta$  e (200) em  $\sim 47^\circ$  em  $2\theta$  da liga FePt, indicado novamente a formação de NP na fase fcc.



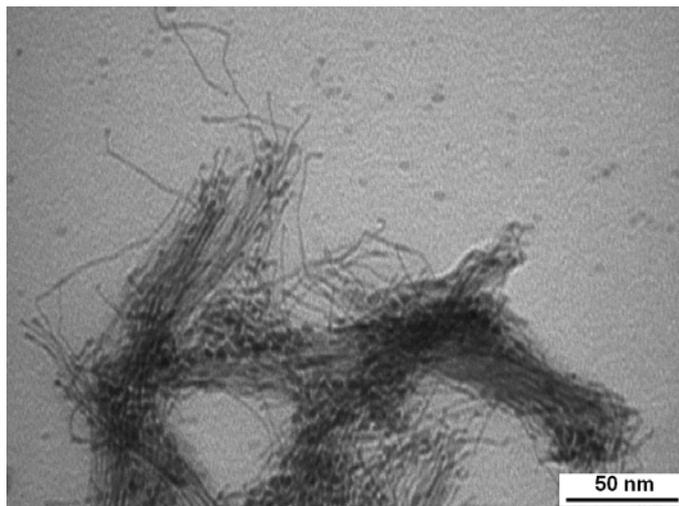
**Figura 24.** Padrão de DRX representativos das amostras de NP de FePt obtidas utilizando o  $Fe_2(CO)_9$ .

A imagem de MET apresentada na **Fig. 25** indica que, no primeiro método, na quantidade de oleilamina na proporção 2:1 v/v (oleilamina/octadeceno) houve a formação de NP com vários tipos de morfologia esferoidais e aciculares de diversos tamanhos que variam de 4-6 nm, e 13-18 nm, respectivamente, indicando a falta de controle morfológico e de tamanho quando o diferrononacarbonil é adicionado após 30 minutos da reação a 120 °C.



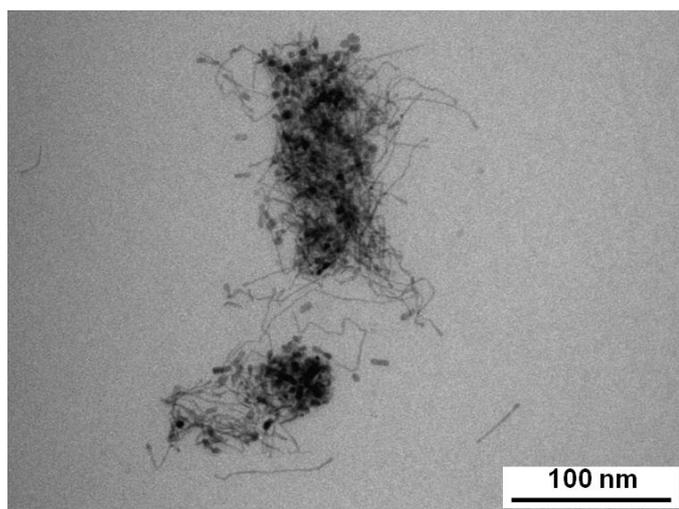
**Figura 25.** MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $Fe_2(CO)_9$  injetado no meio reacional a 120 °C.

Entretanto, no segundo método, as condições de sínteses estabelecidas possibilitaram a formação de nanofios com comprimentos maiores do que 200 nm e 2-3 nm de diâmetro de FePt e, também, é possível observar a presença de algumas NP esférica de 3-4 nm de diâmetro, indicando que a presença do diferrononacarbonil desde o início da nucleação das nanopartículas influencia significativamente no controle morfológico, assim como observado na imagem de MET apresentada na **Fig. 26**.

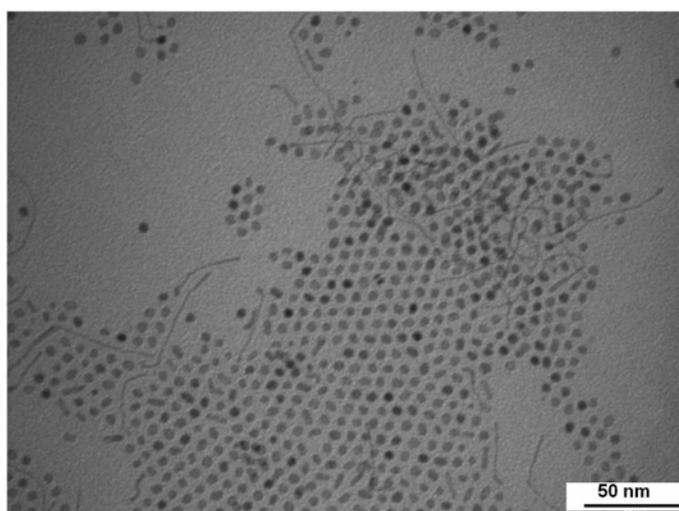


**Figura 26.** MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  adicionado no início da reação de síntese e oleilamina na proporção 2:1 v/v (OLm/OD).

Na tentativa de obtenção de nanofios de comprimentos menores e de nanobastões, a quantidade de oleilamina carregada no meio reacional foi diminuída na proporção de 1:1 v/v (OLm/OD). Sob essas condições, é possível observar na imagem de MET apresentada na **Fig. 27** a obtenção de nanofios de comprimento menores (~100 nm) e presença de NP com morfologia de nanobastões com comprimento de 12-30 nm, além de NP esferoidais de 3-4 nm de diâmetros. Dessa forma, na tentativa de aumentar a quantidade de nanobastões, uma nova diminuição na quantidade de oleilamina para a proporção de 1:2 v/v de OLm/OD foi realizada. Com isso, foi possível observar que embora ocorra a diminuição do comprimento dos nanofios (<100 nm), a redução da quantidade de oleilamina presente no meio reacional também leva ao aumento da quantidade de NP esféricas, como observado na imagem de MET da **Fig. 28**.



**Figura 27.** MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  adicionado no início da reação de síntese e oleilamina na proporção 1:1 v/v (OLm/OD).



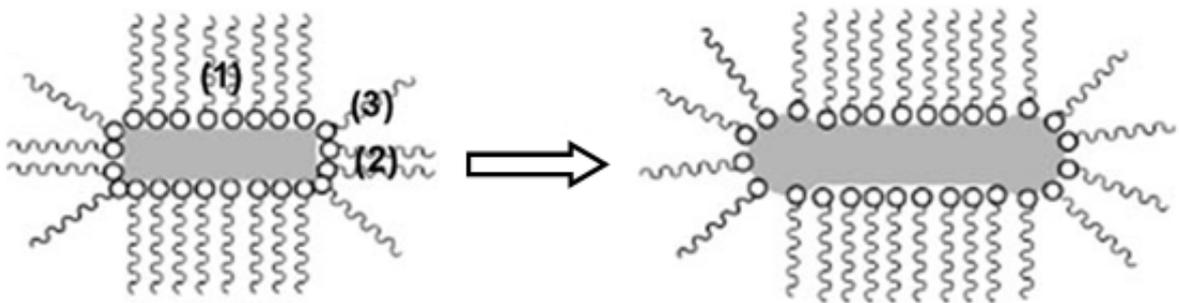
**Figura 28.** MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando o  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$  adicionado no início da reação de síntese e oleilamina na proporção 1:2 v/v (OLm/OD).

#### 4.1.5. Síntese de NP de FePt utilizando o $\text{Fe}(\text{acac})_3$

Além da utilização de acetilacetato de ferro(II), neste trabalho também foi utilizado o acetilacetato de ferro(III), o qual já vem sendo utilizado pelo grupo de pesquisa como precursor de ferro metálico, obtendo NP monodispersas e de fácil controle de composição. Este método, conhecido como processo poliál modificado, geralmente utiliza sais de acetilacetato de platina e acetilacetato de ferro (III) como precursores metálicos, os surfactantes ácido oléico e oleilamina como agentes

espaçadores/estabilizadores, dioctileter como solvente e 1,2 hexadecanodiol como agente redutor. Neste trabalho, a síntese via método polioliol modificado foi adequada visando à obtenção de nanopartículas com morfologia acicular. Paralelamente à adequação da síntese para a obtenção de nanopartículas aciculares, a condição de síntese foi ajustada de modo a obter essas nanopartículas aciculares diretamente na fase tetragonal, devido aos resultados indesejáveis constatados após o recozimento para a transformação da fase fcc para a fct. A adequação do método polioliol modificado para a obtenção de nanopartículas aciculares foi baseada na substituição do solvente dioctileter pelo solvente octadeceno e pela ausência do surfactante ácido oléico. Essas alterações justificam-se pelo fato de que a variação da razão entre o surfactante oleilamina e o solvente octadeceno é crucial para o controle de forma das nanopartículas, possibilitando o ajuste do comprimento dos nanobastões. Como já mencionado, quando se utiliza apenas oleilamina como surfactante é possível induzir o crescimento unidimensional, resultando na formação de nanofios ou nanobastões.

Apesar de o mecanismo de crescimento das NP aciculares ainda não tenha sido elucidado até o presente momento, de acordo com Sun e colaboradores [24], a oleilamina parece se auto-organizar em uma estrutura de micela-reversa alongada dentro do qual o núcleo de FePt é formado. Este núcleo alongado possui densidades de empacotamentos variadas em diferentes regiões da superfície, como indicado por (1), (2) e (3) na **Fig. 29**.



**Figura 29.** Ilustração esquemática do crescimento das NP aciculares de FePt em micelas alongadas formadas por moléculas de oleilamina.

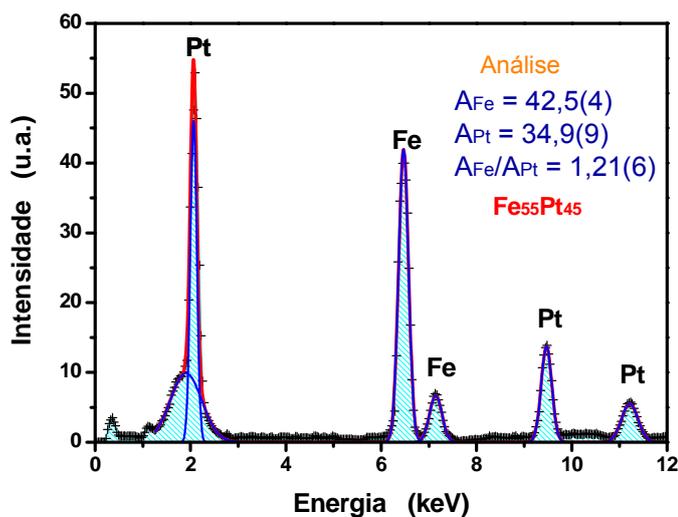
Na região (1), as moléculas da oleilamina estão bem organizadas e a adição de FePt nesta região é mais difícil devido a barreira hidrofóbica, minimizando o estágio de

crescimento na mesma. A região (2) tem menor densidade de moléculas de oleilamina empacotadas e facilita o crescimento de FePt ao longo desta direção, formando nanofio ou nanobastão. A região (3) é o lugar mais prontamente acessível para a adição de FePt, levando a um rápido crescimento da partícula e a extremidade arredondada dos nanofios e nanobastões. Apesar de sugerir uma boa explicação para a forma de halteres geralmente observadas quando nanofios e nanobastões de FePt são sintetizados na presença de oleilamina, caracterizada pelas extremidades arredondadas, deve-se salientar que este mecanismo de formação é apenas especulativo. No caso de nanobastões de ouro, por exemplo, acreditava-se que a formação ocorria devida apenas à formação de uma micela reversa alongada de CTAB, onde ocorria a formação das NP. Entretanto, trabalhos recentes revelam que a morfologia de bastões destas NP deve-se a adsorção seletiva de moléculas de surfactantes em diferentes planos cristalinos, os quais estabilizam energeticamente o crescimento deste plano, levando a formação de NP unidimensionais [64]. De fato, estudos mais elaborados deverão ser realizados futuramente para a elucidação do mecanismo de formação de NP aciculares de FePt. Todavia, os resultados neste trabalho indicam que a oleilamina é, de fato, responsável pela formação de nanopartículas alongadas, quer seja pela adsorção em determinados planos cristalinos, pela simples formação de micelas alongada ou por outro mecanismo de associação que deverá ser estudado no futuro.

