



Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

Faculdade de Ciências Exatas e Naturais - FANAT

Departamento de Física

Programa de Pós-Graduação em Física

Francisco Gomes de Queiroz

Fases Magnéticas de Nanopartículas Esféricas  
tipo Core@Shell com Núcleo e Casca de Fe  
separados por Material não Magnético

Mossoró

2017

Francisco Gomes de Queiroz

**Fases Magnéticas de Nanopartículas Esféricas tipo  
Core@Shell com Núcleo e Casca de Fe separados por  
Material não Magnético**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-  
graduação em Física da Universidade do Estado  
do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos  
para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

**Orientador:** Dr. Vamberto Dias de Mello

**Co-orientador:** Dr. Idalmir de Souza Queiroz Júnior

Mossoró

2017

Ficha catalográfica gerada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas  
e Diretoria de Informatização (DINF) - UERN,  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Q3f      Queiroz, Francisco Gomes de.  
Fases magnéticas de nanopartículas esféricas tipo core@shell com  
núcleo e casca de Fe separados por material não magnético /  
Francisco Gomes de Queiroz - 2017.  
68 p.

Orientador: Vamberto Dias de Mello.  
Coorientador: Idalmir de Souza Queiroz Júnior.  
Dissertação (Mestrado) - Universidade do Estado do Rio Grande do  
Norte, Programa de Pós-graduação em Física, 2017.

1. Nanopartículas Magnéticas - Dissertação. 2. Nanoestruturas  
Núcleo@Camada - Dissertação. 3. Fases Magnéticas - Dissertação. I.  
Mello, Vamberto Dias de, orient. II. Queiroz Júnior, Idalmir de Souza,  
co-orient. III. Título.

**Francisco Gomes de Queiroz**

**Fases Magnéticas de Nanopartículas Esféricas tipo  
Core@Shell com Núcleo e Casca de Fe separados por  
Material não Magnético**

Dissertação apresentada ao programa de Pós-  
graduação em Física da Universidade do Estado  
do Rio Grande do Norte como parte dos requisitos  
para obtenção do título de MESTRE EM FÍSICA

Aprovada em 26 de abril de 2017

Banca Examinadora

---

Dr. Vamberto Dias de Mello

Orientador

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

---

Dr. Francisco César de Medeiros Filho

Examinador Externo

Universidade Federal do Semi-Árido - UFERSA

---

Dra. Maria das Graças Dias da Silva

Examinador Interno

Universidade do Estado do Rio Grande do Norte - UERN

# Agradecimentos

Primeiramente venho a agradecer ao meu bom Deus, pela paz e saúde concedida a mim e a todos aqueles que estiveram ao meu lado durante todo esse período.

- Ao Dr. Vamberto Dias de Mello, por toda a atenção e generosidade durante esses dois anos de orientação;
- A Dra. Maria das Graças Dias da Silva (Gracinha), a qual muitas vezes não mediu esforços para me ajudar;
- Ao Dr. Idalmir de Souza Queiroz Júnior, por nos dar a responsabilidade deste trabalho;
- Ao grande Marcos Vinícius de M. Ferreira, o qual sempre esteve pronto para me ajudar;
- A equipe de iniciação científica do prof. Idalmir, os quais foram peças fundamentais na elaboração neste trabalho;
- A todos os professores do Departamento de Física (DF), pela formação profissional;
- Ao meus país, Edmilson Gomes de Paula e Maria Madalena de Queiroz Gomes, pelo incentivo e os bons ensinamentos durante todo esse caminho percorrido;
- A Maria Monaize da Silva e ao meu filho, Pedro Henrique da Silva Gomes, por todo carinho e atenção;
- A todos(as) os(as) amigos(as): Fernanda Julliety, Maria Silva, Moíses Pereira, Júlio César, Wellington Amorin, José Jayson, João Bastista, João Paulo, Jefferson Rodrigo e Valtércio Torquato pelo companheirismo ;
- E finalmente a CAPES por todo o apoio financeiro durante esses dois anos.

# Resumo

Nos últimos anos, nanopartículas do tipo núcleo@camada tem atraído um grande interesse da comunidade científica, pois elas fornecem um grande potencial de aplicações em nanotecnologia. As diferentes propriedades magnéticas presentes nestas nanopartículas podem ser modificadas de acordo com seu revestimento, interações entre os constituintes do sistema e os efeitos de tamanho e geometria das partículas. Além disso, as nanopartículas magnéticas apresentam rápida resposta quando em presença de um campo magnético, uma característica desejável que possibilita criar uma nanoestrutura com diversas aplicações no campo da nanotecnologia. Nesta perspectiva, desenvolvemos um estudo teórico utilizando-se de um modelo numérico acerca dos diferentes perfis magnéticos presente em uma nanoestrutura do tipo núcleo@camada de geometria esférica. Neste trabalho analisamos dois sistemas com dimensões distintas, 57 e 81 nm, onde cada sistema foi submetido a 36 configurações estruturais diferentes. A nanopartícula investigada é constituída por um núcleo e uma casca de ferro (Fe) separados por um material não magnético (Fe@NM@Fe). Os resultados obtidos apontam que os diferentes perfis magnéticos estão associados às dimensões (diâmetro e espessura) e a interação entre os constituintes do sistema. Diferentes fases magnéticas, tais como: domínio@vórtice, domínio@S, vórtice@S e vórtice@vórtice são observadas na medida em que o sistema tem suas dimensões alteradas. Neste contexto, podemos observar, por exemplo, que a fase S na casca surge na maioria das vezes para uma espessura, cujo valor corresponde a 10 ou 20% do sistema.

**Palavras-chave:** Nanopartículas Magnéticas, Nanoestrutura Núcleo@Camada, Fases Magnéticas.

# Abstract

In recent years, nanoparticle systems of the core@shell type have attracted a great interest of the scientific community as they provide a the great potential of applications in nanotechnology. The different magnetic properties present in these nanoparticles can be modified according to their covering, interactions between the constituents of the system and the effects of particle size and geometry. Moreover, the magnetic nanoparticles present a fast response when in the presence of a magnetic field, a desirable characteristic that allows to create a nanostructure with several applications in nanotechnology. In this perspective, we developed a theoretical study using a numerical model about the different magnetic profiles present on core@shell nanostructure of spherical geometry. In this work, we analyzed two systems with different dimensions, 57 and 81 nm, where each system was submitted to 36 different structural configurations. The investigated nanoparticle consists of a core and an iron shell (Fe) separated by a non-magnetic material (Fe@NM@Fe). The results show that the different magnetic profiles are associated with the dimensions (diameter and thickness) and the interaction between the constituents of the system. Different magnetic phases, such as: domain@vortex, domain@S, vortex@S and vortex@vortex are observed since one of the system has its dimensions changed. In this context it may be noted, for example, that the phase S in the shell appears most often for a thickness, whose value corresponds to 10 ou 20% of the sistem.

**Keywords:** Magnetic Nanoparticles, Core@Shell Nanostructure, Magnetic Phase.

# Sumário

Lista de Tabelas	i
Lista de Figuras	ii
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MICROMAGNETISMO</b>	<b>4</b>
2.1 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO - HISTERESE . . . . .	4
2.2 ENERGIAS MAGNÉTICAS . . . . .	6
2.2.1 CAMPO MÉDIO LOCAL . . . . .	7
2.2.2 TORQUE MAGNÉTICO . . . . .	8
2.3 CÉLULA DE SIMULAÇÃO . . . . .	8
2.4 ENERGIAS MAGNÉTICAS POR CÉLULA . . . . .	10
2.4.1 ENERGIA DE TROCA ( $E_{exc}$ ) . . . . .	10
2.4.2 ENERGIA ZEEMAN ( $E_{zeem}$ ) . . . . .	15
2.4.3 ENERGIA DE ANISOTROPIA UNIAXIAL ( $E_{anis}$ ) . . . . .	16
2.4.4 ENERGIA MAGNETOSTÁTICA ( $E_{dip}$ ) . . . . .	16
2.5 CAMPO MÉDIO LOCAL SOBRE CÉLULAS . . . . .	17
2.5.1 CAMPO DE TROCA . . . . .	17
2.5.2 CAMPO ZEEMAN . . . . .	18
2.5.3 CAMPO DE ANISOTROPIA . . . . .	19
2.5.4 CAMPO DIPOLAR . . . . .	20
2.6 CÁLCULO DO CAMPO MÉDIO LOCAL POR CÉLULA DE SIMULAÇÃO, MÉTODO AUTOCONSISTENTE . . . . .	22

<b>3</b>	<b>NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS TIPO CORE@SHELL</b>	<b>24</b>
3.1	NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS . . . . .	24
3.2	NANOESTRUTURAS TIPO NÚCLEO@CASCA E APLICAÇÕES . . . . .	26
3.2.1	APLICAÇÕES . . . . .	28
3.3	NANOESTRUTURAS TIPO NÚCLEO@CASCA ESFÉRICAS E ESFÉRICAS OCAS . . . . .	38
3.4	NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS DO TIPO NÚCLEO@CASCA DE TRÊS CAMADAS . . . . .	42
3.5	EFEITO DO ACOPLAMENTO DIPOLAR NAS NANOESTRUTURAS TIPO NÚCLEO@CASCA . . . . .	43
<b>4</b>	<b>SISTEMAS DO TIPO CORE@SHELL ESFÉRICOS: FASES MAGNÉTICAS EM FE@NM@FE</b>	<b>44</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b>	<b>62</b>
5.1	CONCLUSÕES . . . . .	62
5.2	PERSPECTIVAS . . . . .	63
	<b>BIBLIOGRAFIA</b>	<b>64</b>

# Lista de Tabelas

4.1	Paramêtros magnéticos do ferro utilizado neste trabalho. . . . .	46
-----	--	----

# Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática de uma histerese, típica de um material ferromagnético mostrando como sua magnetização varia em função da intensidade do campo magnético aplicado sobre ele. Também são mostrados detalhadamente os pontos da magnetização de saturação, $\vec{M}_S$ , da magnetização remanente, $\vec{M}_R$ , e do campo coercivo, $\vec{H}_C$ , assim como o comportamento dos momentos magnéticos em cada um desses pontos [15]. . . . .	5
2.2	Representação esquemática de uma célula de simulação de lado $d$ e o seu respectivo vetor momento magnético resultante e uma célula cristalina com parâmetro de rede $a_0$ . . . . .	9
2.3	Em (a) representação esquemática do vetor $\vec{S}$ e suas respectivas projeções $\hat{S}_x, \hat{S}_y$ e $\hat{S}_z$ em função dos ângulos $\alpha, \beta$ e $\gamma$ que daram origem aos cossenos diretores $\cos\alpha, \cos\beta$ e $\cos\gamma$ . E em (b) a representação esquemática do vetor momento magnético $u_i$ e seu vizinho $u_j$ , separados por uma distância $\vec{r}_{i,j}$ . . .	12
2.4	Representação esquemática do campo de troca entre células de simulação. . .	18
2.5	Representação esquemática do campo Zeeman atuando sobre a célula de simulação. . . . .	19
2.6	Representação esquemática do campo de anisotropia que atua sobre a magnetização da célula local. . . . .	20
2.7	Representação esquemática do campo dipolar, $\vec{H}_{dip}$ , de uma célula de simulação $i$ com toda sua vizinhança $k$ . . . . .	20
2.8	Representação esquemática do cálculo do campo médio local auto-consistente.	22

3.1	O número de artigos científicos publicados na última década de 2004 a agosto de 2014 no (a) de imagem e (b) a entrega do gene usando (NPMs) [27]. . . .	25
3.2	Número de publicações por ano usando a palavras - chave “core@shell nanoparticles” (nanopartículas núcleo@casca) no período de 2006 a 2015 [31]. . . .	27
3.3	Representação esquemática de diferentes nanopartículas Core-Shell: (a) nanopartículas Core@Shell esféricas; (b) nanopartículas Core@Shell hexagonais; (c) pequenos núcleos de múltiplos materiais revestidos por um único material; (d) materiais nanomaterialyushka; (e) núcleo móvel dentro do material de revestimento oca [11, 13, 31]. . . . .	27
3.4	esquemática da estimativa da demanda de terras raras por aplicação referente ao ano de 2015 em escala mundial. . . . .	29
3.5	Representação esquemática de possíveis nanoestruturas core@shell otimizadas para (a) duro@macio e (b) macio@duro. Mostrados em verde, vermelho com setas azuis e em amarelo, as contrapartidas dos materiais magneticamente macio, duro e não-magnético, respectivamente [11, 12]. . . . .	30
3.6	(a) Nanoestrutura tipo núcleo@casca de mídia padronizada. (b) Simulação micromagnética da dependência do campo de reversão sobre a área de superfície normalizada entre a camada macia e a camada dura [12]. . . . .	33
3.7	Representação esquemática de uma nanopartícula simples de $CoFe_2O_4$ na extremidade esquerda, uma núcleo@casca de $CoFe_2O_4 - MnFe_2O_4$ no centro e uma nanopartícula simples de $MnFe_2O_4$ na extremidade direita, com valores diferentes de SLP entre ambas nanoestruturas [12, 57]. . . . .	38
3.8	Representação esquemática das nanopartículas com estrutura núcleo@casca. E as possíveis combinações entre materiais magneticamente duro e macio em (a) núcleo duro e casca macia e em (b) núcleo macio e casca dura [12]. . . .	39
3.9	Produto energético máximo $(BH)_{max}$ em função do diâmetro do núcleo para uma nanopartícula de $SmCo_5@Fe$ [61]. . . . .	40

3.10	Representação esquemática de uma nanoestrutura esférica oca de $Fe$ no plano $\hat{x}\hat{y}$ , cujo diâmetro total é de 21 nm e o interno como já mostrado é de 8,4 nm. Também pode ser observado uma fase magnética do tipo domínio (todos os momentos magnéticos dos spins alinhados uniformemente). O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e o plano $\hat{x}\hat{y}$ . A representação foi obtida utilizando o modelo numérico discutido no capítulo 2.	41
4.1	Representação esquemática da nanoestrutura ( $Fe@NM@Fe$ ) de três camadas trabalhada nesta dissertação, onde a parte central corresponde ao núcleo ferromagnético (FM) revestido por um material não magnético (NM), recoberto por uma camada externa (casca), também ferromagnética (FM).	45
4.2	Representação esquemática de uma configuração magnética do tipo vórtice em (a), domínio (b) e uma do tipo S em (c).	46
4.3	O painel acima representa as curvas de magnetização remanente referente aos sistemas, a) $Fe(22,8)@NM(14,25)@Fe(2,85)$ , b) $Fe(28,5)@NM(5,7)@Fe(8,55)$ , e c) $Fe(28,5)@NM(11,4)@Fe(2,85)$ do sistema bimagnético, $Fe@NM@Fe$ , cujo o diâmetro total é de 57 nm. Em d) temos a curva de magnetização para uma partícula simples com diâmetro total de 57 nm.	47
4.4	A figura acima representa o comportamento magnético tanto da casca quanto do núcleo para o sistema, $Fe(22,8)@NM(14,25)@Fe(2,85)$ , as setas em verde indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos no último ponto da curva de remanência da <b>Figura 4.3(a)</b> . O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos $\hat{x}$ , $\hat{y}$ e $\hat{z}$ .	48

- 4.5 O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(22,8)\text{@NM}(14,25)\text{@Fe}(2,85)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), no de remanência da **Figura 4.3(a)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas vermelhas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas brancas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente. . . . . 49
- 4.6 A figura acima representa o comportamento magnético da casca e do núcleo para o sistema,  $\text{Fe}(28,5)\text{@NM}(5,7)\text{@Fe}(8,55)$ , as setas em verde indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos no último ponto da curva de remanência da **Figura 4.3(b)**. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ . . . . . 50
- 4.7 O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(28,5)\text{@NM}(5,7)\text{@Fe}(8,55)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), no de remanência da **Figura 4.3(b)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas brancas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas vermelhas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente. . . . . 51
- 4.8 A figura acima representa o comportamento magnético da casca e do núcleo para o sistema,  $\text{Fe}(28,5)\text{@NM}(11,4)\text{@Fe}(2,85)$ , as setas em verde indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos no último ponto da curva de remanência da **Figura 4.3(c)**. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ . . . . . 52

4.9	O painel acima referente ao sistema, $\text{Fe}(28,5)\text{@NM}(11,4)\text{@Fe}(2,85)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), no ponto de remanência da <b>Figura 4.3(c)</b> . As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas laranjas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas verdes). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente. . . . .	52
4.10	O diagrama de fases acima representa o comportamento magnético observado para 36 configurações diferentes do sistema, cuja dimensão é $57 \text{ nm}$ . O eixo horizontal e vertical, indica o diâmetro do núcleo e a espessura da casca, respectivamente. A espessura ( $E_{NM}$ ) da camada não magnética, NM, pode ser verificada pela expressão situada no diagrama. . . . .	53
4.11	O painel acima representa as curvas de magnetização remanente referente aos sistemas, a) $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(16,2)\text{@Fe}(12,15)$ , b) $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(8,1)$ e c) $\text{Fe}(32,4)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(4,05)$ do sistema bimagnético, $\text{Fe@NM@Fe}$ , cujo o diâmetro total é de $81 \text{ nm}$ . Em d) temos a curva de magnetização para uma partícula simples com diâmetro total de $81 \text{ nm}$ . . . . .	54
4.12	A figura acima representa o comportamento magnético no ponto c da <b>Figura 4.11(a)</b> para o sistema, $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(16,2)\text{@Fe}(12,15)$ , as setas pretas indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos do núcleo e da casca ao longo do sistema. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos $\hat{x}$ , $\hat{y}$ e $\hat{z}$ . . . . .	55

- 4.13 O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(16,2)\text{@Fe}(12,15)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), nos pontos a, b e c da curva de remanência da **Figura 4.11(a)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas brancas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas vermelhas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente. 56
- 4.14 A figura acima representa o comportamento magnético no ponto c da **Figura 4.11(b)** para o sistema,  $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(8,1)$ , as setas laranjas representam a direção do fluxo dos momentos magnéticos do núcleo e da casca ao longo do sistema. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ . . . . . 57
- 4.15 O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(8,1)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), nos pontos a, b e c da curva de remanência da **Figura 4.11(b)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e o campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas verdes), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas amarelas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente. 58
- 4.16 A figura acima representa o comportamento magnético no ponto c da **Figura 4.11(c)** para o sistema,  $(\text{Fe}(32,4)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(4,05))$ , as setas verdes representam a direção do fluxo dos momentos magnéticos do núcleo e casca ao longo do sistema. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ . . . . . 59

- 4.17 O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(32,4)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(4,05)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), nos pontos a, b e c da curva de remanência da **Figura 4.11(b)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas brancas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas vermelhas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente. 60
- 4.18 O diagrama de fases acima representa o comportamento magnético observado para 36 configurações diferentes do sistema, cuja dimensão é  $81 \text{ nm}$ . O eixo horizontal e vertical, indica o diâmetro do núcleo e a espessura da casca, respectivamente. A espessura ( $E_{NM}$ ) da camada não magnética, NM, pode ser verificada pela expressão situada no diagrama. . . . . 61

# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

O ser humano desde antiguidade até os tempos modernos, buscou alternativas e o aperfeiçoamento de novas técnicas que garantisse sua sobrevivência e seu conforto social. Atualmente vivenciamos a era de tecnologia, instrumento que se tornou peça chave do desenvolvimento econômico e humanitário. A crescente busca por produzir tecnologia de ponta com alta eficiência e grande aplicabilidade pôs em ênfase o fascinante mundo do magnetismo, e com ele surpreendentes descobertas tanto nas áreas da tecnologia da informação quanto na biotecnologia e outros diversos setores. Voltando um pouco no tempo, percebemos que o magnetismo foi o estopim da descoberta de grandes continentes com sua primeira grande aplicação tecnológica, a bússola, datada antes de cristo [1]. Até então o magnetismo é a base do desenvolvimento tecnológico e conforto da humanidade, devido a seu grande grau de aplicabilidade em diversas áreas, tanto da nanociência quanto da nanotecnologia. A busca para encontrarmos estruturas nas quais possamos controlar suas propriedades, tornou-se objeto de desejo e interesse de grandes pesquisadores, empresas e Universidades.

O magnetismo em escala nanométrica ( $10^{-9}$  m), as chamadas nanopartículas magnéticas (NPMs), tem se mostrado de caráter promissor para esses avanços tecnológicos devido a características tais como: formação de domínios magnéticos, a enorme predominância da área superficial em relação ao seu volume, capacidade de recobrimento com diversos tipos de matérias específicos e apresentarem propriedades interessantes (elétricas, ópticas, magnéticas, químicas e etc.), além de serem manipuladas quando submetidas à variação de um campo magnético externo [2, 3, 4, 5]. Outra característica importante das nanopartículas magnéticas é o fato dessas ganharem energia, quando sujeitas a uma variação magnética em função do

tempo. Tal característica leva a um respectivo aquecimento das nanopartículas, fenômeno pelo qual tornam essas estruturas convencionais para serem usadas como agentes epitérmicos e radioterápicos [6, 7].

O fato das nanopartículas apresentarem essas propriedades as tornam ferramentas poderosas e de grande interesse em diversas áreas da ciência, que vai desde a aplicação em novos dispositivos até as surpreendentes técnicas biomédicas utilizadas nos tratamentos e prevenção de doenças [8, 9, 10]. Tais propriedades vêm sendo investigadas e aprimoradas em diversos setores tanto da indústria farmacêutica quanto da informática. Com toda essa otimização, o conhecimento e o controle das características magnéticas, tornaram-se de fundamental importância para que se possa produzir em longa escala, com baixo custo e com grande eficiência nas aplicações, e assim poder atender a demanda da sociedade em caráter de produção e, com resultados benéficos.

A crescente busca pelo controle desses parâmetros têm se tornado cada vez mais eficaz com a descoberta das novas técnicas de síntese e caracterização de novas nanoestruturas. Isso têm se mostrado de maneira mais vantajosa quando as nanopartículas são constituídas de dois ou mais materiais, as chamadas nanopartículas tipo núcleo@casca (core@shell) [11, 12]. Esse tipo de nanoestrutura pode combinar diferentes funcionalidades dos constituintes, tais como: ópticas, cristalinas, magnéticas e etc. O que trazem a tona, magníficas e surpreendentes propriedades de grande interesse em aplicações, como sistemas magnéticos e biomédicos [12].

As propriedades magnéticas desse tipo de nanoestruturas núcleo@casca têm sido constantemente investigadas, pois possibilitam um alto grau de aplicabilidade por apresentarem características modificadas devido ao seu revestimento, ou seja, as propriedades do núcleo podem ser alteradas e com isso apresentar diferentes características dependendo do seu revestimento, um exemplo seria o aumento da estabilidade e da dispersibilidade das partículas [13]. O objetivo de usar esse tipo de nanoestrutura é sintetizar um tipo de estrutura ideal que se adeque na aplicabilidade desejada.

A aplicabilidade dessas nanopartículas tipo núcleo@casca tem se tornado cada vez mais notória nos últimos anos e em particular nos setores de fabricação de ímãs permanentes, gravação magnética e na área da biotecnologia [12].

Com todos esses atributos nos sentimos convidados e motivados a contribuir com o meio

científico, e neste trabalho vamos fazer um estudo teórico das propriedades magnéticas e os efeitos de uma estrutura de três camadas do tipo núcleo@casca de geometria esférica, com o núcleo e a casca de Fe separados por um material não magnético.

