MSc. Tiago Luis da Silva

Síntese e auto-organização de nanopartículas ferromagnéticas metálicas visando aplicações em gravação magnética de ultra-alta densidade e imãs permanentes de elevado desempenho

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação do Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos para a obtenção de título de Doutor em Química.

Área de concentração: Físico-Química

Orientador: Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda

São Carlos

2015

Exemplar revisado

O exemplar original encontra-se em
acervo reservado na Biblioteca do IQSC-USP

DEDICATÓRIA

Dedico esta obra aos meus irmãos Marcelo e Gustavo, aos meus pais Francisco e Joana, à minha amada Driele, sua Família e ao Tales, fruto do nosso amor.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de um modo geral, a tudo e a todos que contribuíram tanto positivamente quanto negativamente para a confecção desta obra. Refiro-me positivo a todos os atos que culminaram nas mais sábias discussões e cunhados resultados, que serviram de tijolos para uma vasta catedral de conhecimento. De tão ávida que esta incessante busca se mostrou, que até os atos mais negativos serviram para cimentar esta consolidação e, portanto, não poderia me eximir em incluí-lo neste agradecimento.

Ao Prof. Dr. Laudemir Carlos Varanda pelas constantes discussões e ensinamentos que suportaram a minha formação acadêmica.

Aos colegas de trabalho do grupo de materiais coloidais que sempre me ajudaram a desempenhar as minhas atividades e que sempre me serviram como ombro amigo, a saber, Daniel, Maradona, Beck, Perereca, João, Rebecca, Mônica, Daniely, Nayane e Piá.

Como sempre, a família Bordoke que sempre estarão ao meu lado no decorrer desta jornada.

À Universidade de São Paulo pela infraestrutura que propiciou o suporte e auxílio necessário para a realização desta obra e a minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. Daniel cornejo, ao Laboratório de Caracterização Estrutural do DEMA-UFSCAR, e ao LNNANO por disponibilizarem a infraestrutura necessária para as caracterizações dos materiais que levaram aos resultados que suportam esta tese.

À Brown University pela infraestrutura e ao Professor Shouheng Sun pela supervisão e convite para o estágio no exterior. À Adriana pela ajuda e apoio durante o estágio no exterior.

Aos meus amigos que conheci no decorrer da minha vida pessoal e profissional.

À FAPESP pelo suporte financeiro e bolsa concedida (FAPESP – processo 2011/06556-5; BEPE 2013/08658-5)

À minha família que sempre me apoiou em todas as minhas decisões e que estava ao meu lado nos momentos mais atribulados que presenciamos.

RESUMO

Nanomateriais de FePt na fase tetragonal de face centrada (fct), SmCo e Carbetos de Cobalto têm sido bastante estudados para a aplicação em gravação magnética e ímãs de elevado desempenho, devido as suas energias magnetocristalinas e coercividades elevadas. Nanopartículas de FePt unidimensionais foram propostas na tentativa de obter melhora no alinhamento magnético das estruturas auto-organizadas. Neste trabalho, a formação de nanobastão e nanofios de FePt foi estudada através da presença de oleilamina e pequena quantidade de monóxido de carbono liberado pelo pentacarbonilferro(0). Estes dois parâmetros foram estudados a fim de analisar a influência no alongamento das nanopartículas e verificou-se que ambos atuam sinergicamente. Foram obtidos tanto nanofios de FePt ramificados de comprimento de 60-100 nm quanto nanobastões de FePt de 20-60 nm de comprimento, ambos com diâmetro de 2-3 nm. Todas as nanopartículas sintetizadas foram obtidas na fase cúbica de face centrada e o processo de tratamento térmico nas temperaturas de 450 °C e 560 °C levou a conversão para a fase tetragonal de face centrada, com custo da sinterização dos nanobastões e nanofios. Os nanobastões, entretanto, apresentaram maior estabilidade térmica se comparado com o nanofio ramificado, obtendo propriedade ferromagnética na amostra. Alternativamente, têm sido obtidos satisfatoriamente nanobastões de platina para posterior recobrimento com ferro para a formação da liga FePt após o processo de recozimento. Na síntese de SmCo, foi estudada a formação da liga diretamente por via química através do uso de redutores comumente utilizados em síntese de nanopartículas, porém foi possível observar apenas uma pequena quantidade da liga $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ quando se utiliza o boroidreto de sódio. Isto se deve, principalmente, ao alto potencial de redução de Sm^{3+} e a sua instabilidade química. Entretanto, foram desenvolvidos métodos promissores para a obtenção de nanopartículas de CoO e SmCoO com tamanho e forma controlada. Além destes sistemas, tem sido obtidas diretamente através de síntese química nanopartículas de carbeto de cobalto com coercividade de até 2,3 kOe e magnetização de 45 emu/g, além de desenvolver um método geral de síntese de carbetos de outros metais.

ABSTRACT

SmCo, face centered tetragonal phase (fct) FePt and CoC nanomaterials have been studied for application in magnetic recording and permanent magnets due to their high coercivity and magnetocrystalline anisotropy. One-dimensional FePt nanoparticles were proposed to improve the magnetic alignment of self-assembled system. In this work, the formation of FePt nanorods and nanowires was studied by using a small amount of carbon monoxide from the precursor pentacarbonyliron(0) and oleylamine. Both parameters of synthesis were studied and was verified that they influence the one-dimensional growth of FePt. In fact, branched FePt nanowires with 60 – 100 nm of length and nanorods with 20 – 60 nm were obtained, both with 2-3 nm of diameters. The FePt nanoparticles were obtained in face centered cubic phase and the transformation to face centered tetragonal phase was carry out in the temperatures of 450 °C and 560 °C, which led the formation of sintered nanoparticles. FePt nanorods have better thermal stability than nanowires according the results obtained. The platinum nanorods covered with iron oxide also were obtained to formation of FePt by thermal treatment. In concern of SmCo syntheses, the formation of SmCo phase directly by chemical synthesis was investigated by using some reduction agent, but was obtained a small amount of smco phase only if the sodium borohydrate was used in the synthesis. This could be occurred due to high reducing potential of Sm^{3+} and its chemical instability. However, some methods were obtained to obtain CoO and SmCoO nanoparticles with size and shape control. Furthermore, cobalt carbide nanoparticles were well obtained with coercivity of 2,3 kOe and magnetization of 45 emu/g, and a new general method to obtain metals carbides was developed.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - a) Regiões de domínios magnéticos separados por paredes de domínios e (b) mudança gradual da orientação dos momentos magnéticos numa parede de domínio	4
Figura 2 - Curva de histerese de um grupo de nanopartículas magnéticas indicando os principais parâmetros requeridos para a gravação magnética.....	5
Figura 3 - Representação da anisotropia magnetocristalina em diferentes estruturas cristalinas: (a) bcc do Ferro e (b) fcc do Níquel.....	7
Figura 4 - Variação da coercividade intrínseca em função do diâmetro da partícula.	11
Figura 5 - Representação ilustrativa de uma curva magnética de um material superparamagnético.	13
Figura 6 - Fluxograma representativo para a síntese de nanopartículas de FePt utilizando vários precursores de ferro metálico.	20
Figura 7 - Fluxograma representativo para a síntese de nanofios de FePt.	22
Figura 8 - Fluxograma representativo para a síntese de nanopartículas de SmCo ₅ utilizando a oleilamina.	27
Figura 9 - Fluxograma representativo para a síntese de nanopartículas de SmCo ₅ utilizando o álcool oleílico.	28
Figura 10 - a) Imagem de TEM e b) XRD da amostra P01a e c) Imagem de TEM e d) XRD da amostra P01b de NP de FePt obtidas utilizando o nonacarbonildiferro(0) depois (a e b) e antes (c e d) do patamar de 120 °C O quadro destacado na figura c) mostra a extremidade dos nanofios de FePt.	35
Figura 11 - Imagens de TEM das amostras (a) P02, (c) P03 e (e) P04; Difrátogramas de raios X das amostras (b) P02, (d) P03 e (f) P04.....	37
Figura 12 - Imagens de TEM das amostras (a) P05, (c) P06; Difrátogramas de raios x das amostras (b) P05, (b) P06.....	39
Figura 13 - Imagem de TEM das amostras a) NF05, b) NF10 e c) NF15; Difrátogramas de raios X das amostras d) NF05, e) NF10 e f) NF15.	41
Figura 14 - Imagem de HRTEM da amostra NF10 obtida na presença de 10 µL de pentacarbonilferro(0).....	42

Figura 15 - a) Imagem de TEM e b) de HRTEM da amostra NF10 mostrando a presença de nanofios e nanoesferas.	43
Figura 16 - Imagem de STEM a) no modo HAADF e b) Dark Field e mapeamento por EDS da amostra NF10.	44
Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra NF10.	45
Figura 18 - Imagem de TEM das amostras a) NF10_ODE, b) NF10_1:4, c) NF10_1:2, d) NF10_1:1, e) NF10 e e) NF10_OAm.	46
Figura 19 - Imagem de TEM da amostra NF10 a) antes e b) depois do processo de separação.	48
Figura 20 - Imagem de TEM das amostras a) NF10, b) NF10_230, c) NF10_260, d) NF10_300 e e) NF10_320.	49
Figura 21 - a) Difratoograma das amostras recozidas. Imagem de TEM das amostras b) NF10_450, c) NF10560, d) NF10_300_450 e e) NF10_300_560.	51
Figura 22 - Representação da célula unitária para ligas FePt com estrutura (A) fcc e (B) fct.	51
Figura 23 - Histerese magnética das amostras a) NF10_450 e NF10_560 e b) NF10_300_450 e NF10_300_560.	52
Figura 24 - Ilustração do processo de proteção das nanopartículas de FePt durante o processo de tratamento térmico através de recobrimento com MgO. ⁴⁸	53
Figura 25 - a) Imagem de TEM e b) difratograma de raios X da amostra de FePtNi.	54
Figura 26 – Imagem de TEM das amostras a) NF_300_350 e b) FePtNi_350; c) Difratoogramas de raios x e d) histerese magnética das amostras NF_300_350 e FePtNi_350.	55
Figura 27 - Ilustração do processo de transformação da nanopartícula core-shell em nanopartículas de FePt.	57
Figura 28 – Imagens de (a) TEM e (b) HRTEM de nanocubos; Imagens de (a) TEM e (b) HRTEM de nanobastões de platina obtidas utilizando hexadecilamina sob a atmosfera de monóxido de carbono.	57
Figura 29 - Imagens de TEM da amostra de platina obtida à a) 160 °C e b) 180 °C.	58

Figura 30 - Imagem de TEM das amostras de nanobastão de magnetita na a) ausência e b) presença de água no meio reacional.....	59
Figura 31 - Imagens de TEM das amostras recobertas a (a) 180 °C e a (c) 230; Difratomogramas de raios x das amostras recobertas a (b) 180 °C e a (d) 230.	60
Figura 32 - Imagem de TEM das amostras a) Pt/Fe_180_350 e b) Pt/Fe_230_350; c) Difratomogramas de raios x e d) histerese magnética das amostras Pt/Fe_180_350 e Pt/Fe_230_350.	61
Figura 33- a) Imagem de TEM e b) difratograma de raios x da amostra SC_SmCo indicando a formação de nanopartículas de fcc e hcp-Co e de óxido de samário.....	64
Figura 34 - a) Imagem de TEM e b) XRD da amostra SC_Co; c) imagem de TEM e d) XRD da amostra SC_Sm.....	65
Figura 35 - Imagem de TEM e b) XRD da amostra SC_Co/Sm; Imagens de TEM das amostras a) SC_Sm/Co_240 e b) SC_Sm/Co_350.....	66
Figura 36 - a) Imagem de TEM e b) difratograma da amostra B_SmCo.	67
Figura 37 - a) Imagem de TEM e b) difratograma da amostra B_Sm.....	68
Figura 38 - Imagens de TEM da amostra de óxido de cobalto obtido utilizando a) apenas álcool oleílico e b) mistura de álcool oleílico e octadeceno.	69
Figura 39 - a) Imagem de TEM e b) difratograma da amostra B_Sm.....	70
Figura 40 – Difratomogramas de raios x das amostras obtidas utilizando o a) hidreto de alumínio e lítio e b) boroidreto de sódio	71
Figura 41- a) Imagem de TEM e b) STEM com mapeamento químico da amostra de SmCo sintetizada com boroidreto de sódios.....	72
Figura 42 Imagens de TEM das amostras a) CoC_01, b) CoC_02 e c) CoC_03; d) Difratomogramas de raios x e e) histerese magnética mostrada para as três amostras de carbeto de cobalto	74
Figura 43 - Difratomogramas de raios x das amostras a) CoC_04 e b) CoC_05. Curvas de magnetização das amostras c) CoC_04 e d) CoC_05.....	76
Figura 44 – a) Difrátograma de raios x e b) curva de magnetização da amostra CoC_07	78
Figura 45 –a) Difrátograma de raios x e b) curva de magnetização da amostra de carbeto de cobalto obtida através de cobalto metálico; c) imagem de TEM das nanopartículas de cobalto metálico; imagens de TEM da amostra	

de carbeto de cobalto obtida através de cobalto metálico d) sem e e) com PVP.....	79
Figura 46 - a) Imagem de TEM e b) difratograma de raios x da amostra de carbeto de ferro; c) imagem de TEM e d) difratograma de raios x da amostra de carbeto de cobalto.....	80

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Diferentes precursores de ferro e nomenclatura das amostras de FePt	21
Tabela 2 - Amostras de nanofios de FePt.....	23
Tabela 3 - Amostras de nanofios de FePt recozidas	24
Tabela 4 - Amostras de nanobastões de platina.....	24
Tabela 5 – Amostras de nanobastões de platina recobertos com óxido de ferro	25
Tabela 6. Amostras de nanopartículas de SmCo_5 utilizando a oleilamina.	27
Tabela 7. Amostras de nanopartículas de SmCo_5 utilizando o álcool oleílico.....	29
Tabela 8. Amostras de carbetos de cobalto.....	30
Tabela 9. Resultados de XRD, TEM e VSM das três amostras de Carbetos de cobalto	75
Tabela 10 – Diferentes precursores utilizados nas sínteses de carbetos de cobalto e suas propriedades magnéticas.....	76

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	1
1.1 Magnetismo em nanoescala.....	3
1.2 Nanopartículas magnéticas metálicas e carbetos metálicos	13
2 OBJETIVOS.....	19
3 PARTE EXPERIMENTAL	20
3.1 Síntese de nanopartículas de FePt.....	20
3.1.1 <i>Influência dos precursores de ferro.</i>	20
3.1.2 <i>Síntese de nanofios e nanobastões de FePt</i>	21
3.1.3 <i>Síntese de nanobastões de FePt através da formação inicial de nanobastões de platina</i>	24
3.2 Síntese de Nanopartículas de SmCo.....	26
3.3 Síntese de carbeto de cobalto	29
3.4 Caracterização das amostras	30
3.4.1 <i>Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)</i>	30
3.4.2 <i>Difratometria de raios X (XRD)</i>	31
3.4.3 <i>Magnetometria de amostra vibrante (VSM)</i>	32
3.4.4 <i>Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)</i>	32
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
4.1 Síntese de Nanopartículas de FePt	33
4.1.1 <i>A Influência dos precursores de ferro</i>	33
4.1.2 <i>Síntese de nanofios e nanobastões de FePt</i>	40
4.1.3 <i>Síntese de Nanobastões de FePt através da formação inicial de nanobastões de platina</i>	56
4.2 Síntese de Nanopartículas de SmCo.....	63
4.3 Síntese de Nanopartículas de Carbeto de Cobalto.....	73
5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS	81
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	84

1 INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico em sistemas de informação que permeou o século XX se deve, em grande parte, ao desenvolvimento de novos materiais com propriedades magnéticas.^{1,2} De fato, estes materiais estão presentes em diversos aparelhos, desde as antigas fitas de áudio e vídeo até aos mais modernos discos rígidos dos computadores.^{1,2} Cada vez mais esses avanços visam à miniaturização de aparelhos e dispositivos eletrônicos, além da elevação de seu desempenho, como no caso das mídias de gravação, no qual se busca o aumento da densidade de armazenamento de informação.²⁻¹¹ Neste caso, a diminuição do tamanho dos grãos e das partículas são fatores essenciais para que as mídias de gravação magnética atinjam elevadas densidades de armazenamento de informações.²⁻¹¹ Dentro deste contexto, as nanopartículas magnéticas vêm recebendo elevado destaque, devido não apenas ao seu tamanho, o qual pode levar a miniaturização desejada, mas, principalmente, devido às suas propriedades diferenciadas em relação aos seus respectivos sólidos estendidos e às espécies atômicas discretas ou moleculares das quais são derivadas.²⁻¹⁴ Estas propriedades conferem às nanopartículas a possibilidade de aplicações em diversas áreas tecnológicas, como exemplo, catálise, biomedicina, biotecnologia, ímãs permanentes de elevado desempenho e gravação magnética avançada.^{14,15}

Até onde vai o nosso conhecimento, a gravação magnética é a técnica de armazenamento de informações dominante, e, apesar dos limites impostos para o desempenho das atuais tecnologias de gravação, o interesse pela técnica ainda permanecerá ativo durante longo tempo.²⁻¹⁴ De fato, a densidade de gravação tem alcançado valores de 30 Gbit.pol⁻² (gigabits por polegada quadrada) em produtos atualmente no mercado, sendo que esse valor vem aumentando a uma taxa de aproximadamente 130 % ao ano desde 1997. Também, o foco do desenvolvimento de novos materiais e tecnologias para armazenamento de informações, caracterizados como sistemas de gravação magnética de ultra-alta densidade (UHMR), está centrado em alcançar valores da ordem de Tbit.pol⁻². As velocidades de leitura de dados estão próximos aos níveis de Gbit.s⁻¹ e têm sofrido aumentos na razão de aproximadamente 40 % ao ano.^{15,16}

O avanço na área de gravação magnética é devido ao desenvolvimento de novas tecnologias nos dispositivos de leitura e gravação, sempre visando à superação dos limites impostos para seu progresso.¹⁻¹⁶ Entre estas tecnologias inovadoras, a SOMA (do inglês, “*Self-Ordered Magnetic Arrays*”) se apresenta como um modo viável para expandir a capacidade de armazenamento de informações das mídias magnéticas.^{9,10} Esta tecnologia visa à utilização de mídias magnéticas compostas de sistemas nanoestruturados auto-organizados de nanopartículas com propriedades ferromagnéticas requeridas para a aplicação em gravação magnética.¹⁶ De um modo mais detalhado, estas nanopartículas são uma parte de um todo, onde individualmente são tratadas como “tijolos de construção”, nos quais atuam em conjunto em sistemas ordenados com alinhamento magnético perpendicular ao plano do substrato, conferindo a capacidade de armazenamento de informações correspondente até um bit de informação por partícula.¹⁶

No que diz respeito à aplicação em ímãs permanentes, o progresso nesta área também ocorreu de maneira extraordinária durante o século XX, atingindo um elevado aumento na qualidade, força e habilidade em armazenar energia caracterizada pelo produto de energia máximo ou $(BH)_{max}$.^{17,18} De fato, nos últimos cem anos o produto de energia máximo conseguido experimentalmente tem aumentado de 2 kJ.m^{-3} para mais de 400 kJ.m^{-3} .¹⁸ Grande parte deste progresso é acompanhada com uma drástica diminuição do volume necessário para os vários tipos de materiais magnéticos apresentarem a mesma capacidade ou desempenho.¹⁹ Os ímãs permanentes modernos são baseados no conjunto de pequenos grãos magnéticos e o desenvolvimento de sistemas nanoestruturados tem traçado o futuro dos materiais de ímãs permanentes de elevado desempenho.¹⁹ Tem sido demonstrado que ímãs feitos de grãos da liga SmCo_5 nanocristalino possuem propriedades magnéticas extraordinárias, pois a alta coercividade pode ser obtida através de comportamentos magnéticos que não pode facilmente se manifestar além dos limites do tamanho de grãos extremamente grandes.¹⁹

Cabe salientar que nem todos os materiais magnéticos podem contribuir para a aplicação em gravação magnética avançada e ímãs permanentes de elevado desempenho. É desejável que as nanopartículas apresentem

propriedades ferromagnéticas, com alta energia magnetocristalina e alta coercividade.²⁰ A diminuição do tamanho destes grãos pode levar ao aumento da densidade da gravação, mas também resultar em diminuição da barreira de energia anisotrópica, que tende a manter os momentos magnéticos acoplados em uma determinada direção. Quanto tal energia é comparável à energia térmica do ambiente, leva a desmagnetização das nanopartículas, fenômeno conhecido como superparamagnetismo.²⁰ Como essa energia anisotrópica é proporcional a constante anisotrópica K_u , materiais com alta anisotropia magnética, tais como FePt ($\sim 7 \text{ MJ.m}^{-3}$) e SmCo₅ ($\sim 14 \text{ MJ.m}^{-3}$), são promissores candidatos a mídias de gravação magnética de ultra-alta densidade, onde o foco de desenvolvimento está centrado em atingir valores de densidade de gravação na ordem de Terabits/pol² e em ímãs permanentes de elevado desempenho.^{2-14,20} As principais propriedades e características que envolvem materiais magnéticos para aplicações em gravação magnética e ímãs de elevado desempenho serão detalhadas nas considerações teóricas/fundamentais a seguir.