Nas sínteses dessas nanopartículas, todos os reagentes foram adicionados no frasco de três bocas a temperatura ambiente. A temperatura de 60 °C foi utilizada para a completa solubilização do sal de acetilacetato de platina. Após esse período, a coloração amarela da solução indicou que o acetilacetato de platina foi completamente dissolvido. O refluxo em 90 °C foi realizado para a completa solubilização do acetilacetato férrico, o qual foi indicado pela coloração avermelhada da solução após o término do aquecimento e pela ausência de sólido depositado no fundo do balão de reação. Um fato que foi observado qualitativamente durante essas etapas foi que uma pequena quantidade de acetilacetato férrico foi dissolvida já no patamar a 60 °C. Além disso, o acetilacetato férrico foi completamente dissolvido na solução na temperatura de 90 °C em um tempo menor quando comparado com a síntese utilizando o solvente dioctileter para a obtenção de nanopartículas esféricas de

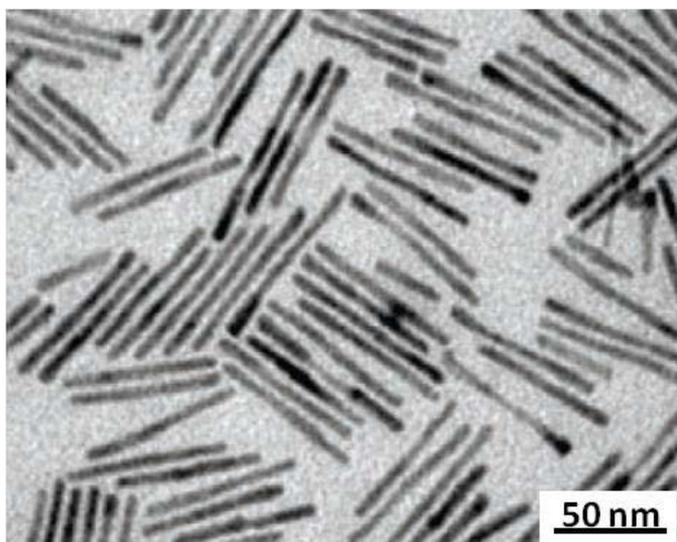
FePt. Com isso, não foi necessário a prévia solubilização do acetilacetonato férrico em álcool isopropílico antes de adicioná-lo em uma determinada etapa da reação, como ocorre nas demais sínteses via processo poliol modificado reportadas na literatura. Após a completa solubilização dos sais, a temperatura foi aumentada até 120 °C. Nesta temperatura, é possível observar o escurecimento da solução, inferindo um indicativo de que ocorrera a formação dos primeiros núcleos de platina metálica. O aumento da temperatura até 180 °C é devido ao fato desta ser a temperatura de decomposição do acetilacetonato férrico, o qual resulta na formação de clusters de ferro ou óxido de ferro com valência mista. Estes clusters rapidamente devem romper a barreira de proteção imposta pelos estabilizadores e heterocoagular na superfície do núcleo de platina metálica. Neste ponto, com a chegada do cluster de ferro a esta superfície e com a adsorção de CO gerado da decomposição do acetilacetonato, acredita-se que possa estar ocorrendo um processo denominado de *spillover* de CO, onde a platina metálica atua como catalisador da transferência de elétrons, promovendo a redução dos átomos de ferro do cluster. Após a esta redução, os átomos de ferro metálicos se difundem ao núcleo de platina metálica, formando a liga FePt. Esse suposto mecanismo de formação de nanopartículas de FePt vem sendo exaustivamente investigado pelo grupo de pesquisa para o caso da formação de nanopartículas esféricas e os resultados obtidos recentemente parecem corroborar o mesmo e estão sendo submetidos a publicação.

Como esperado para a síntese via processo poliol modificado, a liga FePt foi obtida com o controle de composição desejada. A análise por XEDS foi realizada em várias regiões do porta-amostras, sobre um grupo isolados de partículas ou em regiões mais ampla a fim de verificar a homogeneidade da amostra. A **Fig. 30** apresenta um espectro representativo da análise de XEDS, o qual mostra bandas correspondentes à platina em 2,0 keV, 9,4 keV e 11 keV atribuídas, respectivamente, às linhas  $M\alpha$ ,  $L\alpha$  e  $L\beta$ , e as bandas correspondentes ao ferro em 6,4 keV e 7,1 keV atribuídas, respectivamente, às linhas  $K\alpha$  e  $K\beta$ . De acordo com a identificação das bandas observadas no espectro de XEDS apresentado na **Fig. 30**, pode-se inferir que a composição química na amostra foi de  $Fe_{55}Pt_{45}$ , a qual representa uma das melhores composições relacionada às propriedades magnéticas do material, e que a composição não varia quer o espectro seja adquirido sobre um pequeno grupo de partículas ou numa região mais ampla.



**Figura 30.** Espectro de XEDS representativo mostrando a composição  $Fe_{55}Pt_{45}$ .

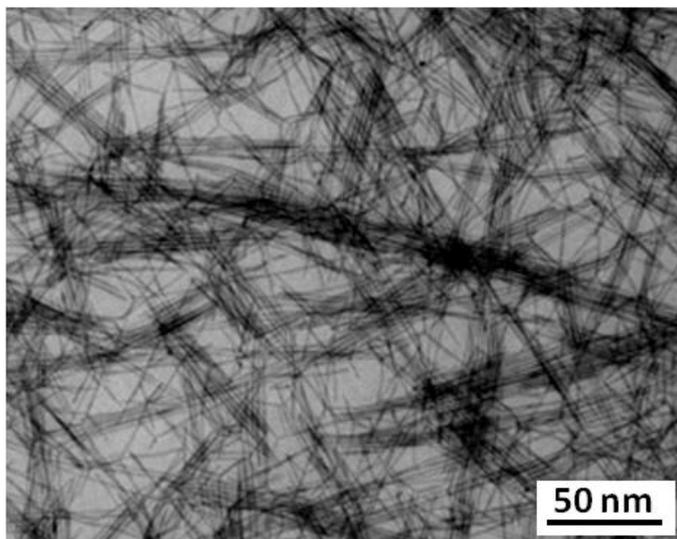
O controle morfológico foi obtido com sucesso através da adequação do método do poliol modificado utilizando-se o  $Fe(acac)_3$  como precursor de ferro metálico. A **Fig. 31** mostra a imagem de MET, na qual é possível observar a formação de nanobastões de FePt com comprimento de  $\sim 60 \text{ nm} \pm 5 \text{ nm}$  quando oleilamina e octadeceno são empregados na proporção de 2:1 v/v (OLm/OD).



**Figura 31.** MET da amostra de FePt com morfologia de nanobastão obtidas utilizando  $Fe(acac)_3$  e oleilamina na proporção 2:1 v/v (OLm/OD).

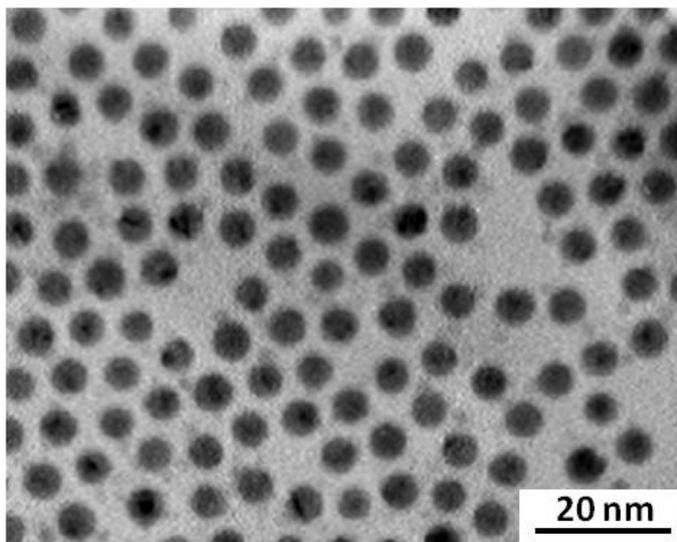
Na ausência do solvente octadeceno, a oleilamina atua tanto como surfactante quanto solvente. Nesta condição, provavelmente devido à formação das micelas

alongadas, como anteriormente discutido, o sistema encontra-se saturado por essas estruturas aprisionando os cátions metálicos levando à formação de nanofios com diâmetro de 2-3 nm e comprimento acima de 200 nm como mostrado na **Fig. 32**. À medida que a quantidade de oleilamina no meio reacional é aumentada, as moléculas do surfactante tornam-se menos diluídas no sistema e se organizam em micelas de tamanho cada vez maiores mantendo, porém, sua característica acicular. Desta forma, controlando-se a razão OLM/OD, é possível variar o comprimento dos nanobastões, resultando na síntese de nanofios cujo tamanho pode ser controlado através do ajuste na razão molar OLM/OD.



**Figura 32.** MET da amostra de NP FePt com morfologia de nanofios obtidas utilizando  $Fe(acac)_3$  e apenas oleilamina como solvente.

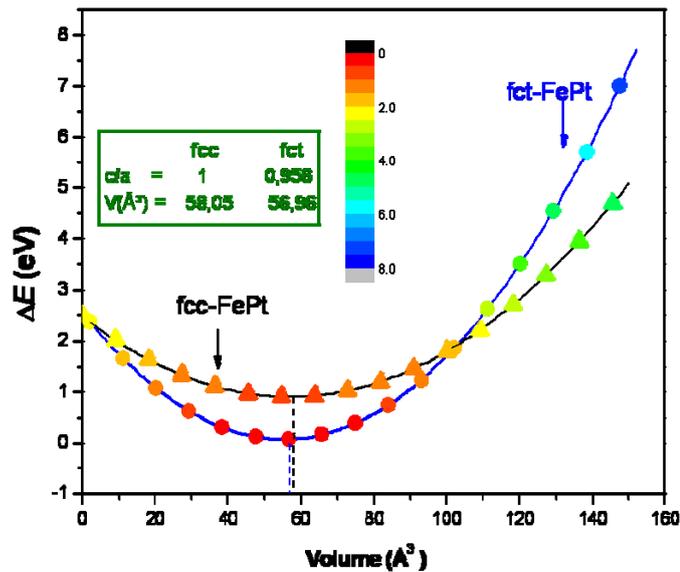
Quando a razão molar assume valores de 1:3 (OLM/OD) ou para qualquer valor abaixo dessa quantidade, aparentemente não há mais quantidade suficiente de moléculas de oleilamina disponíveis para formar as estruturas alongadas. Desta forma, acredita-se que por razões energéticas, principalmente para minimizar as energias das interfaces entre os grupos polares presentes na amina e o caráter altamente apolar do solvente, as moléculas do surfactante se organizam em estruturas micelares esféricas. Sob essas condições, a síntese resultou na formação de NP esféricas com diâmetro de  $4 \text{ nm} \pm 0,4 \text{ nm}$ , como pode ser observado na imagem por MET mostrada na **Fig. 33**.