O estudo e os resultados deste trabalho segue o seguinte cronograma: No capítulo subsequente vamos mostrar o modelo teórico do micromagnetismo, onde iremos ressaltar alguns tópicos do contexto do magnetismo, tais como: histerese magnética, energias magnéticas envolvidas no sistema, campo médio local, equação de torque de Landau-Gilbert, célula de simulação com o seu respectivo comprimento de troca e uma breve descrição das características e aplicações das nanoestruturas core@shell em diversos seguimentos tecnológicos.

No capítulo 3, descreveremos o estado da arte, bem como resultados encontrados na literatura para nanopartículas magnéticas do tipo núcleo@casca, dando destaque as do tipo esféricas, esféricas ocas e esféricas com três camadas. Destacaremos também o efeito do acoplamento dipolar nas estruturas núcleo@casca.

No penúltimo capítulo mostraremos os resultados e discursões obtidos para nossa nanoestrutura e por fim, as conclusão e perspectiva, no capítulo 5.

## Capítulo 2

# FUNDAMENTOS TEÓRICOS DO MICROMAGNETISMO

O magnetismo está ligado ao fato de determinados objetos atrair ou repelir outros. Os materiais que apresentam esta propriedade são chamados de ímãs. É importante ressaltar que, esse fenômeno de atração e repulsão, é visto também em matérias não magnéticas, desde que esses estejam carregados eletricamente.

As propriedades magnéticas macroscópica têm origem no átomo. Isto é, fenômeno que decorrem do movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo (criando um momento magnético próprio), e do somatório dos momentos magnéticos dos spins, que é uma propriedade intrínseca da matéria. O que caracteriza o magnetismo como um fenômeno de origem quântica resultante da combinação entre o princípio da exclusão de **PAULI** e do termo **COULOMBIANO** da interação elétron-elétron do potencial eletrônico [14].

Apresentaremos no presente capítulo os fundamentos teóricos do micromagnetismo, enfatizaremos também as energias e campos magnéticos presentes em um sistema com  $\nu$  átomos, além das ferramentas teóricas e matemáticas utilizadas neste trabalho.

## 2.1 CURVAS DE MAGNETIZAÇÃO - HISTERESE

As curvas de magnetização é característica dos materiais magnéticos. Em particular os materiais ferromagnéticos, diferente dos outros (diamagnéticos, paramagnéticos), apresenta uma característica complexa entre a magnetização  $\vec{M}$  (ou da indução magnética  $\vec{B}$ ) e o campo magnético externo  $\vec{H}$  aplicado. Isso se deve pelo fato da substância magnética em seu estado

inicial, apresentar uma magnetização total  $\vec{M} = \vec{0}$ . Mas quando sujeita a uma variação na intensidade do campo  $\vec{H}$ , aumenta sua magnetização até certo ponto, conhecido como ponto de saturação ou magnetização de saturação  $\vec{M}_S$ , ou seja, onde todos os momentos magnéticos dos spins estão alinhados na mesma direção do campo externo  $\vec{H}$ . Quando se diminui, a intensidade do campo até  $\vec{H} = \vec{0}$ , a magnetização  $\vec{M}$ , não volta ao seu estado inicial, e sim a um valor  $\vec{M}_R$ . Aplicando o campo no sentido contrário uma nova magnetização de saturação é obtida, oposta a anterior, diminuindo novamente a intensidade do campo até  $\vec{H} = \vec{0}$ , um novo valor de  $\vec{M}_R$  oposto ao anterior é observado. Esse ciclo é característico dos materiais ferromagnéticos e recebe o nome de histerese magnética, veja a representação esquemática na **Figura 2.1**.

Destacaremos a seguir duas importantes grandezas presente no ciclo de uma histerese magnética:

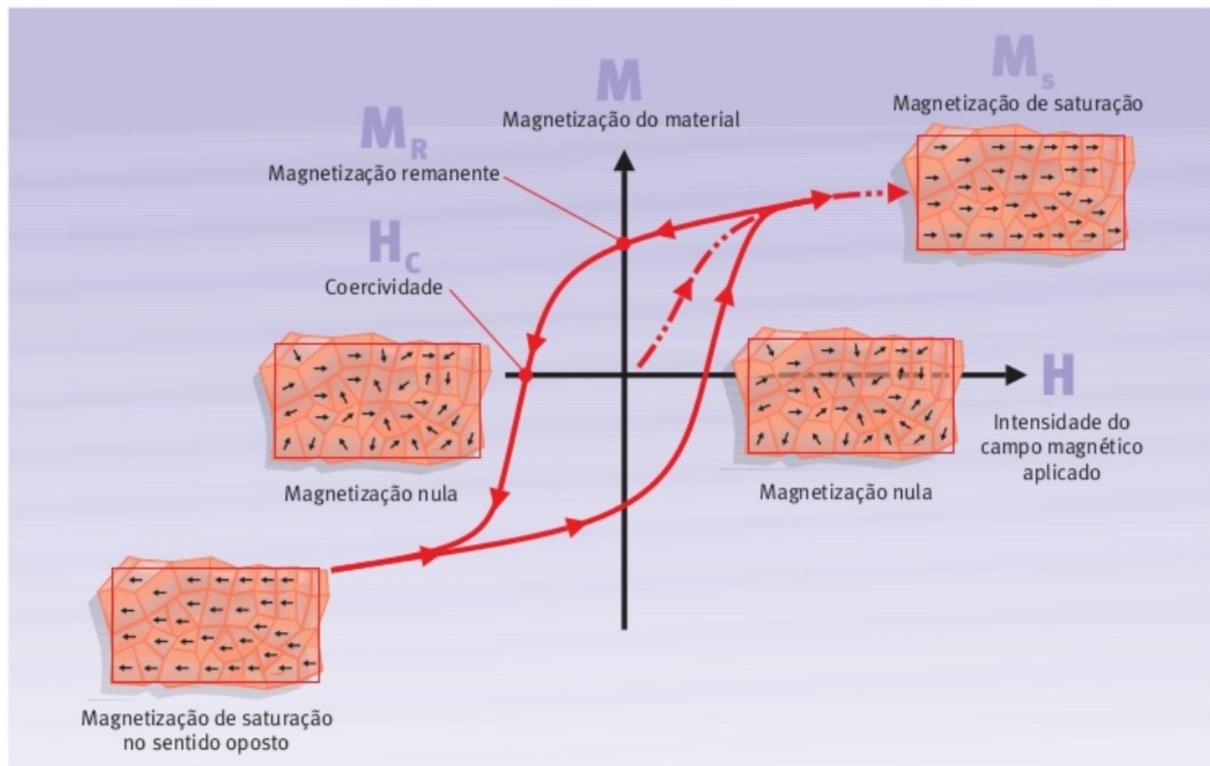


Figura 2.1: Representação esquemática de uma histerese, típica de um material ferromagnético mostrando como sua magnetização varia em função da intensidade do campo magnético aplicado sobre ele. Também são mostrados detalhadamente os pontos da magnetização de saturação,  $\vec{M}_S$ , da magnetização remanente,  $\vec{M}_R$ , e do campo coercivo,  $\vec{H}_C$ , assim como o comportamento dos momentos magnéticos em cada um desses pontos [15].

**Remanência:** é a magnetização do elemento quando o campo magnético externo  $\vec{H}$  é removido a partir do ponto de máxima magnetização, a de saturação  $\vec{M}_S$ , até um novo valor de magnetização  $\vec{M}_R$  (magnetização remanente), a campo externo  $\vec{H} = \vec{0}$ .

**Coercividade ou Campo Coercivo:** representa a intensidade do campo magnético externo  $\vec{H}$  (conhecido como campo coercivo  $\vec{H}_C$  neste ponto), necessário para que, ocorra a reversão de uma magnetização de saturação para outra.

A primeira grandeza é uma ferramenta importante em sistemas de gravação magnética. Neste ponto temos a indicação se um bit é gravado ou não, já a segunda indica a intensidade do campo, necessário para a reversão do bit gravado. Temos também que, a primeira grandeza é claramente identificável, já a segunda não. Fato decorrente da apresentação, de certos estados intermediários e assimetria nos ramos da histerese, durante a reversão da magnetização em determinados nanoelementos [11, 16, 17].

## 2.2 ENERGIAS MAGNÉTICAS

As energias presentes em um dado sistema definem as configurações magnéticas de uma determinada estrutura. Por definição, temos que, o mínimo de energia e a respectiva configuração magnética de um sistema são estabelecidos, quando os momentos magnéticos, apontam na mesma direção do campo local. Trataremos desse assunto mais adiante.

Em um sistema existem diversas tipos de energias. No entanto, em sistemas nanoestruturados com  $i$  átomos estão presente no máximo cinco (energia de troca, energia Zeeman, energia de interface, energia de anisotropia e a energia dipolar ou magnetostática), conhecidas como energias magnéticas.

Entretanto, nesta dissertação trabalharemos apenas com quatro das energias citadas acima, a energia de troca na interface é descartada em nossa nanoestrutura, por ela apresentar um material isolante entre o núcleo e a casca. Mas detalhes do termo de interação em [11, 16, 17].

Desta forma, podemos escrever a energia total da nanoestrutura trabalhada nesta dissertação em um sistema de  $i$  átomos, da seguintes forma:

$$\begin{aligned}
E_{total} = & -J_e \sum_i \sum_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - \vec{H}_{ext} \cdot M_S V \sum_i \vec{S}_i - \frac{KV}{2} \sum_i (\vec{S}_i)^2 \\
& + \frac{M_S^2 V}{2} \sum_i \sum_k \left( \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_k}{r_{ik}^3} - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ik})(\vec{S}_k \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right)
\end{aligned} \tag{2.1}$$

Onde  $\vec{S}$  e  $V$  representa o momento magnético e o volume do sistema respectivamente. O primeiro termo, corresponde a energia de troca. Sendo,  $J_e$  a respectiva integral de troca entre os dois átomos,  $i$  e  $j$ . O segundo termo, representa a energia Zeeman, originada do campo externo  $\vec{H}_{ext}$  aplicado. O terceiro termo a energia de anisotropia, onde  $K$  é a constante de anisotropia ou densidade de energia cristalina. E o último termo, corresponde à energia dipolar, sendo  $\vec{r}_{ik}$  a distância entre o  $i$ -ésimo e o  $k$ -ésimo átomo do sistema.

### 2.2.1 CAMPO MÉDIO LOCAL

Com todas as energias já definidas, podemos calcular o campo médio local para cada célula de simulação (que será discutida na seção 2.3), aplicando o divergente sobre cada energia em relação ao seu momento magnético local separadamente. De modo que, o campo médio local total é a soma de todos os campos médios obtidos para cada energia contida em uma célula de simulação.

A equação fundamental que fornece o campo médio local para cada energia do sistema é a seguinte:

$$\vec{H}_i^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial E_i}{\partial \hat{m}_i^p} \tag{2.2}$$

Onde  $M_S$  é a magnetização de saturação e  $p$  indica a direção  $x, y$  e  $z$ . O campo médio local total é dado pela seguinte expressão:

$$\vec{H}_{local} = \vec{H}_{exch}^p + \vec{H}_{ext} + \vec{H}_{anis}^p + \vec{H}_{dip}^p \tag{2.3}$$

O primeiro termo refere-se ao campo de troca, o segundo ao campo externo, o terceiro ao campo de anisotropia e o último ao campo de interação dipolar.

## 2.2.2 TORQUE MAGNÉTICO

Como já comentado anteriormente, o mínimo de energia possível de um sistema, se dá quando os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente com o campo magnético médio local, ou seja, quando o torque magnético é menor ou próximo do 0 (zero), denominado valor de tolerância. A expressão matemática que relaciona o momento magnético e o campo efetivo ou campo local é dada pela seguinte equação.

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma\vec{M} \times \vec{H}_{local} \quad (2.4)$$

## 2.3 CÉLULA DE SIMULAÇÃO

A célula de simulação é um arranjo que contempla varias células do tipo unitárias. Essa ferramenta tornou-se praticamente indispensável no estudo de nanoestruturas magnéticas, pelo simples fato, de uma única célula de simulação conter um grande número de átomos, e todos eles, apresentarem o vetor momento magnético aproximadamente igual, ou seja, estão todos em média, alinhados na mesma direção, não havendo mudanças significativas no comportamento vetorial dos momentos magnéticos dos átomos contidos nesta célula, de modo que, todos os vetores momento magnético pode ser representado por um único vetor (ver **Figura 2.2**), facilitando o estudo das interações magnéticas existentes entre os átomos.

Para entendermos melhor o conceito de célula de simulação, vamos considerar um material cristalino do tipo bcc, com um volume  $d^3$ . O número de átomos  $N$ , contido neste volume é dado por:

$$N = 2 \left( \frac{d}{a_0} \right)^3 \quad (2.5)$$

Onde  $a_0$  é o parâmetro de rede da estrutura cristalina. A fração indica o número de células unitárias do tipo *bcc* contidas no volume especificado. O fator 2 advêm do fato da estrutura bcc conter apenas dois átomos em seu arranjo cristalino. Tomaremos como exemplo, um cubo de *Fe* (ferro), cujo lado mede  $d = 10nm$  e o parâmetro de rede para essa estrutura é  $a_0 = 0,287nm$  [18], substituindo esses valores na equação (2.5), encontraremos um número de átomos  $N$ , de aproximadamente 84602 átomos por célula. O que torna praticamente impossível o estudo de todas interações existentes entre os átomos. Entretanto, para que se

torne viável o estudo de todas essas interações, faz - se necessário o uso do conceito de Célula de Simulação.

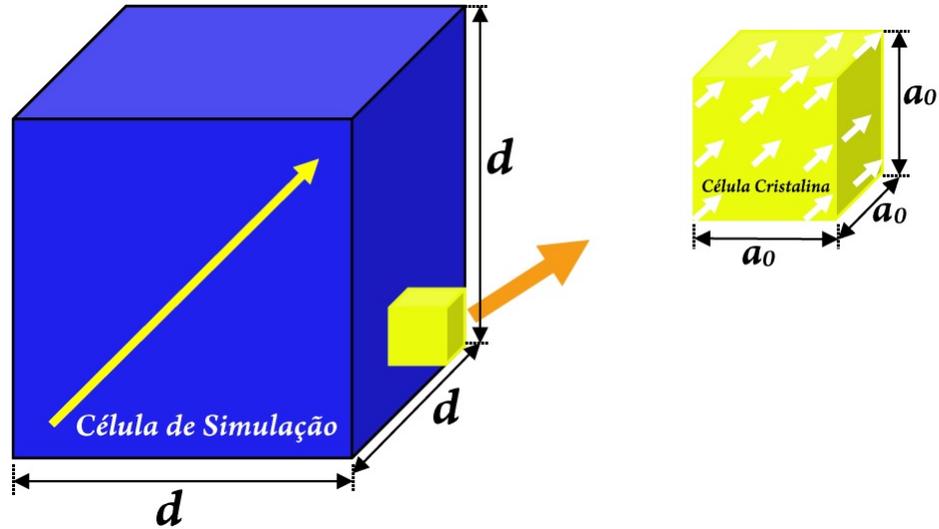


Figura 2.2: Representação esquemática de uma célula de simulação de lado  $d$  e o seu respectivo vetor momento magnético resultante e uma célula cristalina com parâmetro de rede  $a_0$ .

A célula de simulação obedece um certo limite em relação às suas dimensões, chamado comprimento de troca ( $l_{Exch}$ ), grandeza específica de cada material magnético. Em outras palavras, a célula de simulação deve ter suas dimensões igual ou inferior a  $l_{Exch}$ . Nesta dimensão as interações de troca se sobressai sobre as interações magnetostáticas.

O comprimento de troca é definido da seguinte forma no (*SI*) e no (*CGS*) respectivamente:

$$l_{Exch} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_S^2}} \quad (2.6)$$

$$l_{Exch} = \sqrt{\frac{2A}{M_S^2}} \quad (2.7)$$

Onde  $A$  é a constante de rigidez de troca, dada por:

$$A = \varphi \frac{JS^2}{a_0} \quad (2.8)$$

Sendo  $\varphi = 2$  para uma célula unitária do tipo *bcc* e  $\varphi = 4$  para uma do tipo *fcc*.

## 2.4 ENERGIAS MAGNÉTICAS POR CÉLULA

Nesta seção vamos reescrever as energias magnéticas definidas na equação (2.1), em termo do volume de uma célula de simulação de lado  $d$ .

### 2.4.1 ENERGIA DE TROCA ( $E_{exc}$ )

A energia de troca é uma das partes fundamentais da energia total de um sistema de muitas moléculas e da ligação covalente em sólidos, além do papel decisivo no ferromagnetismo. A energia de troca de um dado átomo  $i$  com o seu vizinho  $j$  é determinado pelo Hamiltoniano de Heisenberg:

$$H_e = - \sum_j J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.9)$$

Onde  $J_{ij}$  é o parâmetro de Heisenberg, chamada de constante de troca ou integral de troca. Se  $J_{ij} > 0$ , a  $E_{exc}$  é mínima e todos os vetores momento magnético do spin estão alinhados paralelamente entre si ( $\vec{S}_i // \vec{S}_j$ ), ou seja, um alinhamento ferromagnético e estável. Se  $J_{ij} < 0$ , teremos um alinhamento antiparalelo entre os spins  $\vec{S}_i$  e  $\vec{S}_j$ , ou seja, um alinhamento antiferromagnetismo e estável. Uma vez que, a interação de troca é de curto alcance, o valor de  $J_{ij}$  é maior para os spins de primeiros vizinhos.

Se a integral de troca é isotrópica,  $J_{ij}$  é igual a  $J_e$ , com isto teremos:

$$H_e = -J_e \sum_j \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.10)$$

A energia de todos os átomos de um elemento é encontrada pela soma da equação anterior sobre todos os átomos. Assim:

$$H_e = -J_e \sum_{j,i} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.11)$$

O operador de spin da equação acima pode ser reescrito como um vetor clássico. Particularmente em problemas que segue a teoria de domínios magnéticos. Desta forma a equação (2.11) pode ser redefinida usando a regra do produto escalar como se segue:

$$\vec{S} = \frac{|S|}{S} = \frac{S_x}{S}\hat{i} + \frac{S_y}{S}\hat{j} + \frac{S_z}{S}\hat{k} \quad (2.12)$$

Onde  $\frac{S_x}{S} = \cos\alpha$ ,  $\frac{S_y}{S} = \cos\beta$  e  $\frac{S_z}{S} = \cos\gamma$ ; com isso temos que:

$$\begin{aligned} |S| &= S\cos\alpha\hat{i} + S\cos\beta\hat{j} + S\cos\gamma\hat{k} \\ &= S(\cos\alpha\hat{i} + \cos\beta\hat{j} + \cos\gamma\hat{k}) \\ |S| &= S\cos\phi \end{aligned} \quad (2.13)$$

Fazendo a substituição da equação (2.13) em (2.11), teremos;

$$H_e = -J_e \sum_{j,i} S\cos\phi_i \cdot S\cos\phi_j \quad (2.14)$$

$$= -J_e S^2 \sum_{j,i} \cos\phi_i \cdot \cos\phi_j \quad (2.15)$$

Desta forma a equação (2.11) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$H_e = -J_e S^2 \sum_{j,i} \cos\phi_{ij} \quad (2.16)$$

Onde

$$\cos\phi_{ij} = (\cos\alpha_i\hat{i} + \cos\beta_i\hat{j} + \cos\gamma_i\hat{k})(\cos\alpha_j\hat{i} + \cos\beta_j\hat{j} + \cos\gamma_j\hat{k}) \quad (2.17)$$

$$= (\cos\alpha_i\cos\alpha_j + \cos\beta_i\cos\beta_j + \cos\gamma_i\cos\gamma_j) \quad (2.18)$$

Fazendo  $\cos\alpha = \alpha_1$ ;  $\cos\beta = \alpha_2$  e  $\cos\gamma = \alpha_3$  e substituído na equação (2.18), chegaremos a seguinte equação:

$$\cos\phi_{ij} = \hat{u}_i \cdot \hat{u}_j = \alpha_{1i}\alpha_{1j} + \alpha_{2i}\alpha_{2j} + \alpha_{3i}\alpha_{3j} \quad (2.19)$$

Onde  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$  e  $\alpha_3$  são os cossenos diretores de um vetor unitário em relação aos eixos  $x$ ,  $y$  e  $z$ , respectivamente. Vejamos na (**Figura 2.3(a)**), a representação dos ângulos que deram origem aos cossenos diretores.

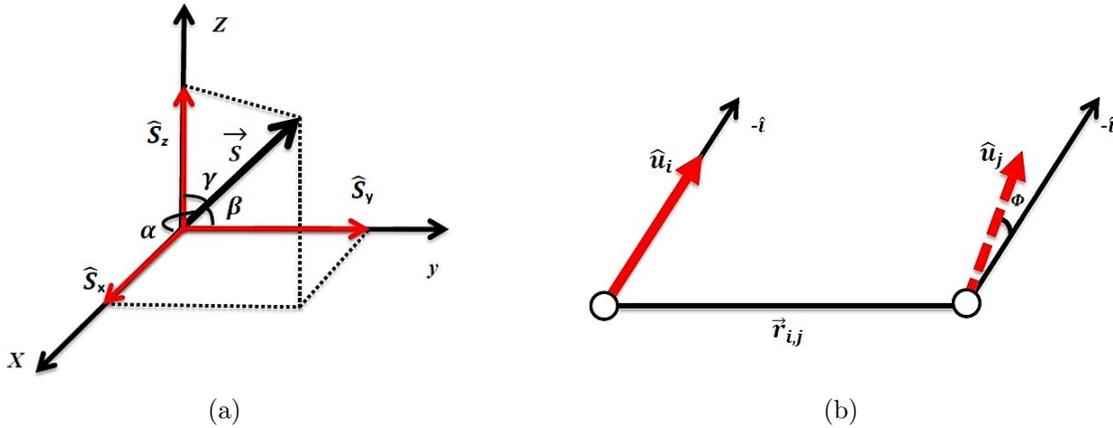


Figura 2.3: Em (a) representação esquemática do vetor  $\vec{S}$  e suas respectivas projeções  $\hat{S}_x, \hat{S}_y$  e  $\hat{S}_z$  em função dos ângulos  $\alpha, \beta$  e  $\gamma$  que dão origem aos cossenos diretores  $\cos\alpha, \cos\beta$  e  $\cos\gamma$ . E em (b) a representação esquemática do vetor momento magnético  $u_i$  e seu vizinho  $u_j$ , separados por uma distância  $\vec{r}_{i,j}$ .

Uma vez que o ângulo entre os vetores unitários  $\hat{u}_i$  e  $\hat{u}_j$  separados por uma distância  $\vec{r}_{i,j}$  é muito pequeno (veja **Figura 2.3(b)**), os cossenos diretores de  $\hat{u}_i$  podem ser expandidos por série de Taylor no cosseno diretor  $\hat{u}_j$ .