1.1 Magnetismo em nanoescala

Assim como já mencionado anteriormente, as nanopartículas apresentam propriedades diferenciadas se comparadas ao seu respectivo sólido estendido.²⁻¹⁴ Este comportamento justifica a grande variedade de suas aplicações em diversas áreas multidisciplinares.^{14,15} Para que isto tenha efeito, as propriedades magnéticas de interesse devem ser controladas e ajustadas de acordo com as necessidades de aplicação. De fato, o comportamento magnético é intensamente dependente do tamanho, morfologia, fase e composição química do material magnético, e o ajuste destas características leva ao desenvolvimento de materiais com propriedades controladas.^{2-14,21} Ainda, no que se diz a respeito da gravação magnética de ultra-alta densidade, a diminuição do tamanho do grão ou da partícula é um fator essencial para que as nanopartículas atuem como tijolos de construção em sistemas auto-organizados a fim de se desenvolver mídias de gravação magnética com densidade de gravação na ordem de Tbits.pol⁻².²⁻¹⁴ Com isso, o entendimento do comportamento das propriedades dos materiais em escala nanométrica é crucial para o desenvolvimento de nanomateriais com propriedades magnéticas adequadas.²⁻¹⁴

Os materiais magnéticos têm gerado contínuo interesse desde os últimos anos da década de 1940 quando a investigação de suas propriedades tornou-se um desafio tanto no ponto de vista científico quanto tecnológico.²¹ Em 1949, em um trabalho pioneiro, Neel e colaboradores definiram o ritmo para a compreensão do comportamento magnético de nanopartículas, levando a um importante desenvolvimento das teorias fundamentais do magnetismo e modelagem de materiais magnéticos, assim como notáveis avanços tecnológicos.²¹ O comportamento magnético de sistemas nanoestruturados pode ser entendido primeiramente através de um paralelo traçado com a sua forma de sólido estendido.²² Para isto, o modo mais usual de analisar as propriedades magnéticas de um material é pela sua resposta ao campo magnético externo aplicado. Os materiais ferromagnéticos em escala macroscópica são divididos espontaneamente em diversos domínios magnéticos.^{1,22-25} Estes domínios são regiões onde os momentos magnéticos são acoplados paralelamente através de uma cooperação mutua, conforme ilustrado na **Figura 1(a)**. A região de domínio magnético é separada por paredes móveis de domínios, onde a direção dos momentos magnéticos é alterada gradativamente na medida em que se afasta de uma região de domínio para outra, uma vez que os momentos magnéticos se acoplam em direções diferentes em cada domínio magnético, assim como mostrado na ilustração da **Figura 1(b)**.^{1,22-25}

Figura 1 - a) Regiões de domínios magnéticos separados por paredes de domínios e (b) mudança gradual da orientação dos momentos magnéticos numa parede de domínio

A existência de paredes de domínios móveis confere ao sistema uma possibilidade de alternância de tamanho e forma de uma região de domínio em detrimento de outra região. Isto é observado quando se aplica um campo magnético externo no material ferromagnético. Sob esta condição, os domínios magnéticos em que os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente ao campo magnético externo aumentam de tamanho em detrimento da diminuição de outros domínios magnéticos desfavoravelmente orientados. Este processo se extingue quando o campo aplicado é suficiente para saturar o sistema. Neste caso, o material atinge a sua magnetização de saturação (M_s), em que não haverá mais outro modo de aumentar a região de domínio magnético alinhado a este campo. Esta propriedade é de extrema importância para as diversas aplicações tecnológicas, sendo que em muitos casos, principalmente para aplicações biomédicas, a magnetização é considerada uma medida do desempenho do material. Após a saturação, a redução do campo magnético aplicado induz o sistema a se comportar de tal maneira em que o fenômeno magnético observado é diferente do caminho de ida, formando assim uma histerese magnética, como observado na **Figura 2**.^{1,22-25}

Figura 2 - Curva de histerese de um grupo de nanopartículas magnéticas indicando os principais parâmetros requeridos para a gravação magnética.

Quando o campo externo é zerado, 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 **Figura 2**, 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. Nesta tecnologia, os bits de gravação têm dois estados de magnetização estáveis correspondendo a M_r e $-M_r$ da curva de histerese descrita anteriormente, e cada bit de gravação corresponde a uma magnetização remanente média de vários grãos isolados da partícula. Para desmagnetizar as partículas em virtude da magnetização remanente, o campo magnético externo deve ser revertido e aumentado até um valor onde o momento magnético total das partículas ou do material seja nulo. Este valor é definido como sendo a coercividade (H_C) do material. Esta é outra importante característica requerida para gravação magnética. Para isto, 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. Ainda, o valor da coercividade não deve ser muito elevado de maneira a exigir que campos externos relativamente fortes devam ser aplicados para possibilitar o processo de gravação e leitura. Essa característica contribui para estabilidade do armazenamento de informação em longo prazo.^{1,22-25}

O perfil da curva de histerese muda de um material magnético para outro, devido à diferença de composição química do material e da fase cristalina.²³ Outro fator que pode alterar o perfil da curva de histerese é a anisotropia magnética apresentada pelo material.²³ Em um mesmo material, podem ser observados vários tipos de anisotropia, se destacando a (i) anisotropia magnetocristalina, o qual está relacionado à posição dos átomos na rede cristalina e a (ii) anisotropia de forma, relacionada com a morfologia da partícula. De uma maneira geral, a anisotropia magnética está relacionada com a preferência dos dipolos magnéticos se orientarem em uma determinada direção.²³ No que diz respeito à anisotropia magnetocristalina, a anisotropia é a preferência de um determinado material em

se orientar em um determinado eixo cristalográfico. Para cada material esta característica se altera, uma vez que se altera a composição química e a fase do material. A direção cristalográfica preferencial é diferente de um material a outro de acordo com a fase cristalográfica. Além disso, um mesmo material pode possuir mais de uma fase cristalográfica que se altera de acordo com as condições físicas externas e, então, possuir diferente anisotropia magnetocristalina. A direção cristalográfica em que há maior facilidade de ocorrer a magnetização é atribuída o nome de eixo de fácil magnetização, ao passo que a direção cristalográfica que é difícil ocorrer a magnetização é conhecida como eixo de difícil magnetização.²³ Este comportamento pode ser observado em diferentes cristais simples, tais como o níquel (fcc, estrutura cúbica de face centrada) e ferro (bcc, estrutura cúbica de corpo centrado), quando o campo magnético externo é aplicado em diferentes direções cristalográficas [100], [110] e [111], como representado nas ilustrações da **Figura 3**

Figura 3 - Representação da anisotropia magnetocristalina em diferentes estruturas cristalinas: (a) bcc do Ferro e (b) fcc do Níquel.

Para o níquel fcc, representado na **Figura 3(a)**, o eixo de fácil magnetização corresponde à direção cristalográfica [111]. O eixo de fácil magnetização para o bcc-Fe, representado na ilustração da **Figura 3(b)** corresponde à direção cristalográfica [100]. Inversamente, um eixo de difícil magnetização corresponde à direção cristalográfica onde a saturação magnética ocorre de maneira mais lenta.²³ Eixos de difícil magnetização para Ni e para o Fe correspondem, respectivamente, às direções [100] e [111].²³ A curva de magnetização apresentada na **Figura 3(c)**, mostra que dependendo da orientação cristalográfica de bcc-Fe e fcc-Ni em relação ao campo magnético aplicado, a magnetização de saturação é alcançada de maneira diferente. A anisotropia magnetocristalina é devida, principalmente, 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 girar 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.²³

A anisotropia de forma, por sua vez, não é intrínseca ao material como a anisotropia magnetocristalina, ou seja, não depende dos constituintes do material e da fase cristalográfica, porém é dependente da forma da partícula. Esse tipo de anisotropia pode ser mais bem explicada ao considerar partículas policristalina de

formas esférica e não-esférica. 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. Cabe aqui ressaltar, que tanto a anisotropia magnetocristalina quanto a anisotropia de forma pode existir em um mesmo material. Assim, a energia anisotrópica de uma partícula, que depende da anisotropia magnetocristalina, poderá ainda ser elevada ao modificarmos a morfologia da partícula de tal modo que o eixo de fácil magnetização devido à anisotropia magnetocristalina se alia ao eixo de fácil magnetização devido à forma da partícula. Como mostrado adiante, este comportamento é desejado para a gravação magnética e ímãs permanentes, uma vez que a alta coercividade proporcionada por este acoplamento e o alinhamento magnético são parâmetros essenciais para que estas aplicações tenham sucesso.²³

Além do efeito apresentado pelos materiais magnéticos sobre um campo magnético externo, o comportamento magnético do material pode ser significativamente influenciado à medida que se altera o tamanho do material. Os desvios do comportamento magnético do sólido estendido apresentado por materiais em escalas nanométricas são devido aos efeitos de superfície e de tamanho finito. De fato, quando diminuimos o tamanho de um sólido estendido, a razão entre a área de superfície e o volume da partícula aumenta, e os efeitos de superfície se tornam mais pronunciados. Então, além do efeito de tamanho finito, em termos de fenômeno magnético, este comportamento resulta, basicamente, da ação de três efeitos associados à superfície, como se segue: a) supressão da magnetização induzido pela superfície; b) superfície de vidro de spin e c) anisotropia de superfície.^{26,27}

Em materiais magnéticos, a ordem na superfície é modificada e, diferentes propriedades como a magnetização, a temperatura de transição, ou a anisotropia podem ser fortemente afetadas. Em sistemas ferromagnéticos, o acoplamento magnético na região de superfície pode ser altamente frustrado, levando a depleção do ferromagnetismo. Por isso, esta camada é chamada de camada

magnética morta.²⁶ A explicação para este fenômeno ainda é objeto de estudo e, portanto, não há entendimento completamente acordado. Outro comportamento observado na propriedade magnética de nanopartículas devido ao efeito de superfície é o "vidro de spin".²⁷ Nestes materiais, os spins provenientes dos átomos de superfície, conhecido como spins rotados, apresentam uma desordem semelhante à ordenação posicional de um material vítreo, resultando em propriedades magnéticas anômalas. Outra anisotropia magnética apresentada pelas nanopartículas é a anisotropia de superfície. Assim como já mencionado a alta razão área de superfície/volume em nanopartículas acentua as propriedades provenientes da superfície. Desta forma, a anisotropia de superfície é importante para os materiais em escala nanométrica. Essa anisotropia resulta da quebra de simetria das redes na superfície.²¹

Além dos efeitos de superfícies apresentados pelas nanopartículas, outro efeito, não menos importante, é o efeito de tamanho finito. Este efeito, basicamente, pronuncia-se na temperatura de transição e no comportamento superparamagnético do material.²⁸⁻³⁰ De fato, a temperatura de transição de Curie (temperatura crítica de transição entre o comportamento ferromagnético e paramagnético em um material) é fortemente dependente do tamanho do material magnético e diminui à medida que se reduz o tamanho da partícula. A zero Kelvin, todos os momentos magnéticos se apresentam alinhados de forma a descrever o mais baixo estado energético no material. Quando a temperatura aumenta, as flutuações de spin começam a ocorrer. A distância sobre a qual as flutuações do sistema estão correlacionadas é conhecida como comprimento de correlação " ξ ". Em sistemas macroscópicos, o comprimento de correlação ξ aumenta com a temperatura e diverge na temperatura de transição de Curie, T_C , na qual a desordem magnética em um ponto mantém o sistema aleatório e a transição da fase ferromagnética-paramagnética ocorre. Em sistemas com dimensões reduzidas, o crescimento de ξ com a temperatura é limitada pela menor dimensão " d " da partícula, e o sistema exibe uma temperatura de transição reduzida $T_C(d)$ devido aos efeitos do tamanho finito.²⁸⁻³⁰

Em materiais na escala macroscópica, 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 (**Figura 4**, D_s , do inglês “*single domain diameter*”). 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. De maneira semelhante, a coercividade do material é dependente do seu tamanho.²³ A **Figura 4** mostra esquematicamente a variação da coercividade intrínseca H_{Ci} em função do diâmetro da partícula (D).

Figura 4 - Variação da coercividade intrínseca em função do diâmetro da partícula.

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.²³

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

Abaixo do diâmetro crítico **D_s** , a partícula torna-se monodomínio e a coercividade atinge um máximo nesta faixa de tamanho. Nessa situação, cada partícula comporta-se como um pequeno imã e os acoplamentos são interpartículas de forma que o alinhamento depende da rotação da partícula toda e não de paredes de domínio que podem girar gradativamente. Ao diminuir ainda mais o tamanho da partícula, abaixo do diâmetro crítico **D_s** , 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.²³

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

A coercividade é nula quando alcança outro diâmetro crítico, **D_p** (do inglês, “*paramagnetic diameter*”). 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 **θ** é o ângulo entre a magnetização e o eixo de fácil magnetização.²³

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

À medida que o diâmetro da partícula diminui, a energia anisotrópica **$K_{ef}V$** também diminui até ser excedido pela energia térmica **$K_B T$** , onde **K_B** é a constante de Boltzmann e **T** a temperatura. Desta forma, quando **$K_{ef}V$** é menor do que **$K_B T$** , o limite superparamagnético é atingido. Materiais superparamagnéticos, em linhas gerais, podem ser descritos por apresentarem magnetização apenas na presença de um campo magnético externo e quando este é removido, a partícula não permanece magnetizada. Estes materiais têm como principal característica o fato de não apresentarem histerese magnética, o que os tornam indesejáveis para a aplicação em gravação magnética, assim como mostrado na curva de magnetização da **Figura 5**.

Figura 5 - Representação ilustrativa de uma curva magnética de um material superparamagnético.

1.2 Nanopartículas magnéticas metálicas e carbetos metálicos

As nanopartículas magnéticas metálicas podem ser sintetizadas e auto-organizadas para formar uma matriz regular sem a necessidade de técnicas litográficas¹⁶. Geralmente, utilizam-se métodos baseados em síntese química, os quais apresentam 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, baixo custo, maior flexibilidade do substrato usado para a organização desses materiais e potencial para produção em larga escala.³¹

Recentemente, nanopartículas de FePt com forma variando de nanoesferas, nanobastões a nanofios tem sido sintetizadas como potenciais candidatos para armazenamento magnético de dados de ultra-alta densidade.¹⁵ 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.³² As ligas de FePt de estrutura tetragonal de face centrada (fct, $L1_0$ -FePt) são de grande interesse tecnológico para tais aplicações devido a sua alta anisotropia magnetocristalina e coercividade de até 30 kOe.^{32,33}

Métodos de preparação de nanopartículas de $L1_0$ -FePt geralmente envolvem a formação inicial de nanopartículas de FePt de estrutura cúbica de face centrada (fcc), com características magnéticas moles, as quais podem ser transformadas na fase fct por recozimento.¹⁵⁻³²⁻³⁵ O recozimento em temperaturas próximas de 580 °C é necessário para converter completamente as nanopartículas em estrutura tetragonal de face centrada. No entanto, o recozimento em temperaturas da ordem de 550-580 °C leva à considerável coalescência das nanopartículas e perda de ordem posicional nos arranjos auto-organizados.¹⁵ É possível encontrar na literatura poucos trabalhos onde foi possível obter nanopartículas diretamente na fase tetragonal.³⁶⁻⁴² Entretanto, nestes trabalhos, as nanopartículas encontram-se parcialmente na fase tetragonal, sendo que grande parte das mesmas ainda possuem a estrutura fcc geralmente observada em partículas como sintetizadas. Apesar disso, nesse poucos trabalhos, é possível extrair importantes informações que indicam a possibilidade de síntese direta na fase tetragonal, a qual é mais estável termodinamicamente que a fase cúbica.⁴⁰ Desta forma, a obtenção de nanopartículas na fase cúbica é devido à rápida cinética de reação. Acredita-se que o controle de alguns parâmetros experimentais possa reduzir a velocidade cinética da reação. Se isto puder ser controlado, a possibilidade de se obter uma estrutura cristalina mais ordenada deve aumentar.³⁶⁻⁴²

Apesar dos progressos alcançados com o desenvolvimento de novas rotas sintéticas, 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 nas três direções.^{32,42} Como possível solução, recentes trabalhos na literatura sugerem que nanopartículas unidimensionais, essencialmente nanobastões, poderiam ser utilizados para obter textura e alinhamento magnético.³² Apesar disso, até onde se baseia nosso conhecimento, ainda poucos esforços têm sido feito para sintetizar nanopartículas de FePt alongadas, já que muitos dos trabalhos reportando síntese de nanopartículas de FePt, quase que em sua totalidade, estão focalizados na síntese de nanopartículas esféricas ou cúbicas.^{32,35,42-51} Ademais, geralmente os nanofios e nanobastões resultantes apresentam-se ou em formas mal definidas ou em aglomerados.³² Ressalta-se, adicionalmente, 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.¹⁵ Recentemente, o nosso grupo de pesquisa vem desenvolvendo métodos de sínteses em que nanobastões são sintetizados parcialmente na fase tetragonal.^{41,42}

As ligas de SmCo, tais como SmCo₅ e Sm₂Co₁₇, são os mais importantes materiais magnéticos metálicos utilizados como ímãs permanentes, apresentando as mais altas energias magnetocristalina.⁵² A liga SmCo₅ apresenta uma estrutura hexagonal compacta (hcp) onde pares de átomos de cobalto estão presentes em camadas alternadas ao longo do eixo cristalográfico *c*.⁵² A direção do eixo de fácil magnetização dos compostos intermetálicos de SmCo corresponde ao eixo *c* e a anisotropia magnetocristalina é da ordem de 108 erg.cm⁻³.⁵² Além disso, esses compostos exibem Temperatura de Curie muito alta ($T_C = 1020$ K), superior a qualquer outra classe de materiais magnéticos permanentes, tal como FePt ($T_C = 750$ K) e Nd₂Fe₁₄B ($T_C = 585$ K), para aplicações em altas temperaturas.²⁰ Se nanopartículas de SmCo apresentando essas características magnéticas forem preparadas por processos químicos ou físicos, então essas NP poderão ser utilizadas como potenciais candidatos à gravação magnética de ultra-alta densidade e armazenamento de energia.⁵³ Entretanto, apesar das surpreendentes características magnéticas, a síntese de nanopartículas de SmCo é ainda um desafio devido à alta reatividade do metal terra rara Sm em escala nanométrica.^{20,53} Além disso, pouco esforço tem sido feito para a fabricação de nanopartículas de SmCo via métodos físicos e químicos.^{20,53} Recentemente, nanopartículas de SmCo foram preparadas pela redução da estrutura *core/shell* Co/Sm₂O₃ através de recozimento a 900 °C e também por métodos de sínteses baseados no método do poliol obtendo, respectivamente, coercividade próximo de 8 kOe e 1,5 kOe a temperatura ambiente.^{48,54}

Em relação à aplicação em materiais magnéticos permanentes, o sucesso no desenvolvimento desses materiais é atribuído a nanopartículas magnéticas metálicas que apresentam anisotropia magnetocristalina e magnetização remanentes relativamente altas.²⁰ Como essas duas características não são observadas conjuntamente em uma única liga, foi proposto em 1991 por Kneller e

Hawig um método alternativo para aumentar o produto de energia através do desenvolvimento de nanocompósitos apresentando acoplamento de troca entre uma fase dura (alta anisotropia magnética) e fase mole (alta magnetização remanente).²⁰ Ressalta-se que a liga SmCo_5 , apesar de não possuir alta magnetização remanente, já apresenta produto de energia elevado devido à alta anisotropia magnetocristalina.²⁰ Compósitos de SmCo_5 acoplado com Fe foram recentemente desenvolvidos e apresentam momento magnético remanente 25% maior que a liga pura.²⁰ Além de SmCo , compósitos de FePt também foram desenvolvidos. Estes foram preparados pela auto-organização de NP de FePt e Fe_3O_4 e reduzida através de recozimento a 650 °C por 1 hora. Durante o recozimento, as NP de fcc-FePt foram transformadas em fct-FePt e NP de Fe_3O_4 foram reduzidas a Fe que através de interdifusão com FePt resultou em Fe_3Pt . Estes nanocompósitos apresentaram uma fase dura (fct-FePt) e uma fase mole (Fe_3Pt) e atingiram valores de produto de energia de 160 kJ.m^{-3} o qual excede 117 kJ.m^{-3} o valor observado para as NP auto-organizadas de fct-FePt puras. Nanocompósitos baseados em FePt também foram desenvolvidos pela auto-organização de estruturas *core/shell* de FePt/ Fe_3O_4 seguida de recozimento obtendo produto de energia de 144 kJ.m^{-3} .²⁰ Em linhas gerais, apesar de NP de SmCo_5 apresentar maior anisotropia magnetocristalina se comparada a FePt, poucos esforços tem sido feito para o desenvolvimento de um procedimento sintético adequado em que nanopartículas ferromagnéticas de SmCo_5 fossem obtidas com tamanho e forma controlados.⁴⁸

Recentemente, nanopartículas de carbeto de cobalto nas fases metaestáveis Co_2C e Co_3C têm sido obtidas diretamente através de síntese química com coercividade de até 3,5 kOe e surgem como potencial candidato para manufatura de ímãs permanentes de elevado desempenho às suas propriedades magnéticas.^{48,52} Neste caso, foi utilizado o método do poliol empregando tetraetilenoglicol como solvente e agente redutor. Uma das vantagens do método de síntese química é a possibilidade de controle das características estruturais e morfológicas. Uma vez controlando estas características o material pode ser modificado de acordo com a propriedade desejada. Desta maneira, o controle da fase e do tamanho destas nanopartículas pode levar a obtenção direta de ímãs permanentes de alta coercividade. Como

este método é recente, muito estudo ainda deve ser feito para a obtenção de nanopartículas com essas características.