**Figura 33.** MET da amostra de NP de FePt com morfologia de esferas obtidas utilizando  $Fe(acac)_3$  e oleilamina na proporção 1:3 v/v (OLm/OD).

Diante dos resultados obtidos para a síntese de NP de FePt utilizando o sistema contendo o solvente octadeceno cuja temperatura de ebulição (refluxo) encontra-se ao redor de 180 °C, é possível inferir que se obteve sucesso em relação à obtenção de nanopartículas aciculares com tamanho controlado. Entretanto, como já mencionado, a obtenção da nanopartículas aciculares consiste em apenas um dos objetivos do trabalho, sendo ainda necessário obter as mesmas na fase tetragonal (fct) pelas diversas razões apresentadas na introdução desse trabalho. Assim, durante a adequação da síntese para a obtenção de nanopartículas com morfologia acicular, outros parâmetros também foram ajustados com o intuito de obter sucesso na síntese das nanopartículas diretamente na fase tetragonal, evitando-se o problema de perda de forma oriundo do recozimento. Como mencionado, alguns trabalhos na literatura apontam para a maior estabilidade termodinâmica da fase fct em detrimento da fase fcc, geralmente sintetizada devido à rápida cinética de nucleação imposta para a obtenção de nanopartículas monodispersas. Assim, em conjunto com o Grupo de Física Teórico da UNESP de Bauru, coordenado pelo Dr. Momotaro Imaizumi, foram realizados cálculos *ab initio* para verificar a estabilidade termodinâmicas das fases fcc e fct de ligas de FePt. Neste trabalho, a energia total das duas fases foi calculada em função do volume de equilíbrio, utilizando como base a formação de clusters atômicos da liga, levando em consideração os parâmetros cristalográficos característicos de cada fase

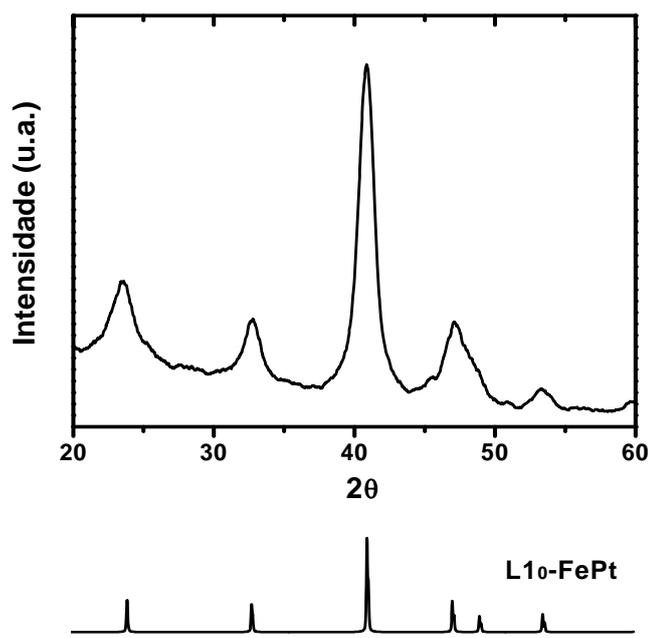
[65]. Esses resultados podem ser resumidos como mostrado nas curvas da **Fig. 34**. Os parâmetros utilizados para o cálculo retornaram valores de volume bastante condizentes com aqueles observados experimentalmente para as diferentes fases e indicaram que, de fato, a formação da fase fct corresponde a um mínimo de energia mais baixo em comparação com a fase fcc, corroborando a maior estabilidade termodinâmica para a fase tetragonal.



**Figura 34.** Resultados de cálculos *ab initio* de estabilidade de fases das ligas FePt fcc e fct. Triângulos e círculos fechados referem-se respectivamente às fases fcc e fct. A variação na intensidade das cores reflete a mudança no valor da variação de energia calculada para cada fase.

Desta forma, acredita-se que a formação da fase fct se deve a fatores cinéticos, conforme resultados observados para o caso de nanopartículas esféricas de FePt utilizando taxa de aquecimento lenta reportados em alguns trabalhos da literatura [39-42]. Nesses trabalhos, entretanto, embora possa ser observada a formação não total, mas parcial da fase fct, quando a reação é realizada de forma lenta, ou seja, diminuindo as taxas de aquecimento, também é notada significativa falta de controle sobre a morfologia das nanopartículas, resultando em sistemas polidispersos com tamanho e forma bastante variados. Em resumo, uma reação cineticamente rápida favorece a diminuição do tamanho e a formação de sistemas monodispersos, mas também a fase fcc menos estável e indesejada. As condições experimentais utilizadas neste trabalho

foram minuciosamente estudadas e adequadas para tentar solucionar o problema da obtenção da fase fct e a falta de controle sobre os parâmetros morfológicos, dentro das possibilidades de controle que estão atualmente disponíveis no laboratório. A lenta cinética de reação foi realizada através da diminuição da taxa de aquecimento, apesar da dificuldade de manter o controle sobre taxas de aquecimento muito lentas com o controlador de temperatura disponível no laboratório, foi possível realizar incremento de temperatura com taxa de aquecimento de  $\sim 1$  °C/min. Entretanto, durante a síntese pode ser observado que em determinados momentos, ocorrem saltos de temperatura no sistema reacional, os quais são devidos a inexistência de um processador PID no controlador de temperatura utilizado. De todas as formas, as condições utilizadas favoreceram a formação parcial da fase fct como observado no DRX mostrado na **Fig. 35** da amostra de nanopartículas esférica da **Fig. 33**.



**Figura 35.** DRX da amostra de NP esféricas de FePt da Fig. 33 mostrando a formação parcial da fase fct.

No difratograma apresentada na **Fig. 35**, é possível observar diferenças na estrutura cristalina da partícula se comparada aos difratogramas anteriores que mostram os padrões da fase fcc. A condição de cinética lenta de reação induz os átomos de ferro e platina a um arranjo em uma estrutura tetragonal de face centrada

(fct) quimicamente ordenada, como indicado pelo deslocamento da reflexão (111) centrada em  $\sim 41^\circ$  em  $2\theta$  e pela evolução das reflexões (001) e (110) centradas, respectivamente, em  $\sim 24$  e  $\sim 33^\circ$  em  $2\theta$ . O deslocamento da reflexão (111) devido a formação da estrutura tetragonal de face centrada ocorre devido ao efeito causado pela contração da rede cristalina na direção  $c$  se comparada com a estrutura cúbica de face centrada. Isto ocorre, porque os átomos de ferro que substituíam átomos de platina aleatoriamente nas três direções da rede cristalina na estrutura cúbica de face centrada da platina metálica passam a ocupar posições na rede cristalina de tal modo a formar planos intercalados de átomos de ferro e platina na direção  $c$  da rede cristalina (**Fig. 7**).

Uma vez que o raio atômico dos átomos de ferro (124 Å) é menor do que o raio atômico da platina (138 Å), e os átomos de ferro encontram-se formando planos cristalinos na direção  $c$  da estrutura tetragonal, ocorre a contração da rede nesta direção. Esta contração ocorre em toda rede cristalina, resultando também em uma leve diminuição no parâmetro  $a$ , efeito denominado com distorção tetragonal [66,67]

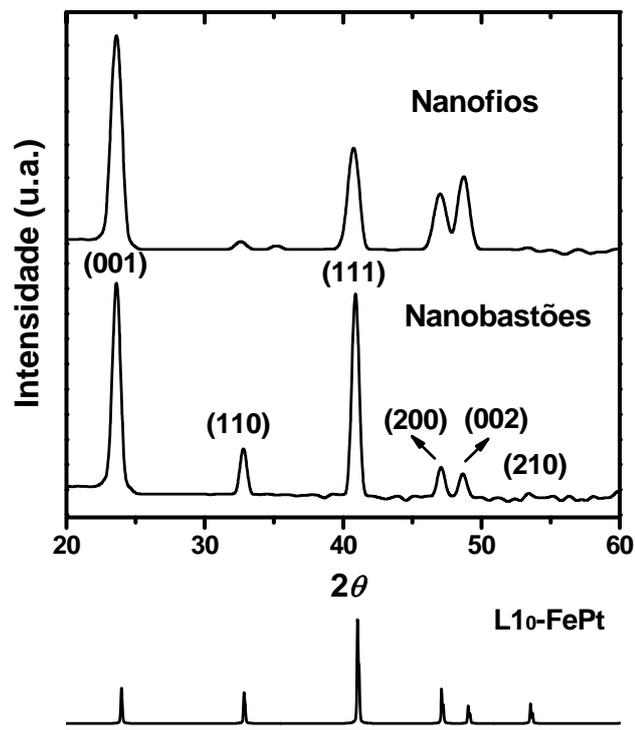
A razão entre a fase tetragonal e cúbica (fct/fcc) foi estimada utilizando o grau de ordenamento tetragonal ( $T_{fct}$ ), calculada de acordo com a Equação 6:

$$T_{fct} = \frac{1 - (c/a)}{1 - (c_{fct}/a_{fct})} \quad (6)$$

onde  $c_{fct} = 3,7350$  e  $a_{fct} = 3,9050$  corresponde aos parâmetros de célula unitária para 100 % da fase tetragonal (JCPDF 89-2061). Apesar da formação da fase fct, a estimativa do grau de ordenamento utilizando a Equação 6 e extraindo os parâmetros através da deconvolução da reflexão (111) centrada em aproximadamente  $41^\circ$  em  $2\theta$ , fixando como referência o centro das reflexões (111) características de cada fase, fcc =  $40,35^\circ$  e fct  $41,25^\circ$  em  $2\theta$ , revelou que a formação da fase tetragonal encontra-se ao redor de 50% apenas. De todas as formas, mesmo com esta porcentagem de fase estimada, pode-se inferir que os resultados indicam que a formação da fase fct foi observada na condição de cinética lenta de reação, mas ainda em proporção compartilhada com a fase fcc. Ajustes das condições de síntese se fazem necessários para intensificar a formação da fase tetragonal. Deve-se ressaltar que embora tenha formado apenas parcialmente a fase tetragonal, a síntese levou a obtenção de NP de

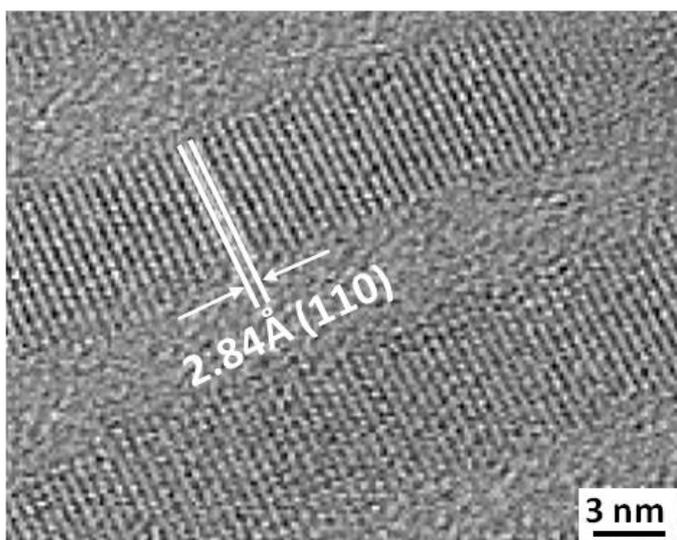
FePt monodispersas, em contraste com as demais sínteses que relatam a formação parcial da fase tetragonal de NP de FePt como-sintetizadas, onde levaram a NP com pobre controle de tamanho e de morfologia, resultando em sistemas polidispersos com larga distribuição de tamanho e de forma.