A série de Taylor em torno do ponto de interesse é definida por:

$$f(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{1}{n!} \left. \frac{d^n f(x)}{dx^n} \right|_{x_0} (x_0 - x)^n \quad (2.20)$$

Usando a definição acima o primeiro termo da equação (2.19) fica:

$$\alpha_{1i}\alpha_{1j} = \alpha_{1i}(\alpha_{1i} + \vec{r}_{i,j} \cdot \nabla\alpha_{1i} + \frac{1}{2}(\vec{r}_{i,j} \cdot \nabla\alpha_{1i})^2\alpha_{1i} + \dots)$$

Agora, fazendo a soma da expressão acima sobre todos os vizinhos  $j$ , temos que, para um cristal cúbico:

$$\sum_j \vec{r}_{i,j} \cdot \nabla\alpha_{1i} = 0$$

E os termos cruzados;

$$\sum_j \frac{1}{2}(\vec{r}_{i,j} \cdot \nabla\alpha_{1i})^2 = 0$$

$$\sum x_{i,j} y_{i,j} \left( \frac{\partial^2 \alpha_{i,j}}{\partial x_{i,j} \partial y_{i,j}} \right) = 0$$

São iguais a 0 (zero) devido a simetria, desta forma temos:

$$\begin{aligned} \sum_j \cos \phi_{ij} = z + \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial x_{ij}^2} \sum_j x_{i,j}^2 + \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial y_{ij}^2} \sum_j y_{i,j}^2 \\ + \frac{1}{2} \alpha_{1i} \frac{\partial^2 \alpha_{1i}}{\partial z_{ij}^2} \sum_j z_{i,j}^2 + \frac{1}{2} \alpha_{2i} \frac{\partial^2 \alpha_{2i}}{\partial x_{ij}^2} \sum_j x_{i,j}^2 + \dots \end{aligned} \quad (2.21)$$

Sendo  $z = \alpha_{1i}^2 + \alpha_{2i}^2 + \alpha_{3i}^2$  e  $\sum_j x_{i,j}^2 = \sum_j y_{i,j}^2 = \sum_j z_{i,j}^2 = \frac{1}{3} \sum_j r_{i,j}^2$ , agora reorganizando a equação acima, obtemos:

$$\sum_j \cos \phi_{ij} = z + \frac{1}{6} \sum_j r_{i,j}^2 \hat{u} \cdot \nabla^2 \hat{u} \quad (2.22)$$

Considerando somente a parte variável da equação (2.22), a (2.16) fica da seguinte forma:

$$E_{exch} = -\frac{1}{6} J_e S^2 \sum_j r_{i,j}^2 \hat{u} \cdot \nabla^2 \hat{u} \quad (2.23)$$

Usando a relação;

$$\nabla^2 (\hat{u} \cdot \hat{u}) = 2 [(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2] + 2(\hat{u} \cdot \nabla^2 \hat{u}) = 0$$

A equação (2.23) pode ser reescrita da seguinte maneira;

$$E_{exch} = \frac{1}{6} J_e S^2 \sum_j r_{i,j}^2 [(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2] \quad (2.24)$$

Para estruturas cúbicas  $\sum_j r_{i,j}^2 = 6a^2$ , onde  $a$  é o parâmetro de rede do material. Desta forma temos:

$$E_{exch} = J_e S^2 a^2 [(\nabla \alpha_1)^2 + (\nabla \alpha_2)^2 + (\nabla \alpha_3)^2] \quad (2.25)$$

A expressão acima correspondente a energia de troca de uma célula unitária com parâmetro de rede  $a$ .

## Energia de Troca em Termos da Célula de Simulação

A partir de agora a equação (2.25) será transcrita em termos da célula de simulação que foi discutida na seção 2.3. Para darmos início a esse novo formalismo, vamos considerar uma pequena partícula cúbica de lado  $d$  a qual é formada por  $N$  partículas menores de lado  $a$ . Em cada lado esse número de partículas é dado por:

$$N = \frac{d^3}{a^3}$$

Desta maneira a equação (2.25) pode ser desenvolvida da seguinte forma:

$$\begin{aligned} E_{exch} = N J_e S^2 a^2 \sum_{mnk} & \left[ \left( \frac{d\alpha_1}{dx}(m, n, k) \right)^2 + \left( \frac{d\alpha_2}{dx}(m, n, k) \right)^2 + \left( \frac{d\alpha_3}{dx}(m, n, k) \right)^2 \right. \\ & + \left( \frac{d\alpha_1}{dy}(m, n, k) \right)^2 + \left( \frac{d\alpha_2}{dy}(m, n, k) \right)^2 + \left( \frac{d\alpha_3}{dy}(m, n, k) \right)^2 \\ & \left. + \left( \frac{d\alpha_1}{dz}(m, n, k) \right)^2 + \left( \frac{d\alpha_2}{dz}(m, n, k) \right)^2 + \left( \frac{d\alpha_3}{dz}(m, n, k) \right)^2 \right] \end{aligned}$$

Dividido pelo volume da célula de simulação, temos:

$$\begin{aligned} \frac{E_{exch}}{d^3} = \frac{A}{2d^2} \sum_{mnk} & \{ [\alpha_1^2(m+1, n, k) + \alpha_1^2(m, n, k) - 2\alpha_1(m+1, n, k)\alpha_1(m, n, k)] \\ & + [\alpha_2^2(m+1, n, k) + \alpha_2^2(m, n, k) - 2\alpha_2(m+1, n, k)\alpha_2(m, n, k)] \\ & + [\alpha_3^2(m+1, n, k) + \alpha_3^2(m, n, k) - 2\alpha_3(m+1, n, k)\alpha_3(m, n, k)] \\ & + [\alpha_1^2(m, n+1, k) + \alpha_1^2(m, n, k) - 2\alpha_1(m, n+1, k)\alpha_1(m, n, k)] \\ & + [\alpha_2^2(m, n+1, k) + \alpha_2^2(m, n, k) - 2\alpha_2(m, n+1, k)\alpha_2(m, n, k)] \\ & + [\alpha_3^2(m, n+1, k) + \alpha_3^2(m, n, k) - 2\alpha_3(m, n+1, k)\alpha_3(m, n, k)] \\ & + [\alpha_1^2(m, n, k+1) + \alpha_1^2(m, n, k) - 2\alpha_1(m, n, k+1)\alpha_1(m, n, k)] \\ & + [\alpha_2^2(m, n, k+1) + \alpha_2^2(m, n, k) - 2\alpha_2(m, n, k+1)\alpha_2(m, n, k)] \\ & + [\alpha_3^2(m, n, k+1) + \alpha_3^2(m, n, k) - 2\alpha_3(m, n, k+1)\alpha_3(m, n, k)] \} \end{aligned}$$

Onde  $A$  é a rigidez de troca definida na seção 2.3, que também é conhecida como **exchange stiffness** e  $d$  a aresta da célula de simulação.

Fazendo a soma de todos os termos positivos da expressão acima, obteremos um valor numérico igual a 6, com isso temos:

$$\begin{aligned} \frac{E_{exch}}{d^3} = \frac{A}{2d^2} \sum_{mnk} \{ & 6 \\ & -2[\alpha_1(m+1, n, k) \alpha_1(m, n, k) + \alpha_2(m+1, n, k) \alpha_2(m, n, k) + \alpha_3(m+1, n, k) \alpha_3(m, n, k)] \\ & -2[\alpha_1(m, n+1, k) \alpha_1(m, n, k) + \alpha_2(m, n+1, k) \alpha_2(m, n, k) + \alpha_3(m, n+1, k) \alpha_3(m, n, k)] \\ & -2[\alpha_1(m, n, k+1) \alpha_1(m, n, k) + \alpha_2(m, n, k+1) \alpha_2(m, n, k) + \alpha_3(m, n, k+1) \alpha_3(m, n, k)] \} \end{aligned}$$

Considerando que a soma dos cossenos diretores é igual ao produto escalar dos versores:

$$\begin{aligned} \frac{E_{exch}}{d^3} &= \frac{A}{d^2} \sum_{mnk} [3 - \hat{\mu}(m+1, n, k) \cdot \hat{\mu}(m, n, k) \\ &\quad - \hat{\mu}(m, n+1, k) \cdot \hat{\mu}(m, n, k) \\ &\quad - \hat{\mu}(m, n, k+1) \cdot \hat{\mu}(m, n, k)] \\ \frac{E_{exch}}{d^3} &= \frac{A}{d^2} \sum_{mnk} [1 - \hat{\mu}(m+1, n, k) \cdot \hat{\mu}(m, n, k) \\ &\quad - 1 - \hat{\mu}(m, n+1, k) \cdot \hat{\mu}(m, n, k) \\ &\quad - 1 - \hat{\mu}(m, n, k+1) \cdot \hat{\mu}(m, n, k)] \end{aligned}$$

A energia de troca por unidade de volume entre duas células cúbicas de lado  $d$  fica:

$$\frac{E_{exch}}{d^3} = \frac{A}{d^2} \sum_{i,j} [1 - \hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_j] \quad (2.26)$$

Onde a soma em  $i$ , representa a soma da energia por unidade de volume de todas as células cúbicas do sistema sobre seus primeiros vizinhos  $j$ , e  $\hat{\mu}$  representa o versor que aponta na direção dos momentos magnéticos da célula unitária.

## 2.4.2 ENERGIA ZEEMAN ( $E_{zeem}$ )

A energia Zeeman é a interação do campo magnético externo  $\vec{H}_{ext}$  com o vetor momento magnético  $\vec{S}$  do spin, apresentando o seu mínimo quando estas duas grandezas vetoriais apontam na mesma direção e sentido do eixo de quantização, ou seja, estão alinhados paralelamente.

A energia por unidade de volume da célula de simulação é uniforme e independe de sua dimensão lateral  $d$ . E em todo o sistema, será a soma de célula à célula desta energia.

$$\frac{E_{zeem}}{d^3} = \vec{H}_{ext} \cdot M_s \sum_i (\hat{m}_i) \quad (2.27)$$

### 2.4.3 ENERGIA DE ANISOTROPIA UNIAXIAL ( $E_{anis}$ )

A anisotropia magnética é uma tendência direcional de uma propriedade física com relação aos eixos de um material (cristal). A preferência na orientação dos momentos magnéticos, está associada a uma energia que é mínima quando os momentos magnéticos estão orientado ao longo de determinado eixo. Esta propriedade caracteriza estes materiais como magnetos duros ou mole.

A energia de anisotropia é definida por:

$$E_{anis} = KV \sin^2\theta \quad (2.28)$$

Onde  $\theta$  é o ângulo entre magnetização  $M_s$  e o eixo de simetria do cristal e  $K$  é a constante de anisotropia ou densidade de energia cristalina. Desta forma a energia por unidade volume  $d^3$  pode ser expressa da seguinte forma:

$$\frac{E_{anis}}{d^3} = K \sin^2\theta \quad (2.29)$$

### 2.4.4 ENERGIA MAGNETOSTÁTICA ( $E_{dip}$ )

A energia magnetostática por átomo como já foi definida na seção 2.2, é dada por:

$$E_{dip} = \frac{M_S^2 V^2}{2} \sum_i \sum_k \left( \frac{\vec{S}_i \cdot \vec{S}_k}{r_{ik}^3} - \frac{3(\vec{S}_i \cdot \vec{r}_{ik})(\vec{S}_k \cdot \vec{r}_{ik})}{r_{ik}^5} \right) \quad (2.30)$$

Sendo  $\vec{r}_{ik}$  o vetor que representa a distância entre os momentos magnéticos  $i$  e  $k$ . No cálculo por células, esta distância será escrita em função da aresta  $d$  da célula. A distância agora pode ser reescrita da seguinte forma:  $\vec{r} = d\vec{n}$ , onde  $\vec{n}$  é um vetor adimensional que representa a distância entre células de simulação em função de suas arestas.

Desta forma a equação acima pode ser reescrita em função do vetor  $\vec{n}$ :

$$E_{dip} = \frac{M_S^2 V^2}{2d^3} \sum_i \sum_k \left( \frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_k}{n_{ik}^3} - \frac{3(\hat{\mu}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{\mu}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right) \quad (2.31)$$

Onde  $i$ , a partir de agora, representa a localização das células unitárias na rede do sistema e admite todas as posições e  $k$  representará seus vizinhos dipolares, ou seja, todo o sistema. O termo 2 (dois) na fração corrige a somatória para evitar contagem dupla das energias do sistema.

A energia dipolar da célula de simulação de lado  $d$  por unidade de volume é expressa da seguinte forma:

$$\frac{E_{dip}}{d^3} = \frac{M_S^2}{2} \sum_i \sum_k \left( \frac{\hat{\mu}_i \cdot \hat{\mu}_k}{n_{ik}^3} - \frac{3(\hat{\mu}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{\mu}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right) \quad (2.32)$$

Com todas as energias por unidade de volume da célula de simulação definidas, podemos reescrever a densidade de energia total do sistema por unidade de volume:

$$\begin{aligned} E_{total/volume} &= \frac{A}{d^2} \sum_j \sum_k (1 - \hat{m}_j \cdot \hat{m}_k) - \vec{H}_{ext} \cdot M_s \sum_j (\hat{m}_j) \\ &- K \sum_j (m_j^x)^2 + \frac{M_S^2}{2} \sum_j \sum_k \left( \frac{\hat{m}_j \cdot \hat{m}_k}{n_{ik}^3} - \frac{3(\hat{m}_j \cdot \hat{n}_{ik})(\hat{m}_k \cdot \hat{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

## 2.5 CAMPO MÉDIO LOCAL SOBRE CÉLULAS

Nesta seção vamos calcular o campo médio local para cada energia por unidade de volume da equação (2.33), utilizando a equação (2.2), definida na seção 2.2. Transcrevendo a equação (2.2):

$$\vec{H}_i^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} E_{total}$$

Podemos então, calcular todos os campos médios local separadamente como se segue.

### 2.5.1 CAMPO DE TROCA

Reescrevendo o primeiro termo da equação (2.33), referente a energia de troca por unidade de volume:

$$\frac{E_{exc}}{d^3} = \frac{A}{d^2} \sum_{i,j} [1 - \hat{m}_i^p \cdot \hat{m}_j] \quad (2.34)$$

Onde  $\hat{m}_i$  corresponde ao momento magnético da célula escolhida e  $\hat{m}_j$  o momento magnético da célula vizinha. Desta forma o campo de troca que atua em uma célula  $i$  na direção  $p$  será dado por:

$$\vec{H}_{iexc}^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} E_{exc} \quad (2.35)$$

$$\vec{H}_{iexc}^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} \left[ \frac{A}{d^2} \sum_j (1 - \hat{m}_i^p \cdot \hat{m}_j) \right] \quad (2.36)$$

$$\vec{H}_{iexc}^p = \frac{A}{M_S d^2} \sum_j \hat{m}_j^p \quad (2.37)$$

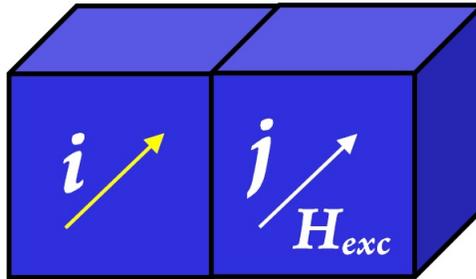


Figura 2.4: Representação esquemática do campo de troca entre células de simulação.

## 2.5.2 CAMPO ZEEMAN

O campo Zeeman é dado por:

$$\vec{H}_{izeem}^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} E_{zeem} \quad (2.38)$$

Onde

$$\frac{E_{zeem}}{d^3} = -\vec{H}_{ext} \cdot M_s \sum_i (\hat{m}_i^p) \quad (2.39)$$

É a energia por unidade de volume, segundo termo da equação (2.33). Agora, fazendo o cálculo do campo:

$$\vec{H}_{izeem}^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} \left[ -\vec{H}_{ext} \cdot M_s \sum_i (\hat{m}_i^p) \right] \quad (2.40)$$

Chegamos a seguinte expressão:

$$\vec{H}_{izeem}^p = \vec{H}_{ext} \quad (2.41)$$

Ou seja, o campo Zeeman não sofre nenhuma alteração, sendo igual ao campo externo  $\vec{H}_{ext}$  para todas as células de simulação.

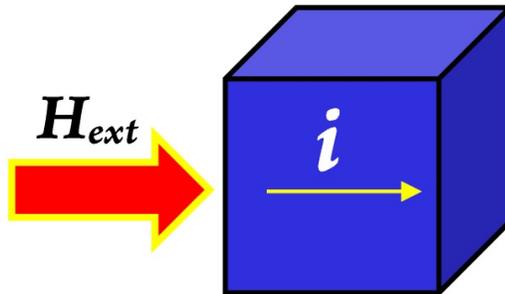


Figura 2.5: Representação esquemática do campo Zeeman atuando sobre a célula de simulação.

### 2.5.3 CAMPO DE ANISOTROPIA

O campo de anisotropia apresenta valores máximos quando a magnetização aponta na direção do chamado eixo fácil, ou seja, o mínimo da energia de anisotropia é estabelecida nesta posição. O campo médio sobre cada célula é dado por:

$$\vec{H}_{ianis}^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} E_{anis} \quad (2.42)$$

Onde

$$\frac{E_{anis}}{d^3} = -K \sum_i (m_i^x)^2 \quad (2.43)$$

É a energia de anisotropia por unidade de volume, terceiro termo da equação (2.32). Com isso temos que:

$$\vec{H}_{ianis}^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} \left[ -K \sum_i (\hat{m}_i^p)^2 \right] \quad (2.44)$$

O campo de anisotropia é dado por:

$$\vec{H}_{ianis}^p = \frac{2K}{M_S} \hat{m}_i^p \quad (2.45)$$

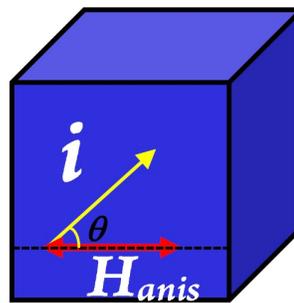


Figura 2.6: Representação esquemática do campo de anisotropia que atua sobre a magnetização da célula local.

#### 2.5.4 CAMPO DIPOLAR

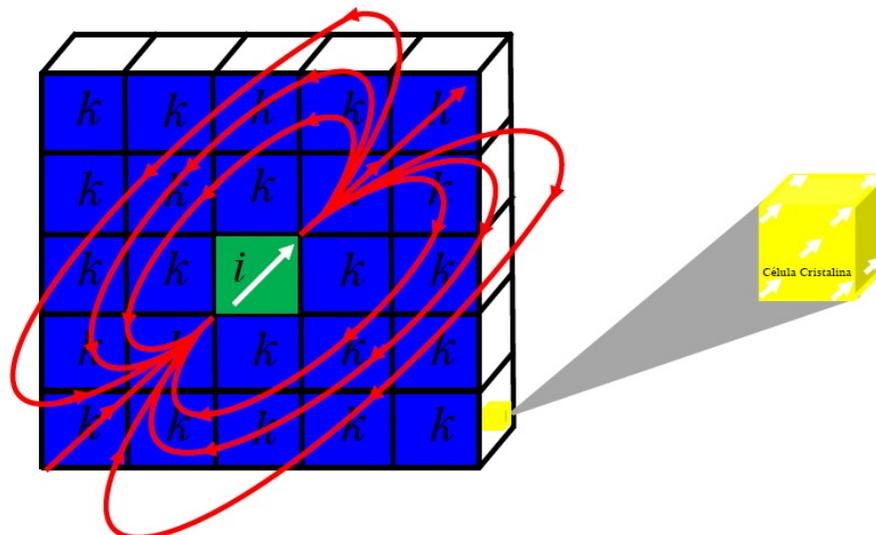


Figura 2.7: Representação esquemática do campo dipolar,  $\vec{H}_{dip}$ , de uma célula de simulação  $i$  com toda sua vizinhança  $k$ .

O campo dipolar é um campo de interação de longo alcance. Desta forma, cada célula  $i$  interage sobre todas as outras do sistema  $k$ . Usando novamente a expressão para o calculo do campo médio:

$$\vec{H}_{idip}^p = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^p} E_{dip} \quad (2.46)$$

Onde

$$\frac{E_{dip}}{d^3} = \frac{M_S^2}{2} \sum_i \sum_k \left( \frac{\hat{m}_i \cdot \hat{m}_k}{n_{ik}^3} - \frac{3(\hat{m}_i \cdot \vec{n}_{ik})(\hat{m}_k \cdot \vec{n}_{ik})}{n_{ik}^5} \right) \quad (2.47)$$

É a energia por unidade de volume, último termo da equação (2.33). Escrevendo todas as componentes espaciais do campo definidas por  $p$ , temos;

Para  $p = x$

$$\vec{H}_{idip}^x = -\frac{1}{M_S} \frac{\partial}{\partial \hat{m}_i^x} \left\{ \frac{M_S^2}{2} \sum_k \left[ -\frac{3}{n_{ik}^5} (m_i^x n_{ik}^x + m_i^y n_{ik}^y + m_i^z n_{ik}^z) (m_k^x n_{ik}^x + m_k^y n_{ik}^y + m_k^z n_{ik}^z) \right. \right. \\ \left. \left. + \frac{1}{n_{ik}^3} (m_i^x m_k^x + m_i^y m_k^y + m_i^z m_k^z) \right] \right\}$$

Onde  $n_{ik}$  é a distância entre a célula de simulação  $i$  e a célula de simulação  $k$ . O campo na direção  $x$  é dado por:

$$\vec{H}_{idip}^x = \frac{M_S}{2} \sum_k \left[ \frac{3n_{ik}^x}{n_{ik}^5} (m_k^x n_{ik}^x + m_k^y n_{ik}^y + m_k^z n_{ik}^z) - \frac{m_k^x}{n_{ik}^3} \right] \quad (2.48)$$

De modo análogo podemos calcular para  $p = y$

$$\vec{H}_{idip}^y = \frac{M_S}{2} \sum_k \left[ \frac{3n_{ik}^y}{n_{ik}^5} (m_k^x n_{ik}^x + m_k^y n_{ik}^y + m_k^z n_{ik}^z) - \frac{m_k^y}{n_{ik}^3} \right] \quad (2.49)$$

E para  $p = z$

$$\vec{H}_{idip}^z = \frac{M_S}{2} \sum_k \left[ \frac{3n_{ik}^z}{n_{ik}^5} (m_k^x n_{ik}^x + m_k^y n_{ik}^y + m_k^z n_{ik}^z) - \frac{m_k^z}{n_{ik}^3} \right] \quad (2.50)$$

Com isso, podemos concluir que, o arranjo magnético da estrutura que dá o mínimo de energia ocorre quando os momentos magnéticos locais se alinham com o campo magnético médio local para cada célula.