O procedimento de auto-organização das nanopartículas é uma etapa importante para o desenvolvimento de novos materiais nanoestruturados nas aplicações em gravação magnética de ultra-alta densidade e imãs permanentes de elevado desempenho.²⁰ A tecnologia SOMA visa à obtenção de sistemas nanoestruturados auto-organizados que possam fornecer a capacidade de armazenamento correspondente a um bit de gravação por partícula. Além disso, aliado ao processo de gravação magnética perpendicular ao plano substrato e as tecnologias de gravação magnética assistida por calor (do inglês “*Heat Assisted Magnetic Recording – HAMR*”), os novos rumos traçados para gravação magnética visa atingir valores de densidade de gravação próximo de 40 Gbits.pó²⁻¹⁴. Para surtir o efeito desejado, nanopartículas com as propriedades ferromagnéticas podem ser utilizados como “tijolos de construção” destes sistemas nanoestruturados, e o alinhamento magnético necessário para a gravação perpendicular será conferida pelo controle da morfologia unidimensional dessas nanopartículas. Assim, a alta energia magnetocristalina dessas ligas aliada com a energia anisotrópica da morfologia acicular resultará em valores de coercividade maiores do que atualmente encontrados para as NP esféricas.²⁰

Há vários métodos de obtenção de sistemas de nanopartículas auto-organizadas em estruturas altamente ordenadas à longa distancias, conhecidas como superredes, comparável com a cristalização, onde os átomos dos elementos se arranjam para formar uma estrutura cristalina periódica.^{20,54-56} Em uma superrede 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).⁵⁵ 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 nanopartículas 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.⁵⁴ 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.⁵⁶ 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.⁵⁴⁻⁵⁶

Na literatura, é reportada a obtenção de várias super-redes de nanopartículas magnéticas com diversas morfologias em sistemas bi e tri-dimensionais.^{32,49,57-61} A concentração das nanopartículas na dispersão é um dos parâmetros mais convenientes para ajustar à auto-organização em uma ou mais camadas, ao passo que o comprimento dos agentes espaçadores normalmente ajusta a distância interplanar das nanopartículas auto-organizadas.⁵⁴⁻⁵⁶

Diante do exposto nesta revisão bibliográfica, é possível resumir o estado da arte em se tratando de sistemas nanoestruturados de magnetos duros quanto aos atuais desafios em: (i) o desenvolvimento de rotas sintéticas que permitam obtenção de sistemas com composição química, morfologia e propriedades magnéticas adequadas para atingir sistemas com elevado produto de energia máximo; (ii) avançar no que diz respeito a estabilização das fases de SmCo em nanopartículas obtidas por rotas químicas; (iii) promover o estudo de novos materiais que apresentem maior estabilidade química e possam atingir valores satisfatórios do produto de energia máximo.

2 OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho foram traçados de forma a propiciar avanços nos estudos e no conhecimento de metodologias de síntese através de rotas química de sistemas nanoparticulados/nanoestruturados em materiais que se apresentam como magnetos duros quando na forma de sólido estendido. Desta forma, os objetivos podem ser resumidos como:

1. Desenvolver e adequar metodologias de síntese para a obtenção de nanopartículas magnéticas de FePt, SmCo e Carbetos de Cobalto com tamanho e forma controlados;
2. Realizar a caracterização magnética, química e estrutural a fim de correlacionar os efeitos das propriedades à funcionalidade das nanopartículas obtidas.

3 PARTE EXPERIMENTAL

3.1 Síntese de nanopartículas de FePt

3.1.1 Influência dos precursores de ferro

Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de acetilacetato de platina(II) (0,245 mmol), precursor de ferro metálico (0,3 mmol), oleilamina (OAm) em octadeceno (ODE) na proporção 2:1 OAm/ODE e volume total de 20 mL foi aquecida até ~60 °C e mantida sob agitação por 30 minutos para a completa solubilização dos reagentes precursores dos metais. Logo após, foi aquecida até 120 °C e mantida sob agitação por 30 min. Posteriormente, a mistura foi lentamente aquecida a 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 180 °C e mantida sob agitação na temperatura de refluxo por 3 horas.⁴² O procedimento experimental é representado esquematicamente no fluxograma da **Figura 6**.

Figura 6 - Fluxograma representativo para a síntese de nanopartículas de FePt utilizando vários precursores de ferro metálico.

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 dispersas em aproximadamente 15 mL de hexano, precipitadas com a adição de 40 mL de etanol e centrifugadas. Finalmente, as amostras foram dispersas em hexano e estocadas para posterior caracterização.

As diferentes amostras obtidas pelas sínteses realizadas utilizando diversos precursores de ferro e algumas observações sobre a metodologia são mostradas na **Tabela 1**. Estas modificações foram realizadas a fim de verificar a influência dos precursores ferro nas características das nanopartículas.

Tabela 1 – Diferentes precursores de ferro e nomenclatura das amostras de FePt

Amostra	Precursor de Fe	Observações
P01a	Nonacarbonildiferro(0)	Adicionado após 120 °C
P01b	Nonacarbonildiferro(0)	-
P02	Benzoilferroceno	-
P03	Diacetilferroceno	-
P04	Carboxaldeidoferroceno	-
P05	Acetilacetonato de Ferro(II)	-
P06	Acetilacetonato de Ferro(III)	-

3.1.2 Síntese de nanofios e nanobastões de FePt

Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de acetilacetonato de platina(II) (0,245 mmol), acetilacetonato de ferro(III) (0,3 mmol), oleilamina (OAm) em octadeceno (ODE) na proporção 2:1 OAm/ODE e volume total de 20 mL foi aquecida até ~60 °C e mantida sob agitação por 30 minutos para a completa solubilização dos reagentes precursores dos metais. Logo após, foi aquecida até 120 °C e mantida sob agitação por 30 min. Posteriormente, foi adicionado uma pequena quantidade de pentacarbonilferro(0) ao sistema e a mistura foi aquecida em 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 180 °C e mantida sob agitação e refluxo por 3 horas.⁴² O

procedimento experimental é representado esquematicamente no fluxograma da **Figura 7**.

Figura 7 - Fluxograma representativo para a síntese de nanofios de FePt.

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 dispersas em aproximadamente 15 mL de hexano, precipitadas com a adição de 40 mL de etanol e centrifugadas. As amostras foram dispersas em hexano e estocadas para posterior caracterização.

A síntese foi repetida utilizando outras condições destacada nas observações mostrada na **Tabela 2**, fixando os demais parâmetros de acordo com o procedimento descrito acima.

Tabela 2 - Amostras de nanofios de FePt

Amostra	Observações
NF05	Adicionado 5 μL pentacarbonilferro(0)
NF10	Adicionado 10 μL pentacarbonilferro(0)
NF15	Adicionado 15 μL pentacarbonilferro(0)
NF10_OAm	Utilizado apenas oleilamina como solvente
NF10_1:1	Utilizado OAm/ODE 1:1 v/v
NF10_1:2	Utilizado OAm/ODE 1:2 v/v
NF10_1:4	Utilizado OAm/ODE 1:4 v/v
NF10_ODE	Utilizando apenas octadeceno
NF10_230	Temperatura final de 230 $^{\circ}\text{C}$
NF10_260	Temperatura final de 260 $^{\circ}\text{C}$
NF10_300	Temperatura final de 300 $^{\circ}\text{C}$
NF10_320	Temperatura final de 320 $^{\circ}\text{C}$
FePtNi	Adicionado acetilacetato de níquel

Algumas amostras sintetizadas foram tratadas termicamente a fim de promover a transição entre as fases cúbica (fcc) e tetragonal de face centrada (fct). O procedimento de tratamento térmico das nanopartículas foi realizado em um forno tubular Thermoline (modelo F79335-70) nas temperaturas de 450 $^{\circ}\text{C}$ e 560 $^{\circ}\text{C}$ com rampa de 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ na presença de nitrogênio por cerca de 30 minutos cada.

Além disso, foram realizadas o procedimento de tratamento térmico em outras amostras a temperatura de 350 $^{\circ}\text{C}$ com rampa de 20 $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$ na presença de nitrogênio por cerca de 6 horas cada. As diferentes amostras tratadas termicamente e as algumas observações do procedimento de tratamento térmico são mostradas na **Tabela 3**.

Tabela 3 - Amostras de nanofios de FePt recozidas

Amostra	Observações
NF10_450	Amostra NF10 tratada a 450 °C
NF10_560	Amostra NF10 tratada a 560 °C
NF10_300_450	Amostra NF10_300 tratada a 450 °C
NF10_300_560	Amostra NF10_300 tratada a 560 °C
NF10_300_350	Amostra NF10_300 tratada a 350 °C
FePtNi_350	Amostra FePtNi tratada a 350 °C

3.1.3 Síntese de nanobastões de FePt através da formação inicial de nanobastões de platina

Síntese de nanobastões de platina: Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de acetilacetonato de platina(II) (0,245 mmol), e oleilamina (OAm) em octadeceno (ODE) na proporção 2:1 OAm/OD em um volume total de 20 mL foi aquecida até 60 °C e mantida sob agitação por 30 minutos para a completa solubilização dos reagentes. Logo após, foi aquecida até 120 °C e mantida sob agitação por 30 min. Posteriormente, foi adicionado 10 µL de pentacarbonilferro(0) ao sistema e a mistura foi aquecida a 5 °C.min⁻¹ até a temperatura de 180 °C e mantida sob agitação por 30 minutos. Em outro procedimento, a síntese foi repetida modificando a temperatura final para 160 °C por cerca de 30 minutos.⁴²

Este procedimento é análogo à síntese de nanofios de FePt apresentada anteriormente sem utilizar o acetilacetonato de ferro(III). A **Tabela 4** mostra a rotulação e as observações referentes aos dois procedimentos de obtenção de nanobastões de platina metálica.

Tabela 4 - Amostras de nanobastões de platina

Amostra	Observações
Pt_160	Temperatura final de 160 °C mantida por 30 minutos
Pt_180	Temperatura final de 180 °C mantida por 30 minutos

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 foi descartado e as partículas foram dispersas em aproximadamente 15 mL de hexano, precipitadas com a adição de 40 mL de etanol e centrifugadas. As amostras foram dispersas em hexano e estocadas para posterior caracterização.

Recobrimento com óxido de ferro: Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de acetilacetato de platina(II) (0,245 mmol), e oleilamina (OAm) em octadeceno (ODE) na proporção 2:1 OAm/OD em um volume total de 20 mL foi aquecida até 60 °C e mantida sob agitação por 30 minutos para a completa solubilização dos reagentes precursores dos metais. Logo após, foi aquecida até 120 °C e mantida sob agitação por 30 min. Posteriormente, foi adicionado 10 µL de pentacarbonilferro(0) ao sistema e a mistura foi aquecida a 5 °C.min⁻¹ até a temperatura de 160 °C e mantida sob agitação. Após 30 minutos, foi adicionado ao sistema acetilacetato de ferro(III) (0,3 mmol) dissolvido em 3 mL de oleilamina. A temperatura do sistema foi aumentada até 180 °C e mantida por 30 minutos. Em outro sistema, a temperatura foi aumentada de 160 °C para 230 °C e mantida por cerca de 30 minutos.

Tabela 5 – Amostras de nanobastões de platina recobertos com óxido de ferro

Amostra	Observações
Pt/Fe_180	Temperatura final de 180 °C mantida por 30 minutos
Pt/Fe_230	Temperatura final de 230 °C mantida por 30 minutos
Pt/Fe_180_350	Amostra Pt/Fe_180 tratada a 350 °C em N ₂
Pt/Fe_230_350	Amostra Pt/Fe_230 tratada a 350 °C em N ₂

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 foi descartado e as partículas foram dispersas em aproximadamente 15 mL de hexano, precipitadas com a adição de 40 mL de etanol e centrifugadas. As amostras foram dispersas em hexano e estocadas para posterior caracterização. Estas amostras foram tratadas termicamente a

temperatura de 350 °C por cerca de 6 horas em atmosfera de nitrogênio. Os detalhes e nomenclatura das amostras são mostrados na **Tabela 5**.

Síntese de nanobastões de magnetita: Em um béquer, 0,2 g de hexadecilamina e 2,0 mL de ácido oléico foram adicionados em 8 mL de n-octanol, e a mistura foi aquecida até 50 °C para formar um líquido homogêneo, sob agitação magnética. Após o resfriamento da solução, 2,0 mL de pentacarbonilferro(0) foi adicionado. A mistura foi transferida para um sistema de autoclave com cilindro de Teflon de 15 mL. A autoclave foi aquecida a temperatura de 200 °C por 6 horas. 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 foi descartado e as partículas foram dispersas em aproximadamente 15 mL de hexano, precipitadas com a adição de 40 mL de etanol e centrifugadas. As amostras foram dispersas em hexano e estocadas para posterior caracterização.

3.2 Síntese de Nanopartículas de SmCo

Síntese utilizando oleilamina como solvente: Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de acetilacetato de samário(III) (0,5 mmol), acetilacetato de cobalto(II) (2,5 mmol) em oleilamina foi aquecida até 110 °C e mantida sob agitação por 30 minutos para a completa solubilização dos reagentes. Posteriormente, a mistura foi aquecida com uma rampa de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 350 °C e mantida sob agitação e refluxo por 3 horas. O procedimento experimental é representado esquematicamente no fluxograma da **Figura 8**.

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 dispersas 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 amarelada. As amostras foram dispersas em hexano e estocadas para posterior caracterização.

Figura 8 - Fluxograma representativo para a síntese de nanopartículas de SmCo₅ utilizando a oleilamina.

Foram realizadas outras sínteses utilizando diferentes condições, variando o tempo e o precursor utilizado. As amostras obtidas pelas sínteses realizadas e algumas observações são mostradas na **Tabela 6**.

Tabela 6. Amostras de nanopartículas de SmCo₅ utilizando a oleilamina.

Amostra	Sm(acac) ₃	Co(acac) ₃	Observação
A_SmCo	1	5	3 horas a 350 °C
A_Sm	1	-	3 horas a 350 °C
A_Co	-	1	1 hora a 350 °C
A_Sm/Co	1	5	Após 3h da solução Sm(acac) ₃ e OAm à 350 °C, Co(acac) ₃ foi adicionado a 240 °C e mantido por 1h até 350°C
A_Co/Sm_240	1	5	Após 1h da solução Co(acac) ₃ e OAm à 350 °C, Sm(acac) ₃ foi adicionado a 240 °C e mantido nesta temperatura por 3h
A_Co/Sm_350	1	5	Após 1h da solução Co(acac) ₃ e OAm à 350 °C, Sm(acac) ₃ foi adicionado a 240 °C e mantido por 3h à 350 °C

Síntese utilizando o álcool oleílico como solvente: Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de acetilacetonato de samário(III) (0,1 mmol), acetilacetonato de cobalto(II) (0,5 mmol), 0,5 mL de oleilamina, 0,5 mL de ácido oléico em 5 mL de álcool oleílico foi aquecida até 110 °C e mantida sob agitação por 30 minutos para a completa solubilização dos reagentes. Posteriormente, a mistura foi aquecida com rampa de 10 °C.min⁻¹ até a temperatura de 300 °C e mantida sob agitação por 60 minutos. O procedimento experimental é representado esquematicamente no fluxograma da **Figura 9**.

Figura 9 - Fluxograma representativo para a síntese de nanopartículas de SmCo₅ utilizando o álcool oleílico.

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 dispersas 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 amarelada. As amostras foram dispersas em hexano e estocadas para posterior caracterização. A síntese foi repetida utilizando outras condições, assim como mostrada na **Tabela 7**.

Tabela 7. Amostras de nanopartículas de SmCo_5 utilizando o álcool oleílico.

Amostra	Observações
B_SmCo	Utilizado o acetilacetonato de samário (III) e o acetilacetonato de cobalto (II)
B_Co	Utilizado apenas o acetilacetonato de cobalto (II)
B_Co_ODE	Utilizado apenas o acetilacetonato de cobalto (II) com o álcool oleílico diluído pela metade com octadeceno
B_Sm	Utilizado apenas o acetilacetonato de samário (III) e temperatura final de 300 °C
B_Co/Sm	Adição de $\text{Sm}(\text{acac})_3$ na amostra B_Co e temperatura final de 300 °C por 3 horas.

Síntese utilizando o boroidreto de sódio como agente redutor: Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de acetilacetonato de samário(III) (0,1 mmol), acetilacetonato de cobalto(II) (0,5 mmol), 7,5 mL de oleilamina, 4,5 mL de ácido oléico e 3 mL de álcool oleílico foi aquecida até 100 °C e mantida sob agitação por 30 minutos para a completa solubilização dos reagentes. Posteriormente, a mistura foi aquecida com rampa de 20 °C.min⁻¹ até a temperatura de 310 °C e mantida sob agitação. Após 10 minutos, foi adicionado 200 µL de uma solução 20 mg.mL de boroidreto de sódio em oleilamina e o sistema foi mantido sob agitação por 50 minutos.

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 dispersas 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 amarelada.

3.3 Síntese de carbeto de cobalto

Em um frasco de três bocas com fundo redondo, sob a atmosfera de nitrogênio, uma solução de 0,5 mmol de acetato de cobalto(II), 0,1 g de

polivinilpirrolidona (PVP) e 30 mL de tetraetilenoglicol foi aquecida até 60 °C e mantida sob agitação por cerca de 20 minutos até a completa solubilização dos reagentes. Posteriormente, a temperatura foi aumentada até 300 °C com rampa de 10 °C.min⁻¹ e mantida a esta temperatura por 2 horas. Após o resfriamento, a amostra foi lavada e centrifugada com etanol por cerca de três vezes. O precipitado foi disperso e armazenado em isopropanol. Foram realizados três diferentes procedimentos experimentais, assim como mostrada na **Tabela 8**.

Tabela 8. Amostras de carbeto de cobalto.