Para o caso das amostras de nanofios e nanobastões das **Fig. 31** e **32**, respectivamente, a análise de DRX (**Fig. 36**), assim como no caso das nanopartículas esféricas, também indicou a formação da fase tetragonal.



**Figura 36.** DRX das amostras de nanobastões e nanofios mostrando a presença da fase fct.

Nos difratogramas apresentados na **Fig. 36**, é possível notar, entretanto, um aumento significativo na intensidade da reflexão (001) em detrimento da diminuição da intensidade da reflexão (111) indicando um possível crescimento preferencial para as nanopartículas alongadas. Como esperado para esse comportamento, a relação entre os picos aumenta com o aumento do comprimento da nanopartícula. A imagem de HRTEM mostrada na **Fig. 37** realizada numa região do porta-amostras que apresentava nanobastões da **Fig. 31** relativamente separados, fornece informações adicionais que corroboram os resultados de DRX que indicam um possível crescimento preferencial das nanopartículas alongadas.



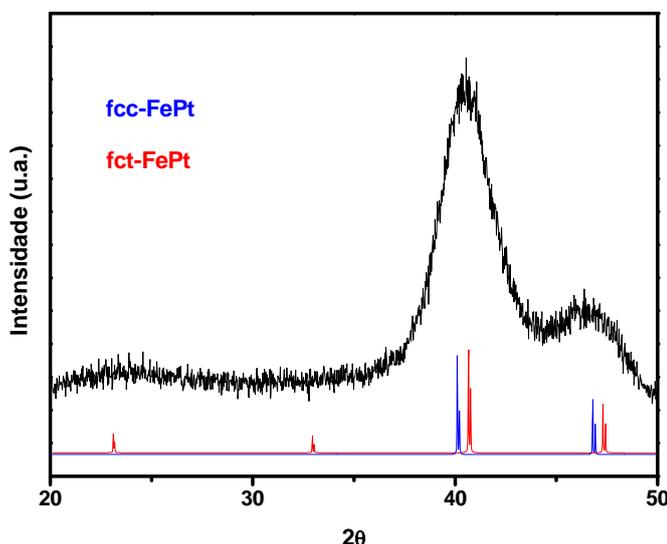
**Figura 37.** HRTEM de nanobastões de FePt indicando a distância interplanar de 2,84 Å correspondente ao plano (110) da fase fct e inferindo crescimento na direção [001].

O resultado da análise por HRTEM indica a formação de nanocristais com planos orientados a  $90^\circ$  em relação à direção de crescimento do nanobastão e distância interplanar de 2,84 Å correspondendo aos planos (110) da fase fct ( $L1_0$ -FePt). Desta forma, é possível concluir que o crescimento do nanobastão se dá na direção cristalográfica [001], em concordância com os dados obtidos por DRX. Como a difratometria de raios X apresentada na **Fig 36** mostra comportamento similar para as intensidades de reflexão dos nanofios e nanobastões, também é possível inferir que tanto os nanobastões quanto os nanofios tem a direção [001] com direção de crescimento. Os nanofios possuem um comprimento maior que os nanobastões e esta diferença de comprimento influencia na intensidade relativa dos picos no difratograma das amostras. As variações da morfologia podem afetar também o comportamento magnético, uma vez que partículas alongadas são esperadas para possuir anisotropia magnética de forma.

#### **4.1.6. Síntese de NP de FePt utilizando docosano como solvente**

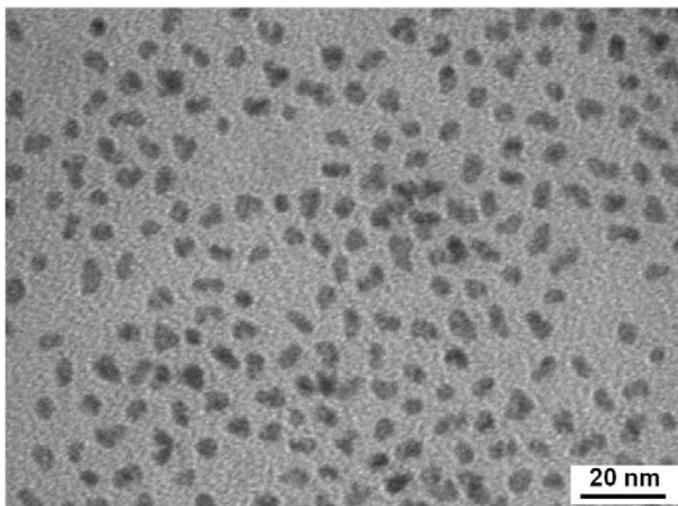
Os resultados apresentados até o presente momento mostraram a formação dos nanobastões e a obtenção parcial da fase tetragonal utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  como precursor de ferro metálico e octadeceno como solvente. Na tentativa de verificar a possibilidade de aumentar a proporção da fase fct outras condições de síntese foram

realizadas. As modificações basearam-se no aumento da temperatura final de refluxo, com o intuito de promover maior mobilidade e estabilidade à NP durante a sua formação, levando o sistema a apresentar a formação da fase mais estável. A utilização de solvente de temperatura de ebulição mais alta, essencialmente hidrocarbonetos de cadeia longa, foi satisfatória na formação parcial da fase tetragonal em alguns trabalhos reportados na literatura [43]. Desta forma, foi realizada a síntese de nanopartículas com temperatura final de refluxo de 350 °C. Para tanto, o solvente octadeceno foi substituído pelo solvente docosano. Esta mudança surtiu levemente o efeito desejado, refletindo na formação da fase fct, mesmo em proporção inferior daquelas observadas para o octadeceno, como indicado pelo DRX (**Fig. 38**).



**Figura 38.** Padrão de DRX da amostra de FePt obtida a 350 °C com docosano como solvente.

Apesar de o aumento da temperatura de síntese levar à formação parcial da fase fct, a imagem de MET apresentada na **Fig. 39** mostra que não houve a formação de nanobastões. As NP obtidas possuem formas esferoidais e alongadas irregulares com tamanho de 3-9 nm de diâmetro. Acredita-se que isto tenha ocorrido devido à substituição do solvente octadeceno pelo docosano com a finalidade de se alcançar uma temperatura de síntese maior, indicando dependência do solvente para a formação de NP aciculares. Possivelmente, as associações moleculares observadas entre oleilamina e octadeceno foram drasticamente modificadas quer pela substituição do solvente ou mesmo pela elevada temperatura de síntese.

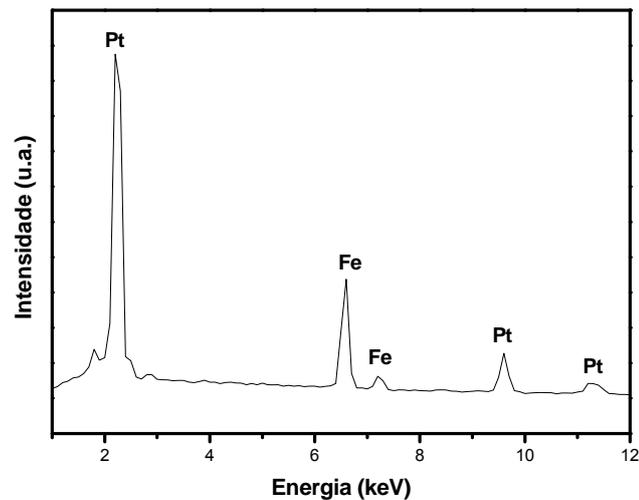


**Figura 39.** MET da amostra de NP de FePt obtidas a 350 °C com docosano como solvente.

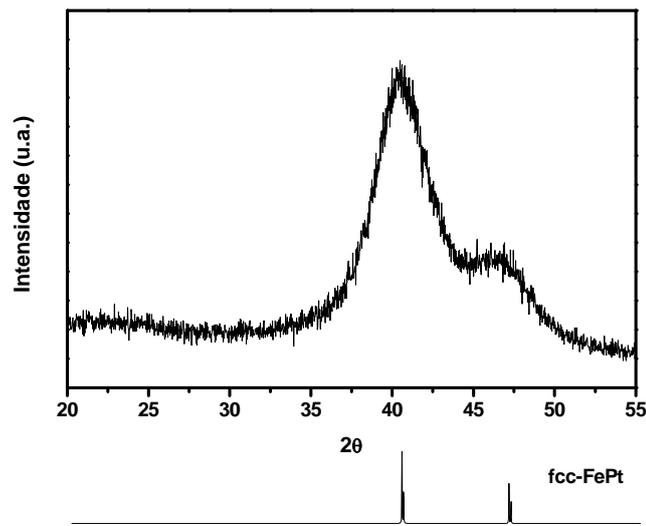
#### **4.1.7 Síntese de NP de FePt utilizando hexadecilamina como solvente**

Como já mencionado anteriormente, a oleilamina desempenha um importante papel na obtenção da morfologia unidimensional das NP de FePt. Este fato ocorre devido à adsorção do grupo amina em determinados planos cristalinos, e o controle do comprimento destas NP deve-se variação do comprimento das micelas alongadas de acordo com a quantidade de oleilamina presente no meio reacional, atuando como agente estabilizador, redutor e solvente. De fato, a formação das NP aciculares é dependente de solventes com estas características, assim como já reportado na literatura para a obtenção de nanofios de FePt [68]. Na tentativa de verificar a influência do solvente na obtenção da morfologia acicular, neste trabalho, NP de FePt também foram sintetizadas utilizando outros solventes orgânicos de cadeia longa que apresenta um grupo amina em sua estrutura molecular. Com isso, a oleilamina foi substituída pelo hexadecilamina, e as NP foram sintetizadas utilizando como precursor de ferro metálico o acetilacetonato de ferro (III), pois este mostrou ser um excelente substituto para o ferropentacarbonil, devido à facilidade no controle da composição química, de fase, de tamanho e de morfologia, assim como discutido anteriormente. No espectro de XEDS da amostra das NP mostrado na **Fig. 40** é possível observar as bandas correspondentes à platina em 2,0 keV, 9,4 keV e 11 keV (às linhas  $M\alpha$ ,  $L\alpha$  e  $L\beta$ ) e também as bandas correspondentes ao ferro em 6,4 keV e 7,1 keV (às linhas  $K\alpha$  e  $K\beta$ ). A composição química de  $Fe_{55}Pt_{45}$  obtida está de acordo com os outros resultado

obtidos utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  como precursor de ferro metálico. Apesar do  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  tenha apresentado resultado significativo no controle da composição química e na formação parcial da fase fct das NP de FePt como-sintetizadas, assim como mencionado anteriormente, esta última característica não foi observado novamente na síntese em hexadecilamina. O padrão de DRX da **Fig. 41** apresentam os picos referentes às reflexões (111) em  $\sim 40,5^\circ$  em  $2\theta$  e (200) em  $\sim 47^\circ$  em  $2\theta$  da liga FePt, indicado a formação das NP na fase fcc.