## 2.6 CÁLCULO DO CAMPO MÉDIO LOCAL POR CÉLULA DE SIMULAÇÃO, MÉTODO AUTO-CONSISTENTE

O método computacional autoconsistente utilizado neste trabalho foi desenvolvido em linguagem de programação Fortran pelo GMMM (Grupo de Magnetismo e Materiais Magnéticos) da UFRN. Nosso ponto de partida é ter todos os momentos de dipolo magnético alinhados com o campo magnético médio local ou o mais próximo disso. Com base nisso, estamos interessados no menor torque possível, que esteja em uma determinada faixa de tolerância. Assim, de forma bem simplificada, esse método pode ser descrito como:

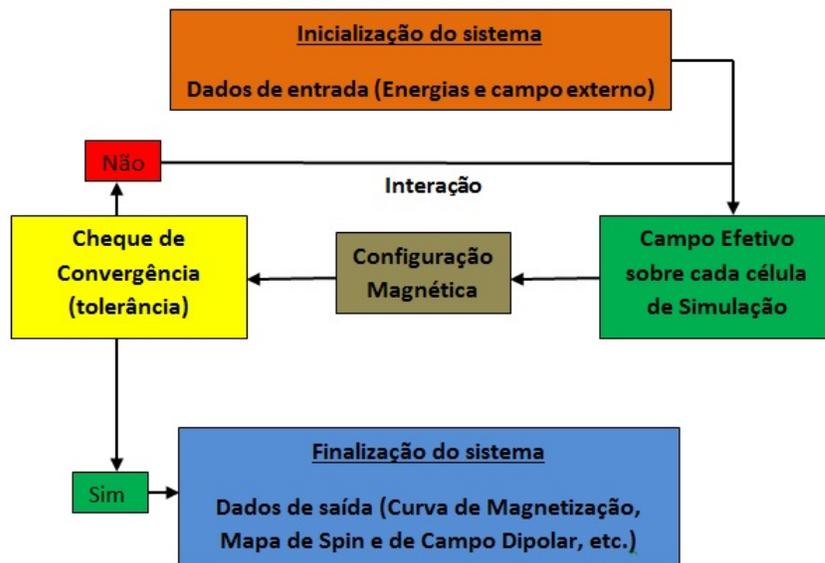


Figura 2.8: Representação esquemática do cálculo do campo médio local auto-consistente.

**01)** Inicializamos o sistema com uma determinada configuração magnética. Na qual, todos os momentos magnéticos estão alinhados com o campo magnético médio local ou o mais próximo disso.

**02)** Calculamos o campo magnético efetivo local sobre cada célula de simulação.

**03)** Comparamos o valor calculado para a configuração magnética obtida pela equação do torque magnético em relação a uma dada tolerância.

**04)** Se o valor do torque magnético for menor ou igual à tolerância, aceitamos a configuração.

**05)** Se o torque for maior do que a tolerância, os momentos são alinhados com o campo magnético efetivo local e retornamos ao segundo passo.

**06)** O cálculo é repetido até que o torque magnético seja inferior à tolerância ou até que o número de interações chegue ao seu limite.

## Capítulo 3

# NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS TIPO CORE@SHELL

Neste capítulo faremos uma breve discursão sobre as nanopartículas e nanoestruturas magnéticas do tipo núcleo@casca e aplicações. Destacaremos também as nanoestruturas núcleo@casca de geometria esférica e esféricas ocas, as de três camadas e o efeito do acoplamento dipolar nestas estruturas.

### 3.1 NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS

Os primeiros relatos da utilização e manipulação de materiais nanoestruturados surgiram em 1959, em uma palestra (com o título *There 's plenty of room at the bottom*), ministrada por Richard P. Feynman (ganhador do prêmio Nobel de Física de 1965), no encontro da American Physical Society, embora não haja registro desses relatos [19, 20]. No entanto, só a partir de 1980, tornou-se possível a visualização e manipulação de sistemas nanométricos, graças a invenção dos microscópios de varredura por sonda. Atualmente, o campo da nanociência tem ganhado grande impulso com a descoberta de novas técnicas capazes de fornecer uma quantidade imensurável de informações sobre sistemas em escala nanométrica de forma direta e indireta com muito mais eficiência. Um grande destaque, dentre diversos tipos de materiais nanoestruturados com propriedades magnéticas manipuláveis, são as chamadas nanopartículas magnéticas (NPMs).

Esse tipo de nanoestrutura tem chamado a atenção por apresentarem diversos fenômenos

magnéticos, observados exclusivamente na escala nanométrica [21]. Tais fenômenos detectados nessa escala tem se tornado de grande importância na aplicação tecnológica, onde o maior campo de aplicabilidade é na fabricação de dispositivos ópticos, sistemas de gravação e aplicações nas mais diversas áreas do setor biomédico; imagem de tecido, entrega controlada de droga [22, 23, 24, 25, 26]. Neste sentido, nas últimas duas décadas, tem havido um grande número de investigações que envolvem a utilização de nanopartículas magnéticas (NPMs) em diversas áreas, tanto na nanociência quanto na nanotecnologia. Um dos setores com grande concentração de pesquisas envolvendo a utilização de nanopartículas magnéticas estão voltadas para aplicações em imagiologia e administração de genes, de acordo com os as informações da “ISI web of Knowledge” (A Thompson Corporation. Termo de pesquisa: “Imagens de nanopartículas magnéticas/entrega de genes”. Data da pesquisa). Onde as pesquisas estão centradas em usar as (NPMs) em diversos tipo de modalidades de imagens e como nanovetores para a distribuição controlada de genes e fármacos [27].

A **Figura 3.1** mostra o número de publicações no período de 2004 à agosto de 2014 envolvendo a utilização de nanopartículas magnéticas (NPMs) para aplicações em imagem e entrega de genes [27].

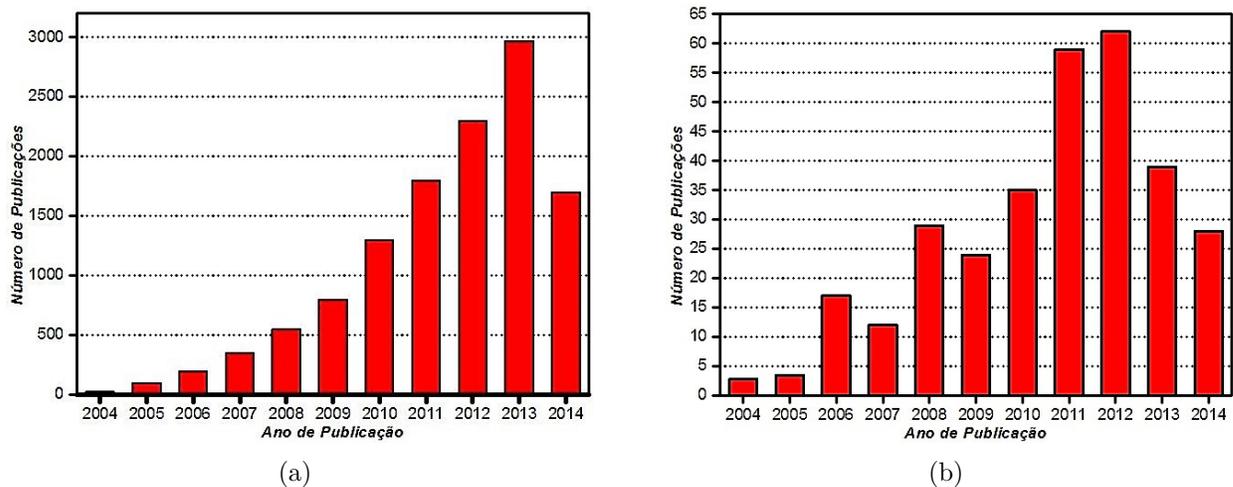


Figura 3.1: O número de artigos científicos publicados na última década de 2004 a agosto de 2014 no (a) de imagem e (b) a entrega do gene usando (NPMs) [27].

O estudo de estruturas como: nanopartículas (3D), nanofios (2D) e filmes finos (1D), com dimensões nanométricas ( $10^{-9}m$ ), podem apresentar características físicas muito diferentes de materiais macroscópicos com a mesma composição [20]. A formação de monodomínios

magnéticos, a existência de grande área superficial em relação ao volume e a possibilidade de recobri-las com diversos tipos de materiais específicos, são algumas características das NPMs nesta dimensionalidade. Tais propriedades estão relacionadas diretamente com o tamanho, morfologia e estrutura cristalina [5].

## 3.2 NANOESTRUTURAS TIPO NÚCLEO@CASCA E APLICAÇÕES

A busca pelo controle de diversas características físicas presentes em materiais com dimensões nanométrica, levaram a síntetização de novas nanopartículas (partículas do tipo núcleo@casca), compostas por dois ou mais materiais, com propriedades físicas muito mais atraentes [12, 13, 28, 29, 30]. Nas últimas décadas, vários grupos de pesquisas mostraram interesse por estruturas núcleo@casca, onde as nanoestruturas consistem em um núcleo de um determinado material revestido por um outro tipo de material (casca) [31, 32, 33]. O número de investigações envolvendo nanoestruturas do tipo core@shell (núcleo@casca ou caroço@casca), as quais podem apresentar diferentes propriedades magnéticas para nanoestrutura com as mesmas dimensões e com o mesmo tipo de composição, cresceu significativamente nos últimos 10 anos, como pode ser observado na **Figura 3.2** (número de publicações de artigos relacionados com nanoestrutura, núcleo@casca no período de 2006 a 2015, os dados foram coletados da base de dados “Scopus” [31]). As propriedades deste tipo de sistema são definidas de acordo com o arranjo (núcleo@casca), manipuladas e controladas por um campo magnético externo aplicado, por estas seguem a lei de Coulomb [4].

As primeiras publicações relacionadas com o estudo desse tipo de nanoestruturas surgiram já no final de 1980, quando foi mostrado que materiais compostos por mais de um tipo de substância apresentavam características muito mais interessantes que os compostos formados por um único tipo de material. Já no início do ano de 1990, surgiram as primeiras síntetizações de nanopartículas em multicamadas concêntricas [11, 13]. Desde então as nanoestruturas do tipo **núcleo@camada** ficou sendo utilizada por diversos pesquisadores, principalmente na área acadêmica [11, 34, 35, 36], e no âmbito atual, novas formas de nanoestruturas núcleo@casca (não apenas esféricas), tais como; discos, cubos, hastes, tubos, hexagonal, prisma, octaedro e diversas outras formas são obtidas com os avanços nas técnicas de síntetização [37, 38].

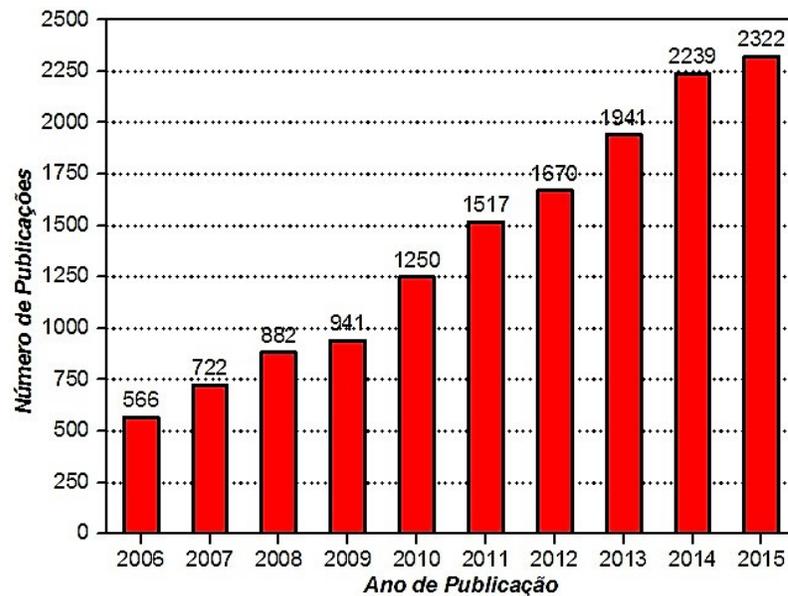


Figura 3.2: Número de publicações por ano usando a palavras - chave “core@shell nanoparticles” (nanopartículas núcleo@casca) no período de 2006 a 2015 [31].

Na **Figura 3.3** é mostrado alguns tipos de nanoestruturas núcleo@casca com diferentes tipos de geometrias [31].

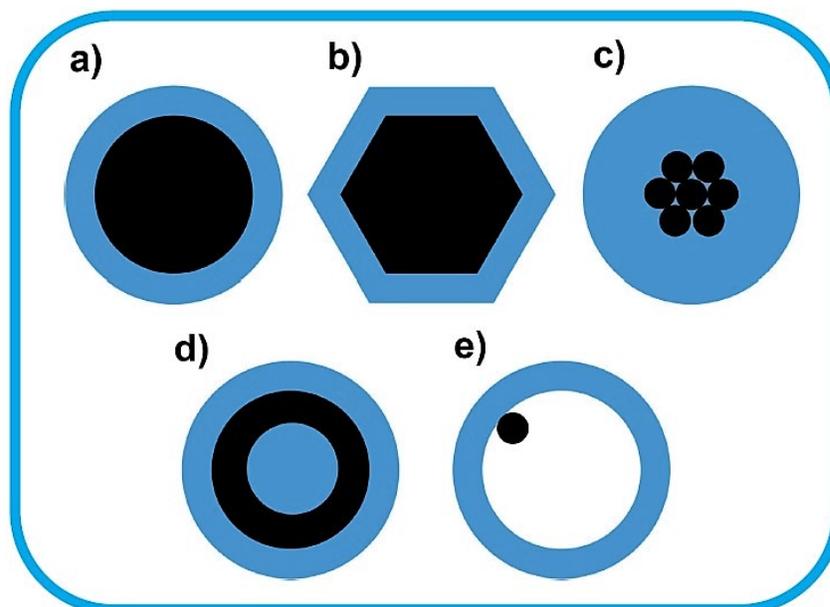


Figura 3.3: Representação esquemática de diferentes nanopartículas Core-Shell: (a) nanopartículas Core@Shell esféricas; (b) nanopartículas Core@Shell hexagonais; (c) pequenos núcleos de múltiplos materiais revestidos por um único material; (d) materiais nanomatryushka; (e) núcleo móvel dentro do material de revestimento oca [11, 13, 31].

Ao longo do tempo, as propriedades de nanoestruturas com revestimento vem sendo duramente investigadas e a primeira patente, foi concedida a R. B. Falk em 1964, onde, o mesmo trabalhou com oxidação controlada de nanopartículas alongadas de  $FeCo$  para formar uma casca de  $CoFe_2O_4$ . Atualmente a síntese e a caracterização de nanopartículas magnéticas núcleo@casca tem ganhado grande impulso no meio científico e tecnológico devido o grande grau de aplicabilidade em diversas áreas, desde a engenharia (meios magnéticos de gravação ou selos magnéticos e sistemas de armazenamento de informação), até o campo da biomedicina (ressonância magnética ou imagem de tecido, distribuição de fármacos, hipertermia e entrega de droga), isto é, propocinado pelo fato dessas nanopartículas terem o tamanho da ordem de dezenas de nanômetros, enquanto que, as células (10 - 100  $\mu m$ ), vírus (20 - 450 nm), proteínas (5 - 50 nm) e até mesmo genes (2 nm de largura e 10 - 100 nm de comprimento) [2, 12, 25, 26]. Além do surgimento de propriedades plasmônicas, tornando essas nanoestruturas revestidas, ferramentas, ainda mais interessantes para aplicações magnéticas, ópticas e biomédicas [26].

### 3.2.1 APLICAÇÕES

#### Ímãs Permanentes

Os ímãs permanentes tem grande viabilidade em termos de aplicações tecnológias, desde itens domésticos até dispositivos de alta tecnologia [39, 40, 41]. Eventualmente as pesquisas para fabricação de novos ímãs permanentes estão concentradas em materiais com grande anisotropia, ou seja, materiais que apresentem um alto campo coercitivo ( $H_c$ ), o que impede que o ímã seja facilmente desmagnetizado, como também uma elevada indução remanente ou remanência ( $M_r$  ou  $B_r$ ), resultando em um alto fluxo magnético [42]. Neste contexto, as ligas dos elementos do tipo terra rara são as mais cobiçadas até então, onde as do tipo (samário, cobalto)  $SmCo_5$  ou  $Sm_2Co_{17}$ , com o máximo produto energético variado entre (110  $kJ/m^3$  - 240  $kJ/m^3$ ), a densidade de fluxo remanente está entre (0,8 T - 1,15 T), e coercitividade entre (620 kA/m a 835 kA/m), tem sido bastante utilizada para fabricação de ímãs permanentes, contudo estes retêm sua resistência magnética quando submetido a altíssimas temperaturas [12, 39, 40, 41, 42, 43, 44]. Outra classe de ímãs permanentes são os das ligas (Ferro - Neodímio - Boro), tais como  $FeNdB$  e  $Fe_{14}Nd_2B$ . Este último é um

dos ímãs permanentes mais fortes do mundo, pois possui o maior campo magnético específico (campo coercivo  $H_c$ ) que se conhece, variado entre (0,8 MA/m - 1,14 MA/m), um máximo produto energético que excede  $400 \text{ kJ/m}^3$  e uma densidade de fluxo remanente entre (1,1 T - 1,5 T) [42, 43, 44]. No entanto, o aumento significativo da demanda por materiais do tipo terras raras, onde uma das principais aplicações é na fabricação de ímãs permanentes, provocou uma escassez desses elementos, ocasionando um aumento no preço desses materiais (terras raras) [12].

A **Figura 3.4** mostra a estimativa da demanda de terras raras por aplicações referente ao ano de 2015 em um cenário mundial segundo os dados da IMCOA (2011); “Congressional Research Service” (Serviço de Pesquisa do Congresso).

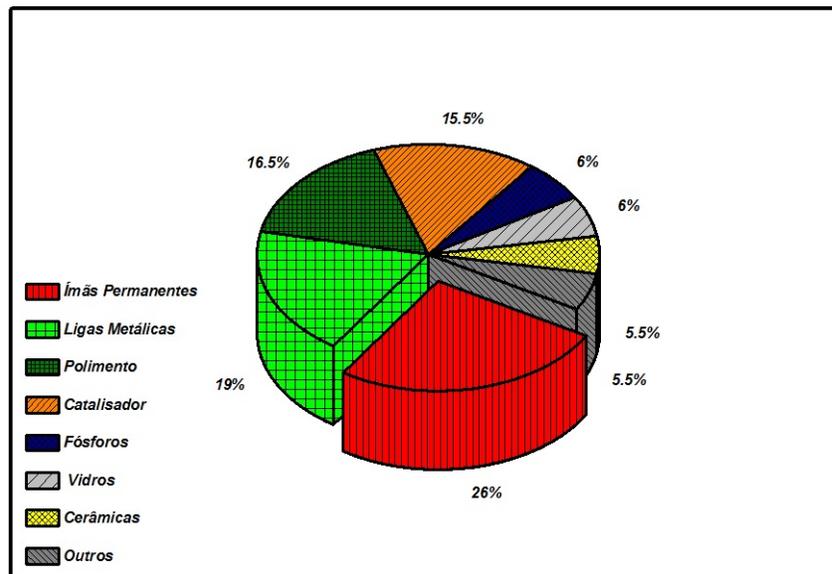


Figura 3.4: esquemática da estimativa da demanda de terras raras por aplicação referente ao ano de 2015 em escala mundial.

Desde então, surgiu o interesse por novas fontes alternativas, as quais possam substituir as terras raras no uso da fabricação de ímãs permanentes. Com isso, as nanoestruturas núcleo@camada com o arranjo estrutural duro@macio têm se mostrado como solução promissora para a fabricação de novos ímãs permanentes. Nanoestruturas com esse tipo de composição, são acopladas por energia de troca e combinam as desejadas propriedades do núcleo (alto  $H_C$ ), com as da casca (alta  $M_S$ ), permitindo, a princípio, superar os limites do produto energético máximo  $(BH)_{max}$  dos ímãs fabricados a partir de ligas dos materiais

terras raras [11, 12].

Contudo, apesar das nanopartículas núcleo@casca se apresentarem como uma solução viável para a produção de ímãs permanentes com redução da concentração de materiais terras raras (ou zero), ainda prevalece inúmeros desafios, tais como, aumentar o produto energético máximo  $(BH)_{max}$ , a magnetização de remanência ( $M_R$ ), deverá ser alta (próxima da  $M_S$ ), ou seja, os processos teriam que ter um alinhamento perfeito,  $M_R$  (domínio), alinhado com o eixo de anisotropia cristalina da partícula ( $M_R/M_S = 1.00$ ). Entretanto, os processos atuais, são de alinhamento aleatório onde ( $M_R/M_S \approx 0.50$ ) [11, 12, 45, 46]. Outro ponto de interesse seria em relação ao tamanho (espessura ou diâmetro) da camada macia (casca) a qual não deve ultrapassar os limites da parede de domínio. Neste sentido, deve-se tomar cuidado com o volume fracionário desta parte para que não seja grandes o suficiente e conduza a uma defasagem das propriedades magnéticas do material duro do núcleo em relação ao campo externo, pois mesmo que o tamanho da camada macia seja bem menor que a parede de domínio, a fração de volume desta, poderá ser muito grande, visto que há uma dependência não linear da fração de volume no diâmetro do núcleo e a espessura da casca [11, 12].

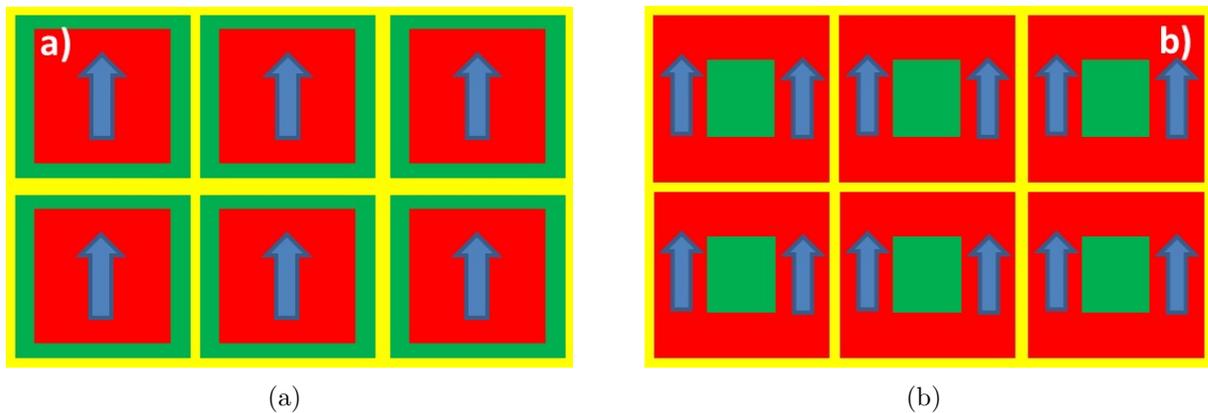


Figura 3.5: Representação esquemática de possíveis nanoestruturas core@shell otimizadas para (a) duro@macio e (b) macio@duro. Mostrados em verde, vermelho com setas azuis e em amarelo, as contrapartidas dos materiais magneticamente macio, duro e não-magnético, respectivamente [11, 12].

No entanto, uma nanoestrutura favorável a uma estabilidade entre o núcleo é a espessura ou diâmetro da casca, seja (i) núcleo duro (com magnetização alinhada ao longo do campo externo), com uma fina casca macia, revestida com uma fina camada não magnética, para evitar o acoplamento por troca entre as duas contraparte macias, já que, o contato entre essas

duas partes pode elevar o tamanho da área macia, o que poderia até mesmo promover uma reversão por nucleação e a propagação de paredes de domínio ou (*ii*) pequenos núcleos macios com uma casca dura, revestida novamente por uma fina camada não magnético (**Figura 3.5 (a) e (b)**) respectivamente [11, 12].