Amostra	Precursor	PVP	Co(ac) ₂	Sm(acac) ₃
CoC_01	Co(ac) ₂	-	-	-
CoC_02	Co(ac) ₂	-	-	X
CoC_03	Co(ac) ₂	X	-	X
CoC_04	Co(NO ₃) ₂	X	X	X
CoC_05	Co(acac) ₂	X	X	X
CoC_06	CoCl ₂	X	X	X
CoC_07	*Co(ac) ₂	X	X	X

* Utilizado o dobro da quantidade em relação às outras sínteses

3.4 Caracterização das amostras

3.4.1 Microscopia eletrônica de transmissão (TEM)

A técnica de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) é uma técnica muito versátil, pois possibilita tanto análises estruturais, tais como, forma, tamanho, distribuição de tamanho das nanopartículas e fase cristalina, quanto análise de composição qualitativamente ou semi-quantitativamente através da dispersão de energia de raios X (EDX)¹. As análises foram feitas utilizando o microscópio eletrônico Philips CM120, operando a 120 kV disponibilizado pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos (DEMA – UFSCar). Cabe aqui ressaltar que este equipamento não disponibiliza análises de alta resolução ou caracterizações analíticas. Para isto, vem sendo utilizado o equipamento TEM-FEG (JEM 2100F) da Jeol disponibilizado pelo Laboratório

Nacional de Nanotecnologia do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNNANO-CNPEN). Este equipamento é indispensável para o estudo de materiais nanoestruturados, pois é equipado com uma fonte de elétrons por emissão de campo, conhecido como "FEG", que produz feixes de elétrons com alto brilho (100 vezes mais do que o LaB_6) e é altamente estável. Isto possibilita análises com alta resolução em escala nano, e, ainda, análise de EDX de ponto, de linha e mapeamento químico. Além disso, recentemente, foi obtido pelo Instituto de Química de São Carlos através do projeto Multiusuários da FAPESP (2009/54216-9) um microscópio eletrônico de transmissão da JEOL JEM2100, com a fonte LaB_6 , o qual também possibilitou a obtenção de imagem tanto de baixa quanto de alta resolução necessários para a análise estrutural e cristalográfica da amostra. Para a preparação das amostras de microscopia, 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 a temperatura ambiente.

3.4.2 Difratometria de raios X (XRD)

A difratometria de raios X (XRD) é uma técnica utilizada para caracterizar a estrutura cristalina do material, o que possibilita a identificação das fases cristalográficas presentes, assim como análise do tamanho médio de cristalito¹. Esta técnica é de extrema importância para a caracterização das amostras obtidas neste trabalho, uma vez que as ligas de FePt, SmCo e carbeto de cobalto podem apresentar diferentes fases cristalográficas e, ainda, a morfologia unidimensional pode intensificar a difração em uma direção característica que poderá ser analisada também no difratograma de raios X. Para isto, foram utilizados diferentes difratômetros de acordo com a disponibilidade dos mesmos assim como se segue: difratômetro Rigaku Ultima IV situado no Grupo de Eletroquímica do Instituto de Química de São Carlos (IQSC – USP), outro de mesmo modelo do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade de São Carlos (DEMA – UFSCar) e as últimas análises realizadas com o difratômetro D8 Advance da Bruker, recentemente adquirido no IQSC-USP. O intervalo de análise utilizado foi de 20 a 80 graus em 2θ e radiação $\text{K}\alpha$ do cobre ($\lambda=1,5406 \text{ \AA}$)

para a maioria das amostras, sendo que o passo ($2\theta.s^{-1}$) foi variado entre as amostras a fim de garantir melhor resolução dos difratogramas. As amostras foram preparadas gotejando a dispersão de nanopartículas em hexano no porta-amostra de silício (“*zero background*”) ou em placas de vidro e esperando a evaporação do solvente a temperatura ambiente. Em alguns casos, amostras secas na forma de pó em estufa a vácuo foram analisadas e a preparação se deu de acordo com a característica física da amostra, pois a mesma pode apresentar-se como uma pasta e a análise de pó é dificultada.

3.4.3 Magnetometria de amostra vibrante (VSM)

A caracterização magnética das amostras foi realizada através do equipamento magnetômetro de amostra vibrante (VSM) convencional a temperatura ambiente com campo aplicado variando de -20 kOe a 20 kOe, disponibilizado pelo Instituto de Física da Universidade de São Paulo (IF-USP). Os principais parâmetros magnéticos de interesse para a tecnologia de gravação magnética ou caracterização de ímãs permanentes, tais como: magnetização de saturação (M_S), magnetização remanente (M_R) e coercividade (H_C) foram obtidas a partir da curva de histerese, bem como outros parâmetros correlacionados a qualidade da relação sinal-ruído das amostras magnéticas.²³

3.4.4 Espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX)

A composição química das amostras foi determinada semi-quantitativamente por espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDX) através de uma sonda PGT acoplada ao microscópio eletrônico de varredura Zeiss-Leica/440 (IQSC – USP). 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 $\sim 0,4 \mu m$. 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 de Nanopartículas de FePt

4.1.1 A Influência dos precursores de ferro

O controle dos parâmetros de sínteses é essencial para obter nanopartículas com características estruturais e morfológicas controladas.^{32,41,58-67} Uma vez conhecendo estes parâmetros, nanopartículas com propriedades estruturais desejadas podem ser obtidas, de acordo com a sua necessidade de aplicação. Assim como já mencionado, a obtenção de nanopartículas alongadas é desejada para evitar problemas relacionados com o alinhamento magnético de sistemas nanoestruturados auto-organizados. No que diz respeito ao controle morfológico das nanopartículas de FePt, a quantidade ou concentração de moléculas de oleilamina no meio de reação mostrou ser um parâmetro importante de controle de crescimento unidimensional dessas nanopartículas.^{32,41}

A maioria dos métodos de sínteses de nanopartículas de FePt envolve a formação preliminar de núcleos de platina e posterior adição de pentacarbonilferro(0) ao meio reacional.^{32,35,45} No entanto, o pentacarbonilferro(0) é bastante volátil, o que torna este método menos eficaz no que diz respeito ao controle da composição química das nanopartículas de FePt.^{41,45} Além disso, este composto é bastante tóxico, uma vez que ocorre a liberação de monóxido de carbono durante a sua decomposição térmica.^{41,45} A importância do controle da composição química da FePt é devido à influência desta composição na propriedade magnética do material resultante. Neste caso, a composição química $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$ é de interesse, pois o estudo da relação composição e propriedade magnética relatado na literatura científica mostra que esta composição é a que exhibe as propriedades magnéticas mais adequada, sobretudo em relação ao campo coercivo da fase tetragonal de face centrada.^{14,15} Desta forma, torna-se necessária a utilização de outros precursores de ferro metálico para evitar que estes problemas sejam um empecilho na obtenção de nanopartículas com as características desejadas. No entanto, a utilização de outros precursores na síntese pode influenciar no controle da forma e no tamanho das nanopartículas.

Desta maneira, na tentativa de verificar a influência destes precursores na forma e no tamanho das nanopartículas, levando em conta também o controle da composição química, foram realizadas sínteses utilizando seis diferentes precursores de ferro, mantendo os demais parâmetros sintéticos. Primeiramente, foi utilizado o nonacarbonildiferro(0) que apresenta em sua estrutura dois átomos de ferro no estado de valência zero. Apesar da semelhança com o pentacarbonilferro(0), o nonacarbonildiferro(0) não é volátil e apresenta maior facilidade de manuseio e de controle de composição, além de possuir menor toxicidade do que o pentacarbonilferro(0), principalmente por se apresentar na forma de sólido.^{41,45}

Uma inconveniência da utilização do nonacarbonildiferro(0) reside na sua instabilidade ao ar e na baixa solubilidade em solventes orgânicos. Geralmente, o nonacarbonildiferro(0) é dissolvido previamente em THF antes de ser utilizado.⁶⁸ De fato, este reagente mostrou ser pouco solúvel nos solventes utilizados na síntese. Entretanto, após 30 minutos a 60 °C, sob constante agitação, todo composto se dissolve na presença de oleilamina e octadeceno. Desta maneira, o nonacarbonildiferro(0) pôde ser utilizado tanto no início da síntese (P01b) quanto após 30 minutos no patamar de 120 °C solubilizado em uma pequena quantidade de oleilamina (P01a). As imagens de TEM apresentadas nas **Figura 10(a) e 10(c)** mostram as NP obtidas por estes métodos. Ao adicionar nonacarbonildiferro(0) após 30 minutos no patamar de 120 °C, ocorre a formação de nanopartículas de FePt com diversos tamanho e morfologia. O tamanho das nanopartículas esféricas e aciculares observadas na **Figura 10(a)** variam de 3-6 nm e 13-18 nm, respectivamente. Entretanto, quando o nonacarbonildiferro(0) é adicionado ao sistema antes do patamar de 120 °C, ocorre a formação de nanofios de FePt com comprimentos maiores do que 200 nm e diâmetro de 2-3 nm e, também, de algumas nanopartículas esféricas de 3-4 nm de diâmetro, mostrados na imagem de TEM da **Figura 10(c)**, indicando que a presença do nonacarbonildiferro(0) desde o início da nucleação de Pt influencia significativamente no controle morfológico das nanopartículas de FePt.

Figura 10 - a) Imagem de TEM e b) XRD da amostra P01a e c) Imagem de TEM e d) XRD da amostra P01b de NP de FePt obtidas utilizando o nonacarbonildiferro(0) depois (a e b) e antes (c e d) do patamar de 120 °C O quadro destacado na figura c) mostra a extremidade dos nanofios de FePt.

Os difratogramas de raios X das amostras P01a e P01b apresentado, respectivamente, na **Figura 10(b)** e **10(d)**, indicam que as amostras como-sintetizadas exibem a estrutura cristalina fcc, com os picos característicos referentes às reflexões nos planos (111) em $\sim 40,3^\circ$ em 2θ e (200) em $\sim 47^\circ$ em 2θ da liga fcc-FePt. As análises de EDX das amostras P01a e P01b mostraram, respectivamente, a composição química $\text{Fe}_{50}\text{Pt}_{50}$ e $\text{Fe}_{53}\text{Pt}_{47}$. Estes valores são muito próximos à quantidade de precursores carregada no sistema antes do início da síntese. Ao comparar o controle de composição química do nonacarbonildiferro(0) com o pentacarbonilferro(0), pôde-se observar que um maior controle de composição é obtida com a utilização do nonacarbonildiferro(0), o que pode ser explicado, principalmente, pelo fato de não ser um composto volátil como o pentacarbonilferro(0). Além disso, quando se adiciona o

nonacarbonildiferro(0) após a solubilização em oleilamina e adição à 120 °C, ocorre uma perda da quantidade de ferro pela possível evaporação parcial do precursor que, como consequência de uma quantidade de ferro, resulta na composição de Fe₅₀Pt₅₀.

A decomposição térmica do nonacarbonildiferro(0) ocorre em aproximadamente 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 acetilacetato de platina(II), o ambiente redutor é suficiente para reduzir o cátion Pt²⁺ à platina metálica, mesmo antes da sua temperatura de decomposição térmica.⁶⁹ Desta forma, como a formação de núcleos de platina ocorre a aproximadamente 120 °C, acredita-se que pode estar ocorrendo um processo de binucleação, devido à proximidade das temperaturas em que ocorra tanto a nucleação da platina metálica quanto a nucleação do ferro metálico.⁶⁹ A formação praticamente simultânea dos dois núcleos metálicos parece facilitar o processo interdifusional levando a um crescimento preferencial da partícula.

Outros precursores de ferro metálico foram utilizados na tentativa de verificar a influência do precursor no controle do tamanho e forma das nanopartículas de FePt na presença de oleilamina. Desta forma, foram realizadas sínteses utilizando o benzoilferroceno (amostra P02), diacetilferroceno (amostra P03), carboxaldeidoferroceno (amostra P04), acetilacetato de ferro(II) (amostra P05), e acetilacetato de ferro(III) (amostra P06). A escolha pelos precursores diacetilferroceno, benzoilferroceno e carboxaldeidoferroceno é devido à suas temperaturas de ebulição (decomposição) de, respectivamente, 122-128 °C, 105-107 °C e 118-120 °C, próximo à temperatura de formação de núcleos de platina (120 °C) na síntese de nanopartículas de FePt. As imagens de TEM apresentadas na **Figura 11** mostram as NP de FePt das amostras P02, P03 e P04. Assim como observado nas **Figuras 11(a)** e **11(c)**, a utilização do benzoilferroceno e do diacetilferroceno leva a formação de nanopartículas esféricas monodispersas com o tamanho de 4 e 3 nm de diâmetro, respectivamente.

Figura 11 - Imagens de TEM das amostras (a) P02, (c) P03 e (e) P04; Difratomogramas de raios X das amostras (b) P02, (d) P03 e (f) P04.

Os difratogramas de raios X apresentados nas **Figuras 11(b)** e **11(d)** mostram a formação da fase fcc para as amostras P02 e P03 com os picos característicos referentes a reflexões no plano (111) centrada em $\sim 40,3^\circ$ e no plano (200) centrada em $\sim 47^\circ$ da fase fcc liga FePt. As composições química das amostras P02 e P03 obtidas pelas análises de EDX foram de $\text{Fe}_{58}\text{Pt}_{42}$ e $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$,

respectivamente. Este valor é próximo à composição química de $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$ inicialmente carregada no sistema. Apesar de não ocorrer a formação de nanopartículas alongadas, as nanopartículas de FePt esféricas obtidas na fase fcc são constantemente utilizadas em outras aplicações, tais como biomedicina e biotecnologia.¹⁴⁻¹⁵ Além disso, assim como no caso das nanopartículas de FePt esféricas obtidas pelo método do poliol modificado, as nanopartículas obtidas nesse caso são bastantes monodispersas, o que leva ao desenvolvimento de um método alternativo de sínteses nanopartículas de FePt esféricas na fase fcc.⁶⁹

Em linhas gerais, a utilização dos precursores benzoilferroceno e o diacetilferroceno sob as condições de síntese com excesso do surfactante oleilamina não provém ao sistema condições para que ocorra a formação de nanopartículas de FePt com forma alongada. Um estudo mais sistemático deve ser realizado para verificar se houve ou não a formação de núcleos de Fe metálico em aproximadamente 120 °C na tentativa de verificar se realmente há uma relação entre a formação desses núcleos e a forma unidimensional sob as condições de sínteses. No caso da amostra utilizando o carboxaldeidoferroceno, como precursor de ferro, foram obtidas nanopartículas alongadas e alguns multipóides com comprimentos variando de 3 a 11 nm de uma extremidade à outra, assim como mostrado na **Figura 11(e)**. Assim como nos casos anteriores, a difratometria de raios X mostrou a formação da fase fcc-FePt, com melhor resolução da reflexão (200) em $\sim 47^\circ$ em 2θ devido à forma mais alongada das nanopartículas e a presença de poucas nanopartículas esféricas. Embora as nanopartículas tenham apresentado morfologia diferente da esférica para a amostra, a composição química média identificada por EDX foi de $\text{Fe}_{65}\text{Pt}_{35}$ mostrando maior presença de ferro na amostra. O precursor de ferro parece de alguma forma, estar inibindo a interdifusão mais homogênea entre os núcleos metálicos formados. Este fato poderia ser mais um indício de que a formação concomitante dos núcleos metálicos, uma vez que a temperatura de decomposição do precursor de ferro é $\sim 120^\circ\text{C}$ favorece o alongamento das nanopartículas, como observado também para o nonacarbonildiferro(0). Entretanto, algum produto da decomposição parece inibir a formação da liga de forma a resultar em composição rica em ferro. Esse sistema segue em estudo para identificar as suposições acima e na tentativa de se estabelecer uma faixa de

concentração para o precursor de ferro, além de conhecer um pouco sobre o mecanismo de formação.

Quando se utiliza os precursores acetilacetato de ferro(II) e acetilacetato de ferro(III), também são obtidas nanopartículas de FePt com diferentes tamanhos e morfologias, como se observa nas imagens de TEM das amostras P05 e P06, apresentadas, respectivamente, nas **Figuras 12 a) e(c)**.

Figura 12 - Imagens de TEM das amostras (a) P05, (c) P06; Difratomogramas de raios x das amostras (b) P05, (d) P06.

As imagens de TEM das **Figuras 12(a) e 12(c)** mostram a formação de nanopartículas multipóides com comprimento de uma extremidade à outra de 10-14 nm e comprimento de menor eixo de 3-4 nm utilizando tanto o acetilacetato de ferro(II) (amostra P05) quanto o acetilacetato de ferro(III) (amostra P06). Os XRD das amostras P05 e P06 apresentados, respectivamente, nas **Figuras 12(b) e 12(d)** mostram os picos característicos referentes às reflexões no plano (111) centrada em $\sim 40,3^\circ$ e no plano (200) centrada em $\sim 47^\circ$ da fase fcc-FePt indicando

a formação da fase fcc. A diferença destas nanopartículas alongadas com as obtidas utilizando o carboxaldeidoferroceno (P04) reside, principalmente, no controle de sua composição química. Uma maior quantidade de ferro foi observada na amostra P04, resultando na composição final de $\text{Fe}_{65}\text{Pt}_{35}$, ao passo que no caso das amostras P05 e P06 são obtidas, respectivamente, a composição química de $\text{Fe}_{52}\text{Pt}_{48}$ e $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$.

4.1.2 Síntese de nanofios e nanobastões de FePt

Através das análises dos resultados obtidos para diferentes precursores de ferro, foi possível verificar que nanofios foram sintetizados utilizando nonacarbonildiferro(0) e pentacarbonilferro(0).³² Como não há ainda um mecanismo proposto para este tipo de reação, não é possível inferir o motivo pelo qual estes compostos influenciam na formação de estruturas alongadas. Primeiramente, se imaginou que o ferro metálico liberado por esses dois compostos durante a sua decomposição em 120 °C, fosse determinante para o crescimento unidimensional das nanopartículas, na presença de excesso de oleilamina. No entanto, há um trabalho recente na literatura que reportam nanopartículas de platina com morfologia controlada.⁷⁰ Neste trabalho, é sugerido que o monóxido de carbono possa ser o responsável pelo controle da forma das nanopartículas na presença de aminas de cadeia longa.⁷⁰

Com base nos resultados obtidos e levando em conta que a presença de CO tenha significativa influência na forma alongada das nanopartículas, foi explorado nesta parte do trabalho a obtenção de nanopartículas de FePt através da utilização dos precursores acetilacetato de ferro(III) e acetilacetato de platina(II), na presença de pentacarbonilferro(0). O estudo foi conduzido na tentativa de verificar se a pequena quantidade de monóxido de carbono liberado por este composto possa ser um parâmetro importante para o controle da morfologia das nanopartículas de FePt. A utilização do acetilacetato de ferro(III) é devido ao melhor controle de composição se comparada aos demais precursores, além de ser bastante utilizado em sínteses químicas como precursor de ferro.⁶⁹

As imagens de TEM das Amostras NF05, NF10 e NF15 das nanopartículas obtidas sob estas condições são mostradas, respectivamente, nas **Figuras 13(a)**,

13(b) e **13(c)**. Basicamente, foram realizadas três sínteses diferenciando-se apenas nas quantidades de pentacarbonilferro(0) adicionados ao sistema após 30 minutos de reação em 120 °C. Foram adicionados 5, 10 e 15 µL de pentacarbonilferro(0), respectivamente, nas amostras NF05, NF10 e NF15. Em todos os casos, a proporção de Fe₅₅Pt₄₅ foi planejada de acordo com a proporção dos sais de ferro e platina carregadas inicialmente no sistemas. Cabe ressaltar que a quantidade de pentacarbonilferro(0) é muito inferior se comparada a quantidade de acetilacetonato de ferro(III) e, portanto, não deve influenciar significativamente na composição final da liga FePt.

Figura 13 - Imagem de TEM das amostras a) NF05, b) NF10 e c) NF15; Difratogramas de raios X das amostras d) NF05, e) NF10 e f) NF15.

Na quantidade de 5 µL de pentacarbonilferro(0), é possível observar apenas uma pequena quantidade de nanofios na presença de uma grande quantidade de nanopartículas esféricas, assim como mostrado na **Figura 13(a)**. Quando esta concentração foi dobrada, é possível verificar um significativo aumento na quantidade de nanofios, assim como mostrado na **Figura 13(b)**. O aumento da concentração para 15 µL não surtiu mais efeito na quantidade de nanofios formados, como apresentado na **Figura 13(c)**. Nos difratogramas de raios X mostrados nas **Figuras. 13(d), 13(e) e 13(f)**, respectivamente para as amostras NF05, NF10 e NF15, é possível observar que as nanopartículas exibem

a estrutura cristalina fcc, com os picos característicos referentes à reflexão no plano (111) centrada em $\sim 40,3^\circ$ em 2θ e no plano (200) em $\sim 47^\circ$.

Em linhas gerais, a presença de pentacarbonilferro(0) mostrou-se determinante na formação das estruturas de nanofios. Assim como já mencionado, ainda não há um mecanismo de formação destas estruturas, mas é sugerido que o monóxido de carbono liberado por estas estruturas influencia no crescimento unidimensional junto com a oleilamina. Possivelmente, a oleilamina adsorve em planos atômicos específicos das estruturas formadas, controlando o crescimento das faces cristalinas e, portanto, controlando a sua forma⁷⁰.