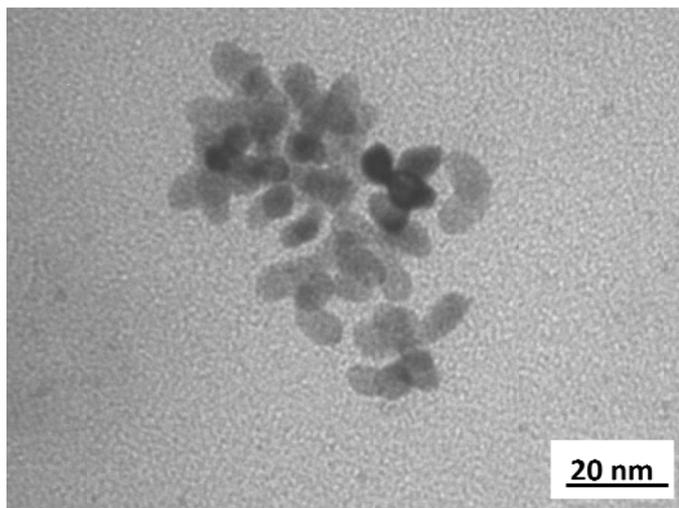


**Figura 40.** Espectro de XEDS da amostra de FePt obtida com hexadecilamina como solvente.



**Figura 41.** Padrão de DRX da amostra de NP de FePt obtida com hexadecilamina como solvente.

A imagem de MET apresentado na **Fig. 42**, mostra que as NP alongadas com tamanho de 8-12 nm de comprimento foram obtidas, partindo-se das mesmas condições de sínteses dos nanobastões obtidos utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_3$ , como mostrado anteriormente, substituindo apenas a oleilamina com o hexadecilamina.

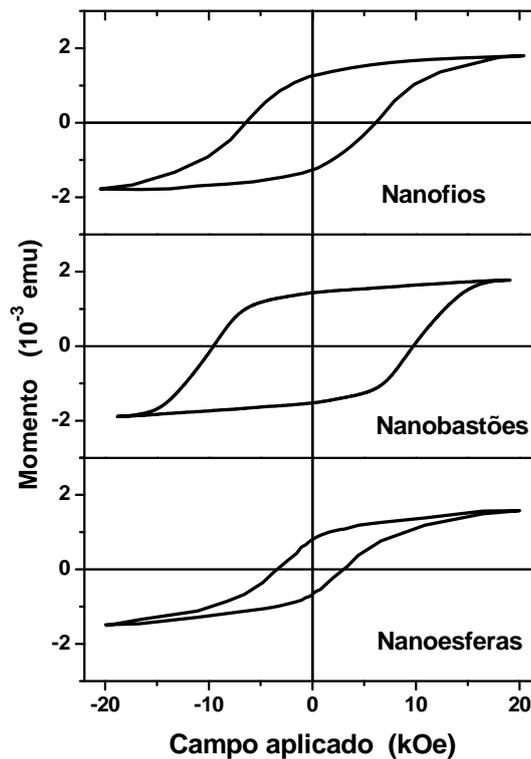


**Figura 42.** MET da amostra de NP de FePt obtida utilizando hexadecilamina como solvente.

O aspecto alongado das NP pode indicar que o grupo amina se adsorva em determinadas regiões levando a tendência de crescimento unidimensional. Entretanto, pode ser que as moléculas de hexadecilamina não se organizam nas micelas alongadas sob as condições de síntese, não ocorrendo o controle do tamanho das NP aciculares obtidas. Aparentemente, também há um comprometimento entre a morfologia da nanopartícula e o comprimento e/ou natureza da molécula de amina utilizada.

#### **4.1.8. Caracterização Magnética das NP de fct-FePt**

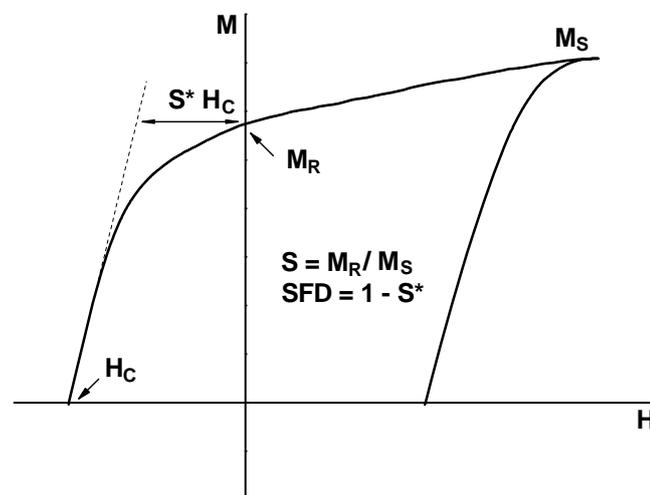
Com a finalidade de medir as propriedades magnéticas das NP de FePt obtidas parcialmente na fase tetragonal e verificar a influencia da morfologia nestas propriedades, as medidas magnéticas das amostras como-sintetizadas utilizando o  $\text{Fe}(\text{acac})_3$  em oleilamina com diferentes morfologias, ou seja, nanoesferas, nanofios e nanobastões, foram realizadas através da aquisição de curvas de histerese as quais são apresentadas na **Fig. 43**.



**Figura 43.** Curvas de histerese magnética das amostras com diferentes morfologias indicando a influência da morfologia sobre as propriedades magnéticas das NP de FePt.

Através das curvas de histerese obtidas para os diferentes sistemas pode-se notar um ligeiro aumento no valor da magnetização de saturação para as nanopartículas aciculares (nanofios e nanobastões) em relação às nanopartículas esférica, o qual variou de  $1,58 \text{ memu/cm}^3$  para  $1,88 \text{ memu/cm}^3$ . Entretanto, dois importantes parâmetros magnéticos para possibilitar a aplicação em sistemas de gravação magnética, a magnetização remanente e a coercividade, mostraram uma significativa melhora para as nanopartículas aciculares comparadas às nanopartículas esféricas. A magnetização remanente, a qual está associada com a memória magnética após a saturação, variou de  $0,8 \text{ memu/cm}^3$  para  $1,44 \text{ memu/cm}^3$  e  $1,25 \text{ memu/cm}^3$ , respectivamente para as amostras de nanoesferas, nanobastões e nanofios, indicando que há uma melhora dessa propriedade para o caso dos nanobastões. Para o caso da coercividade, o valor observado para as nanopartículas esféricas foi de  $3,4 \text{ kOe}$ , valor inferior aos encontrados para as nanopartículas aciculares, que foram de  $9,9 \text{ kOe}$  para os nanobastões e  $6,4 \text{ kOe}$  para os nanofios. É intuitivo esperar que a coercividade dos nanofios devesse ser maior do que a dos nanobastões, uma vez que o fator

anisotrópico de forma é muito mais pronunciado no primeiro caso. Acredita-se que isto não ocorra devido à flexibilidade dos nanofios, como observado na imagem de MET da **Fig. 32**. Essa flexibilidade faz com que os nanofios se dobrem ou entrelacem uns com os outros permitindo acoplamentos magnéticos diversificados que podem estar influenciando para diminuir o valor de coercividade. Um alinhamento paralelo de nanofios através da amostra poderia indicar um resultado distinto com aumento do campo coercivo, mas tal alinhamento torna-se bastante difícil devido ao comprimento dos nanofios. Dessa forma, a preferência da utilização de nanobastões em relação aos nanofios para aplicação em gravação magnética de ultra-alta densidade é confirmada experimentalmente. Outros parâmetros magnéticos importantes para aplicação das nanopartículas em sistemas de armazenagem de informações também podem ser obtidos através das curvas de histerese magnética. Dentre esses parâmetros, os mais importantes são: magnetização de saturação ( $M_S$ ), coercividade ( $H_C$ ), magnetização remanente ( $M_R$ ), *squareness* ou razão de remanência ( $S$ ) e a distribuição de campos de inversão (*Switching Field Distribution, SFD*), cuja obtenção está indicada na **Fig. 44** e os valores estão sumarizados na **Tabela 1**.



**Figura 44.** Curva de histerese indicando os principais parâmetros magnéticos: coercividade ( $H_C$ ), magnetização de saturação ( $M_S$ ), magnetização de remanência ( $M_R$ ), razão de remanência magnética ( $S$ , *Squareness*) e *SFD* (*Switching Field Distribution*) – também definido como  $1 - S^*$ , os quais permitem avaliar o desempenho e estabilidade de sistemas para aplicação em gravação magnética.

**Tabela 1.** Parâmetros magnéticos para as diferentes morfologias das NP de FePt.

Amostra	Propriedades magnéticas					
	$M_S$ (memu)	$M_R$ (memu)	$H_C$ (kOe)	$S^*$	S	SFD
nanoesfera	1,58	0,8	3,4	0,00	0,51	1,00
nanobastão	1,88	1,44	9,9	0,70	0,76	0,30
nanofios	1,80	1,25	6,4	0,15	0,69	0,85

Os três primeiros parâmetros,  $M_S$ ,  $H_C$  e  $M_R$ , já foram devidamente abordados. Entretanto, mesmo sendo um dos principais parâmetros para gravação magnética, a coercividade de um material magnético não caracteriza completamente suas propriedades para propósitos de gravação. A largura da distribuição de campos, centrados na coercividade, é outra característica importante desses materiais. Nenhum material magnético apresenta bem definido o campo no qual a reversão de magnetização ocorre, sendo que isso resultaria em uma curva de histerese quadrada ( $SFD = 0$  e  $S = 1$ ) [69], o que não é observado na prática. Essa reversão é de fundamental importância, pois define, entre outras coisas, a relação sinal ruído devido à leitura dos sinais binários correspondentes às diferentes direções de magnetização na mídia magnética. O parâmetro S, também chamado de razão de remanência magnética, relaciona as magnetizações de remanência e de saturação e está associado com o perfil da curva de histerese. Para compreender o fenômeno envolvido na distribuição dos campos é útil considerar um meio de gravação constituído por volumes de ativação característicos, cada um dos quais possuindo seu próprio “campo de troca” no qual reverte o estado de magnetização. Este efeito é expresso por uma série de parâmetros, sendo o mais comum chamado simplesmente de distribuição de campos trocadores (*Switching Field Distribution*) ou *SFD*, o qual representa a distribuição de coercividade intrínseca de cada volume de ativação. Esta distribuição de campos tende a reduzir o valor do parâmetro S na curva de histerese. A medida da largura da *SFD* é obtida pela construção de Willian-Comstock, indicado na equação (7) [70-71]. O parâmetro que caracteriza a largura da distribuição dos campos trocadores ( $1 - S^*$ ) é obtido da

inclinação da reta através da curva de histerese onde  $H = H_C$ , conforme indicado na **Fig. 44** e expresso pela Equação 7:

$$\left(\frac{dM}{dH}\right)_{H=H_C} = \frac{M_R}{H_C(1 - S^*)} \quad (7)$$

Este parâmetro tem sido recomendado como o melhor parâmetro prático para a caracterização de materiais utilizados em mídia de gravação [73]. Existem ainda, outras formas de medidas da *SFD* baseadas nas curvas de remanência. Uma *SFD* estreita significa facilidade no processo de escrita, alta definição das transições e, conseqüentemente, contribui para a gravação de informações em meios com alta densidade. No caso de uma distribuição larga, as transições tornam-se difusas e, também, podem ocorrer problemas nos processos de apagar e reescrever informações novas sobre outras antigas. Para um meio de gravação ideal, a curva de histerese deveria apresentar, portanto, um squareness,  $S$  ( $M_R/M_S$ ), o mais próximo da unidade (curva quadrada) e, dessa forma, todas as partículas deveriam inverter a magnetização em um campo muito próximo da coercividade global. Este comportamento significa que a variação da coercividade em torno da coercividade global deve ser nula, ou seja, a diferencial da curva de magnetização e, conseqüentemente o *SFD*, devem ser nulas. De acordo com os dados apresentados na **Tabela 1**, embora ainda não ideais, e como já mencionado, os parâmetros reais sempre se afastam dos valores ideais devido aos fenômenos de interação magnética presentes nesses materiais, os valores apresentados pelas partículas na forma de nanobastões são bastante satisfatórios no que tange a potencial aplicação em sistemas de gravação magnética de ultra-alta densidade. Cabe ressaltar, que com a possibilidade de aumentar a razão de formação da fase tetragonal nessas partículas, espera-se conseguir valores ainda mais significativos.