### Sistemas de Gravação Magnéticos

Os primeiros relatos de gravação magnética surgiram na primeira metade do século XX (por volta de 1932), com as primeiras experiências para se desenvolver a produção industrial de fitas magnéticas. No entanto, só a partir de 1950, este mercado tem vivenciado um crescimento exponencial no seu desempenho e utilização, devido capacidade ou densidade de armazenamento (AD) e a redução de custos. A capacidade de armazenamento de informações para sistemas de gravação magnéticos está diretamente ligado a densidade de área, ou a contagem de bits digitais por unidade de área da superfície de gravação. Entretanto, nos últimos anos, devido a certos limites físicos, os sistemas de gravação têm passado pelo chamado “trilema” três pontos que será destacado a seguir [11, 12, 47, 48]:

**01)** Aumentar a densidade da área de armazenameto do bit, implica em reduzir o tamanho do bit;

**02)** Para se manter, tanto uma proporção suficiente de sinal para gravação, como a alta densidade de bits, seria necessário diminuir o tamanho do grão que constitui um dado bit fazendo com que se aproxime do limite superparamagnético, fenômeno ocorrido com a diminuição do tamanho dos domínios;

**03)** Enquanto a alta anisotropia uniaxial ( $K_u$ ) dos materiais iria melhorar drasticamente a estabilidade térmica, os campos magnéticos necessários para a mudança do bit seriam tão altos que se tornariam muito maior que os gerados pelas cabeças de gravação atuais.

Neste sentido, um sistema de gravação com viabilidade, estabilidade térmica e o sinal de gravação devem, simultaneamente, estar de acordo com a capacidade de gravar de um dado bit. Diante da necessidade de superar estes limites, novos sistemas de mídia de gravação foram colocados em ênfase: Os compostos acoplados por energia de troca, inclinação da anisotropia e gradiente de anisotropia foram incorporados [48, 49]. Mas até então, os sistemas por inclinação foi considerada experimentalmente inviável.

Em princípio a médio e longo prazo as limitações dos sistemas de gravação magnéticos atuais devem ser superados com o desenvolvimento de novas mídias de gravação. Neste contexto, as chamadas “mídias padronizadas” têm se tornado um mecanismo promissor a projeção de novos sistemas, onde, cada bit será registrado em pontos magnéticos individuais (dots), ao em vezem de serem gravados ao longo de várias centenas de grãos. Um tipo particular de “mídia padronizada” é baseada na auto - montagem de nanopartículas magnéticas [12].

Entretanto, para esse novo tipo de sistema é necessário que as nanopartículas sejam magneticamente estáveis à temperatura ambiente, ou seja, surge a necessidade das nanopartículas terem uma alta anisotropia ( $K_u$ ), isto implica que, o campo disponível nos cabeçotes convencionais pode não ser suficiente para escrever a informação [11, 12]. Uma possível forma de contornar essa limitação estaria na necessidade de diminuir a anisotropia efetiva de uma nanopartícula de alta constante magneto cristalina  $K_u$  (material duro), por acoplamento com um material de baixo  $K_u$  (macio), ou seja, uma estrutura de bicamada dura@macia (núcleo@camada), similar ao proposto por mídias de filme fino contínuo. A camada magneticamente dura proporciona estabilidade térmica, enquanto que a macia através do acoplamento de troca entre as camadas atua para reduzir o campo de reversão da camada dura, permitindo que o cabeçote escreva a informação [12, 48, 49]. A **Figura 3.6** mostra de forma esquemática o tipo de mídia padronizada com o tipo de estrutura descrita anteriormente [12].

Circunstancialmente, os materiais propostos para sistemas de mídia baseiam-se em compostos do tipo terras raras, semelhantes as ligas utilizadas para fabricação de ímãs permanentes  $FeNdB$  (Ferro - Neodímio - Boro) ou  $SmCo$  (Samário - Cobalto) ou ferritas hexagonais para a compactação dura. Contudo, as patentes convencionais de materiais para esse novo padrão de mídia são todos do tipo núcleo(duro) - casca(macina), onde a parte macia é baseado num metal ( $Fe$  ou  $Co$ ) ou num óxido ( $Fe_3O_4$  ou  $\gamma - Fe_2O_3$ ). Outra classe de materiais em destaque são os do tipo núcleo duro composto por  $FePt$  (Ferro - Platina) e uma casca macia composta de  $FeRh$  (Ferro - Ródio). Neste caso o mecanismo de gravação baseia-se na chamado gravação magnética assistida por calor (HAMR), onde acima da temperatura ambiente a casca AFM exibe uma transição FM para o núcleo, ou seja, a medida que a temperatura aumenta a casca AFM transforma-se em FM macia. O acoplamento de troca entre a parte magneticamente dura e a parte magneticamente macia reduz a coercividade

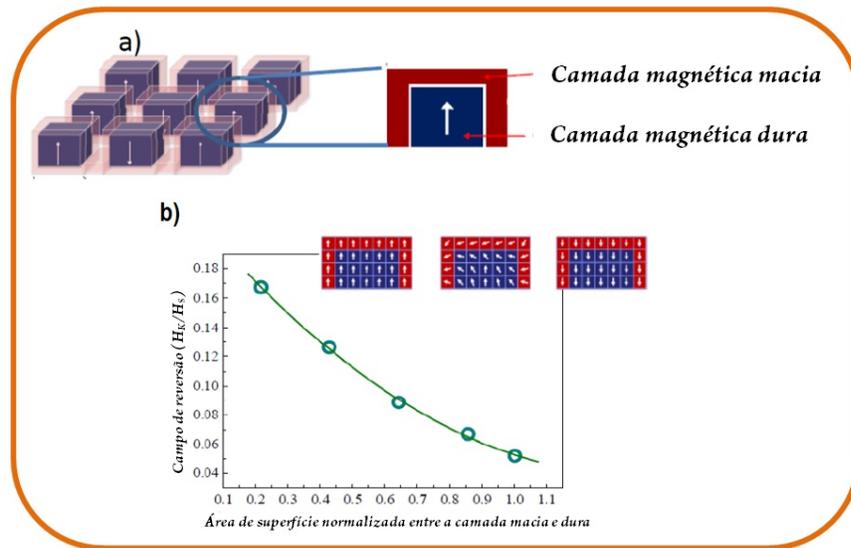


Figura 3.6: (a) Nanoestrutura tipo núcleo@casca de mídia padronizada. (b) Simulação micromagnética da dependência do campo de reversão sobre a área de superfície normalizada entre a camada macia e a camada dura [12].

do núcleo (duro), permitindo que a cabeça de leitura escreva o bit magnético. Ao diminuir a temperatura para a temperatura ambiente, a casca torna-se novamente AFM e o núcleo recupera o seu auto campo coercivo  $H_C$  e a forte estabilidade térmica [12].

No entanto, ainda não existem publicações acadêmicas diretamente relacionadas quanto ao uso de nanopartículas núcleo(duro)-casca(macia) para sistemas de gravação magnéticos. Entretanto, algumas das propriedades básicas [12, 50, 51], tais como;

**01)** Aumento da temperatura de bloqueio  $T_B$ , por decorrência da adição de uma camada superficial de um material duro em uma nanopartícula macia;

**02)** Diminuição do campo coercivo  $H_C$  das nanopartículas duras quando acopladas a uma casca do tipo macia;

**03)** Possibilidade quanto a formação aglomerados de matrizes de nanopartículas de núcleo-casca;

**04)** Possibilidade de controle da anisotropia.

Já foram testadas experimentalmente. No entanto, outros aspectos críticos, como tamanho livre de defeitos e autoagrupamentos de nanopartículas núcleo@casca do tipo duro@macia ainda não foram demonstrados [12].

Apesar das estruturas núcleo@casca serem uma ferramenta promissora para os novos

sistemas de gravação, vários desafios ainda precisam ser contornados. A principal condição para o uso dessas nanoestruturas em novos sistemas de mídia é que estas, deve seguir os princípios da gravação magnética atual, ou seja, características como;

*01)* Todas as nanopartículas devem ser de domínio único e exibir magnetização no plano de fora;

*02)* Devem ter uma minuciosa mudança no campo de reversão (ligado, entre outras coisas, à distribuição do tamanho da partícula);

*03)* As partículas não devem estar em contato, ou devem ter uma camada de proteção não magnética para evitar o acoplamento por troca entre elas;

*04)* Os campos dipolares devem ser pequenos o suficiente para evitar a gravação acidental de partículas adjacentes;

*05)* A coercividade necessita de ser menor do que o campo de escrita disponível;

*06)* As partículas têm de ser termicamente estáveis e de preferência com uma grande magnetização de saturação;

*07)* A ordenação 2D deve ser livre de defeitos e de preferência em matrizes quadradas.

São os desafios a serem superados quanto ao uso de estruturas núcleo-casca em sistemas de gravação, contudo os principais obstáculos para o desenvolvimento das novas mídias de gravação permanece na última condição cita acima.

### **Dispositivos de Absorção de Microondas**

Tradicionalmente os dispositivos convencionais de microondas são baseados em ferritas e em filmes finos. No entanto, nos últimos anos parte das investigações estão concentradas em materiais nanocompósitos, baseados em nanopartículas magnéticas. Tais materiais vêm demonstrando que podem ter certas vantagens em relação aos materiais tradicionais em aplicações específicas. O fato dessa nova linha de pesquisa advém do alto crescimento de dispositivos e padrões de comunicação. O aumento significativo de dispositivos funcionando em frequências GHz acima da frequência de ressonância das ferritas moles convencionais (Super Alta Frequência e a faixa de onda milimétrica, 3GHz - 30GHz e 30GHz - 300GHz respectivamente), pode se tornar em um problemática conhecida como “poluição” eletromagnética, conseqüentemente falha na comunicação de certos dispositivos pode ser observada, devido

a interferência eletromagnética. Neste contexto, nos últimos anos parte das pesquisas estão voltadas para o desenvolvimento de novos materiais de absorção de microondas, os quais possam diminuir a intensidade dos sinais eletromagnéticos indesejados [12].

A busca por materiais que possam superar as limitações de absorção de microondas, pôs em ênfase diversos sistemas bimagnéticos do tipo núcleo(duro)@camada(macia) ou de forma inversa macio@dura. Em particular, os sistemas bimagnéticos duro@macio têm se mostrado uma forte alternativa para substituição dos materiais convencionais. Esse sistema de nanopartículas duras-macias oferecem propriedades de perda de reflexão melhoradas comparadas com as nanopartículas duras ou macias de fase única. Atualmente as patentes que discutem o uso de estruturas bimagnéticas para a absorção de microondas, mostram que, ter um núcleo e uma casca com propriedades magnéticas diferentes podem melhorar seu desempenho. Com isso, tanto as propriedades dos sistemas do tipo núcleo(duro)@camada(macia), quanto os do tipo inverso estão sendo investigadas. Os materiais dos sistemas do tipo inverso núcleo(macio)@casca(dura), baseam-se em ligas do tipo *FeAlSi* para a parte macia(núcleo) e para a parte dura(casca) em ligas galvanizadas, *FeCo* ou *CoNi*, mas recentemente, foi proposto uma compactação *Co - CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>* macio@dura como absorvedores de microondas.

A pesar dos diferentes sistemas núcleo@casca terem mostrado avanços em diversos aspectos da perda de reflexão: aumento na  $R_L$ , frequências de trabalho mais elevadas ou largura de banda melhorada. Entretanto, as limitações quanto a previsão das propriedades de absorção é um tanto complexa uma vez que tem de combinar as propriedades magnéticas e dielétricas não só do núcleo e da casca, mas também do material da matriz. Além disso, as propriedades magnéticas irão depender fortemente do acoplamento magnético e da morfologia, ou seja, do diâmetro do núcleo, da espessura do revestimento e da geometria das partículas. No entanto, algumas previsões simples podem ser feitas. Por exemplo, embora a relação entre a permeabilidade do material,  $\mu$ , e  $R_L$  não seja linear, como regra geral, quanto maior a frequência de ressonância do material, maior a frequência de trabalho  $R_L$  [12]. Entretanto, a pesar de certas limitações existentes quanto ao uso das nanoestruturas núcleo@casca como materiais absorventes de microondas essas podem ser utilizadas com outras finalidades, tais como: circuladores, isoladores, desfasadores, filtros ou mesmo metamateriais.

## Biomédicas

As propriedades físicas das nanopartículas magnéticas têm oferecido diversas possibilidades em aplicações. Um dos setores com grande destaque em quanto ao uso de nanopartículas é na área da biomédicina [12, 25, 52]. Onde as aplicações não se limitam apenas a diagnósticos, mas também a tratamento de doenças, sendo que, as principais estão direcionadas a hipertermia, distribuição controlada de fármaco, biosensores, manipulação de células e proteínas e imagens de ressonância magnética. Enquanto, aos processos de aplicações de forma geral, estes podem ser do tipo *in vivo* (dentro do organismo), onde estão inseridos os procedimentos terapêuticos (hipertermia e distribuição de drogas) ou diagnósticos (imagens de RNM), e os do tipo *in vitro* (fora do organismo), onde os procedimentos são do tipo diagnósticos (separação, seleção e magnetorelaxometria) [5, 52].

Contudo, as pesquisas relacionadas a esta área de conhecimento estão principalmente direcionadas a aplicações por hipertermia, onde uma variação magnética em função do tempo, leva a um respectivo aquecimento da nanopartícula. Conseqüentemente o contato da nanopartícula com um tecido orgânico pode causar a morte da célula de forma localizada, devido o aumento da temperatura quando estão submetidas a um campo magnético alterado [6, 7, 12]. Assim, este procedimento é visto como um método promissor e de eficiência no tratamento de doenças localizadas (por exemplo o câncer), e com menos efeitos colaterais possíveis aos pacientes.

No entanto, a utilização de nanopartículas no processo de hipertermia, depende de alguns mecanismos físicos, tais como: **Relaxação de Brown ou Browniana** processo de dissipação de calor, decorrente da aplicação de um campo magnético sobre um partícula, fazendo com que essa partícula de momento magnético bloqueado num dos eixos fáceis do cristal rotacione dissipando calor para o meio circundante devido o atrito existente entre a partícula e o meio. **Relaxação de Néel**, mecanismos físicos de dissipação de calor que influenciam o aquecimento de nanopartículas magnéticas, e ocorre quando a partícula permanece em um estado estacionário e o seu momento oscila entre dois estados de energia, esta oscilação é responsável pelo aquecimento da nanopartícula [53]. E **perdas por histerese**, ocorrem devido a aplicação de um campo eletromagnético alternado (AC), onde o produto da área da histerese e a frequência do campo aplicado fornece uma estimativa da

perda, outro fator que influencia consideravelmente nessa perda é o tamanho da partícula [54, 55, 56]. Também foi mostrado experimentalmente que a perda por histerese tem uma dependência quase linear com a coercividade e com a remanência, para diferentes diâmetros das nanopartículas magnéticas [55].

Entretanto, apenas este último mecanismo se sobressai para nanopartículas bloqueadas. O processo de dissipação de calor depende da anisotropia ( $K_u$ ) e da magnetização de saturação ( $M_S$ ), ambas grandezas intrínsecas do material, desta forma, o acoplamento núcleo@casca pode ser um fator vantajoso para aumentar o poder de resposta do material à ação do campo alternado como mostrado na **Figura 3.7** [12]. Nela, é descrito um processo de dissipação, perda de calor específico (SLP), tanto para nanopartículas compostas de um único material quanto para uma do tipo núcleo@casca. Na extremidade esquerda, uma ferrita de cobalto ( $CoFe_2O_4$ ), com um diâmetro de 9 nm e na extremidade direita, uma ferrita de manganês ( $MnFe_2O_4$ ), com 15 nm de diâmetro. Logo, ao centro uma nanopartícula do tipo núcleo@casca composta dos mesmos materiais ( $CoFe_2O_4 - MnFe_2O_4$ ) e mesmas dimensões. As ferritas simples, apresentam uma SLP de  $450 \text{ Wg}^{-1}$ , já a nanoestrutura núcleo@casca apresenta uma SLP de  $2280 \text{ Wg}^{-1}$  [57].

As nanopartículas núcleo@casca, também vêm ganhando destaque promissor em aplicações de imagem de ressonância magnética (MRI), possibilitando vantagens sobre os materiais convencionais. Tais como, diminuição do tempo de relaxamento transversal,  $T_2$ , dos prótons da água, quando eles são influenciados pelo momento dipolar das nanopartículas, fenômeno ocasionado pelo óxido de ferro superparamagnético. A relaxação, isto é, o inverso do tempo de relaxamento  $r_2 = 1/T_2$ , é proporcional ao momento magnético, ou seja, um aumento no momento magnético proporciona uma eficiente maneira de melhorar a imagem ponderada em  $T_2$ . O feito dessa possibilidade influenciou o interesse por materiais de bicamadas magnéticas tipo núcleo@casca para MRI [12].

Contudo, o uso de nanopartículas núcleo@casca (core@shell) para aplicações biomédicas ainda enfrenta certas limitações, como por exemplo, em aplicações por hipertermia, através do procedimento “*in vivo*”, o principal desafio concentra-se na sua possível citotoxicidade. No entanto, as propriedades magnéticas ajustáveis das nanopartículas núcleo@casca poderão suprir certas limitações e surgir diversas outras aplicações, tais como, biosensores [12].

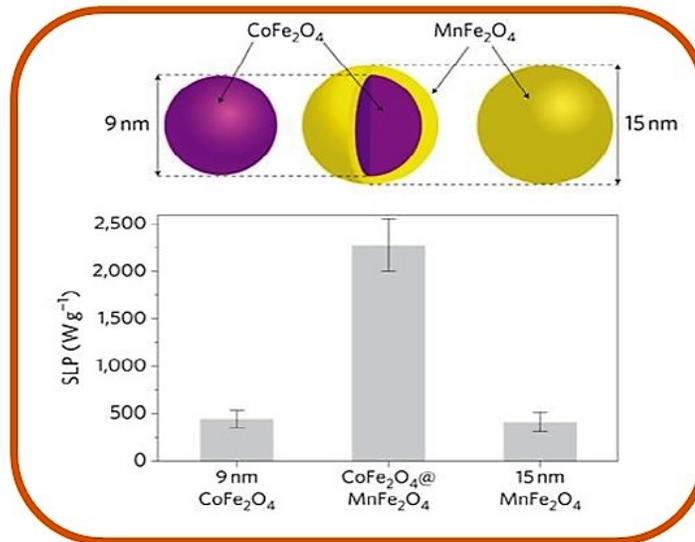


Figura 3.7: Representação esquemática de uma nanopartícula simples de  $CoFe_2O_4$  na extremidade esquerda, uma núcleo@casca de  $CoFe_2O_4 - MnFe_2O_4$  no centro e uma nanopartícula simples de  $MnFe_2O_4$  na extremidade direita, com valores diferentes de SLP entre ambas nanoestruturas [12, 57].

### 3.3 NANOESTRUTURAS TIPO NÚCLEO@CASCA ESFÉRICAS E ESFÉRICAS OCAS

Ao longo das últimas décadas as propriedades magnéticas dos sistemas de bicamadas vêm sendo investigadas intensivamente, devido às mesmas possibilitarem o desenvolvimento e aprimoramento em diversas aplicações. Com isso, os avanços no processo de síntese e caracterização de nanoestruturas do tipo núcleo@casca (core@shell), tornaram-se notórios nos últimos anos, onde as principais nanoestruturas sintetizadas são as de geometria esféricas. Esse novo tipo estrutura vem mostrando características inovadoras, as quais têm possibilitado diversas aplicações em escala nanométrica, tais como, as já citadas anteriormente no final do capítulo 2.

O estudo das propriedades de sistemas bimagnéticos ganhou força em 1956, com a descoberta do fenômeno conhecido por “Exchange Bias” (deslocamento da curva de histerese magnética a partir do centro), após Meiklejohn e Beam sintetizarem nanopartículas de  $Co/CoO$  [58]. Nestes sistemas, a interação de troca entre os dois materiais proporciona um certo grau de liberdade para adaptar as propriedades globais das nanopartículas [12].

Deste então, diversos sistemas núcleo@casca foram estudados e sintetizados, com os avanços nas rotas e técnicas de síntese. Sistemas como  $CoFe_2O_4 - SiO_2$  puderam ser preparados utilizando técnicas de síntese modificadas [59]. Neste viés, as propriedades de sistemas como da **Figura 3.8** vêm sendo intensivamente investigadas por diversos segmentos da comunidade científica. Desta forma, as publicações no meio acadêmico tornaram-se notórias, recentemente Filho, F. C. de Medeiros (ano de 2015) e demais pesquisadores investigaram o “Impacto da interação dipolar núcleo@casca em fases magnéticas de nanopartículas core@shell esféricas”, onde foi mostrado que o confinamento em pequenos volumes afeta a interação de troca e dipolar e as fases magnéticas de nanopartículas núcleo@casca esféricas duras e macias [60].

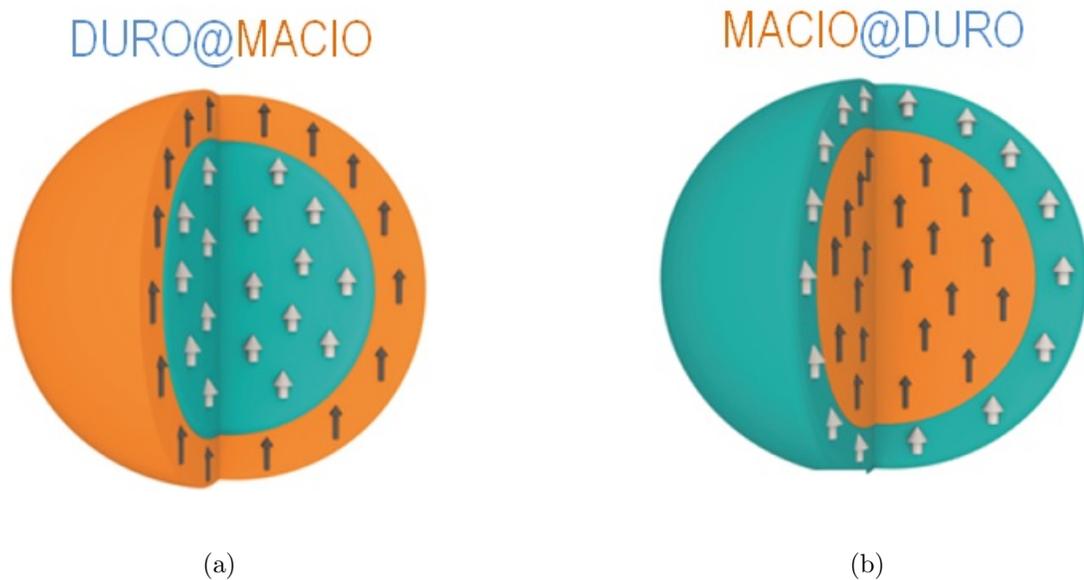


Figura 3.8: Representação esquemática das nanopartículas com estrutura núcleo@casca. E as possíveis combinações entre materiais magneticamente duro e macio em (a) núcleo duro e casca macia e em (b) núcleo macio e casca dura [12].

Já em 2016 na tese de doutorado apresentada por Oliveira, L. Linhares, com o título “Nanoestruturas magnéticas do tipo núcleo-casca: um estudo do impacto do campo dipolar”, foi verificado através do modelo numérico que, em sistemas núcleo@casca esféricas de  $SmCo_5@FE$  (duro@macio), com o diâmetro do material magneticamente duro variando de 3,5 até 21 nm e a espessura da parte macia de 0 até 8 nm o produto energético máximo  $(BH)_{max}$  pode apresentar um aumento significativo, devido o acréscimo da magnetização quando o núcleo é revestido [61]. Também foi observado através deste modelo que o ganho

do produto energético se torna mais significativo para partículas, cujo o diâmetro do núcleo é cada vez menor **Figura 3.9**. Desta forma, esse tipo de sistemas torna-se potencialmente desejável para a fabricação de ímãs permanentes, devido o favorecimento no aumento do produto energético quando comparados com partículas simples [61].