Figura 14 - Imagem de HRTEM da amostra NF10 obtida na presença de 10 μL de pentacarbonilferro(0).

O modo pelo qual o monóxido de carbono atua nesta síntese ainda é desconhecido. Há indícios em alguns trabalhos na literatura, assim como já mencionado, que o monóxido de carbono pode atuar em conjunto com aminas de cadeia longa, controlando o tamanho e forma de nanopartículas de platina. A elevada afinidade de adsorção de moléculas de CO sobre platina metálica leva a inferir que ocorre adsorção preferencial nos planos (110) e (310).⁷⁰ Desta forma, o plano (111) geralmente exposto no caso de nanopartículas pequenas, até aproximadamente 2 nm, pode permanecer livre e, assim, favorecer o crescimento nessa direção. Outro resultado importante obtido nestas sínteses foi a formação de pequenas ramificações nos nanofios, assim como mostrado na imagem de HRTEM da **Figura 14**, para o caso da amostra NF10. De fato, é possível

observar na HRTEM que as pequenas saliências ao longo dos nanofios correspondem às ramificações curtas e não às partículas esféricas adsorvidas sobre os nanofios. Além da formação deste novo tipo de estrutura para nanopartícula de FePt, é possível verificar também a formação de nanopartículas esferoidais na presença das estruturas de nanofios. As imagens de TEM e de HRTEM da **Figura 15(a)** e **15(b)** mostram mais detalhadamente a formação de nanofios e de nanoesferas na amostra NF10.

Figura 15 - a) Imagem de TEM e b) de HRTEM da amostra NF10 mostrando a presença de nanofios e nanoesferas.

A análise por FFT (do inglês “*Fast Fourier Transform*”) utilizando o software ImageJ foi realizada numa nanoesfera, mostrado no quadro superior direito da **Figura 15(b)** e num nanofio, mostrado no quadro inferior direito da **Figura 15(b)**. As distâncias interplanar de 2,03, 1,43 e 1,17 Å correspondem muito próximo ao observado, respectivamente, nos planos (110), (200) e (211) do ferro metálico ou nos planos (200), (220) e (222) da estrutura cristalina da FePt, no caso das nanoesferas. As distâncias interplanar de 1,96 e 1,38 Å corresponde muito próximo ao observado, respectivamente, aos planos (200) e (220) da estrutura cristalina fcc da FePt e da Pt. Estas análises mostraram a possível formação da fase fcc tanto nas nanoesferas quanto nos nanofios. Ainda, a imagem de HRTEM indica uma distância interplanar de 2,227 Å para os planos que se distribuem ao longo do nanofio. Esse valor está muito próximo ao valor de 2,2350 Å encontrado para o plano (111) da fase FePt cúbica de face centrada. Assim, as imagens apresentadas nas **Figuras 14** e **15b**, mostram a textura da amostra ao longo do plano (111) e inferem que a direção de crescimento preferencial dos nanofios é

[111]. Esses resultados estão em concordância com a possibilidade de uma adsorção preferencial de moléculas de CO levar ao crescimento na direção (111). Entretanto, para se chegar a uma proposta de mecanismo não especulativa, o sistema deve ser mais bem estudado. Não foi possível distinguir nesta análise entre nanopartículas de Fe, de Pt ou de FePt e, portanto, não se pôde extrair informações qualitativas exatas à respeito da composição química de cada tipo de nanopartícula. Para isto, foi realizada análises de STEM (HAADF) e mapeamento químico por EDS, assim como mostrado na **Figura 16**.

Figura 16 - Imagem de STEM a) no modo HAADF e b) Dark Field e mapeamento por EDS da amostra NF10.

A técnica de HAADF, permite identificar diferenças de massas entre as partículas. Nanopartículas constituídas de átomos mais denso apresentam um brilho mais intenso na imagem de HAADF ao passo que as nanopartículas constituídas de átomos menos denso apresentam um brilho menos intenso. Desta maneira, de acordo com as imagens de HAADF, infere-se que as nanopartículas esféricas possuem mais átomos de ferro do que os nanofios, assim como observado na imagem da **Figura 16(a)**. Ademais, o mapeamento químico da **Figura 16(b)** mostra a presença tanto de ferro quanto de platina nos nanofios, mostrando que a sua estrutura é composta de ferro e platina. Na **Figura 17** é mostrado novamente o difratograma de raios X da amostra NF10, entretanto com uma resolução melhorada a fim de se mais detalhadamente a formação da fase fcc da FePt.

Figura 17 - Difratoograma de raios X da amostra NF10.

O difratograma de raios X apresenta um padrão típico da fase fcc com os picos característicos referentes à reflexão no plano (111) centrada em $\sim 40,3^\circ$ em 2θ e no plano (200) e $\sim 47^\circ$ em 2θ , assim como comentado anteriormente. No entanto, é possível verificar picos levemente deslocados para valor menor de 2θ , o que corresponde próximo ao padrão da platina metálica. No mecanismo de síntese proposto para a formação de nanopartículas esféricas de FePt pelo método do poliol modificado, primeiramente ocorre a redução do acetilacetionato de platina(II) a aproximadamente 120°C formando núcleos de platina metálica, e posteriormente ocorre a decomposição do acetilacetionato de ferro(III) a aproximadamente 180°C , finalizando com um processo interdifusional, seguindo da redução dos cluster de oxido de ferro resultante da decomposição.⁶⁹ Os átomos de ferro se incorporam a estrutura do núcleo de platina, resultando em nanopartículas de FePt. Como os átomos de ferro são menores que os átomos de platina, a substituição do átomo de platina pelo átomo de ferro causa uma alteração nos planos cristalinos, resultando na análise por XRD no deslocamento dos picos de platina para maior valor de 2θ . Desta maneira, verificamos no XRD a formação de uma mistura de nanopartículas de FePt com excesso de platina e outras com excesso de ferro, corroborando os resultados de HAADF e EDX.

Para verificar também a influência da oleilamina nesta síntese, fixou-se a quantidade de 10 μL de pentacarbonilferro(0) e foram realizados outros procedimentos alterando apenas a proporção entre oleilamina e octadeceno no meio reacional desde a ausência de oleilamina (NF10_ODE), nas proporções de 1:1 (NF10_1:1), 1:2 (NF10_1:2) e 1:4 (NF10_1:4) v/v de OAm/ODE, e também com o excesso de oleilamina (NF10_OAm). As imagens de TEM das amostras obtidas são mostradas na **Figura 18**.

Figura 18 - Imagem de TEM das amostras a) NF10_ODE, b) NF10_1:4, c) NF10_1:2, d) NF10_1:1, e) NF10 e e) NF10_OAm.

Na ausência de oleilamina no meio reacional, ocorre também a formação de nanopartículas, no entanto, na forma de esferas com diâmetro de aproximadamente 4 nm, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 18(a)**. Quando a oleilamina é adicionada no meio reacional na proporção de 1:4 OAm/ODE v/v, é possível observar a formação de nanopartículas esféricas com diâmetro que varia de 3 a 8 nm e a formação de estruturas levemente alongadas de diâmetro de 2-3 nm e comprimento de até 8 nm (**Figura 18(b)**). Estas nanopartículas alongadas tem uma característica bastante similar a nanopartículas multipóides que surge majoritariamente quando a quantidade de

oleilamina é aumentada para a proporção de 1:2 OAm/ODE v/v, como mostrado na imagem de TEM da **Figura 18(c)**. Sob esta condição, ocorre tanto a formação de nanopartículas esféricas com diâmetro que varia de 3 a 8 nm quanto à formação de nanopartículas multipóides de aproximadamente 10 nm de comprimento. Estes resultados mostram que a oleilamina começa ter um efeito na forma da nanopartícula desde a proporção de 1:4 OAm/ODE v/v no qual começa a formar nanopartículas multipóides até a formação completa da forma de multipóides na proporção 1:2 OAm/ODE v/v. Um resultado diferente começa a aparecer quando a proporção é aumentada para 1:1, no qual já se observa a formação de nanofios de 20 a 60 nm de comprimento e com as ramificações começando a se formar, além das nanopartículas esféricas de 4 nm de diâmetro, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 18(d)**. Na proporção de 2:1 OAm/ODE v/v, já se observa completamente a formação de nanofios ramificados de 20-100 nm de comprimento, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 18(e)**. Finalmente, na síntese utilizando apenas a oleilamina como solvente, não se observa efeito da oleilamina na formação destes nanofios ramificados se comparada com a síntese utilizando a proporção 2:1 OAm/ODE v/v, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 18(f)**. Desta maneira, infere-se que a oleilamina é de fato um parâmetro essencial para a formação de nanofios na presença de uma pequena quantidade de monóxido de carbono e a proporção 2:1 OAm/ODE v/v é a proporção adequada para a formação de nanofios de FePt ramificados. Uma importante aplicação destas nanopartículas pode ser na área de catálise, uma vez que nanofios e nanobastões de FePt vêm sendo bastante estudada nesta área e ainda não há dados referente às nanofios de FePt ramificados.⁷¹⁻⁷³

Apesar da síntese não resultar na produção de nanofios unicamente, as nanopartículas esféricas obtidas podem ser separadas das nanopartículas alongadas. Para isto, o procedimento de lavagem e purificação foi modificado para a separação das nanopartículas com diferentes formas e tamanhos. Na literatura, é possível encontrar alguns trabalhos em que as nanopartículas maiores são separadas de nanopartículas menores através de diferentes etapas de centrifugação.^{74,75} Primeiramente, as nanopartículas maiores são separadas das nanopartículas menores através de uma velocidade de centrifugação de 3600

rpm por 10 minutos. As nanopartículas menores permanecem na dispersão e são separadas a velocidade de centrifugação maiores.^{74,75} No caso dos nanofios de FePt obtidos, este procedimento de separação não foi eficiente. Para separá-las foi desenvolvido um procedimento no qual o produto resultante da síntese foi concentrado apenas em um tubo de centrifuga de 50 mL e foi utilizado uma pequena quantidade de hexano e álcool isopropílico para a lavagem. A dispersão foi centrifugada a 10000 rpm por 10 minutos, e uma parte da dispersão foi para a parede da centrifuga, enquanto outra parte se manteve disperso. As nanopartículas que se depositaram no tubo de centrífuga eram constituída por sua maior parte de nanofios. As **Figuras 19(a) e 19(b)** mostram as imagens das nanopartículas antes e depois do processo de separação realizada.

Figura 19 - Imagem de TEM da amostra NF10 a) antes e b) depois do processo de separação.

Cabe ressaltar que os nanofios foram sintetizados na temperatura de decomposição do acetilacetonato de ferro(III) que corresponde a ~ 180 °C. Para verificar a possibilidade de formação de nanofios à temperaturas maiores do que 180 °C, foram realizadas síntese nas temperaturas de 230, 260, 300 e 320 °C. As imagens de TEM das amostras obtidas nestas temperaturas são mostradas da **Figura 20**.

Figura 20 - Imagem de TEM das amostras a) NF10, b) NF10_230, c) NF10_260, d) NF10_300 e e) NF10_320.

Pode ser observado nas imagens de TEM da **Figura 20** que os nanofios ramificados não são formados acima de 180 °C, indicando que a partir de certa temperatura não é possível ocorrer a formação de nanofios com ramificações. Entretanto, na temperatura de 230 °C, começa a ocorrer a formação de alguns nanobastões de 20 nm de comprimento em pequena quantidade se comparada às nanopartículas esféricas de 4 nm obtidas, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 20(b)**. Acima da temperatura de 260 °C, ocorre formação de nanobastões de FePt com comprimento que varia de 20 a 60 nm sem as ramificações observadas nos nanofios obtidos a 180 °C, e a quantidade de nanopartículas esféricas começa a diminuir à medida que a temperatura da reação é aumentada, assim como mostrado nas imagens de TEM das **Figuras 20(c-e)**. Cabe ressaltar que as imagens apresentadas são das amostras sem purificação e, portanto, apresenta as misturas de nanofios e nanoesferas.

Até o presente momento, foram obtidos nanofios e nanobastões de FePt ramificados ou sem ramificações e alguns parâmetros que influenciam a sua formação dos mesmos também foram estudados. Dentre os resultados obtidos, deve ser escolhido o mais viável para a aplicação em gravação magnética, e

assim, os nanobastões sem as ramificações apresentam um interesse maior, uma vez que possa facilitar o processo de auto-organização para a formação posterior de sistemas auto-organizados perpendicular ao plano do substrato.

Numa etapa posterior visando à transformação da fase quimicamente desordenada fcc para a fct, quimicamente ordenada, foi avaliado o tratamento térmico das amostras. Primeiramente, o tratamento térmico foi realizado nos nanofios ramificados (amostra NF10) e nos nanobastões de FePt sintetizados a 300 °C (amostra NF10_300) na tentativa de verificar a estabilidade térmica destas nanopartículas. Cabe lembrar que a liga FePt com alta energia magnetocristalina corresponde à fase tetragonal de face centrada e os nanofios e nanobastões obtidos se apresentam na fase cúbica de face centrada. Temperaturas próximas de 560 °C são necessárias para converter completamente as nanopartículas de estrutura fcc à estrutura fct. Entretanto, 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 tamanho¹⁵.

Além do tratamento a 560 °C por 30 minutos, as NP foram tratadas também à temperatura de 450 °C por 30 minutos na presença de nitrogênio, para verificar se nesta temperatura ocorre a formação parcial da fase fct, uma vez que em temperaturas maiores do que 450 °C possa ocorrer a coalescência e sinterização das nanopartículas⁴¹. A **Figura 21** mostra as imagens de TEM e o difratograma das amostras obtidas.

No caso da amostra de nanofios ramificados obtidos a 180 °C (NF10) tanto o recozimento a 450 °C (NF10_450) e a 560 °C (NF10_560) leva a coalescência e sinterização das nanopartículas, formando nanopartículas maiores e sem forma definida. O mesmo acontece, no entanto, com menor intensidade na amostra de nanobastões obtidos a 300 °C e recozido a 450 °C, onde ainda é possível observar nanobastões, mesmo que tenha ocorrida a sua quebra em tamanhos menores, o que leva a inferir que os nanobastões possui uma maior estabilidade térmica do que os nanofios ramificados. Na temperatura de 560 °C, estes nanobastões perdem completamente a sua forma e ocorre a formação de nanopartículas maiores.

Figura 21 - a) Difratograma das amostras recozidas. Imagem de TEM das amostras b) NF10_450, c) NF10560, d) NF10_300_450 e e) NF10_300_560.

No que diz respeito à conversão para a fase tetragonal, na temperatura de 450 °C, as amostras não foram convertidas completamente para a fase tetragonal de face centrada em ambos os casos, assim como mostrado no difratograma da **Figura 21(a)**, onde o pico referente à reflexão ao plano (111), no qual é centrada em aproximadamente 40,3° em 2θ no caso da face cúbica e em 41,2° em 2θ no caso fase tetragonal, encontra-se deslocada entre estes dois valores.

Figura 22 - Representação da célula unitária para ligas FePt com estrutura (A) fcc e (B) fct.

O deslocamento ocorre porque à medida que os átomos de ferro e de platina são reorganizados para a estrutura cristalina tetragonal mais estável termodinamicamente, ocorre uma diminuição da distância interplanar, uma vez que nesta estrutura os átomos de platina são intercalados com átomos de ferro

que possui um tamanho menor do que os átomos de platina.^{14,15} Ainda, isto confere à estrutura a anisotropia magnetocristalina alta, que resulta em nanopartículas ferromagnéticas com alta coercividade.^{14,15} Devido a estreita relação desta fase cristalina com a propriedade magnética, foi realizada a caracterização magnética das nanopartículas recozidas assim como mostrado na **Figura 23**.

Figura 23 - Histerese magnética das amostras a) NF10_450 e NF10_560 e b) NF10_300_450 e NF10_300_560.

Dentre todas as amostras, a que obteve a melhor propriedade ferromagnética com maior coercividade foi a amostra de nanobastões recozidos a 560 °C (NF_300_560). Quando estas nanopartículas são recozidas a 450 °C a sua forma de nanobastão ainda permanece evidente, embora parcialmente, porém não ocorre uma conversão significativa para a fase tetragonal e a propriedade superparamagnética é observada com magnetização de 22 emu.g⁻¹ sob o campo aplicado de 20 kOe à temperatura ambiente. O aumento da temperatura para 560 °C leva a formação da fase tetragonal, resultando em nanopartículas ferromagnéticas com coercividade de 280 Oe e magnetização de 42 emu.g⁻¹ sob o campo aplicado de 20 kOe à temperatura ambiente, porém ocorre a sinterização e perda de forma das nanopartículas. No caso dos nanofios ramificados, além de serem mais instáveis termicamente se comparada com os nanobastões, eles apresentaram, respectivamente, na temperatura de tratamento de 450 e 560 °C, coercividade em torno de 90 e 150 Oe, e magnetização de 31 e 36 emu.g⁻¹ sob as mesmas condições de análise.

A estabilidade térmica dos nanobastões de FePt também é um fator que deve ser considerado, uma vez que a perda do tamanho e da forma resultará em nanopartículas sem a característica desejada.^{32,41} Desta maneira, outros procedimentos foram realizados para impedir ou diminuir a sinterização e coalescência dos nanobastões. Um estratégia desenvolvida recentemente reside no recobrimento de nanopartículas de FePt esféricas com compostos estáveis a altas temperaturas na tentativa de protegê-las durante os processos de recozimento térmico a altas temperatura.⁴⁵ Este método consiste, num primeiro momento, revestir a superfície da nanopartícula 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, como ilustrado na **Figura 24**.⁴⁸ A camada de MgO protege a nanopartículas 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 hexadecanodiol, levando a formação de nanopartículas de fct-FePt dispersas em hexano.⁴⁵

Figura 24 - Ilustração do processo de proteção das nanopartículas de FePt durante o processo de tratamento térmico através de recobrimento com MgO.⁴⁸

Embora este método possa parecer viável para a proteção de nanobastões de FePt à sinterização e perda de forma, o processo de remoção não ocorre de maneira trivial e o ácido utilizado na lavagem tende a atacar os nanobastões obtidos. Desta maneira, outros métodos foram desenvolvidos para verificar a sua estabilidade e a formação da fase fct. O primeiro método é a tentativa de recozimento a temperatura abaixo da temperatura de decomposição da oleilamina, que tende a manter estável a estrutura de nanobastão. A oleilamina tende a se decompor a uma temperatura um pouco acima de 350 °C, e por isso, os nanobastões foram recozidos a temperatura de 350 °C e a temperatura de recozimento foi aumentada de 30 minutos para 6 horas, na tentativa de favorecer

a conversão da fase fcc para a fase fct. O outro método desenvolvido envolve a obtenção de ligas ternárias de FePt, tal como a liga FePtNi, no qual tende a reduzir a temperatura para a transformação da fase fcc para a fase fct.⁷⁶ Assim a diminuição da temperatura de transformação da fase poderá prevenir a perda da forma do material.⁴¹ Os nanobastões de FePtNi foram obtidos de maneira similar aos nanobastões de FePt sintetizados a 300 °C, diferenciando-se apenas pela adição de níquel a esta liga, na mesma quantidade de ferro. A imagem de TEM e o difratograma são desta amostra são mostrados, respectivamente, na **Figura 25(a)** e **25(b)**.

Figura 25 - a) Imagem de TEM e b) difratograma de raios X da amostra de FePtNi.

Nanobastões de 20 a 60 nm foram obtidos de maneira similar aos nanobastões de FePt, inferindo que o níquel não afeta na formação dos nanobastões e indicando que várias ligas de platina podem ser obtidas com este ou outro metal que pode ser incorporado a platina. De fato, sistema similar é obtido para nanofios de ligas baseadas em platina. O Difratograma mostra a formação da fase fcc da FePt quando níquel é adiciona a este sistema, com os picos característicos referentes à reflexão no plano (111) centrada em aproximadamente 40,3° em 2θ e no plano (200) em ~47° em 2θ. Para o tratamento térmico a temperatura de 350 °C por 6 horas, foram utilizados esta amostra de FePtNi e a amostra de nanobastão sintetizado a temperatura de 300 °C (amostra NF10_300) ambas as duas após o processo de separação dos nanofios. As imagens de TEM, os difratograma de raios X e a magnetização do material são mostrados nas **Figuras 26(a-d)**.

Figura 26 – Imagem de TEM das amostras a) NF_300_350 e b) FePtNi_350; c) Difratomogramas de raios x e d) histerese magnética das amostras NF_300_350 e FePtNi_350.