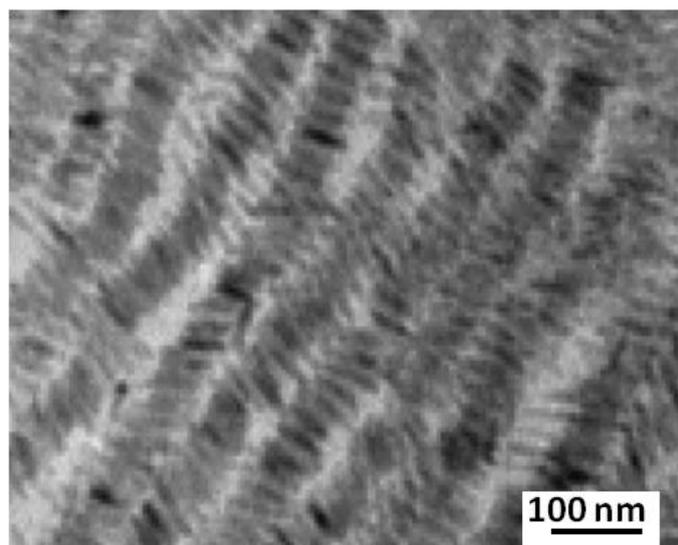
## 4.2. SISTEMAS AUTO-ORGANIZADOS DE NANOBASTÕES DE FEPT

O interesse no desenvolvimento de mídias magnéticas baseadas na tecnologia SOMA (*Self-Ordered Magnetic Arrays*) deve-se a capacidade de auto-organização em super-redes nanoestruturadas apresentada pelas nanopartículas esféricas quando moléculas orgânicas são utilizadas como espaçadores. Nesse contexto, o incrível

aumento da densidade de gravação é devido à expectativa de que cada nanopartícula possa apresentar o comportamento de um bit (menor unidade de armazenamento de informação) devido à característica de magnetização perpendicular [74]. Atualmente o tamanho do bit encontra-se na ordem de aproximadamente 1000 partículas por bit e, é desejável com a utilização de mídia perpendicular e nanoparticulada atingir valores de 1 partícula por bit. Porém, o desenvolvimento de mídias magnéticas baseadas neste método tem sido frustrado devido ao alinhamento magnético aleatório que permanece na superfície da mídia como observado na utilização de NP de FePt esféricas em mídias nanoestruturadas e auto-organizadas. Na tentativa de resolver os problemas relacionados com a falta de alinhamento magnético, nanopartículas com morfologia de nanobastões e nanofios foram obtidas pela metodologia desenvolvida neste trabalho. As NP alongadas possuem anisotropia de forma com o eixo de fácil magnetização orientado paralelamente ao maior eixo do nanocristal alongado e esse fenômeno pode ser combinando com a alta anisotropia magnetocristalina da estrutura tetragonal, mesmo presente em quantidades parciais levando a um ordenamento magnético melhorado. Vale lembrar que o recozimento necessário para a transformação da fase fcc para a fase fct resulta na perda da forma acicular e, portanto, resultando na falta de alinhamento magnético já apresentado pelas nanopartículas esféricas. Desta forma as nanopartículas de FePt como-sintetizadas foram utilizadas como tijolos de construção para a formação de sistemas nanoestruturados auto-organizados adequados para aplicação em gravação magnética avançada. Ressalta-se, adicionalmente, que as nanopartículas com morfologia de nanobastões apresentaram os melhores parâmetros magnéticos para gravação magnética e, portanto, foram selecionadas para a formação dos sistemas auto-organizados.

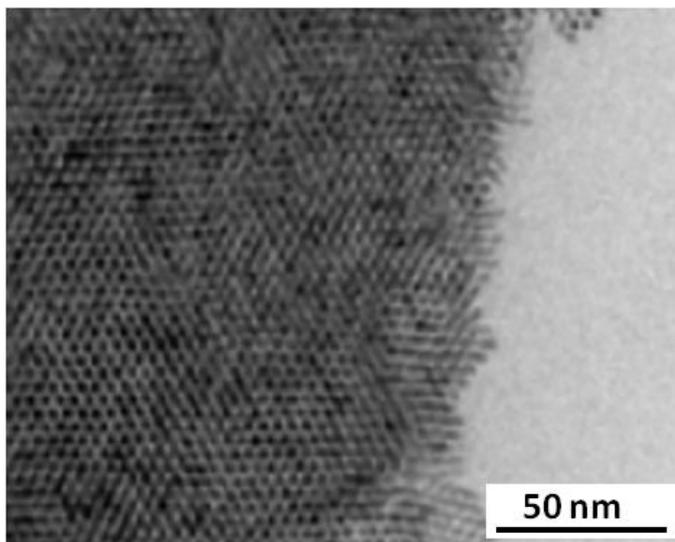
Deve-se salientar, ainda, que as imagens de MET anteriores foram realizadas em amostra sem qualquer tentativa de controle na obtenção de estruturas auto-organizadas e bem como a sua textura. Portanto, sob as condições impostas, os resultados obtidos não foram satisfatórios no que tange a formação dessas estruturas auto-organizadas. O problema dessa falta de auto-organização pode estar relacionado aos seguintes fatores: i) ausência dos grupos estabilizadores/espaçadores, ácido oléico e oleilamina na superfície das nanopartículas, os quais podem ter sido parcialmente removidos durante a purificação das nanopartículas e ii) rápida evaporação do solvente

hexano (pressão de vapor de 132 mmHg a 20 °C), onde as nanopartículas estão dispersas, evitando o processo de relaxação energético do sistema que promove a formação dos sistemas auto-organizados. Assim, no que diz respeito à rápida evaporação do solvente hexano, este problema pode ser resolvido pela mistura de outro solvente com pressão de vapor menor, que possua características estruturais semelhantes, mantendo a dispersão de nanopartículas estável. Desta forma, uma alíquota de 1 mL de hexano foi adicionado a 1 mL da mistura de ácido oléico, oleilamina e octano (pressão de vapor de 11 mmHg a 20 °C). Em seguida, a amostra de nanopartículas previamente secas em estufas a vácuo a temperatura ambiente foi adicionado a esta mistura. Após a sonificação, uma gota da dispersão resultante foi depositada no porta-amostra de cobre e o solvente evaporado lentamente a temperatura ambiente. Neste contexto, os NB podem ser facilmente auto-organizados através de metodologia similar às descritas para nanopartículas esféricas baseada na evaporação controlada do solvente a partir da dispersão em hexano. Ademais, assim como observado para as NP esféricas, a natureza e o tamanho da cadeia das moléculas orgânicas utilizadas como espaçadores influenciam diretamente a auto-organização dos NB na superfície do substrato. Quando a mistura de ácido oléico e oleilamina foi utilizada como espaçadores orgânicos a orientação longitudinal dos arranjos de NB, com os NB paralelos entre si, pode ser obtida como indica a **Fig. 45**.



**Figura 45.** MET da amostra de NB de FePt orientados longitudinalmente a superfície do substrato utilizando oleilamina e ácido oléico como espaçadores orgânicos.

A fim de verificar a influência de diferentes agentes espaçadores na auto-organização e orientação em relação à superfície do substrato, os espaçadores orgânicos ácido oléico e oleilamina foram substituído por hexadecilamina. Desta forma, um novo e considerável resultado foi observado na substituição por esta molécula orgânica, resultando em arranjos hexagonais de NB orientados perpendicularmente ao plano da superfície do substrato, como mostrado na **Fig 46**.

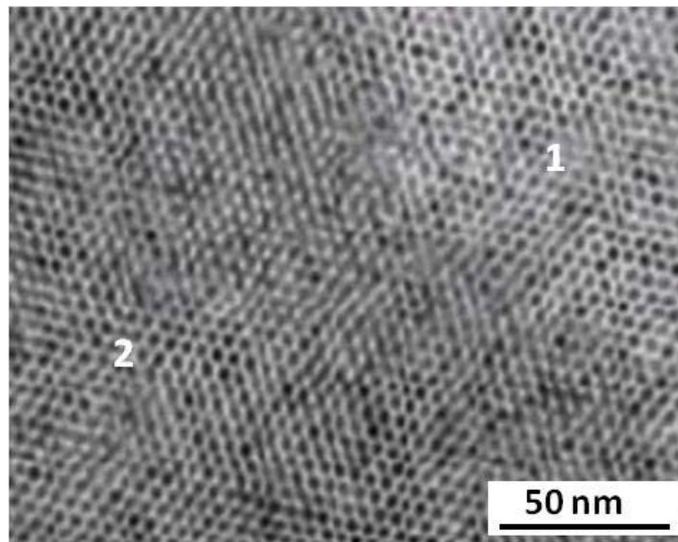


**Figura 46.** MET da amostra de NB de FePt orientados perpendicularmente a superfície do substrato utilizando hexadecilamina como espaçador orgânico.

Neste sistema de NP auto-organizadas obtido, as nanopartículas encontram-se separadas uma das outras por uma distância de aproximadamente 1,6 nm. Tomando como referência que o tamanho da molécula de hexadecilamina (HDA) é de aproximadamente 2,2 nm quando estendida completamente [75], era de se esperar que o espaçamento entre as nanopartículas fosse de aproximadamente 4,4 nm, se somado a contribuição do comprimento da oleilamina presente entre duas nanopartículas. Esta distância não é a observado devido ao fato de que a longa cadeia das moléculas de HDA não se apresenta completamente estendida. Geralmente, em sistemas auto-organizados hexagonais de NP esféricas de FePt, a distância interplanar observada era de 2,4 nm antes do processo de recozimento térmico e 1,5 nm após a este processo, devido a decomposição dos agentes espaçadores [8]. A distância de aproximadamente 1,6 nm observada neste trabalho é bem próximo do sistema de NP esféricas de FePt como-sintetizadas. Este fato pode ser explicado pela ausência de uma dupla ligação na

cadeia da molécula de HDA, conferindo a capacidade de se dobrar mais facilmente. Além disso, o diâmetro de 3 nm dos nanobastões obtidos é menor que o diâmetro das NP esféricas, resultando em um melhor empacotamento das NP na super-rede. De fato, como já mencionado, somente depois do recozimento que a distância entre as NP esféricas de FePt se aproximam do valor de 1,5 nm [8], que é ligeiramente menor ao observado neste trabalho.

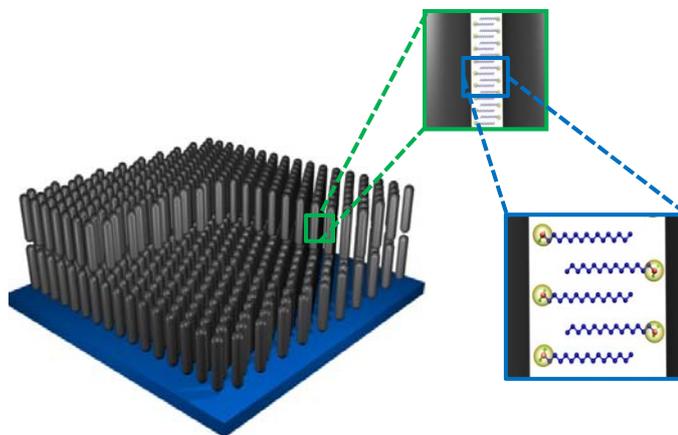
Assim como observado nos sistemas auto-organizados de NP esféricas de FePt, a imagem de MET apresentado na **Fig. 47** mostra a formação de mais de uma camada de NP auto-organizados. É possível observar a formação de sistemas bi-dimensionais na região 1 e tri-dimensionais na região 2 na imagem de MET. A formação de estruturas tridimensionais está estreitamente relacionado com a concentração de nanopartículas presentes na dispersão. De fato, o aumento da quantidade de nanopartículas presentes na dispersão favorece a obtenção deste tipo de estruturas, assim como reportado na literatura científica [8,44].