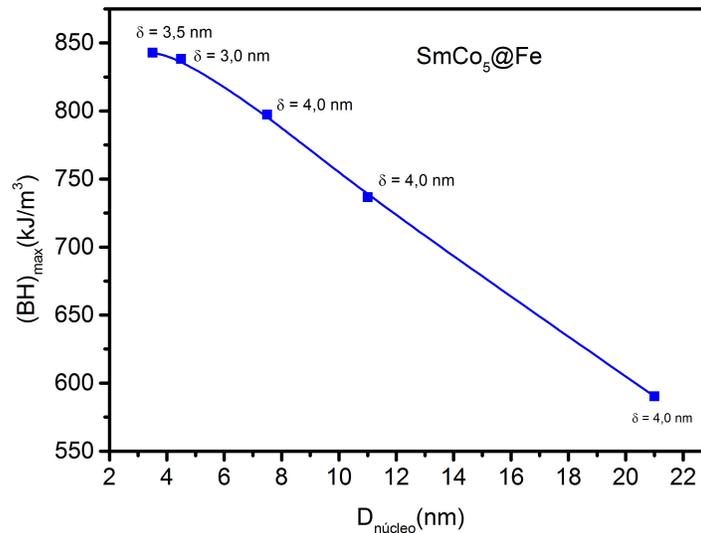


Figura 3.9: Produto energético máximo  $(BH)_{max}$  em função do diâmetro do núcleo para uma nanopartícula de  $SmCo_5@Fe$  [61].

Outro sistema de grande interesse científico, são as nanoestruturas de geometria esférica oca. Como já mencionado anteriormente, uma gama de materiais ferromagnético com diferentes geometrias tem atraído interesse de muitos pesquisadores. Tais materiais podem ser empregados no desenvolvimento de novos e promissores sistemas, com uma infinidades de aplicações no contexto tecnológico e biomédico. Nesse sentido, nos últimos anos, o controle de forma das mais diversas nanoestruturas tem recebido uma considerável atenção, devido à forte correlação entre a forma e as propriedades químicas, físicas, eletrônicas, ópticas, magnéticas e catalíticas das nanopartículas [62]. Neste contexto, as nanoestruturas magnéticas esféricas ocas podem se apresentar como uma forma alternativa para o desenvolvimento de novos sistemas com aplicações em diversos setores da nanotecnologia.

Nanoestruturas, como por exemplo, a de cobalto (Co), tem sido instrumento de estudo de muitos pesquisadores, devido às suas numerosas aplicações desde sistemas de armazenamento de informação (alta densidade, catálise, cerâmica) até o campo da biomedicina. Diante disso,

no ano de 2009 Cheng, Zhu descreveram uma abordagem para a fabricação de nanoestruturas ocas montadas por nanocristais de Co, tipo folha ou esférica, além do possível mecanismo para a formação das nanoestruturas ocas de Co, formado por nanocristais de forma diferente [62]. Contudo, até então, poucos estudos se encontra na literatura relacionados a esse sistema, devido a grande complexidade em se obter tais nanoestruturas.

Um, um fator que tem influenciado o interesse em se obter nanoestruturas desse tipo são os diferentes perfis magnéticos que podem surgir quando estas são expostas a uma variação do fluxo magnético. Estas fases podem depender tanto da espessura quanto da geometria e composição do material magnético.

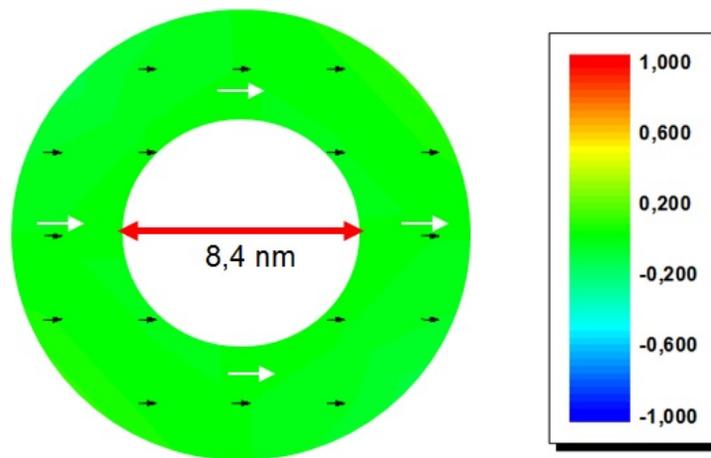


Figura 3.10: Representação esquemática de uma nanoestruta esférica oca de *Fe* no plano  $\hat{x}\hat{y}$ , cujo diâmetro total é de 21 nm e o interno como já mostrado é de 8,4 nm. Também pode ser observado uma fase magnética do tipo domínio (todos os momentos magnéticos dos spins alinhados uniformemente). O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e o plano  $\hat{x}\hat{y}$ . A representação foi obtida utilizando o modelo numérico discutido no capítulo 2.

O processo de fabricação de sistemas núcleo@casca baseia-se em abordagens químicas e físicas. No entanto, na grande maioria das sínteses é utilizado processos químicos, tais como: co-precipitação, decomposição térmica, redução de metais, métodos assistidos por microondas e electrodeposição. Uma das rotas mais simples consiste no tratamento superficial (por exemplo, oxidação, redução, nitração ou carbidização) das nanopartículas, conduzindo à formação de uma camada na sua superfície com propriedades diferentes do núcleo. Outra

técnica bastante utilizada para obtenção de nanopartículas núcleo@casca consiste no crescimento semeado, onde o método baseia-se em um processo de síntese em duas etapas, ou seja, as nanopartículas pré-fabricadas são usadas como sementes para a deposição posterior da casca [12].

### 3.4 NANOESTRUTURAS MAGNÉTICAS DO TIPO NÚCLEO@CASCA DE TRÊS CAMADAS

Os avanços no processo de síntese nas últimas décadas tem possibilitado o estudo das mais diferentes nanoestruturas magnéticas. Além, das partículas simples e as bimagnéticas, outro sistemas de nanoestrutura vem tendo suas propriedades magnéticas investigadas nos últimos anos. Tal sistema é composto por três camadas compactadas por dois ou três materiais diferentes ou por um mesmo material, onde o núcleo é separado da casca por um material não magnético, semelhante a nanoestrutura proposta neste trabalho.

Além das propriedades magnéticas, a recente incorporação de componentes opticamente ativos em nanopartículas magnéticas tem atraído muita atenção de diversos seguimentos científicos. Influenciados por esse fato Xu, Hou e Sun apresentaram uma síntese de nanopartículas magnéticas de  $Fe_3O_4$  revestidas com Au e Ag ( $Fe_3O_4/Au$  e  $Fe_3O_4/Au/Ag$  duas e três camadas respectivamente), com propriedades plasmônicas e magnéticas controladas. Tais propriedades plasmônicas destas nanopartículas núcleo@casca podem ser ajustadas controlando a espessura do revestimento e os materiais de revestimento. Desta forma as nanopartículas multifuncionais podem apresentar um grande potencial em aplicações como, por exemplo, em diagnósticos e tratamentos terapêuticos baseadas em nanopartículas [26].

O estudo das mais diferentes propriedades presentes nas nanoestruturas magnéticas de três camadas tem-se tornado cada vez mais intenso nos últimos anos. Um dos fatores que tem impulsionado significativamente a busca pelo controle das nanoestruturas de três camadas é proporcionado pela relação entre o arranjo estrutural (forma, diâmetro, espessura, compactação entre as camadas) e o surgimento de diversas fases magnéticas quando estas estão na presença de campo magnético.

Recentemente um estudo relacionado com os perfis magnéticos foi investigado por Oliveira, L. Linhares em sua tese de doutorado através de um modelo numérico semelhante

ao mostrado no capítulo 2 desta dissertação. O estudo concentrou-se em descrever as fases magnéticas presentes em nanoestruturas magnéticas do tipo cilíndricas com o núcleo e casca composto de um material magneticamente macio, onde o permalloy (Py) foi usado para compor o núcleo e o ferro (Fe) para a casca, ambos separados por um material não magnético [61].

### 3.5 EFEITO DO ACOPLAMENTO DIPOLAR NAS NANOESTRUTURAS TIPO NÚCLEO@CASCA

Ao longo dos últimos anos, tem aido uma profunda investigação sobre os efeitos do acoplamento dipolar e a formação das fases magnéticas em sistemas núcleo@casca. O acoplamento dipolar pode ter um impacto relevante na formação dos perfis magnéticos (fases magnéticas) das nanoestruturas núcleo@casca e no mecanismo de reversão do momento magnético das nanopartículas.

Neste viés, muitas pesquisas no âmbito acadêmico têm sido realizadas a fim de investigar os efeitos existentes em tais sistemas (núcleo@casca). Recentemente Filho, F. C. Medeiros realizou um estudo sobre o “Impacto da interação dipolar núcleo - casca em fases magnéticas de nanopartículas core - shell esféricas”. O sistema núcleo@casca investigado foi estruturado com um material magneticamente duro ( $CoFe_2O_4$ ) e outro magneticamente macio ( $CoFe_2$  ou  $MnFe_2O_4$ ) no núcleo e casca respectivamente. Os resultados obtidos nesta investigação levaram a conclusão que o campo dipolar núcleo pode ter um grande impacto nas fases magnéticas da casca, desencadeando a reversão precoce da mesma e reduzindo o campo de reversão do sistema núcleo@casca [60].

Outro ponto observado no sistema núcleo@casca foi que, para cascas com espessuras grossas e com alta magnetização, o campo dipolar da casca pode estar ao longo da direção de magnetização do núcleo, conduzindo a uma maior estabilização deste. Além disso, foi mostrado que a interação dipolar núcleo@casca favorece um arranjo antiferromagnético das magnetizações da casca e do núcleo, e a energia de troca de interface ferromagnética (antiferromagnética) leva à redução (realce) do campo de reversão núcleo@casca. O impacto da interação dipolar núcleo@casca nas fases magnéticas neste caso estão diretamente ligado às restrições geométricas e as propriedades magnéticas dos materiais duro@macio (HSCS) [60].

## Capítulo 4

# SISTEMAS DO TIPO CORE@SHELL ESFÉRICOS: FASES MAGNÉTICAS EM FE@NM@FE

Ao longo dos últimos capítulos, descrevemos características e propriedades magnéticas, que tornam as nanoestruturas do tipo core@shell (núcleo@casca), uma ferramenta potencialmente desejável do ponto de vista tecnológico, para o desenvolvimento de novos sistemas com grande aplicabilidade em diversos setores, desde a nanotecnologia até a biotecnologia.

As propriedades magnéticas dos mais variados sistemas núcleo@casca, vêm sendo intensivamente investigadas. Com base neste contexto, apresentaremos neste trabalho um estudo teórico dos mais diferentes perfis magnéticos (fases magnéticas), presentes em uma nanoestrutura ferromagnética (FM) do tipo núcleo@casca de três camadas **Figura 4.1**. Tal sistema é compactado por um núcleo de Fe, revestido por um material não magnético (NM), sendo este novamente revestido por uma camada de Fe (Fe@NM@Fe). Com base no modelo numérico mostrado no capítulo 2 deste trabalho analisamos em 3D o comportamento magnético para nanopartículas com dimensões de 57 e 81 nm ao longo da curva de remanência. Diferentes fases magnéticas foram observadas à medida que a nanoestrutura sofre variações no diâmetro do núcleo, espessura da casca e espessura da camada não magnética.

O sistema magnético descrito obedece aos conceitos da célula de simulação, onde iniciamos o sistema partindo do ponto em que a nanoestrutura magnética está com todos os seus momentos magnéticos apontando na mesma direção do campo magnético externo  $\vec{H}_{ext}$ , logo

em seguida este campo é reduzido até ocorrer o estado de remanência. O padrão da magnetização da nanopartícula é encontrado utilizando o método auto-consistente descrito no final do capítulo 2 deste trabalho. Os parâmetros magnéticos do material utilizado é descrito da tabela 4.1 [63].

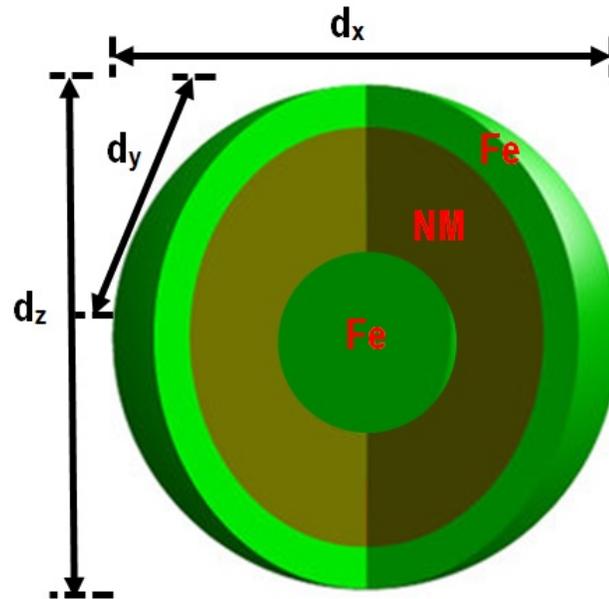


Figura 4.1: Representação esquemática da nanoestrutura (Fe@NM@Fe) de três camadas trabalhada nesta dissertação, onde a parte central corresponde ao núcleo ferromagnético (FM) revestido por um material não magnético (NM), recoberto por uma camada externa (casca), também ferromagnética (FM).

Algumas configurações magnéticas presentes tanto no núcleo quanto na casca de uma nanoestrutura magnética do tipo Fe@NM@Fe são mostrados a seguir:

### Estado Vórtice

O estado vórtice é caracterizado quando a magnetização alinha-se essencialmente com a geometria da esférica tanto quanto possível num esforço para conseguir uma condição de vazamento de fluxo zero **Figura 4.2(a)**.

### Estado Domínio

O estado domínio magnético é caracterizado por um alinhamento paralelo entre todos os momentos magnéticos na nanopartícula magnética **Figura 4.2(b)**.

## Estado S

O estado caracterizado por S, todos os momentos magnéticos se distribuem em uma configuração em forma de S na superfície da nanoestrutura **Figura 4.2(c)**.

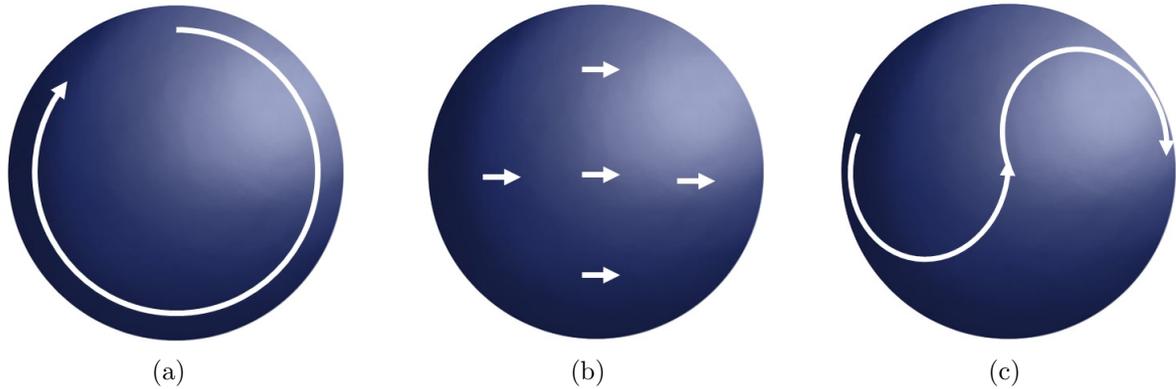


Figura 4.2: Representação esquemática de uma configuração magnética do tipo vórtice em (a), domínio (b) e uma do tipo S em (c).

Parâmetro	Fe
$M_S(A/m)$	$1,7 \times 10^6$
$A (J/m)$	$2,5 \times 10^{-11}$
$H_{EXCH}(T) = A/M_S d^2$	$14,7 / d_{nm}^2$
$K (J/m^3)$	$4,7 \times 10^4$
$H_{ANIS} = 2K/M_S(10^4 G)$	0,055
$l_{EXCH} = \pi \sqrt{2A/\mu_0 M_S^2}$	11,65 nm

Tabela 4.1: Parâmetros magnéticos do ferro utilizado neste trabalho.

## RESULTADOS

Ao analisamos as configurações magnéticas presentes em uma nanoestrutura de três camadas com o núcleo e casca de Fe separados por um material não magnético com dimensões de 57 e 81 nm, levamos em consideração o fato do campo magnético externo  $\vec{H}_{ext}$  está aplicado ao longo do eixo de anisotropia do sistema (eixo  $\hat{x}$ ). Inicialmente partimos do ponto em que o sistema encontra-se com alta magnetização de saturado,  $\vec{M}_s$ , a um campo de 10 kOe, o qual é reduzido até o ponto de magnetização remanente, ( $\vec{H}_{ext} = \vec{0}$ ), onde analisamos o

perfil magnético presente no sistema Fe@NM@Fe. Diversas configurações magnéticas foram observadas à medida que a tricamada bimagnética esférica sofre variações no diâmetro do núcleo, na espessura do separador não magnético e na espessura casca. Desse modo, usaremos uma notação em particular para especificar o diâmetro do núcleo, a espessura da camada não magnética e também a casca, por exemplo, Fe(24,3)@NM(16,2)@Fe(12,15), significa que o diâmetro do núcleo é de 24,3 *nm*, a espessura da camada não magnética de 16,2 *nm* e por último a casca, cuja a espessura é 12,15 *nm*.

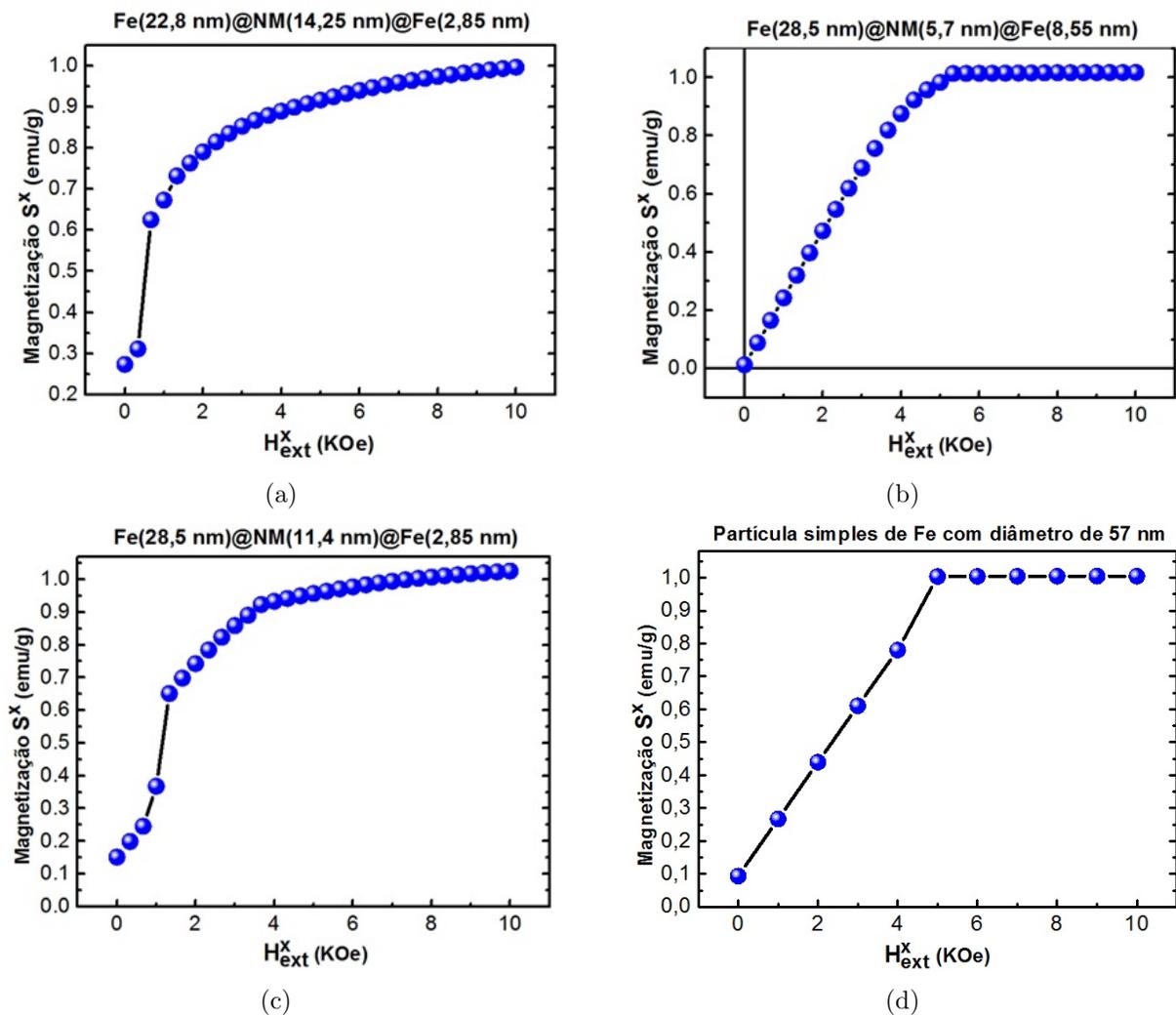


Figura 4.3: O painel acima representa as curvas de magnetização remanente referente aos sistemas, a) Fe(22,8)@NM(14,25)@Fe(2,85), b) Fe(28,5)@NM(5,7)@Fe(8,55), e c) Fe(28,5)@NM(11,4)@Fe(2,85) do sistema bimagnético, Fe@NM@Fe, cujo o diâmetro total é de 57 *nm*. Em d) temos a curva de magnetização para uma partícula simples com diâmetro total de 57 *nm*.

Para o sistema,  $NÚCLEO@NM@CASCA$ , com uma dimensionalidade de 57 e 81 nm, observa-se diferentes perfis magnéticos no ponto de remanência ( $\vec{H}_{ext} = \vec{0}$ ) à medida que as alterações são feitas na configuração estrutural do sistema. Analizamos 36 configurações diferentes para o sistema Fe@NM@Fe com as dimensões descritas anteriormente. Neste viés, tem-se para um sistema de 57 nm, cuja espessura da casca varia entre 2,85 e 5,7 nm e o diâmetro do núcleo de 5,7 a 45,6 nm, fases do tipo S e vórtice na casca, domínio e vórtice no núcleo. Num intervalo de 8,55 até 22,8 nm e 5,7 a 34,2 nm, casca e núcleo respectivamente, verifica-se uma fase do tipo vórtice na casca e domínio e vórtice no núcleo, vejamos diagrama de fases na **Figura 4.10**. A espessura ( $E_{NM}$ ) da camada não magnética, NM, também pode ser verificada no diagrama.