Apesar de ocorrer a quebra dos nanofios, formando nanobastões de aproximadamente 20 nm, a forma de nanobastão foi mantida tanto na amostra NF10_300_350 quanto na amostra de FePtNi, assim como mostrado, respectivamente, nas imagens de TEM da **Figura 26(a)** e **26(b)**. Com isto, pode-se inferir que os nanobastões tem uma alta estabilidade térmica a 350 °C, se comparado com os nanobastões tratados nas temperaturas de 450 °C e 560 °C. Entretanto, a fase tetragonal de interesse é formada em pouca intensidade, em ambos os casos, se comparada com a fase cúbica, assim como mostrado nos difratogramas de raios X da **Figura 26(c)**, indicado pelos picos pouco intenso referentes às reflexões no plano (001) e (110) em aproximadamente 24 e 33° em 2θ . A diferença na fase cristalina das duas amostras reside no fato de que na amostra FePtNi_350, o pico referente à reflexão no plano (111), no qual é

centrada em aproximadamente $40,3^\circ$ em 2θ no caso da face cúbica e em $41,2^\circ$ em 2θ no caso fase tetragonal, encontra-se deslocada entre estes dois valores, se comparada com a amostra NF10_300_350. Isto pode estar relacionada com a diminuição da temperatura de recozimento proporcionada pela adição de níquel, assim como reportado na literatura. Ademais, na amostra NF10_300_350, é possível observar alguns picos em aproximadamente 29 , 34 e 59° em 2θ , referentes à fase cristalográfica da magnetita, inferindo que o tratamento térmico a 350°C resulta na formação de alguns óxidos de ferro no caso da amostra de nanobastão sintetizado a 300°C (amostra NF10_300_350).

Estas características estruturais das amostras obtidas após o tratamento térmico refletem na propriedade magnética dos materiais, assim como observado na histerese magnética da **Figura 26(d)**. A magnetização a temperatura ambiente referente ao campo aplicado de 20 kOe é de 10 emu/g e 9 emu/g , respectivamente, para a amostra NF10_300_350 e FePtNi_350. A formação pouca intensa da fase tetragonal reflete na propriedade magnética, no qual não foi possível observar coercividade em ambos os casos. A maior magnetização do NF_300_350 se comparada com a amostra FePtNi_350 pode estar relacionada com a formação de magnetita, o qual possui alta magnetização de saturação. Em suma, os métodos desenvolvidos resultaram em uma maior estabilidade térmica dos nanobastões, porém não colaborou efetivamente para a formação da fase tetragonal e estudos adicionais ainda necessitam ser realizados no sistema, sobretudo nas condições de recozimento.

4.1.3 Síntese de Nanobastões de FePt através da formação inicial de nanobastões de platina

Os métodos de síntese apresentadas até o presente momento visam à formação de nanobastões e nanofios de FePt através de apenas uma etapa de formação. Espera-se também obter, em uma primeira etapa de síntese, ou a formação de nanobastões de óxido de ferro ou a formação de nanobastões de platina para posterior recobrimento com o outro metal em uma segunda etapa de síntese. Este procedimento já foi reportado para o caso de nanoesferas de FePt de $\sim 17\text{ nm}$ obtidas através do recozimento de nanopartículas de Pt@Fe₃O₄ core/shell, assim como ilustrado na **Figura 27**.⁷⁷

Figura 27 - Ilustração do processo de transformação da nanopartícula core-shell em nanopartículas de FePt.⁷⁷ [Adaptado]

A síntese de nanobastões de platina foi baseada em um método de síntese reportada na literatura.⁷⁰ Nesta síntese, foram obtidos uma mistura de nanopartículas de platina com forma de nanocubos e nanobastões sob atmosfera de monóxido de carbono na presença de hexadecilamina no meio reacional, assim como mostrados, respectivamente, nas imagens de TEM as **Figuras 28(a)** e **28(c)**.

Figura 28 – Imagens de (a) TEM e (b) HRTEM de nanocubos; Imagens de (c) TEM e (d) HRTEM de nanobastões de platina obtidas utilizando hexadecilamina sob a atmosfera de monóxido de carbono.

As imagens de HRTEM mostram com maior detalhe a característica cristalina das amostras, indicando a formação de duas orientações cristalográficas no caso dos nanobastões, como mostrado nas **Figuras 28(b)** e **28(d)**. Além de haver a necessidade de reajustar os parâmetros de síntese para a formação apenas de nanobastões, este método de síntese reportado na literatura não vem se mostrando viável, uma vez que há a necessidade de se utilizar a atmosfera de

monóxido de carbono e, ainda, os nanobastões obtidos apresentam um diâmetro relativamente alto se levar em consideração que estas nanopartículas deverão passar por um processo posterior de recobrimento com óxido de ferro ou ferro metálico, o que poderá levar a nanopartículas muito grande se comparada com o diâmetro dos nanobastões de FePt apresentado anteriormente. De fato, diâmetros maiores do que 2 nm são desejados para obter sistemas auto-organizados adequados e para fornecer maior rigidez ao nanomaterial, porém, diâmetro acima de 20 nm impediria a formação de superredes com as características desejadas além do fato de dificultar a transformação posterior da estrutura core-shell Pt@FeOx em FePt, um vez que haverá a necessidade de obtenção de uma camada mais espessa para garantir um melhor controle da composição química final do material⁷⁵. Desta maneira, o procedimento utilizado para a obtenção de nanofios de FePt foi ajustado a para obtenção de nanobastões de platina. Neste caso, também é utilizado uma amina de cadeia longa e monóxido de carbono, entretanto, esta molécula é utilizada de maneira mais controlada pois é proveniente do pentacarbonilferro(0) injetado ao sistema com uma quantidade conhecida.

Figura 29 - Imagens de TEM da amostra de platina obtida à a) 160 °C e b) 180 °C.

As **Figuras. 29(a) e 19(b)** mostram, respectivamente, as imagens de TEM das amostras de nanobastões de platina obtidas a 180 °C e a 230 °C.. Na temperatura final de síntese de 160 °C, ocorre a formação de nanobastões de 12 a 20 nm de comprimento e 3-4 nm de diâmetro, além de nanopartículas esféricas de 4 nm. Estes nanobastões são mais espessos, menores e mais rígidos do que os nanobastões de FePt obtidos na temperatura de 300 °C, mostrado

anteriormente. O recobrimento com átomos de ferro poderá resultar em nanobastões um pouco mais espesso e rígido. Na temperatura final de síntese de 180 °C ocorre a formação de apenas alguns nanobastões de 15 a 30 nm de comprimento e 4 nm de diâmetro e várias nanopartículas ovais de 6 nm de comprimento e 4 nm de diâmetro, inferindo que a síntese de nanobastões de platina a 180 °C é mais adequada para a obtenção do sistema de interesse. A segunda tentativa foi à formação preliminar de óxidos de ferro, para posterior recobrimento com platina, assim como mostrado nas **Figuras. 30(a) e 30(b)**.

Figura 30 - Imagem de TEM das amostras de nanobastão de magnetita na a) ausência e b) presença de água no meio reacional.

Neste caso, foi reproduzido um trabalho em que nanobastões de magnetita com diâmetro de 6 nm e comprimento de 40 nm foram obtidos⁷⁸. Os autores deste trabalho reportaram que a síntese é bastante sensível ao conteúdo de água presente no meio reacional, e depende muito da pureza dos reagentes. De fato, quando a síntese é reproduzida de maneira análoga ao reportado para a formação de nanobastão, foram obtidas partículas esferoidais e plaquetas hexagonais, como mostrado na **Figura. 30(a)**. Entretanto na presença de 50 µL de água, foram obtidos nanobastões com tamanhos bastante variados de 100 nm até 500 nm, assim como mostrado na **Figura 30(b)**.

O procedimento de síntese envolvendo a formação inicial de magnetita foi descartado devido à inviabilidade de se obter nanobastões de magnetita com as características desejadas, uma vez que o método de síntese reproduzido da literatura é bastante sensível à umidade e o controle de suas características morfológicas torna-se complicado⁷⁸. Desta maneira, apenas os nanobastões de

platina foram utilizados na obtenção de nanobastões de FePt em mais de uma etapa de síntese. Os nanobastões obtidos a 160 °C foram utilizados para realizar o recobrimento com óxido de ferro, devido a maior formação de nanobastões se comparada com os nanobastões de platina obtidos a 180 °C. As imagens de TEM e os difratogramas de raios x das amostras recobertas com óxido de ferro a 180 e 230 °C são mostrados na **Figura 31**.

Figura 31 - Imagens de TEM das amostras recobertas a (a) 180 °C e a (c) 230; Difratogramas de raios x das amostras recobertas a (b) 180 °C e a (d) 230.

As imagens de TEM dos nanobastões de platina recoberto com óxido de ferro a 180 °C e a 230 °C são mostrados, respectivamente, na **Figura 31(a)** e **31(c)**. Em ambas as amostras foi possível observar o recobrimento parcial dos nanobastões de platina com óxido de ferro. De fato, o recobrimento não ocorre uniformemente pela amostra, principalmente nos nanobastões maiores do que 20 nm. O difratograma das amostras de nanobastões de platina recoberto com óxido de ferro a 180 °C e a 230 °C são mostrados, respectivamente, nas **Figuras 31(b)** e **31(d)**. Em ambos os casos, são observados a formação tanto de platina quanto

de magnetita. Foi observado também a formação da liga FePt, sendo muito mais pronunciado no caso das nanopartículas obtidas a 180 °C do que obtidas a 230 °C. Isto pode ter ocorrido devido à formação mais rápida de óxido de ferro a 230 °C do que a 180 °C e, como este processo é contrabalanceado com a difusão de ferro na fase cristalina da platina, a formação da liga FePt na temperatura de 180 °C foi mais favorecida do que a 180 °C.⁶⁹

Figura 32 - Imagem de TEM das amostras a) Pt/Fe_180_350 e b) Pt/Fe_230_350; c) Difratoogramas de raios x e d) histerese magnética das amostras Pt/Fe_180_350 e Pt/Fe_230_350.

O procedimento de obtenção posterior de FePt e a conversão para a fase tetragonal foi realizada tanto na amostra recoberta com óxido a 180 °C quanto a 230 °C. As **Figuras 32(a-d)** mostram os resultados obtidos pelas análise de TEM, XRD e VSM. Assim como observado na imagem de TEM da **Figura 32(a)**, a forma de nanobastão foi mantida na amostra Pt/Fe_180_350, porém, os mesmos se apresentam aglomerados. Além disso, não foi possível observar nanobastões com diâmetros maiores do que 4 nm, o que poderia estar associado ao fato de

que os átomos de ferro se difundiram na nanopartícula de platina. Assim como observado anteriormente e mostrado pela **Figura 31(a)**, o recobrimento com óxido de ferro leva a formação de nanobastões com diâmetros de até 6 nm. O difratograma de raios X mostrado na **Figura 32(c)** corrobora o fato de que não foi possível observar o pico referente à reflexão do plano (111) da platina, uma vez que o mesmo se encontra deslocado para $40,2^\circ$ em 2θ , indicando a formação da liga fcc-FePt. Entretanto, não foi possível observar a formação da fase tetragonal neste caso. Ademais, os picos referentes à formação de magnetita são observados, indicando que ainda há óxidos de ferro na amostra.

Quanto a amostra Pt/Fe_230_350, também foi possível observar a formação da fase fcc-FePt e de magnetita, porém possui picos mais intenso referente ao óxido de ferro, inferindo que esta amostra possui maior quantidade de óxido de ferro. De fato, é possível observar na imagem de TEM mostrada na **Figura 32 (b)** que ainda há vários nanobastões recobertos com óxido de ferro. Além disso, as curvas de magnetização das amostras apresentados na Figura 30 (d), mostram a propriedade superparamagnética em ambos os casos, porém, com magnetização de 23 emu/g e de 13 emu/g exibidas, respectivamente, pelas amostras Pt/Fe_230_350 e Pt/Fe_180_350 a temperatura ambiente sob o campo aplicado de 20 kOe. A maior magnetização da amostra Pt/Fe_230_350 se comparada com a amostra Pt/Fe_180_350 é devido a maior formação de óxidos de ferro, o qual possui alta magnetização de saturação. O método de síntese a 180°C se mostrou mais eficiente do que o método de síntese a 230°C , uma vez que ocorreu a formação da fase fcc com menor quantidade de óxidos de ferro no primeiro caso. Entretanto, comparando o método de síntese em duas etapas com o método direto, este último se mostrou mais eficiente, uma vez que foi possível obter nanobastões de FePt sem a necessidade de etapas adicionais e com melhor qualidade em termos de formação da fase cristalina tetragonal.

A estratégia de sintetizar nanobastões de platina metálica e recobri-los com o óxido de ferro para posterior recozimento e formação da liga FePt na estrutura tetragonal mostrou resultados promissores. A manutenção da forma acicular em temperaturas ao redor de 350°C é um ponto positivo. Entretanto, a condição de recozimento, no que diz respeito a atmosfera utilizada deve ser repensada em

termos de uma mistura nitrogênio-hidrogênio e, em uma condição mais drástica, a utilização de hidrogênio puro.

4.2 Síntese de Nanopartículas de SmCo

O sucesso na obtenção de nanopartículas magnéticas através de síntese química tem inspirado inúmeras tentativas de sintetizar nanopartículas de SmCo.⁴⁸ No entanto, até o presente momento, a síntese química de SmCo tem sido bastante limitada em obter amostras altamente puras e com alta coercividade⁴⁸. Síntese direta destas nanopartículas tem sido uma tarefa bastante dispendiosa, principalmente devido ao alto potencial de redução dos íons de terra rara e a sua alta instabilidade, o que leva a um amplo campo ainda a ser explorado.^{52,48} De fato o potencial de redução Sm^{+3} é muito elevado ($E^0 = -2,3 \text{ V}$), o que torna a redução do íon para a formação da liga SmCo bastante complicada. Dentre tentativas realizadas em trabalhos da literatura, destacam-se a utilização de diversos agentes redutores, tais como o 1,2-hexadecanodiol, boroidreto de sódio e tetraetilenoglicol⁴⁸.

O método de síntese de nanopartículas de FePt descrito anteriormente mostrou-se bastante viável, pois a oleilamina pode atuar tanto como ligante quanto como agente redutor.^{79,80} De fato, a oleilamina vem sendo utilizando constantemente em diversos métodos de síntese para a obtenção de vários sistemas nanoparticulados.⁷⁹⁻⁸⁰ Primeiramente, foi analisado o potencial da oleilamina como redutor e ligante da síntese de smco diretamente através de síntese química. Foram utilizados acetilacetato de cobalto(II) e acetilacetato de samário(III) na presença apenas de oleilamina como solvente, agente redutor e ligante na temperatura de 350 °C por 3 horas. A imagem de TEM da **Figura 33(a)** mostra a obtenção de nanopartículas esferoidais sem controle efetivo de forma e tamanho com tamanhos que variam de 7 a 18 nm de diâmetro.

Pode ser observado no difratograma de raios X da **Figura 33(b)** a formação das fases fcc e hexagonal compacta (hcp) do cobalto metálico e também a formação de óxido de samário (SmO). A formação da liga SmCo_5 pode não ter ocorrido devido à difícil redução do íon samário(III) mesmo na presença de oleilamina em excesso como agente redutor a altas temperaturas.

Figura 33- a) Imagem de TEM e b) difratograma de raios x da amostra SC_SmCo indicando a formação de nanopartículas de fcc e hcp-Co e de óxido de samário.

O procedimento de síntese de SmCo na presença de oleilamina em excesso foi repetida utilizando apenas o acetilacetonato de cobalto(II) ou apenas o acetilacetonato de samário(III) a fim de se compreender o efeito da oleilamina sobre cada elemento separadamente nas mesmas condições de síntese. A **Figura 34(a)** e **34(b)** mostram as imagens de TEM das amostras de nanopartículas obtidas utilizando, respectivamente, o acetilacetonato de samário(III) (SC_Sm) ou acetilacetonato de cobalto(II) (SC_Co).

Quando é utilizado apenas $\text{Co}(\text{acac})_2$ ou apenas $\text{Sm}(\text{acac})_3$ são obtidos, respectivamente, nanopartículas de cobalto metálico e óxido de samário, assim como mostrado no difratograma das **Figuras 34(b)** e **34(d)**. Neste caso, a oleilamina é suficiente forte para reduzir Co^{2+} em cobalto metálico, mostrando o seu grande potencial redutor para este caso. No entanto, ocorreu a formação de nanopartículas relativamente grandes com tamanhos de ~40 nm e algumas maiores de 200 nm.

Uma inconveniência observada na síntese utilizando apenas os $\text{Sm}(\text{acac})_3$ foi durante o processo de lavagem das nanopartículas. Mesmo sobre várias lavagens em hexano e etanol e até mesmo acetona, não foi possível retirar todas as impurezas provenientes da síntese. Isto afetou claramente na qualidade das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, assim como observado na **Figura 34(a)**.

Figura 34 - a) Imagem de TEM e b) XRD da amostra SC_Co; c) imagem de TEM e d) XRD da amostra SC_Sm.

Na tentativa de verificar a possibilidade de recobrimentos das nanopartículas de cobalto metálico e óxido de samário para a obtenção preliminar de $\text{Co@Sm}_2\text{O}_3$ e posterior recozimento na presença de CaO , nanopartículas de cobalto metálico foram obtidas utilizando apenas $\text{Co}(\text{acac})_2$ na presença de oleilamina, assim como realizado na amostra SC_Co e, então, $\text{Sm}(\text{acac})_3$ dissolvido em oleilamina foi injetado ao meio reacional na temperatura de 240 °C. Após esta adição, a temperatura foi aumentada novamente até 350 °C, onde permaneceu por mais 3 horas (amostra SC_Co/Sm). O método inverso também foi realizado, formando primeiramente óxido de samário, assim como realizado na amostra SC_Sm e, posteriormente, injetando $\text{Co}(\text{acac})_3$ ao meio reacional na temperatura de 240 °C. No entanto, neste último caso, foi realizada a síntese de duas maneiras diferentes, uma da qual se manteve a temperatura final de 240 °C

por mais uma hora (amostra SC_Sm/Co_240) e, no outro caso, aumentando a temperatura até 350 °C, permanecendo por mais 1 hora (amostra SC_Sm/Co_350). A **Figura 35** mostra as imagens de TEM dessas amostras obtidas e o XRD da amostra SC_Co/Sm. Na amostra SC_Co/Sm, foram obtidas nanopartículas de cobalto de ~40 nm e pôde-se perceber na imagem de TEM da **Figura 35(a)** um fina camada que pode ser algum material orgânico ou a presença do óxido de samário.

Figura 35 - Imagem de TEM e b) XRD da amostra SC_Co/Sm; Imagens de TEM das amostras a) SC_Sm/Co_240 e b) SC_Sm/Co_350.

O difratograma de raios X apresentado na **Figura 35(b)** não mostra a presença de óxido de samário, porém, isto não indica que ele não tenha sido formado, pois o cobalto está presente numa quantidade e tamanho bem maior e, portanto, pode estar mais pronunciado neste difratograma do que o óxido de samário. Através da análise de ICP foi possível verificar a composição de cobalto 50 vezes maior do que a de samário, o que indica de fato a quantidade

relativamente baixa de samário. Quando é feito o processo inverso, ocorre a formação de nanopartículas aciculares aglomeradas na amostra SC_Sm/Co_240 e um tipo de estrutura micrométrica na amostra SC_Sm/Co_350, na forma de dendrímeros, assim como observado, respectivamente, nas **Figura 35(c) e 35(d)**. As amostras se apresentaram na forma de uma pasta, de difícil lavagem e com pouco rendimento, o que se tornou a caracterização de XRD em pó comprometida. Entretanto, as análises de ICP realizadas mostra a composição química $\text{SmCo}_{3,5}$ e $\text{SmCo}_{1,5}$, respectivamente, nas amostras SC_Sm/Co_240 e SC_Sm/Co_350.

Figura 36 - a) Imagem de TEM e b) difratograma da amostra B_SmCo.

Outro procedimento utilizado na tentativa de obtenção de nanopartículas de SmCo foi a utilização do álcool oleílico no meio reacional como solvente. Neste procedimento, álcool oleílico, ácido oleico e oleilamina na proporção de 10:1:1 v/v foram utilizados com o acetilacetonato de cobalto(II) e acetilacetonato de samário(III) na temperatura de 300 °C por cerca de 30 minutos (amostra B_SmCo). Além disso, foi utilizado em outros dois procedimentos sob as mesmas condições apenas o acetilacetonato de cobalto(II) ou o acetilacetonato de samário(III). A imagem de TEM e o difratograma de raios X são mostras, respectivamente, nas **Figuras 36(a) e 36(b)**.