**Figura 47.** MET da amostra de NB de FePt orientados perpendicularmente a superfície do substrato utilizando HDA como espaçador orgânico e indicando empacotamento em duas e três dimensões, nas regiões (1) e (2), respectivamente.

Embora a formação de estruturas de NP auto-organizadas seja devido ao controle de diversos parâmetros, o arranjo perpendicular a superfície foi alcançada devida principalmente à utilização de HDA como agente espaçador. **A Fig 48** apresenta uma ilustração esquemática do papel desempenhado por esta molécula, logo após a

formação do sistema auto-orientado perpendicularmente a superfície do substrato, evidenciando as duas regiões correspondentes a sistemas bi e tri-dimensionais.



**Figura 48.** Ilustração do sistema de NB orientados perpendicularmente a superfície do substrato.

A falta de elucidação de mecanismos que descrevem a formação de estruturas auto-organizadas dificulta o entendimento dos processos que ocorrem durante a auto-organização. Entretanto, baseando-se nos resultados obtidos e na formação de estruturas auto-organizadas de nanobastões de ouro reportadas na literatura [64,77-79], especula-se que a formação de arranjos longitudinais pode estar relacionada com uma possível adsorção preferencial do agrupamento amina ao longo do NB e do grupo carboxila do ácido oléico na extremidade do NB. No caso dos nanobastões de ouro, foi reportado que as faces cristalinas presentes nas extremidades do nanobastão são diferentes das faces cristalinas presentes nas laterais, e, portanto, ocorre a adsorção seletiva de diferentes surfactantes nas extremidades ou laterais de acordo com a afinidade pela face cristalina [64,77-79]. No caso das NP de FePt, tem sido reportado a preferência da adsorção do ácido oléico nos planos cristalinos em que o número de coordenação do átomo do ferro é maior, devida à afinidade do grupo carboxila com o ferro metálico, e a preferência de adsorção da oleilamina nos planos cristalinos em que o número de coordenação de átomos de platina é maior, devida à afinidade do grupo amina com os átomos de platina. Como nenhum estudo detalhado foi realizado para determinar em quais regiões do nanobastão os surfactantes estão adsorvidos, acredita-se que os planos cristalinos de maior afinidade da oleilamina estejam orientados nas laterais dos nanobastões. Esse fato também pode ser observado na formação

unidimensional das NP direcionada pela oleilamina. Desta forma, durante a lenta evaporação do solvente, as longas cadeias das moléculas orgânicas interagem através das forças de van der Waals, fazendo com que as nanopartículas auto-organizem paralelamente entre as laterais e também pela extremidade dos nanobastões. Com isso, arranjos de NP orientados longitudinalmente podem ser formados. Todavia, no caso da orientação perpendicular, como se especula que o agrupamento amina da HDA se adsorva preferencialmente no maior eixo da NP, a interação de van der Waals responsável pela auto-organização sob a condição submetida ocorrerá apenas nas laterais do NB. A formação das camadas tridimensionais pode estar relacionada apenas pela deposição de uma camada sobre a outra, o qual pode ser influenciado pela maior concentração das NP na dispersão base deste processo. Estudos mais elaborados na formação destes sistemas nanoestruturados auto-organizados serão realizados futuramente, a fim de se obter sistemas com melhora na textura e com controle de formação de camadas bi e tri-dimensionais.

## 5. CONCLUSÃO

O desenvolvimento de uma rota sintética de obtenção de nanopartículas de FePt com a composição química e morfologia controladas foi realizada através de ajustes no processo poliol modificado, utilizando-se acetilacetonato de ferro(III) como precursor de ferro metálico, oleilamina como surfactante e agente redutor e octadeceno como solvente. Além disso, a variação da razão volumétrica entre oleilamina e octadeceno leva a obtenção de NP com morfologias de nanoesfera, nanobastão e nanofios. Ademais, a formação parcial da fase tetragonal, o qual contribui para o aumento da anisotropia magnetocristalina, e a anisotropia de forma relacionada com a morfologia unidimensional da NP levaram a uma melhora nos parâmetros magnéticos das NP como-sintetizadas. De fato, foi observado, no caso do nanobastão, uma melhora nos parâmetros *squareness*, *SFD* e coercividade de aproximadamente 10 kOe, apresentado o melhor comportamento magnético entre as formas obtidas. Acredita-se que seja possível melhorar ainda esses parâmetros aumentando a proporção da fase fct nas amostras como-sintetizadas. Sistemas bi e tri-dimensionais de nanobastões de fct-FePt como sintetizados auto-organizados também foram satisfatoriamente obtidos, utilizando a mistura de ácido oléico e oleilamina ou hexadecilamina, respectivamente, para a orientação longitudinal e perpendicular a superfície do substrato. Esses resultados permitem inferir que o sistema de nanobastões auto-organizados perpendicularmente ao substrato apresenta-se como um excelente candidato a obtenção de mídias de gravação magnética de ultra-alta densidade podendo atingir densidades de Tbits/pol<sup>2</sup>.

## **6. PERSPECTIVAS**

Os resultados obtidos neste trabalho levaram a formação de uma série de perspectivas relacionadas com o desenvolvimento de mídias magnéticas de UHMR em sistemas utilizando tecnologias do tipo SOMA, onde o foco de desenvolvimento está centrado em atingir valores de densidade de gravação na ordem de terabits/pol<sup>2</sup>. A formação direta da fase tetragonal nas NP de FePt na morfologia acicular, mesmo que parcial, leva a possibilidade de desenvolvimento de novas rotas de sínteses químicas em que a etapa de recozimento seja desnecessária, evitando a sinterização e perda da morfologia das NP. Além disso, a obtenção de sistemas bi e tridimensionais de nanobastões orientados perpendicularmente a superfície do substrato, eleva novamente a expectativa do potencial de aplicação das nanopartículas de FePt em sistemas de UHMR, devido a possibilidade de uma solução real, e não mais especulativo, dos problemas relacionados com a falta de alinhamento magnético, que vem limitando a utilização dessas nanopartículas. Ademais, ressalta-se, adicionalmente, que o eixo de crescimento unidimensional das NP aciculares corresponde paralelamente ao eixo de fácil magnetização dos nanocristais, possibilitando uma combinação favorável da anisotropia de forma com a anisotropia magnetocristalina. Dessa forma, novos estudos precisam ser realizados objetivando manter o controle morfológico e composicional alcançados, mas aumentando a proporção da fase fct nas amostras obtidas diretamente durante a síntese para evitar possíveis tratamentos térmicos posteriores.

**REFERÊNCIAS**

1. CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. São Paulo: LTC, 2008. 724 p.
2. MOSER, A. TAKANO, K.; MARGULIES, D. T.; ALBRECHT, M.; SONOBE, Y.; IKEDA, Y.; SUN, S.; FULLERTON, E. E. Magnetic recording: advancing into the future. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 35, p. R157-R167, 2002.
3. SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L. MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, p. 1989-1992, 2000.
4. ANTONIAK, C.; FARLE, M. Magnetism at the nanoscale: the case of FePt. **Modern Physics Letters B**, v. 21, p. 1111-1131, 2007.
5. ROGACH, A. L.; TALAPIN, D. V.; SHEVCHENKO, E. V., KORNOWSKI, A. HAASE, M.; WELLER, H. Organization of matter on different size scales: monodisperse nanocrystals and their superstructures. **Advanced Functional Materials**, v. 12, p. 653-664, 2002.
6. HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, p. 927-934, 2003.
7. LU, A. H., SALABAS, E. L., SCHUTH, F. Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization, and application. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, p. 1222-1244, 2007.
8. VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: Reduction of the fcc-to-L1(0) ordering temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 11062-11066, 2006.
9. WELLER, D.; MOSER, A.; FOLKS, L. BEST, M. E; LEE, W.; TONEY, M. F.; SCHIWICKERT, M.; THIELE, J.; DOENER, M. F. High K-u materials approach to 100 Gbits/in(2). **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 36, p. 10-15, 2000.
10. VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M.; IMAIZUMI, M. Temperature dependence and magnetocrystalline anisotropy studies of self-assembled L1(0)-Fe<sub>55</sub>Pt<sub>45</sub> ferromagnetic nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 123918-123918-5, 2007.
11. ROSS, C. Patterned magnetic recording media. **Annual Review of Materials Research**, v. 31, p. 203-235, 2001.
12. CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. London: Addison-Wesley Publishing. 1972. 666 p.

13. JILLES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. New York: Chapman & Hall. 1991. 440 p.
14. FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física. 2005. 192 p.
15. SUN, S. H. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, p. 393-403, 2006.
16. HOU, Y. L.; KONDOH, H.; CHE, R. TAKEGUSHI, M.; OHTA, T. Ferromagnetic FePt nanowires: Solvothermal reduction synthesis and characterization. **Small**, v. 2, p. 235-238, 2006.
17. MAZUMDER, V.; CHI, M. F.; MORE, K. L.; SUN, S. H. Core/Shell Pd/FePt nanoparticles as an active and durable catalyst for the oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 7848-7849, 2010.
18. KIM, J., LEE, Y., SUN, S. H. Structurally ordered FePt nanoparticles and their enhanced catalysis for oxygen reduction reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 132, p. 4996-4997, 2010.
19. ZENG, H.; LI, J.; LIU, J. P.; WANG, Z. L.; SUN, S. Exchange-coupled nanocomposite magnets by nanoparticle self-assembly. **Nature**, v. 420, p. 395-398, 2002.
20. ZENG, H.; LI, J.; WANG, Z. L.; LIU, J. P.; SUN, S. Bimagnetic core/shell FePt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Nano Letters**, v. 4, p. 187-190, 2004.
21. MAURER, T.; CHABOUSSANT, G.; SOUMARE, Y.; PIQUEMAL, J.; VIAU, G. Magnetic nanowires as permanent magnet materials. **Applied Physics Letters**, v. 91, p. 172501-172501-3, 2007.
22. GAO, J. H.; LIANG, G.; ZHANG, B.; KUANG, Y.; ZHANG, X.; XU, B. FePt@CoS<sub>2</sub> yolk-shell nanocrystals as a potent agent to kill HeLa cells. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 1428-1433, 2007.
23. SUN, X. C.; THODE, C. J.; MABRY, J. K.; HARREL, J. W.; NIKLES, D. E.; SUN, K.; WANG, L. M. Self-assembly of magnetic biofunctional nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10Q901-10Q901-3, 2005.
24. WANG, C.; HOU, Y. L.; KIM, J. M.; SUN, S. A general strategy for synthesizing FePt nanowires and nanorods. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, p. 6333-6335, 2007.
25. CHA, H.; KIM, Y.; KIM, C.; KANG, Y. Study of the magnetic phase of Fe-Pt alloy nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 4666-4669, 2008.