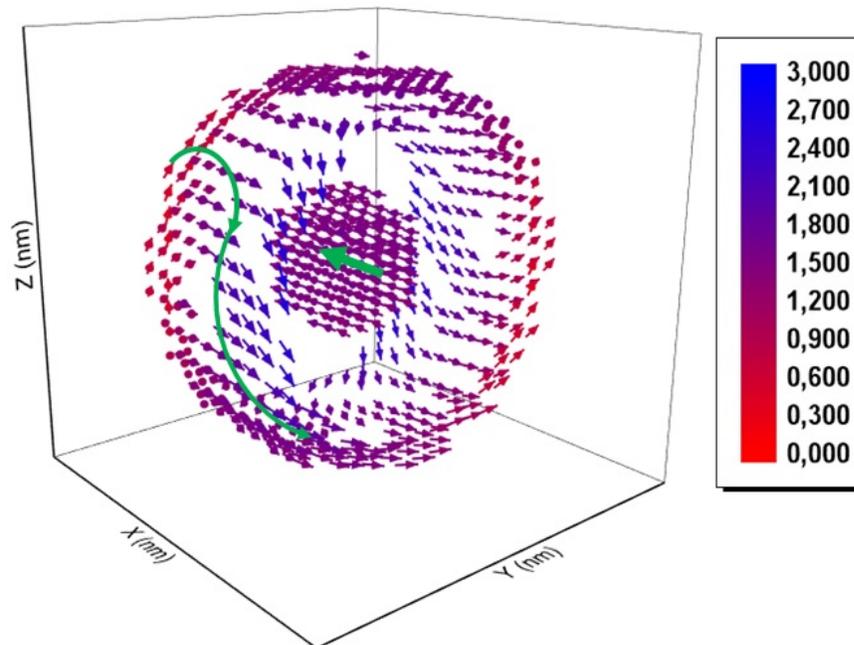


Figura 4.4: A figura acima representa o comportamento magnético tanto da casca quanto do núcleo para o sistema, Fe(22,8)@NM(14,25)@Fe(2,85), as setas em verde indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos no último ponto da curva de remanência da **Figura 4.3(a)**. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ .

Escolhemos três configurações para representar as fases magnéticas descritas acima, onde se observa um perfil magnético do tipo domínio no núcleo e S na casca (**Figura 4.4**) em um sistema com dimensões Fe(22,8)@NM(14,25)@Fe(2,85). Verifica-se também que, ao contrário, do núcleo que mantém a alta magnetização de saturação,  $\vec{M}_s$ , a casca perde esse caráter, a

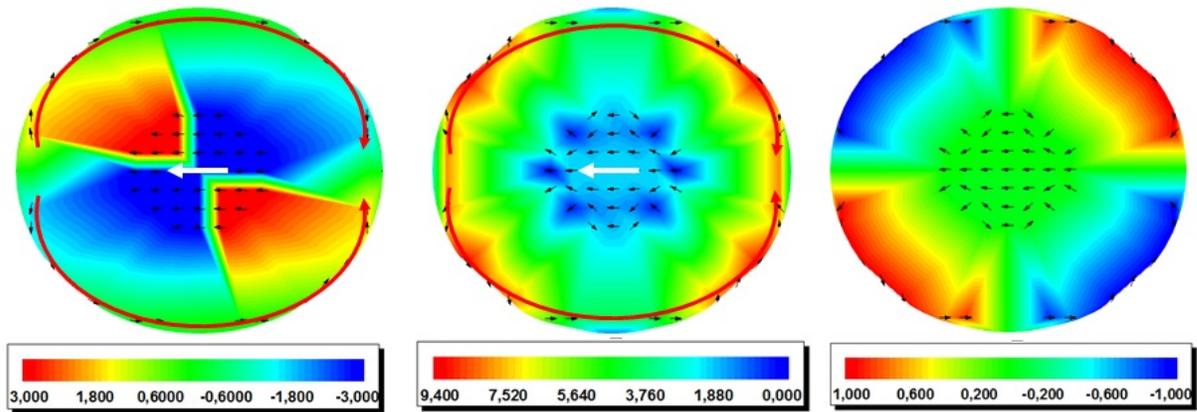


Figura 4.5: O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(22,8)@NM(14,25)@Fe(2,85)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), no de remanência da **Figura 4.3(a)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas vermelhas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas brancas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente.

medida que o campo magnético é removido, dando origem a fase S (**Figura 4.3(a)** e **4.4**). Contudo, o fato do núcleo manter sua alta magnetização está diretamente relacionado com a espessura da camada não magnética, que desfavorece a interação via campo dipolar entre a casca e o núcleo. O comportamento do campo dipolar da casca no núcleo, assim como do núcleo na casca é representado na **Figura 4.5** (centro do painel). Verificamos uma alta intensidade do campo na região dos polos que varia entre 7,520 a 9,400  $kOe$  e na região do equador entre 1,880 a 5,640  $kOe$ . Já no núcleo temos uma intensidade que fica entre 0,00 a 3,760  $kOe$ . A esquerda do painel, temos o mapa da magnetização no plano e a direita a direção do campo dipolar. As setas brancas situadas no centro da nanoestrutura representam o perfil magnético do núcleo e a direção do campo dipolar da casca no núcleo, enquanto as setas vermelhas situadas na camada externa representam a fase magnética da casca e o campo dipolar do núcleo sobre a casca. Entretanto, a fase magnética do tipo domínio@S observada no plano  $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$ , ela é do tipo domínio@onion no plano  $\hat{x}\hat{y}$ .

Aumentando o diâmetro do núcleo em relação ao sistema anterior, diminuindo a espessura da camada não magnética e aumentando a da camada externa,  $\text{Fe}(28,5)@NM(5,7)@Fe(8,55)$ , temos um estado magnético do tipo vórtice@vórtice **Figura 4.6**. Contudo, verifica-se que o

sistema apresenta uma magnetização global nula no último ponto da curva de magnetização remanente ( $\vec{H}_{ext} = \vec{0}$ ) (**Figura 4.3(b)**). Fato, que a princípio pode está relacionado diretamente com a compensação da alta intensidade do campo dipolar na casca, em torno de  $8,02 \text{ kOe}$ , com relação à baixa intensidade do campo no núcleo, que fica aproximadamente entre  $3,592$  a  $5,068 \text{ kOe}$  (**Figura 4.7**, centro). A **Figuras 4.6** representa fluxo da magnetização local ao longo do sistema, Fe@NM@Fe, no plano  $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$ . A seta em cor verde situada no núcleo e na casca da nanoestrutura representa a configuração magnética do sistema. Já o painel da **Figura 4.7** representa a componente da magnetização (à esquerda do painel), o comportamento do campo dipolar (no centro do painel) e o fluxo do campo dipolar (à direita do painel), contidos no plano  $\hat{x}\hat{y}$ . As setas de cores vermelhas, situadas no centro da nanoestrutura, representam o perfil magnético do núcleo e a direção do campo dipolar da casca no núcleo, enquanto as setas brancas situadas na camada externa representam a fase magnética da casca e o campo dipolar do núcleo sobre a casca. Entretanto, verificamos uma fase magnética do tipo vórtice@vórtice no plano  $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$ , enquanto que, no plano  $\hat{x}\hat{y}$  uma do tipo domínio@onion.

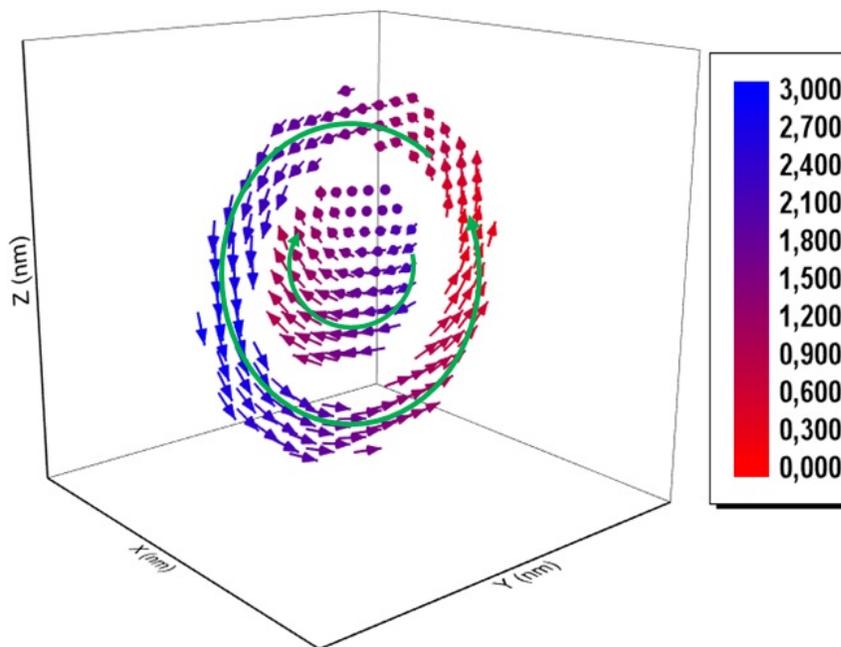


Figura 4.6: A figura acima representa o comportamento magnético da casca e do núcleo para o sistema,  $(\text{Fe}(28,5)\text{@NM}(5,7)\text{@Fe}(8,55))$ , as setas em verde indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos no último ponto da curva de remanência da **Figura 4.3(b)**. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ .

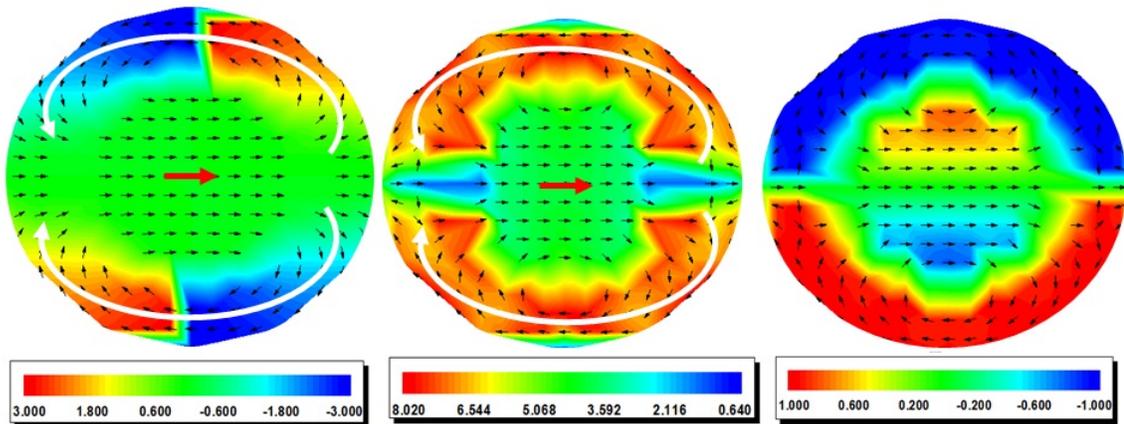


Figura 4.7: O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(28,5)@NM(5,7)@Fe(8,55)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), no de remanência da **Figura 4.3(b)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas brancas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas vermelhas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente.

Mantendo o diâmetro do núcleo do sistema anterior, aumentando à espessura da camada não magnética e diminuindo a da camada externa,  $\text{Fe}(28,5)@NM(11,4)@Fe(2,85)$ , tem-se um estado magnético do tipo vórtice no núcleo e S na camada externa (**Figura 4.8**). As setas em cor verde situadas no núcleo e na casca do painel representam o fluxo da magnetização local ao longo do sistema  $\text{Fe}@NM@Fe$ . Observa-se neste caso, que o núcleo manteve o perfil magnético estabelecido no sistema anterior, já a formação do estado S na casca pode estar diretamente associado a sua espessura, menos espessa que a anterior, como também, à espessura da camada não magnética (o dobro da anterior), o que a princípio desfavorece a interação dipolar entre o núcleo e a casca. A curva de magnetização (**Figura 4.3(c)**) representa o comportamento magnético desse sistema à medida que o campo externo é removido. O painel da **Figura 4.9** representa a componente da magnetização (à esquerda do painel), o comportamento do campo dipolar (no centro do painel) e o fluxo do campo dipolar (à direita do painel), observados ao longo do plano  $\hat{x}\hat{y}$ . As setas de cores verdes, situadas no centro da nanoestrutura, representam o perfil magnético do núcleo e a direção do campo dipolar da casca no núcleo, enquanto as setas laranjas situadas na camada externa representam a fase magnética da casca e o campo dipolar do núcleo sobre a casca, onde novamente verificamos

uma fase magnética do tipo domínio@onion no plano  $\hat{x}\hat{y}$  (**Figura 4.9** à esquerda).

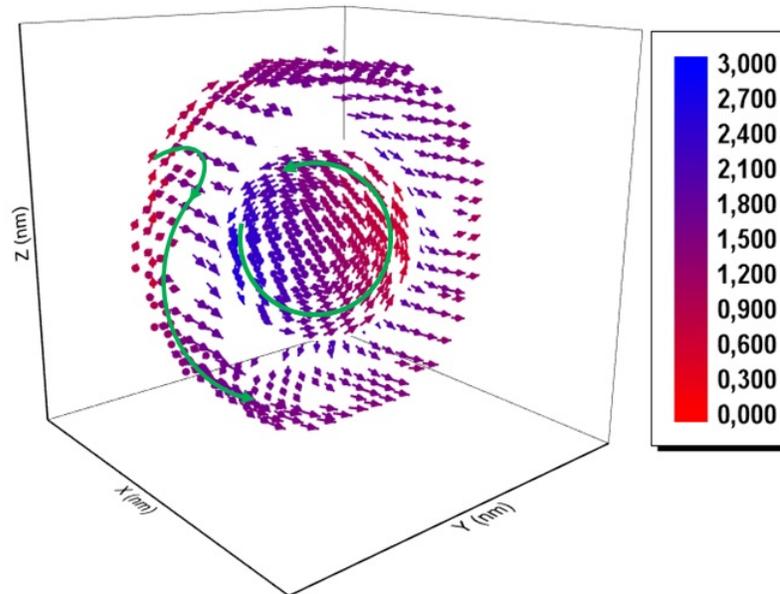


Figura 4.8: A figura acima representa o comportamento magnético da casca e do núcleo para o sistema,  $\text{Fe}(28,5)\text{@NM}(11,4)\text{@Fe}(2,85)$ , as setas em verde indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos no último ponto da curva de remanência da **Figura 4.3(c)**. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ .

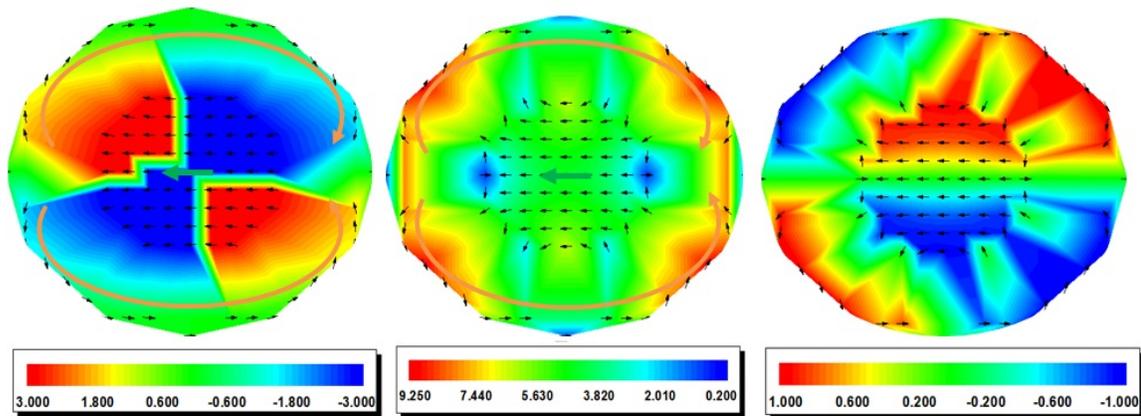


Figura 4.9: O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(28,5)\text{@NM}(11,4)\text{@Fe}(2,85)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), no ponto de remanência da **Figura 4.3(c)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas laranjas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas verdes). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente.

O diagrama de fases (**Figura 4.10**) mostra em resumo, o comportamento magnético observado a campo externo nulo para 36 configurações diferentes do sistema, Fe@NM@Fe, com diâmetro total de 57 nm. As esferas azuis indicam um estado magnético do tipo domínio no núcleo e vórtice na casca, as verdes, domínio no núcleo e S na casca, as vermelhas, vórtice no núcleo e na casca e a de cor preta indica um vórtice no núcleo e S na casca.

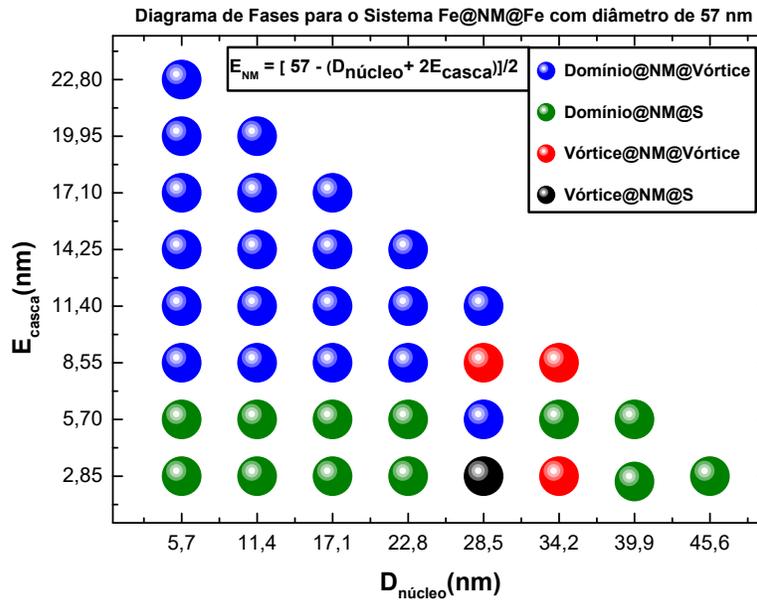


Figura 4.10: O diagrama de fases acima representa o comportamento magnético observado para 36 configurações diferentes do sistema, cuja dimensão é 57 nm. O eixo horizontal e vertical, indica o diâmetro do núcleo e a espessura da casca, respectivamente. A espessura ( $E_{NM}$ ) da camada não magnética, NM, pode ser verificada pela expressão situada no diagrama.

Para a nanoestrutura, *NÚCLEO@NM@CASCA*, cujo diâmetro é de 81 nm verifica-se fases magnéticas do tipo domínio@vórtice, domínio@S, vórtice@vórtice e vórtice@S. O diagrama de fases (**Figura 4.18**), mostra em resumo as fases observadas nas 36 configurações do sistema de acordo com a variação do núcleo e espessura da casca. A espessura ( $E_{NM}$ ) da camada não magnética, NM, também pode ser verificada no diagrama. Contudo, escolhemos apenas três configurações para mostrar o comportamento magnético do sistema ao longo da curva de magnetização remanente. As curvas de magnetização remanente (**Figura 4.11 (a), (b) e (c)**), mostram claramente o comportamento magnético das três configurações escolhidas desde o ponto de saturação (ponto a) até o ponto de remanência (ponto c). As figuras

(4.12, 4.14 e 4.16), mostram os perfis magnéticos, observado no ponto c, em destaque nas respectivas curvas de magnetização. Já os painéis (Figura 4.13, Figura 4.15 e Figura 4.17), mostram a componente da magnetização (à esquerda do painel), o comportamento do campo dipolar (no centro do painel) e o fluxo do campo dipolar (à direita do painel), contidos no plano  $\hat{x}\hat{y}$ , nos pontos a, b e c em destaque na curva de magnetização.

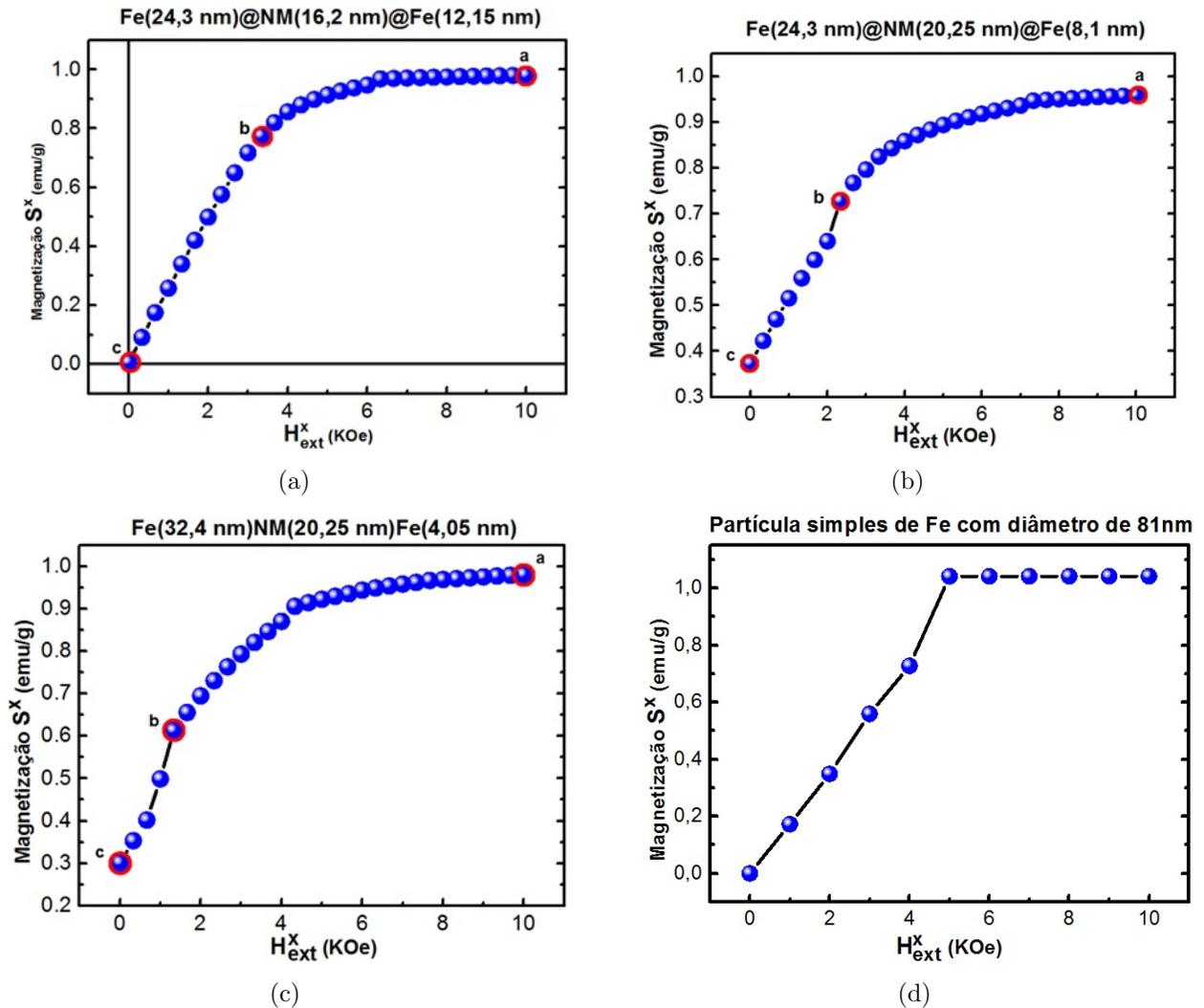


Figura 4.11: O painel acima representa as curvas de magnetização remanente referente aos sistemas, a) Fe(24,3)@NM(16,2)@Fe(12,15), b) Fe(24,3)@NM(20,25)@Fe(8,1) e c) Fe(32,4)@NM(20,25)@Fe(4,05) do sistema bimagnético, Fe@NM@Fe, cujo o diâmetro total é de 81 nm. Em d) temos a curva de magnetização para uma partícula simples com diâmetro total de 81 nm.