Apesar de não ocorrer a formação da liga SmCo, ocorreu a formação de nanopartículas com a forma de pirâmide com tamanho aproximado de 20 nm, ao

passo que no método utilizando apenas a oleilamina foi obtida nanopartículas sem controle de tamanho e forma. Além disso, o difratograma de raios X mostra a formação de misturas de óxidos de cobalto e possivelmente de óxido de samário cobalto, mostrando que este procedimento possa levar resultado melhores do que o método utilizando apenas a oleilamina. De acordo com o resultado da análise de EDX desta amostra, ocorreu a formação da composição $\text{SmCo}_{1,1}$, mostrando que o samário encontra-se presente nesta estrutura.

Figura 37 - a) Imagem de TEM e b) difratograma da amostra B_Sm.

Quando apenas o acetilacetonato de samário(III) (B_Sm) é utilizado, não há formação de nanopartículas sob estas condições. Desta maneira a temperatura final de síntese foi elevada até 350 °C e mantida por cerca de 3 horas, ao invés dos 300 °C anterior. Nesta condição, ocorreu a formação de nanopartículas na forma de placas, a qual se apresenta organizado na direção perpendicular ou longitudinal ao plano do substrato, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 37(a)**. O difratograma de raios X destas nanopartículas mostrado na **Figura 37(b)** apresenta padrões de óxidos de samário. As imagens e o difratograma da síntese utilizando apenas o acetilacetonato de cobalto(II) são mostrados na **Figura 38**.

Figura 38 - Imagens de TEM da amostra de óxido de cobalto obtido utilizando a) apenas álcool oleílico e b) mistura de álcool oleílico e octadeceno.

Quando apenas o sal de cobalto é utilizado no excesso de álcool oleílico, ocorreu a formação de nanopartículas com diferentes tamanhos e formas, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 38(a)**. Neste caso, o procedimento foi repetido novamente, entretanto, reduzindo a concentração de álcool oleílico pela metade através da adição do solvente octadeceno, resultando nas proporções 5:5:1:1 relativo à álcool oleílico, octadeceno, ácido oléico e oleilamina (v/v). Neste caso, ocorreu a formação de nanopartículas de 20 nm com formas de pirâmides análoga às nanopartículas da amostra B_SmCo, assim como mostrado na **Figura 38(b)**. O difratograma apresentado na **Figura 38(c)** mostra a formação de óxido de cobalto.

Apesar de não ocorrer a formação direta da liga SmCo, a obtenção de nanopartículas de óxido de cobalto e de óxido de samário cobalto com tamanho e forma controladas é bastante interessante, uma vez que há pouco estudo a respeito e a síntese dessas nanopartículas nem sempre obtém as características desejada de maneira tão controlada. O recobrimento das nanopartículas de CoO

obtidas com SmO também foi realizado no caso do método com álcool oleílico. As imagens TEM e o difratograma de raios X da amostra CoO/SmO são mostrados, respectivamente, na **Figura 39(a)** e **39(b)**.

Figura 39 - a) Imagem de TEM e b) difratograma da amostra B_Sm.

Assim como observado na imagem de TEM da **Figura 39(a)**, as nanopirâmides de CoO não foram recobertos com óxido de samário. Ao invés disto, ocorreu a formação de nanoplacas de SmO, assim como o ocorreu anteriormente quando apenas o acetilacetato de samário(III) foi utilizado. Apesar do método do álcool oleílico ser bastante viável para a produção de óxidos de cobalto e de samário, a redução do sal de samário não é possível com a utilização deste álcool de cadeia longa. Além disso, assim como no caso do método da oleilamina, não foi possível realizar recobrimentos entre os óxidos formados.

Isso é comumente reportado na literatura, e a baixa quantidade de trabalhos que reportam a obtenção de nanopartículas de SmCo é devido principalmente ao alto potencial do Sm³⁺, assim como comentado anteriormente. De fato, também não há relatos na literatura de síntese direta de SmCo, com exceção de um trabalho no qual primeiramente acreditava-se ter ocorrido a formação direta de SmCo₅, mas uma análise mais profunda deste trabalho pelos próprios autores levaram a conclusão que houve na verdade a formação de carbeto de cobalto e, não de SmCo.⁵² Foi reportado também a formação de nanopartículas de SmCo₅ através da prévia obtenção de SmCoO e posterior

recozimento na presença de CaO como revestimento protetor para prevenir a sinterização de nanopartículas a elevadas temperaturas.^{48,54} Neste caso, nanopartículas de SmCo com coercividade de 7,2 kOe foram obtidas, no entanto, com rendimento muito baixo, o que mostra que a síntese de nanopartículas de SmCo ainda permanece um desafio.⁵⁴

Mesmo com a utilização de fortes agentes redutores, a obtenção de nanopartículas de SmCo não é uma tarefa trivial. Para avaliar o potencial dos agentes redutores hidreto de alumínio e lítio e boroidreto de sódio, duas sínteses foram realizadas, utilizando um destes redutores cada uma. Os difratogramas de raios X das amostras obtidas utilizando o hidreto de alumínio e lítio e o boroidreto de sódio são apresentados na **Figura 40(a)** e **40(b)**, respectivamente.

Figura 40 – Difratogramas de raios x das amostras obtidas utilizando o a) hidreto de alumínio e lítio e b) boroidreto de sódio

No caso da amostra obtida utilizando o hidreto de alumínio e lítio, não houve a formação de samário cobalto, além de ter ocorrida a incorporação de lítio pelas partículas de CoO. Entretanto, quando o boroidreto de sódio é utilizado como agente redutor, ocorre a formação de uma pequena quantidade de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. As imagens de TEM e mapeamento químico por EDX desta amostra são mostrados, respectivamente, na **Figura 41(a)**, **41(b)** e **14(c)**. Assim como observado na imagem de TEM da **Figura 41(a)**, ocorreu a formação de nanopartículas que se apresentam aglomeradas, muito provavelmente devido à coercividade apresentada pela liga $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Figura 41- a) Imagem de TEM e b) STEM com mapeamento químico da amostra de SmCo sintetizada com boroidreto de sódios.

O mapeamento químico por EDX mostrados nos quadros da direita da imagem de STEM da **Figura 41(b)** indica a presença de samário e cobalto em toda a região de varredura analisada. Ainda, a análise semi-quantitativa de EDX nesta região, indicou a composição das nanopartículas como sendo $\text{Sm}_2\text{Co}_{16,5}$, muito próximo da liga $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, detectada no difratograma de raios X mostrado na **Figura 40(b)**.

Os resultados obtidos revelam que devem ser utilizado agentes redutores muito fortes para a obtenção de nanopartículas de SmCo diretamente através de síntese química. Dentre estes agentes redutores, o que vem se mostrando mais promissor é o boroidreto de sódio. De fato, este método resultou a formação parcial de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, que apresenta propriedades ferromagnéticas com altos valores de coercividade e de energia magnetocristalina.⁵⁸ A amostra em questão foi sintetizada no final do trabalho e caracterizações quanto às suas propriedades magnéticas estão em curso. O resultado promissor para a formação da fase $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ sem que tenha ocorrido a redução do Co^{2+} para cobalto metálico sugere a necessita de um estudo mais minucioso nas condições de síntese. Espera-se que a metodologia possa ser adequada em breve levando ao sucesso na preparação de nanopartículas de SmCo por rota química em uma única etapa de síntese.

4.3 Síntese de Nanopartículas de Carbeto de Cobalto

O carbeto de cobalto é outro sistema que tem gerado interesse nos últimos anos. Foi publicado recentemente a obtenção de nanopartículas de SmCo_5 diretamente através de síntese química utilizando nitrato de samário e nitrato de cobalto como precursores, PVP como ligante e tetraetilenoglicol como agente redutor e solvente.^{52,35} No entanto, após uma análise mais profunda dos resultados, foi verificado que houve a formação de carbetos de cobalto nas fases Co_2C e Co_3C . Assim, foi reportada pela primeira vez a obtenção direta de nanopartículas de carbeto de cobalto, cujo principal interesse reside na obtenção direta de nanopartículas com alta coercividade através de via química. De fato, foi possível obter nanopartículas de carbetos de cobalto com coercividade de até 3,5 kOe e magnetização de saturação de até 75 emu/g.^{48,52,81} Outro fator que gera interesse nestas nanopartículas é o fato que não é utilizado nem terras raras, como samário ou neodímio, e nem metais nobres, como platina para o desenvolvimento do imã permanente. Desta maneira, foi estudado neste trabalho o desenvolvimento destes sistemas que podem resultar em formação direta de imãs permanentes. Os resultados obtidos foram desenvolvidos parcialmente no laboratório do professor Shouheng Sun e são apresentados na **Figura 42**.

Primeiramente, foi reproduzido a mesma síntese no qual havia sido publicado a formação direta de SmCo (amostra CoC_01), mas utilizando o acetato de cobalto(II), ao invés de nitrato de cobalto(II).⁵² Na **Figura 42(a)** é possível observar a formação de nanopartículas aciculares aglomeradas com diâmetro de ~20 nm. Como elas estão aglomeradas não é possível saber o tamanho exato dessas nanopartículas. O tamanho deste aglomerado é de aproximadamente 200 nm. Nas outras duas sínteses, foram realizadas uma simplificação deste primeiro procedimento para verificar os fatores que podem influenciar na formação destes sistemas. Desta maneira, na segunda síntese não foi utilizado o sal de samário (amostra CoC_02) e na terceira síntese não foi utilizando nem o sal de samário e nem o PVP (amostra CoC_03). Assim como observado nas **Figuras 42(b) e 42(c)**, foram formados nanopartículas aciculares aglomeradas, igual ao primeiro procedimento, porém, com tamanho de aproximadamente de 200 nm e 600 nm, respectivamente, na amostra CoC_02 e CoC_03.

Figura 42 Imagens de TEM das amostras a) CoC_01, b) CoC_02 e c) CoC_03; d) Difratomogramas de raios x e e) histerese magnética mostrada para as três amostras de carbeto de cobalto

O difratograma apresentado na **Figura 42(d)** mostra a formação das duas fases de carbeto de cobalto, Co₂C e Co₃C, no entanto em quantidades diferentes. Quando o sal de samário não é utilizado (amostra CoC_02), é obtido uma maior quantidade da fase Co₂C se comparada com a amostra CoC_01, através da intensidade dos picos em ~43° e ~46° em 2θ referentes, respectivamente, a fase Co₂C e Co₃C. Este comportamento se reflete na histerese magnética apresentada na **Figura 42(e)**. Pode se observar que à medida que a fase Co₂C é aumentada (amostra CoC_02), maior é a coercividade e a magnetização de saturação, se comparada com a amostra (CoC_01), mostrando, a princípio, que a fase Co₂C possuir melhor propriedades magnética no que diz respeito a sua intensidade. Ainda, ao compararmos os resultados de XRD e de magnetização com o tamanho do aglomerado destas nanopartículas, observa-se que à medida que a fase Co₂C é aumentada, maior são a magnetização e a coercividade e menor é o tamanho

do aglomerado. Quando nem o samário é utilizado e nem o PVP (amostra CoC_03), a fase Co₂C quase não é observada no difratograma. Ao se comparar a amostra CoC_02 com a amostra CoC_03, também é possível observar uma diminuição da coercividade ao diminuir a quantidade da fase Co₂C. A **Tabela 9** mostra de uma maneira mais organizada estes resultados obtidos e comparados entre si.

Tabela 9. Resultados de XRD, TEM e VSM das três amostras de Carbeto de cobalto

Amostra	Fase	Tamanho	H _c (kOe)	M _s (emu/g)
CoC_01	Co ₂ C e Co ₃ C	200	1,7	12
CoC_02	Co ₂ C e Co ₃ C	200	2,8	36
CoC_03	Co ₃ C	600	1,4	15

A comparação entre as amostras CoC_01 com a amostra CoC_03 sugere um comportamento diferenciado, entretanto, do que foi discutido anteriormente. Foi possível verificar que mesmo que a fase Co₂C tenha desaparecida, as propriedades magnéticas são muito parecidas. No entanto, o aglomerado de nanopartículas da amostra CoC_03 é maior que o da amostra CoC_02, o que indica que o tamanho também tenha influenciado na propriedade magnética, mesmo que tenha diminuído a quantidade da fase Co₂C.

Assim como observado nestes resultados, a presença de PVP e a ausência de samário são boas condições para a obtenção de carbeto de cobalto com propriedades melhoradas. Isto pode significar que os átomos de carbono ativo são provenientes do TEG ou do precursor de cobalto, uma vez que o carbeto pode ser formado também na ausência de PVP. Desta maneira, outro parâmetro investigado foi a influência dos precursores de cobalto na formação da fase carbeto de cobalto. A **Tabela 10** mostra os diferentes precursores de cobalto utilizado na síntese de carbeto de cobalto e suas quantidades relativas utilizadas.

Tabela 10 – Diferentes precursores utilizados nas sínteses de carbeto de cobalto e suas propriedades magnéticas

Amostra	Precursor	Hc (kOe)	Ms (emu/g)
CoC_02	Co(ac) ₂	2.8	36
CoC_04	Co(NO) ₃	1.2	45
CoC_05	Co(acac) ₂	0,263	89
CoC_06	CoCl ₂	-	-
CoC_07	*Co(ac) ₂	-	150

* Utilizado o dobro da quantidade em relação às outras sínteses

As **Figuras 43(a)** e **43(b)** mostram os difratogramas de raios X das amostras CoC_04 e CoC_05, obtidas utilizando, respectivamente, nitrato de cobalto e acetilacetionato de cobalto(II). Foi possível verificar que o carbeto de cobalto no difratograma de raios X da amostra CoO_04 é obtido também na ausência de acetato de cobalto e de PVP, confirmando que os átomos de carbono ativos são provenientes do TEG.

Figura 43 - Difratogramas de raios x das amostras a) CoC_04 e b) CoC_05. Curvas de magnetização das amostras c) CoC_04 e d) CoC_05.

A coercividade da amostra CoC_04 foi menor do que a amostra CoC_02, devido principalmente a maior formação da fase Co_2C em relação à fase Co_3C na amostra CoC_02, assim como observado na histerese magnética mostrada na **Figura 43(c)**. Quando o acetilacetonato de cobalto(II) é utilizado (CoC_05) como precursor de cobalto, nanopartículas de cobalto metálico foram obtidos, assim como mostrado no difratograma de raios X mostrado na **Figura 43(b)**. De fato, a curva de magnetização da amostra CoC_05 mostrado na **Figura 43(d)**, não indica a presença de alto valor de coercividade. O comportamento diferenciado destes precursores pode estar relacionado não pela presença compostos de carbono que possam fornecer átomos de carbonos ativos, mas devido às diferentes estabilidades e temperaturas de decomposição, uma vez que o carbeto de cobalto pode ser formado quando apenas o TEG tem o potencial de fornecer átomos de carbonos ativos.

Recentemente, foi reportado na literatura um mecanismo de crescimento de nanopartículas de carbeto de cobalto⁸². A formação de carbetos de cobalto pode ocorrer em três etapas: 1) As nanopartículas de cobalto são formadas pela redução do sal de cobalto pelo TEG; 2) As nanopartículas de cobalto catalisam o TEG a produzir átomos de carbono ativo; 3) os átomos de carbono ativo se difundem nas nanopartículas de cobalto gradativamente para formar o carbeto de cobalto. Desta maneira, são produzidos primeiramente nanopartículas de cobalto metálico. Além disso, a formação de carbeto de cobalto pode ser dependente da cinética de crescimento. A difusão de átomos de carbono ativo e o crescimento das nanopartículas são eventos competitivos. Se o crescimento é muito rápido, a completa difusão de carbono não irá ocorrer em temperaturas de reação relativamente baixas, resultando em nanopartículas de cobalto impuras. A velocidade de formação de carbeto de cobalto não depende da quantidade de TEG, uma vez que ele é utilizado como solvente, resultando numa velocidade reação de primeira ordem quando apenas o acetato de cobalto é utilizado com TEG. Desta maneira, se a quantidade de acetato de cobalto é aumentada, a velocidade de crescimento das nanopartículas de cobalto também aumenta e pode não ocorrer a formação do carbeto de cobalto, pois o crescimento ocorreu de maneira mais rápida do que a difusão de átomos de carbono na nanopartícula de cobalto.

O difratograma de raios X apresentado na **Figura 44(a)** mostra a formação de cobalto metálico quando a quantidade de acetato de cobalto é dobrada. (amostra CoC_07). A **Figura 44(b)** mostra a curva de magnetização típica do cobalto metálico com propriedade superparamagnética e magnetização de saturação de aproximadamente 150 meu.g^{-1} .

Figura 44 – a) Difratograma de raios x e b) curva de magnetização da amostra CoC_07

A formação preliminar de nanopartículas de cobalto é uma etapa crucial para a formação da fase carbeto de cobalto. Desta maneira, a formação de carbeto de cobalto através de sementes de nanopartículas de cobalto foi investigada. Primeiramente, as nanopartículas de cobalto foram sintetizadas através de um procedimento já estabelecido no grupo de pesquisa e foram dispersas em 15 mL de éter benzílico. Posteriormente, 15 mL de TEG foi adicionado ao meio reacional e a temperatura foi aumentada até 300 °C e mantida por duas horas.

O difratograma de raios X apresentado na **Figura 45(a)** mostra a formação da fase carbeto de cobalto (amostra CoC_08). Isto demonstra que nanopartículas de cobalto metálico podem ser usadas para obter carbeto de cobalto. A histerese magnética apresentada na **Figura 45(b)** mostra a coercividade de 2,3 kOe e magnetização de 45 emu/g . Entretanto, a forma inicial das nanopartículas não foram mantidas durante a transformação para a fase carbeto de cobalto, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 45(d)** se comparada com as nanopartículas de cobalto inicial mostrado na imagem de TEM da **Figura 45(c)**. Mesmo na presença de PVP como ligante (amostra CoC_09), as nanopartículas

não mantém a sua forma inicial, assim como mostrado na imagem de TEM da **Figura 45(e)**.

Figura 45 –a) Difratoograma de raios x e b) curva de magnetização da amostra de carbeto de cobalto obtida através de cobalto metálico; c) imagem de TEM das nanopartículas de cobalto metálico; imagens de TEM da amostra de carbeto de cobalto obtida através de cobalto metálico d) sem e e) com PVP.

Como verificado, o TEG desempenha um importante papel na síntese de carbeto de cobalto. Durante a realização do projeto de doutorado, foi desenvolvido no nosso grupo de pesquisa um método geral de síntese de carbetos de cobalto, níquel, ferro, molibdênio e tungstênio. Neste método, os sais dos compostos são aquecidos até a temperatura de 350 °C na presença de oleilamina em excesso, no qual resulta em carbetos. Este método ainda está em desenvolvimento na tentativa de melhorar o tamanho e a forma das nanopartículas de carbeto. Os resultados de carbeto de ferro e carbeto de cobalto obtidos por este método são mostrados na **Figura. 46**.

Figura 46 - a) Imagem de TEM e b) difratograma de raios x da amostra de carbeto de ferro; c) imagem de TEM e d) difratograma de raios x da amostra de carbeto de cobalto.

As imagens de TEM e o difratograma de raios X apresentados, respectivamente, na **Figura 46(a)** e **46(b)** mostram a formação de nanopartículas de carbeto de ferro com tamanhos aproximados de 200 nm. As nanopartículas de carbeto de cobalto são formadas com tamanho menor do que 100 nm, assim como observado na imagem de TEM da **Figura 46(c)**, e sem controle da distribuição de tamanho. O difratograma de raios X apresentado na **Figura 46(d)** mostra a formação da fase Co₂C. Este método tem se mostrado bastante promissor, uma vez que pode ser utilizado para obter outros tipos de carbetos. Além disso, foi verificado que a utilização de uma pequena quantidade de ferro pode catalisar a formação de carbetos para outros metais, tal como o próprio carbeto de cobalto.

5 CONCLUSÃO E PERSPECTIVAS

De acordo com os objetivos propostos e com os resultados apresentados e discutidos no trabalho, é possível concluir, em linhas gerais, significativo avanço nas rotas de síntese em relação aos atuais desafios em sistemas envolvendo nanopartículas para gravação magnética e ímãs permanentes. Mais especificamente, nanopartículas de FePt com tamanho e forma controlada e morfologia diferente de esferas foram satisfatoriamente obtidas. Diversos parâmetros de síntese foram estudados na tentativa de se obter partículas alongadas. E a presença de monóxido de carbono, proveniente da decomposição do pentacarbonilferro(0), e de oleilamina atuam simultânea e sinergicamente no crescimento unidimensional das nanopartículas. Embora estudos adicionais sejam necessários para estabelecer um mecanismo de ação, os resultados indicam que as moléculas de CO se adsorvem em planos cristalográficos específicos deixando mais livre o plano (111) para o crescimento direcional das nanopartículas. Em complemento, as moléculas de oleilamina minimizam a energia de superfície de excesso exercendo o papel de um tensoativo no meio reacional.