26. RUTLEDGE, R. D.; MORRIS, W. H.; WELLONS, M. S.; GAI, Z.; SHEN, J.; BENTLEY, J.; WITTIG, J. E.; LUKEHART, C. M. Formation of FePt nanoparticles having high coercivity. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 14210-14211, 2006.
27. NGUYEN, H. L.; HOWARD, L. E. M.; SINTION, G. W.; GIBLIN, S. R.; TANNER, B. K.; TERRY, I.; HUGHES, A. K.; ROSS, I. M.; SERRES, A.; EVANS, J. S. O. Synthesis of size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 18, p. 6414-6424, 2006.
28. MAEDA, T.; KAI, T.; KIKITSU, A.; NAGASE, T.; AKIYAMA, J. Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu. **Applied Physics Letters**, v. 80, p. 2147-2149, 2002.
29. MAEDA, T.; KAI, T.; KIKITSU, A.; NAGASE, T.; AKIYAMA, J. Effect of added Cu on disorder-order transformation of L1(0)-FePt. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 38, p. 2796-2798, 2002.
30. KITAKAMI, O.; SHIMADA, Y.; OIKAWA, K.; DAIMON, H. FUKAMICHI, K. Low-temperature ordering of L1(0)-CoPt thin films promoted by Sn, Pb, Sb, and Bi additives. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 1104-1106, 2001.
31. KANG, S.; HARRELL, J. W.; NIKLES, D. E. Reduction of the fcc to L1(0) ordering temperature for self-assembled FePt nanoparticles containing Ag. **Nano Letters**, v. 2, p. 1033-1036, 2002.
32. KIM, J.; RONG, C.; LEE, Y.; LIU, J. P.; SUN, S. From core/Shell structured FePt/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/MgO to ferromagnetic FePt nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 7242-7245, 2008.
33. KIM, J. M.; RONG, C. B.; LIU, J. P.; SUN, S. Dispersible ferromagnetic FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 21, p. 906-909, 2009.
34. FIEVET, F.; LAGIER, J. P.; BLIN, B.; BEAUDOIN, B.; FIGLARZ, M. Homogeneous and heterogeneous nucleations in the polyol process for the preparation of micron and sub-micron size metal particles. **Solid State Ionics**, v. 32-3, p.198-205, 1989.
35. CHEN, M.; PICA, T.; JIANG, Y.; LI, P.; YANO, K.; LIU, J. P.; DATYE, A. K.; FAN, H. Synthesis and self-assembly of fcc phase FePt nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 6348-6349, 2007.
36. POU DYAL, N.; CHAUBEY, G. S.; NANDWANA, V.; RONG, C.; YANO, K.; LIU, J. P. Synthesis of FePt nanorods and nanowires by a facile method. **Nanotechnology**, v. 19, p. 355601-355601-4 2008.
37. IWAMOTO, T.; MATSUMOTO, K.; KITAMOTO, Y.; TOSHIMA, N. Direct synthesis of fct-structured FePt nanoparticles at low temperature with assistance of poly(N-vinyl-2-pyrrolidone). **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 308, p. 564-567, 2007.

38. IWAMOTO, T.; MATSUMOTO, K.; MATSUSHITA, T.; INOKUCHI, M.; TOSHIMA, N. Direct synthesis and characterizations of fct-structured FePt nanoparticles using poly(N-vinyl-2-pyrrolidone) as a protecting agent. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 336, p. 879-888, 2009.
39. JEYADEVAN, B.; HOBBO, A.; URAKAWA, K.; CHINNASAMY, C. N.; SHINODA, K.; TOHJI, K. Towards direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. **Journal of Applied Physics**, v. 93, p. 7574-7576, 2003.
40. JEYADEVAN, B.; URAKAWA, K.; HOBBO, A.; CHINNASAMY, C. N.; SHINODA, K.; TOHJI, K.; DJAYAPRAWIRA, D. D. J.; TSUNODA, M.; TAKAHASHI, M. Direct synthesis of fct-FePt nanoparticles by chemical route. **Japanese Journal of Applied Physics Part 2-Letters**, v. 42, p. L350-L352, 2003.
41. KANG, S. S.; JIA, Z.; SHI, S.; NIKLES, D. E.; HARREL, J. W. Easy axis alignment of chemically partially ordered FePt nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 86, p. 062503-062503-3, 2005.
42. KANG, S. S.; JIA, Z.; SHI, S.; NIKLES, D. E.; HARREL, J. W. Direct synthesis and easy axis alignment of L1(0)-FePt nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10J318-10J318-3, 2005.
43. HOWARD, L. E. M.; NGUYEN, H. L.; GIBLIN, S. R.; TANNER, B. K.; TERRY, I.; HUGHES, A. K.; EVANS, J. S. O. A synthetic route to size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 127, p. 10140-10141, 2005.
44. ZHANG, H. W.; LIU, Y.; SUN, S. H. Synthesis and assembly of magnetic nanoparticles for information and energy storage applications. **Frontiers of Physics in China**, v. 5, p. 347-356, 2010.
45. TERANISHI, T.; MIYAKE, M. **Encyclopedia of nanoscience and nanotechnology**, Stevenson Ranch: American Scientific, 2004. v. 5.
46. SHUKLA, N.; NIGRA, M. M. Synthesis and self-assembly of magnetic nanoparticles. **Surface Science**, v. 601, p. 2615-2617, 2007.
47. PENG, S.; WANG, C.; XIE, J.; SUN, S. H. Synthesis and stabilization of monodisperse Fe nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 10676-10677, 2006.
48. SUN, S.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices (invited). **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 4325-4330, 1999.
49. CHEN, M.; KIM, J.; LIU, J. P.; FAN, H.; SUN, S. Synthesis of FePt nanocubes and their oriented self-assembly. **Journal of the American Chemical Society**, v. 128, p. 7132-7133, 2006.

50. ZENG, H.; RICE, P. M.; WANG, S. X.; SUN, S. Shape-controlled synthesis and shape-induced texture of MnFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 11458-11459, 2004.
51. PENG, S.; SUN, S. H. Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, p. 4155-4158, 2007.
52. HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford: Clarendon Press, 1989. 816 p.
53. SUN, S. H.; FULLERTON, E. E.; WELLER, D.; MURRAY, C. B. Compositionally controlled FePt nanoparticle materials. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 37, p. 1239-1243, 2001.
54. MAZUMDER, V.; SUN, S. H. Oleylamine-mediated synthesis of Pd nanoparticles for catalytic formic acid oxidation. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 4588-4589, 2009.
55. XU, Z.; SHEN, C.; HOU, Y.; GAO, H.; SUN, S. Oleylamine as both reducing agent and stabilizer in a facile synthesis of magnetite nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 1778-1780, 2009.
56. NANDWANA, V.; ELKINS, K. E.; LIU, J. P. Magnetic hardening in ultrafine FePt nanoparticle assembled films. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2823-2826, 2005.
57. SUN, S. H.; ZENG, H.; ROBINSON, D. B.; RAOUX, S.; RICE, P. M.; WANG, S. X.; LI, G. Monodisperse MFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (M = Fe, Co, Mn) nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 273-279, 2004.
58. JIA, Z. Y.; KANG, S.; SHI, S.; NIKLES, D. E.; HARREL, J. W.; SHAMSUZZOHA, M. Improved synthesis and easy-axis alignment of L1(0)-FePt nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 99, p. 08E904-08E904-3, 2006.
59. SUN, S.; ANDERS, S.; THOMSON, T.; BAGLIN, J. E. E.; TONEY, M. F.; HAMMAN, H. F.; MURRAY, C. B.; TERRIS, B. D. Controlled synthesis and assembly of FePt nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 107, p. 5419-5425, 2003.
60. LIU, C.; WU, X.; KLEMMER, T.; SHUKLA, N.; YANG, X.; WELLER, D. Polyol process synthesis of monodispersed FePt nanoparticles. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 108, p. 6121-6123, 2004.
61. AHRENSTORF, K.; HELLER, H.; KORNOWSKI, A.; BROEKARK, J. A. C.; WELLER, H. Nucleation and growth mechanism of Ni<sub>x</sub>Pt<sub>1-x</sub> nanoparticles. **Advanced Functional Materials**, v. 18, p. 3850-3856, 2008.
62. HE, S. T.; GARCIA, I.; GALLO, J.; PENADES, S. A step-heating procedure for the synthesis of high-quality FePt nanostars. **Crytengcomm**, v. 11, p. 2605-2607, 2009.

63. COTTON, F. A.; TROUP, J. M. Reactivity of diiron nonacarbonyl in tetrahydrofuran. I. Isolation and characterization of pyridinetetracarbonyliron and pyrazinetetracarbonyliron. **Journal of the American Chemical Society**, v. 96, p. 3438-3443, 1974.
64. KIM, Y. J.; SONG, J. H. Tailored secondary growth on Au nanorods through regioselective adsorption. **Japanese Journal of Applied Physics**, v. 49, p. 05EA13-05EA13-3, 2010.
65. IMAIZUMI, M.; SOUFEN, C. A.; PINTÃO, C. A. F.; VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M. Structural phase transition study of FePt alloys using ab initio calculation. **Materials Science and Engineering A-Structural Materials Properties Microstructure and Processing**, v. 521-22, p. 167-168, 2009.
66. CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. London: Addison-Wesley, 1978. 555 p.
67. KLUG, H. P.; ALEXANDER, I. E. **X-ray diffraction procedures**. New York: Wiley, 1974. 634 p.
68. CHI, K. M.; CHEN, P. Y. Solvent-dependent, low-temperature solution phase synthesis of FePt nanowires. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 3379-3385, 2008.
69. CHANTRELL, R. W.; O'GRADY, K. Magnetic characterization of recording media. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 25, p. 1-23, 1992.
70. COMSTOCK, R. L. **Introduction to magnetism and magnetic recording**. New York: Wiley & Sons, 1999. 487 p.
71. MORALES, M. P.; SERNA, C. J.; O'GRADY, K.; PRICHARD, L. S.; HUTCHINGS, J. A.; MILFORD, G. H.; DICKSON, D. P. E. Origin of switching field distribution in M-P pigments. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 193, p. 314-317, 1999.
72. O'GRADY, K. Magnetic characterization of recording media. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 26, p. 1870-1875, 1990.
73. KOESTER, E.; JAKUSCH, H.; KULLMANN, U. Switching field distribution and ac bias recording parameters. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 17, p. 2550-2552, 1981.
74. WOOD, R.; HSU, Y.; SCHULTZ, M. **Perpendicular magnetic recording technology**. Disponível em: <[http://www.hitachigst.com/tech/techlib.nsf/techdocs/F47BF010A4D29DFD8625716C005B7F34/\\$file/PMR\\_white\\_paper\\_final.pdf](http://www.hitachigst.com/tech/techlib.nsf/techdocs/F47BF010A4D29DFD8625716C005B7F34/$file/PMR_white_paper_final.pdf)>. Acesso em: 10 dez. 2010.
75. GIDALEVITZ, D.; HUANG, Z. Q.; RICE, S. A. Urease and hexadecylamine-urease films at the air-water interface: an x-ray reflection and grazing incidence x-ray diffraction study. **Biophysical Journal**, v. 76, p. 2797-2802, 1999.

76. ZHEN, S. J.; HUANG, C. Z.; WANG, J.; LI, Y. F. End-to-end assembly of gold nanorods on the basis of aptamer-protein recognition. **Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 21543-21547, 2009.
77. GUERRERO-MARTINEZ, A.; PÉREZ-JUSTE, J.; CARBÓ-ARGIBAY, E.; TARDAJOS, G.; LIZ-MARZÁN, L. M. Gemini-surfactant-directed self-assembly of monodisperse gold nanorods into standing superlattices. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 48, p. 9484-9488, 2009.
78. WANG, Y.; LI, Y. F.; WANG, J.; SANG, Y.; HUANG, C. Z. End-to-end assembly of gold nanorods by means of oligonucleotide-mercury(II) molecular recognition. **Chemical Communications**, v. 46, p. 1332-1334, 2010.
79. WANG, Y.; DEPRINCE, E.; GRAY, S. K.; LIM, X. M.; PELTON, M. Solvent-mediated end-to-end assembly of gold nanorods. **Journal of Physical Chemistry Letters**, v. 1, p. 2692-2698, 2010.