A temperatura de síntese também exerce papel fundamental na formação de nanofios ramificados e nanobastões. Nanofios ramificados de 20-100 nm de comprimento na temperatura de 180 °C e nanobastões de 20-60 nm de comprimento na temperatura acima de 230 °C foram sintetizados e podem ser facilmente separados de nanopartículas esféricas indesejadas por simples centrifugação. Ainda, a quantidade de nanobastões aumenta em detrimento da diminuição das nanoesferas à medida que a temperatura final de síntese é aumentada. Nanopartículas aciculares na forma de nanofios, nanofios ramificados, nanobastões e multipóides foram obtidas na fase cúbica de face centrada e o processo de tratamento térmico à temperatura de 450 °C e 560 °C em atmosfera de nitrogênio levou a conversão parcial para a fase tetragonal de face centrada, com custo da sinterização das nanopartículas. A presença de um terceiro metal na liga, no caso níquel, reduz a temperatura de recozimento em relação à manutenção da forma acicular, mas comprometeu a formação da fase tetragonal. A dificuldade para a formação da fase tetragonal com manutenção da forma acicular compromete as propriedades magnéticas da liga e ajustes nas

condições de recozimento devem ser realizados para estabelecer condições ótimas para o tratamento térmico. O procedimento de síntese utilizado para FePt foi estendido para nanopartículas de platina, obtendo-se nanobastões com 12-20 nm de comprimento e 4 nm de diâmetro, os quais foram satisfatoriamente recobertos com óxido de ferro e o recozimento à temperatura de 350 °C. O recozimento levou a formação de nanobastões de FePt, com melhor controle de tamanho e forma quando o recobrimento foi realizado a 180 °C. Temperaturas mais altas conduzem a grande quantidade de óxidos de ferro segregado.

A síntese de nanopartículas de SmCo foi explorada utilizando oleilamina como agente redutor e de superfície. Foi obtida uma mistura de nanopartículas esferoidais de óxido de cobalto e de óxido de samário na presença dos dois precursores desde o início da reação, numa variação das condições de síntese se deu pela utilização de álcool oleílico como agente redutor e solvente. Neste caso, foram obtidos nanopartículas de óxido de cobalto e óxido de samário cobalto de 20 nm na forma de pirâmide. Este procedimento se mostrou viável para a produção destes óxidos e poderá ser ajustado para a obtenção de nanopartículas de óxido de cobalto, óxido de samário e óxido de samário de cobalto com o tamanho e forma desejada. Entretanto, a formação de samário diretamente em síntese química é comprometida pelo alto potencial de redução do Sm^{3+} . Mesmo utilizando, o boroidreto de sódio como redutor, ocorre a formação parcial da liga SmCo, caracterizada pela composição $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Ressalta-se que a presença de álcool oleílico quando apenas um dos precursores metálicos é utilizado, levou a formação de nanopirâmides de CoO e nanoplacas auto-organizadas de óxido de samário, ambos os sistemas monodispersos.

No último sistema explorado no trabalho, nanopartículas de carbeto de cobalto foram sintetizadas, embora ajuste para melhorar o controle de forma ainda se faça necessários. Neste caso, é possível controlar ou modular a propriedade magnética através do controle da fase e do tamanho das nanopartículas sintetizadas em tetraetilenoglicol, solvente este responsável por fornecer átomos de carbono ativos para a formação do carbeto. A obtenção de carbeto se deve à formação prévia de nanopartículas de cobalto metálico e posterior difusão de átomos de carbono. Quando são utilizadas nanopartículas de cobalto metálico como sementes, ocorre a formação de nanopartículas de carbeto

de cobalto com $H_C = 2,3$ kOe e $M_S = 45$ emu.g⁻¹ com potencial aplicação em ímãs permanentes. Paralelamente, os estudos realizados possibilitaram desenvolver um método geral de síntese de carbetos metálicos utilizando apenas a oleilamina como solvente.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 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, n. 1, p. R157-R167, 2002.
- 3 WELLER, D.; MOSER, A.; FOLKS, L. BEST, M. E; LEE, W.; TONEY, M. F.; SCHIWICKERT, M.; THIELE, J.; DOENER, M. F. High Ku materials approach to 100 Gbits/in(2). **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 36, n.1, p. 10-15, 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, n. 10, p. 653-664, 2002.
- 6 KAITSU, I.; INAMURA, R.; TODA, J.; MORITA, T. Ultra High Density Perpendicular Magnetic Recording Technologies. **Fujitsu Scientific & Technical Journal**, v. 42, p. 122-130, 2006.
- 7 OSAKA, T.; SAYAMA, A. Challenge of New Materials for Next Generation's Magnetic Recording. **Journal of Electrochimica Acta**, v. 52, p. 2884-2890, 2002.
- 8 DEGAWA, N.; GREAVES, S. J.; MURAOKA, H.; KANAI, Y. Characterization of a 2 Tbit/in² Patterned Media Recording System. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 320, p. 3092-3095, 2008.
- 9 WOOD, R. Future Hard Disk Drive System. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 321, p. 555-561, 2009.
- 10 SHIROISHI, Y. ET AL. Future Options for HDD Storage. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 45, n. 10, p. 3816-3822, 2009.
- 11 IWASAKI, S. Perpendicular magnetic recording - Its development and realization. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v.324, p. 244-247, 2012.
- 12 HYEON, T. Chemical synthesis of magnetic nanoparticles. **Chemical Communications**, p. 927-934, 2003.
- 13 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.

- 14 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.
- 15 VARANDA, L. C.; JAFELICCI, M.; IMAIZUMI, M. Temperature dependence and magnetocrystalline anisotropy studies of self-assembled L1(0)-Fe₅₅Pt₄₅ ferromagnetic nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 101, p. 123918-123918-5, 2007.
- 16 ROSS, C. Patterned magnetic recording media. **Annual Review of Materials Research**, v. 31, p. 203-235, 2001.
- 17 KIRCHMAYR, H. R.; Permanent magnets and hard magnetic materials. **Journal of Physics D-Applied Physics**, v. 39, p. 2763-2778, 1996.
- 18 GOLL, D.; KRONMULLER, H. High performance permanent magnets, **Naturwissenschaften**, v. 87, p. 423-438, 2000.
- 19 SONG, X.; LU, N.; LIU, X.; LU, Q.; SUN, L.; RETTENMAYR, M.; YIN, F.; ZHANG, J.; ZHOU, M. Preparation and Characterization of nano rare earths. **New Journal of Physics**, v. 10, p. 023024, 2008.
- 20 ZANG, H.; LIU, Y.; SUN, S. Synthesis and Assembly of Magnetic Nanoparticles for Information and Energy Storage Applications. **Frontiers of Physics in China**, v. 5, p. 347-356, 2010.
- 21 FIORANI, D. **Surface effects in magnetic nanoparticles**. Rome: Spring, 2005. 299 p.
- 22 GIGNOUX, D.; SCHLENKER, M. **Magnetism: fundamentals**. Boston: Springer, 2005. 507 p.
- 23 CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. London: Addison-Wesley Publishing. 1972. 666 p.
- 24 JILLES, D. **Introduction to magnetism and magnetic materials**. New York: Chapman & Hall. 1991. 440 p.
- 25 FARIA, R. N.; LIMA, L. F. C. P. **Introdução ao magnetismo dos materiais**. São Paulo: Editora Livraria da Física. 2005. 192 p.
- 26 CURIALE, J.; GRANADA, M.; TROIANI, H. E.; SÁNCHEZ, R.D.; LEYVA, A.G.; LEVY, P.; SAMWER, K.; Magnetic dead layer in ferromagnetic manganite nanoparticles. **Applied Physics Letters**, v. 95, 043106, 2009.
- 27 KODAMA, R. H.; BERKOWITZ, A.E.; MCNIFF JR, E. J.; FONER, S. Surface spin disorder in NiFe₂O₄ nanoparticles. **Physics Review Letters**, v. 77, p. 394-397, 1996.
- 28 FISHER, M. E.; BARBER, M. N. Scaling theory for finite-size effects in the critical region. **Physics Review Letters**, v. 28, p. 1516-1519, 1972.

- 29 SUN, L.; HAO, Y.; CHIEN, C. L.; SEARSON, P. C. Tuning the properties of magnetic nanowires. **IBM Journal of Research and Development**, v. 49, n. 1, 79-102, 2005.
- 30 LING-FEI, C.; DAN, X.; MING-XING, G.; PARK, H. S.; FUJITA, T. Size and shape effects on Curie temperature of ferromagnetic nanoparticles. **Transactions of Nonferrous Metals Society of China**, v. 17, p. 1451-1455, 2007.
- 31 HOU, Y.; KONDOH, H.; CHE, R.; TAKEGUSHI, M.; OHTA, T. Ferromagnetic FePt Nanowires: Solvothermal Synthesis and Characterization. **Small**, v. 2, p. 235-238, 2006.
- 32 WANG, C.; HOU, Y.; KIM, J.; SUN, S. A General Strategy for Synthesizing FePt Nanowires and Nanorods. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, p. 1-4, 2007.
- 33 CHA, H.; KIM, Y.; KIM, C.; KANG, Y. Study of Magnetic Phase of Fe-Pt Alloy Nanoparticles. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, v. 8, p. 4666-4669, 2008.
- 34 RUTLEDGE, R. D.; MORRI, 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.
- 35 SUN, S. H.; MURRAY, C. B.; WELLER, D.; FOLKS, L. MOSER, A. Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices. **Science**, v. 287, N. 5960, p 1989-1992, 2000.
- 36 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
- 37 JEYADEVAN, B.; URAKAWA, K.; HOBO, A.; CHINNASAMY, C. N.; SHINODA, K.; TOHJI, K.; DJAYAPRAVIRA, D. D. J.; TSUNODA, M.; TAKAHASHI, M. Route. **Japanese Journal of Applied Physics**. v. 42, p. L350-L352, 2003.
- 38 JEYADEVAN, B.; HOBO, 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.
- 39 KANG, S.; JIA, Z.; SHI, S.; NIKLES, D. E.; HARRELL, J. W. Direct Synthesis and Easy Axis Alignment of L10-FePt Nanoparticles. **Journal of Applied Physics**, v. 97, p. 10J318, 2005.
- 40 IMAIZUMI, C. A. SOUFEN, C. A. F. PINTÃO, L. C. VARANDA, M. JAFELICCI JR Structural Phase Transition Study of FePt Alloys Using ab initio Calculation. **Materials Science and Engineering: A**, v. 521-522, p.167-168, 2009.

- 41 SILVA, T. L. Nanobastões Magnéticos Baseados em FePt: Síntese, Caracterização e Auto-Organização Visando Aplicação em Gravação Magnética de Ultra-Alta Densidade. 2011. 81 f. Dissertação (mestrado em Físico-química) – Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2011.
- 42 SILVA, T. L.; Varanda, L. C.; Perpendicularly Self-Oriented and Shape-Controlled L10-FePt Nanorods Directly Synthesized by a Temperature-Modulated Process. **Nano Research**, v. 4, p. 666-674, 2011.
- 43 LAI, C. W.; WANG, Y. H.; UTTAM, B. P.; CHEN, Y. C.; HSIAO, J. K.; LIU, C. L.; LIU, H. M.; CHEN, C. Y.; CHOU, P. T. One-pot solvothermal synthesis of FePt/Fe₃O₄ core-shell nanoparticles. **Chemical Communications**, v. 42, p. 5342-5344, 2008.
- 44 SUN, S. Recent advances in chemical synthesis, self-assembly, and applications of FePt nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 18, p. 393-403, 2006.
- 45 KIM, J.; RONG, C.; LEE, Y.; LIU, J. P.; SUN, S. From core/Shell structured FePt/Fe₃O₄/MgO to ferromagnetic FePt nanoparticles. **Chemistry of Materials**, v. 20, p. 7242-7245, 2008.
- 46 POUDYAL, N.; CHAUBEY, G. S.; RONG, C. B.; LIU, J. P. Shape control of FePt nanocrystals. **Journal of Applied Physics**, v. 105, p. 07A749, 2009.
- 47 ELKINS, K. E.; CHAUBEY, G. S.; NANDWANA, V.; LIU, J. P. A Novel Approach to Synthesis of FePt Magnetic Nanoparticles. **Journal of Nano Research**, v. 1, p. 23-30, 2008.
- 48 POUDYAL, N.; LIU, J. P. Advances in Nanostructured Permanent Magnets Research. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 46, p. 043001, 2013.
- 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 CHEN, M.; PICA, T.; JIANG, Y.-B.; LI, P.; YANO, K.; LIU, J. P.; DATYE, A. B.; FAN, H. Synthesis and Self-Assembly of fcc Phase FePt Nanorods. **Journal of the American Chemical Society**, v. 129, p. 6348-6349, 2007.
- 51 POUDYAL, N.; CHAUBEY, G. S.; NANDWANA, V.; RONG, C. B.; YANO, K.; LIU, J. P. Synthesis of FePt Nanorods and Nanowires by a Facile Method. **Nanotechnology**, v. 19, p. 355601, 2008.
- 52 CHINNASAMY, C. N.; HUANG, J. Y.; LEWIS, L. H.; LATHA, B.; VITTORIA, C.; HARRIS, V. G. Direct Chemical Synthesis of High Coercivity Air-Stable SmCo Nanoblades. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 032505.M, 2008
- 53 MATSUSHITA, T.; IWAMOTO, T.; INOKUSHI, M.; TOSHIMA, N. Novel Ferromagnetic Materials of SmCo₅ Nanoparticles in Single-Nanometer Size:

Chemical Syntheses and Characterizations. **Nanotechnology**, v. 21, p. 095603, 2010.

54 HOU, Y.; PENG, S.; RONG, C.; LIU, J. P.; SUN, S. A Facile Synthesis of SmCo₅ Magnets from Core/Shell Co/Sm₂O₃ Nanoparticles. **Advanced Materials**, v. 19, 3349-3352, 2007.

56 SHUKLA, N.; NIGRA, M. M. Synthesis and self-assembly of magnetic nanoparticles. **Surface Science**, v. 601, p. 2615-2617, 2007.

57. 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.

58 SUN, S.; MURRAY, C. B. Synthesis of monodisperse cobalt nanocrystals and their assembly into magnetic superlattices. **Journal of Applied Physics**, v. 85, p. 4325-4330, 1999.

59 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.

60 ZENG, H.; RICE, P. M.; WANG, S. X.; SUN, S. Shape-controlled synthesis and shape-induced texture of MnFe₂O₄ nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 126, p. 11458-11459, 2004.

61 PENG, S.; SUN, S. H. Synthesis and characterization of monodisperse hollow Fe₃O₄ nanoparticles. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, p. 4155-4158, 2007.

62 SCHLADT, T. D.; GRAF, T.; TREMEL, W. Synthesis and characterization of monodisperse manganese oxide nanoparticles-evaluation of the nucleation and growth mechanism. **Chemistry of Materials**, v. 21, p. 3183-3190, 2009.

63 HUNTER, R. J. **Foundations of colloid science**. Oxford: Claredon Press, 1989. 816 p.

64 CULLITY, B. D. **Elements of x-ray diffraction**. London: Addison-Wesley, 1978. 555 p.

65 LI, Y.; LU, Y.; HONG, H.; CHEN, Y.; MA, X.; GUO, L.; WANG, Z.; CHEN, J.; ZHU, M.; NI, J.; GU, H.; LU, J.; YING, J. Y. Synthesis of Pt@Fe₂O₃ nanorods as MRI probes for in vivo application. **Chemical Communications**, v. 47, p. 6320-6322, 2011.

66 FERRER, D. A.; GUCHHAIT, S.; LIU, H.; FERDOUSI, F.; CORBET, C.; DOCZY, M.; BOURIANOFF, G.; MATHEW, L.; RAO, R.; SAHA, S.; RAMON, M.; GANGULY, S.; MARKERT, J. T.; BANERJEE, S. K. Origin of shape anisotropy effects in solution-phase synthesized FePt nanomagnets. **Journal of Applied Physics**, v. 110, p. 014316, 2011.

- 67 MAO, J.; CAO, X.; ZHEN, J.; SHAO, H.; GU, H.; LU, J.; YING, J. Y. Facile synthesis of hybrid nanostructures from nanoparticles, nanorods and nanowires. **Journal of Chemical Materials**, v. 21, p. 11478-11481, 2011.
- 68 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.
- 69 BECK, W.; SOUZA, C. G. S.; SILVA, T. L.; JAFELICCI, M.; VARANDA, L. C. Formation Mechanism via a Heterocoagulation Approach of FePt Nanoparticles Using the Modified Polyol Process. **Journal of physical chemistry. C**, v. 115, p. 10475-10482, 2011.
- 70 YOON, J.; High Yield Synthesis of Catalytically Active Five-Fold Twinned Pt Nanorods from a Surfactant-Ligated Precursor. **Chemical Communications**, v. p. 49, 573-575, 2013.
- 71 GUO, S.; LI, D.; ZHU, H.; ZHANG, S.; MARKOVIC, N. M.; STAMENKOVIC, V. R.; SUN, S. FePt and CoPt Nanowires as Efficient Catalyst for the Oxygen Reduction Reaction. **Angewandte Chemie-International Edition**, v 52, p 3465-3468. 2013.
- 72 ZHU, H.; ZHANG, S.; GUO, S.; SU, D.; SUN, S. Synthetic Control of FePtM Nanorods (M = Cu, Ni) To Enhance the Oxygen Reduction Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 7130-7133, 2013.
- 73 GUO, S.; ZHANG, S.; SU, D.; SUN, S. Seed-Mediated Synthesis of Core/Shell FePtM/FePt (M = Pd, Au) Nanowires and Their Electrocatalysis for Oxygen Reduction Reaction. **Journal of the American Chemical Society**, v. 135, p. 13879-13884. 2013.
- 74 LIU, Q.; YAN, Z.; HENDERSON, N. L.; BAUER, J. C.; GOODMAN, D. W.; BATTEAS, J. D.; SCHAAK, R. E. Synthesis of CuPt Nanorod Catalysts with Tunable Lengths. **Journal of the American Chemical Society**, v. 131, p. 5720-5721, 2009.
75. SUN, X.; TABAKMAN, S. M.; SEO, W. K.; ZHANG, L.; ZHANG, G.; SHERLOCK, S.; BAI, L.; DAI, D. Separation of Nanoparticles in a Density Gradient: FeCo@C and Gold Nanocrystals. **Angewandte Chemie-International Edition**, v 48, p 939-942. 2009.
- 76 THIELE, J. U.; COFFEY, R.; TONEY, M. F.; HEDSTROM, J. A.; KELLOCK, A. J. Temperature dependent magnetic properties of highly chemically ordered Fe₅₅xNi_xPt₄₅L₁₀ films, **Journal of Applied Physics**, v 91. 6595-6600. 2002.
- 77 TENG, X.; YANG, H. Synthesis of Face-Centered Tetragonal FePt Nanoparticles and Granular Films from Pt@Fe₂O₃ Core-Shell Nanoparticles. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 14559-14563, 2003.

78 SUN, H. Solvothermal Synthesis of Tunable Electroactive Magnetite Nanorods by Controlling the Side Reaction. **Journal of Physical Chemistry C**, v 116, p 5476-5481, 2012.

79 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.

80 MOURDIKODIS, S.; LIZ-MARZAN, L. M. Oleylamine in Nanoparticle Synthesis. **Chemistry of Materials**, v. 25, p. 1465-1476, 2013.

81 HARRIS, V. G.; CHEN, Y.; YANG, A.; YOON, S.; CHEN, Z.; GEILER, A.; CHINNASAMY, C. N.; LEWIS, L. H. High Coercivity Cobalt Carbide Nanoparticles Processed Via Polyol Reaction: A New Permanent Magnet Material. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v 43, p. 165003, 2010.

82 CARROLL, K. J.; HUBA, Z. J.; SPURGEON, S. R.; QIAN, M.; KHANNA, S. N. Magnetic properties of Co₂C and Co₃C nanoparticles and their assemblies. **Applied Physics Letters**. v 101. P. 012409, 2012.