Para a configuração estrutural Fe(24,3)@NM(16,2)@Fe(12,15), tem-se a presença de um perfil magnético do tipo vórtice@vórtice (Figura 4.12) no ponto de remanência (ponto c da

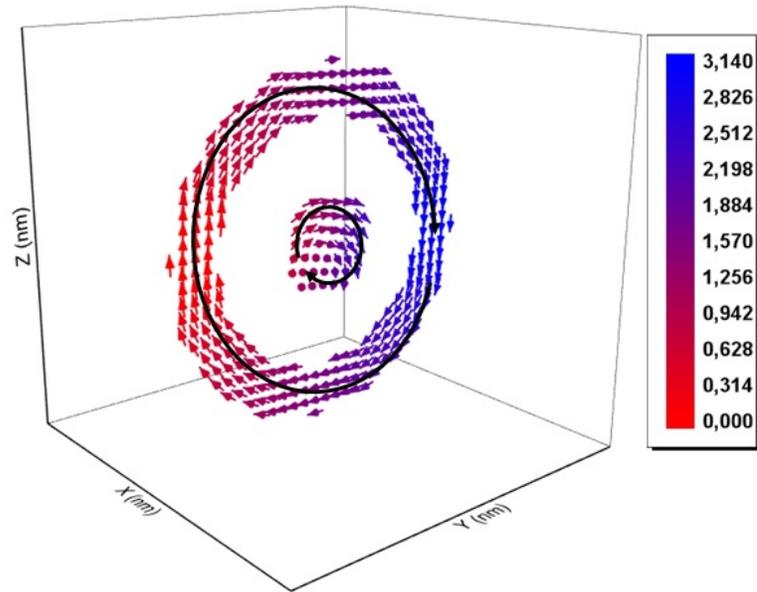


Figura 4.12: A figura acima representa o comportamento magnético no ponto c da **Figura 4.11(a)** para o sistema,  $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(16,2)\text{@Fe}(12,15)$ , as setas pretas indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos do núcleo e da casca ao longo do sistema. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ .

**Figura 4.11(a)**). As setas de cor preta situadas no núcleo e na casca indicam a direção do fluxo dos momentos magnéticos do sistema no ponto c da respectiva curva de magnetização. Verifica-se também que o sistema apresenta uma magnetização nula no ponto c da curva de magnetização, fato que pode está associado a compensação do alto campo dipolar na casca em torno de 5,48 a 8,96  $kOe$  e o baixo campo campo dipolar no núcleo, entre 2,0 a 5,48  $kOe$  (**Figura 4.13**, centro do painel c). A componente da magnetização, o comportamento do campo dipolar e o fluxo do campo dipolar nos pontos a, b e c da **Figura 4.11(a)** e especificados na **Figura 4.13**, respectivamente. As setas de cor vermelha situadas no centro da nanoestrutura, representam o perfil magnético do núcleo e a direção do campo dipolar da casca no núcleo, enquanto as setas brancas situadas na camada externa representam a fase magnética da casca e o campo dipolar do núcleo sobre a casca. Contudo, diferentemente da fase observada no plano  $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$  no ponto c que é do tipo vórtice@vórtice, no plano  $\hat{x}\hat{y}$  ela é do tipo domínio@onion e nos pontos a e b domínio@domínio (painel **4.13** à esquerda).

Mantendo o diâmetro do núcleo, aumentando a espessura da camada não magnética e diminuindo a da camada externa,  $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(8,1)$ , tem-se uma configuração

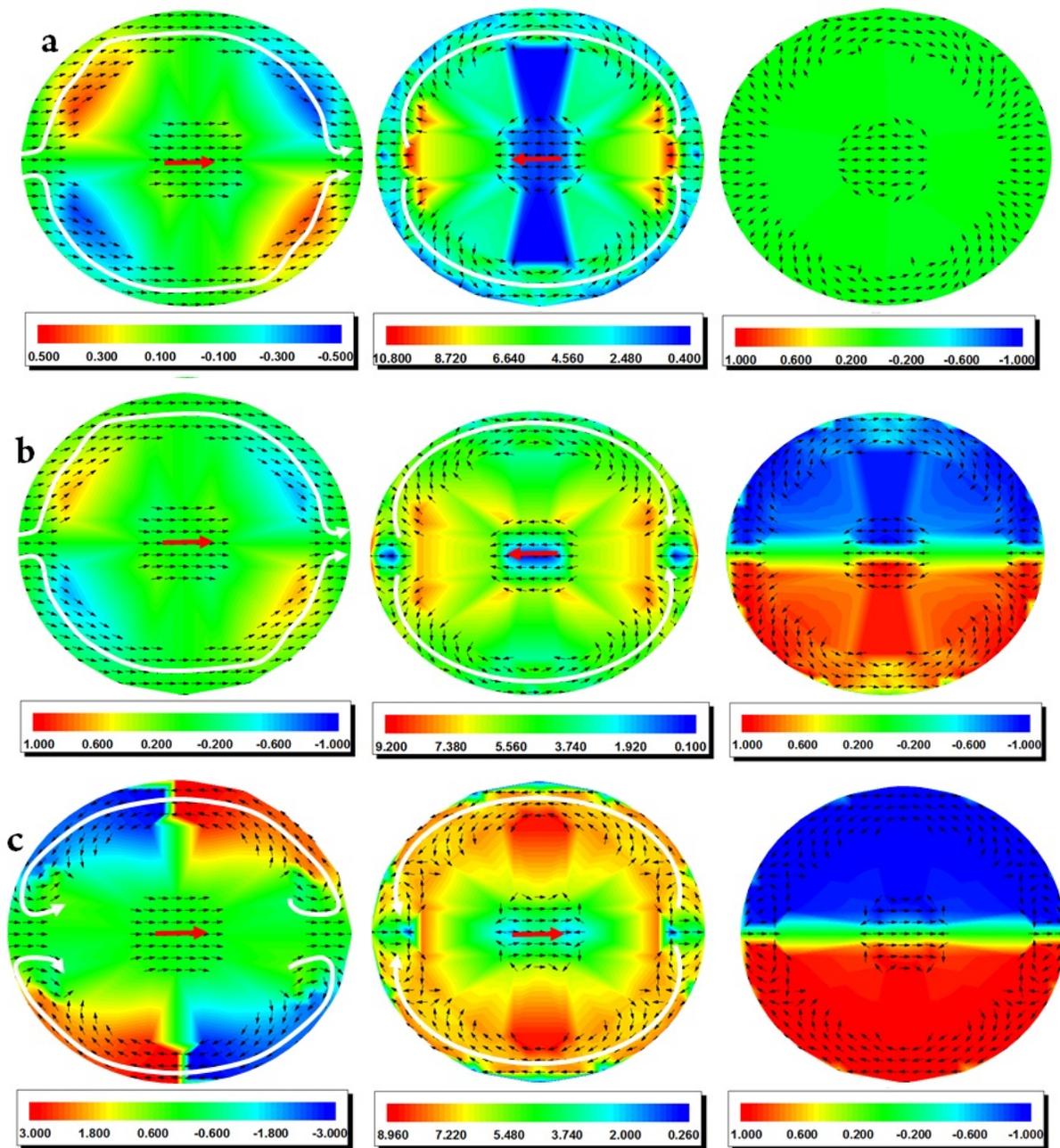


Figura 4.13: O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(24,3)@NM(16,2)@Fe(12,15)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), nos pontos a, b e c da curva de remanência da **Figura 4.11(a)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas brancas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas vermelhas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente.

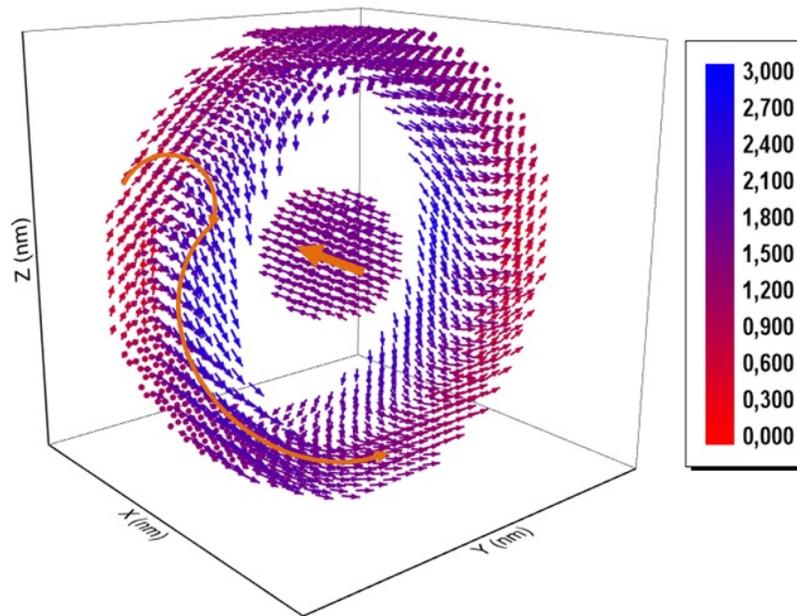


Figura 4.14: A figura acima representa o comportamento magnético no ponto c da **Figura 4.11(b)** para o sistema,  $\text{Fe}(24,3)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(8,1)$ , as setas laranjas representam a direção do fluxo dos momentos magnéticos do núcleo e da casca ao longo do sistema. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ .

magnética do tipo domínio no núcleo e S na casca (**Figura 4.14**) no ponto de remanência da **Figura 4.11(b)**. Contudo, apesar da alta intensidade do campo dipolar na casca (entre 2,204 a 7,66  $kOe$  em seus quadrantes, aproximadamente) com relação a baixa intensidade do núcleo (entre 0,84 a 2,204  $kOe$ , aproximadamente) o mesmo não influencia no perfil magnético do núcleo que permanece estável, com alta magnetização, devido a vasta espessura do separador não magnético. As setas de cor laranja situadas na figura indicam o comportamento dos momentos magnéticos ao longo do sistema no plano  $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$ . A componente da magnetização, o comportamento do campo dipolar e o fluxo do campo dipolar do sistema nos pontos a, b e c da **Figura 4.11(b)** pode ser verificado claramente no painel da **Figura 4.15**, respectivamente. As setas de cores amarelas no centro do painel, representam o perfil magnético do núcleo e o comportamento do campo dipolar da casca no núcleo, já as setas verdes representa o perfil magnético da casca e o comportamento do campo dipolar do núcleo na casca. No entanto, diferentemente da fase observada no plano  $\hat{x}\hat{y}\hat{z}$  que é do tipo domínio@S no ponto c, no plano  $\hat{x}\hat{y}$  ela é do tipo domínio@onion e nos pontos a e b, domínio@C e domínio@domínio, respectivamente (painel **4.15** à esquerda).

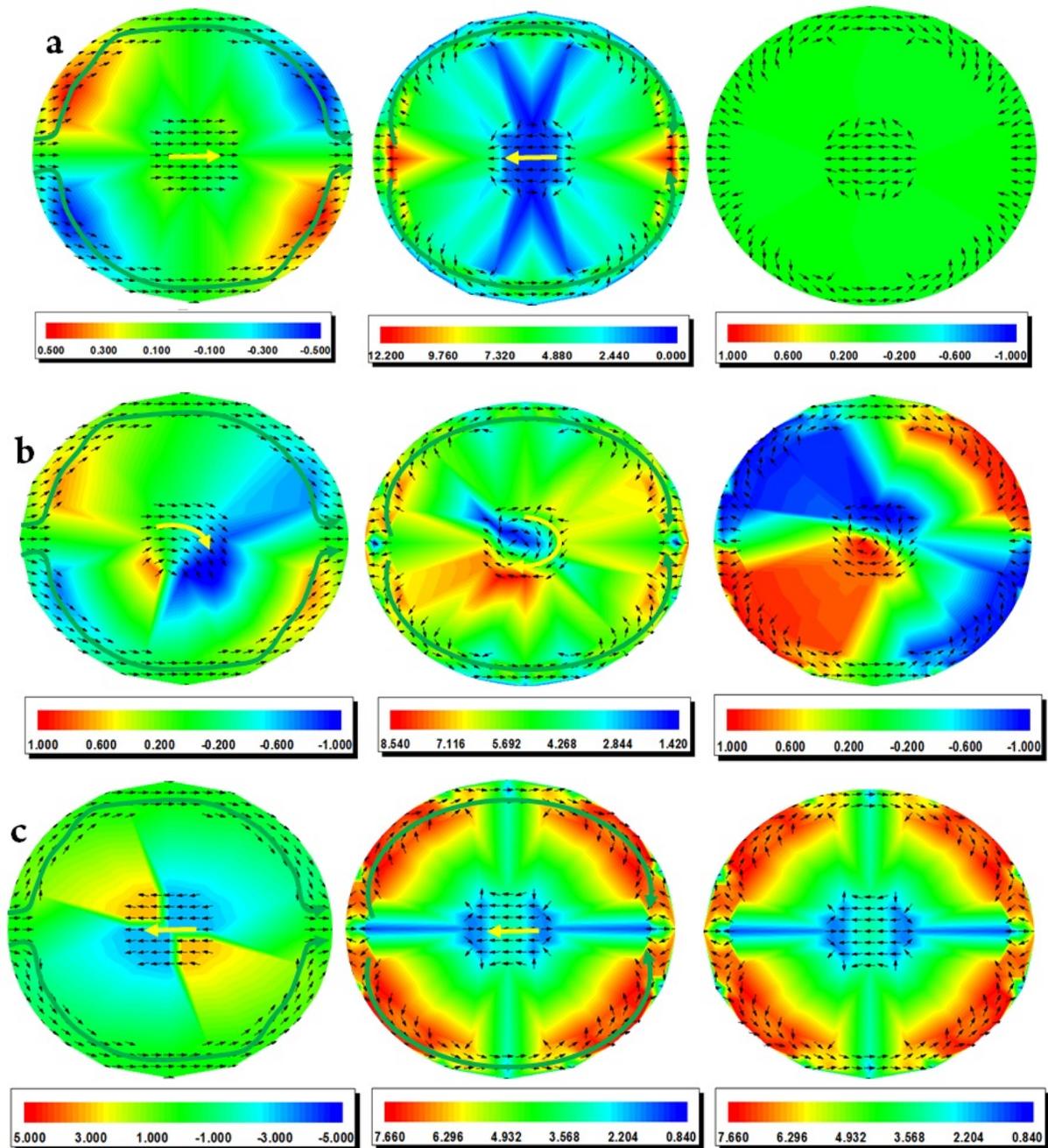


Figura 4.15: O painel acima referente ao sistema, Fe(24,3)@NM(20,25)@Fe(8,1), representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), nos pontos a, b e c da curva de remanência da **Figura 4.11(b)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e o campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas verdes), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas amarelas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente.

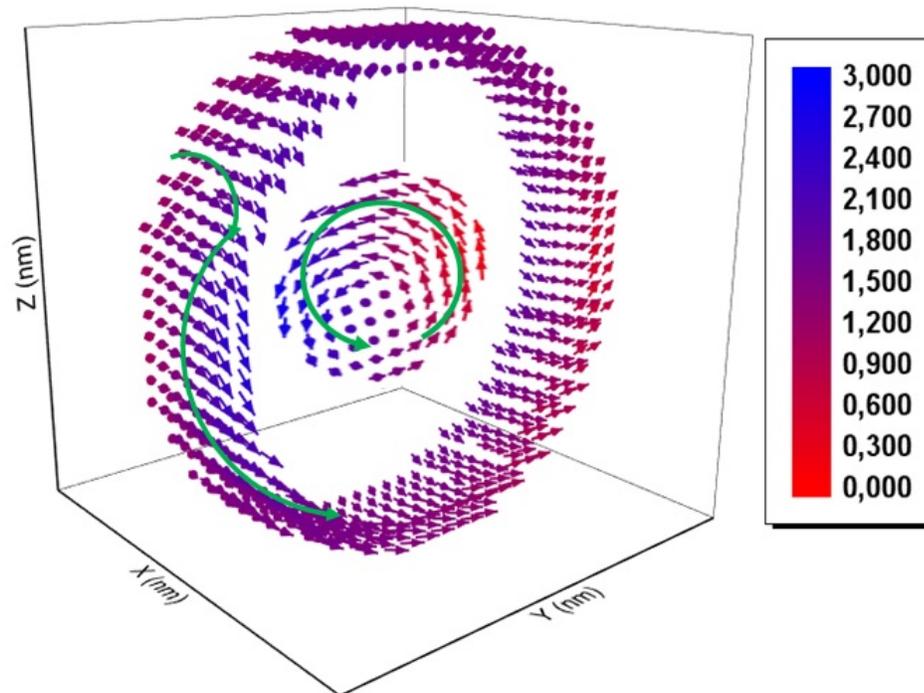


Figura 4.16: A figura acima representa o comportamento magnético no ponto c da **Figura 4.11(c)** para o sistema,  $(\text{Fe}(32,4)@\text{NM}(20,25)@\text{Fe}(4,05))$ , as setas verdes representam a direção do fluxo dos momentos magnéticos do núcleo e casca ao longo do sistema. O gradiente de cores indica a direção entre os momentos magnéticos e os planos  $\hat{x}$ ,  $\hat{y}$  e  $\hat{z}$ .

Modificando o sistema novamente, onde a espessura da camada não magnética foi mantida a mesma com relação a estrutura anterior, diminuindo a espessura da externa e aumentando o diâmetro do núcleo,  $\text{Fe}(32,4)@\text{NM}(20,25)\text{Fe}(4,05)$ , observa-se o perfil magnético do tipo S na casca e vórtice no núcleo (**Figura 4.16**) no ponto c da curva de magnetização remanente (**Figura 4.11(c)**). A fase S na casca como já mencionado anteriormente está associada a sua espesura e a do separador não magnético, pois apesar da alta intensidade do campo dipolar no núcleo e na casca (entre 3,912 a 9,06  $kOe$ , aproximadamente) os mesmos parecem não influenciar no compartimento magnético um do outro. A seta de cor verde situadas na nanoestrutura indicam o fluxo magnético do sistema. Já o painel **4.17** mostra a componente da magnetização, o comportamento do campo dipolar e o fluxo do campo dipolar no respectivo sistema nos pontos a, b e c da curva de magnetização da **Figura 4.11(c)**. As setas de cor vermelha no centro na nanoestrutura, representa o perfil magnético do núcleo e direção do campo dipolar da casca no núcleo, enquanto as setas brancas situadas na camada externa

representam o perfil magnético da casca e o comportamento do campo dipolar do núcleo sobre a casca.

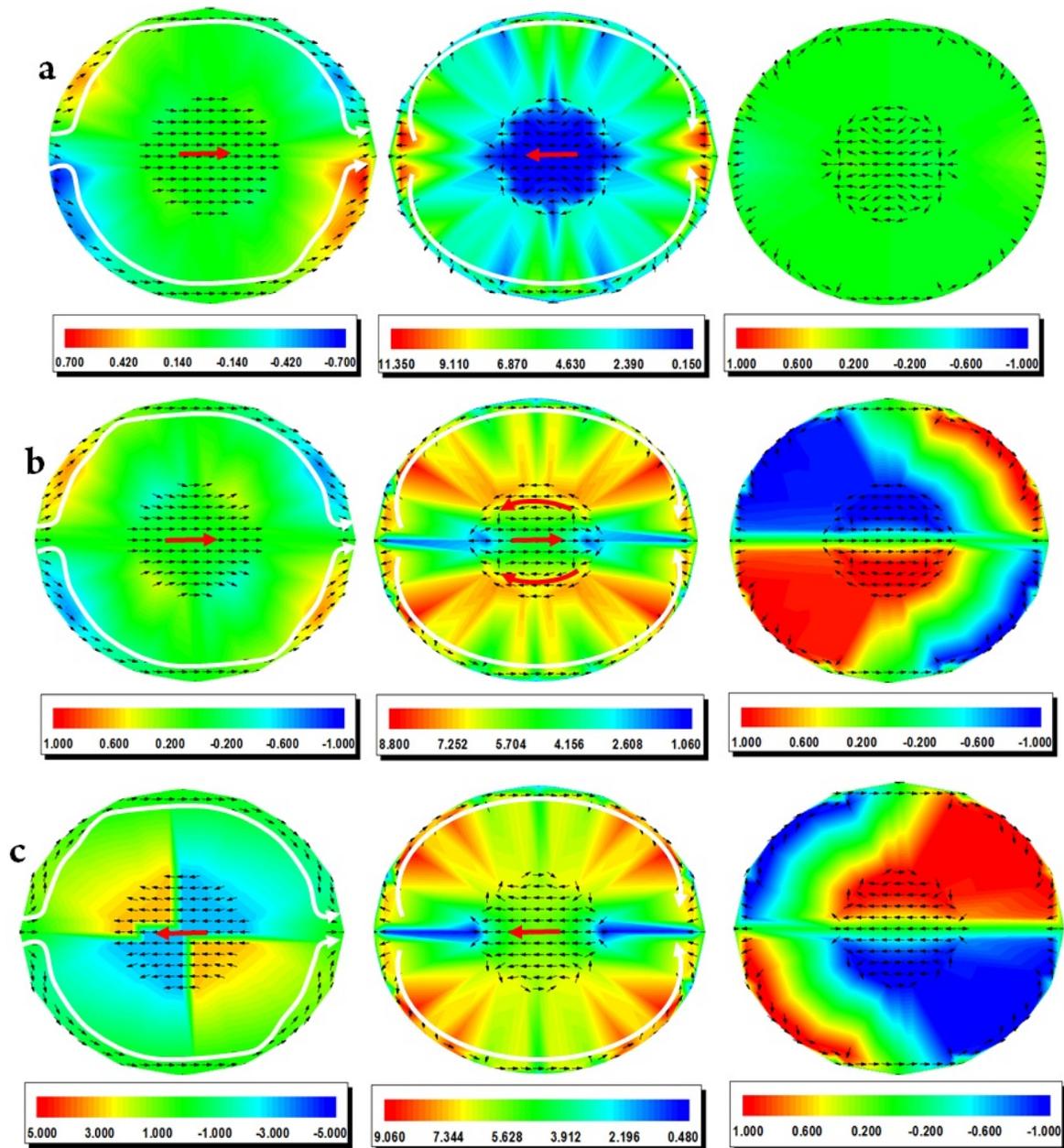


Figura 4.17: O painel acima referente ao sistema,  $\text{Fe}(32,4)\text{@NM}(20,25)\text{@Fe}(4,05)$ , representa os mapas de magnetização (à esquerda), campo dipolar (ao centro) e o fluxo do campo dipolar (à direita), nos pontos a, b e c da curva de remanência da **Figura 4.11(b)**. As setas no interior do painel representam a configuração magnética da casca e campo dipolar do núcleo sobre a casca (setas brancas), assim como a configuração magnética do núcleo e o campo da casca sobre o núcleo (setas vermelhas). As barras de cores, indicam a componente da magnetização, a intensidade do campo dipolar do núcleo sobre a casca assim como da casca sobre o núcleo e a direção do campo dipolar no plano, respectivamente.

O diagrama de fases abaixo como mencionado anteriormente mostra em resumo, o comportamento magnético observado a campo externo nulo para 36 configurações diferentes do sistema Fe@NM@Fe com diâmetro total de 81 nm. As esferas azuis indicam um estado magnético do tipo domínio no núcleo e vórtice na casca, as verdes, domínio no núcleo e S na casca, as vermelhas, vórtice no núcleo e na casca e as de cor preta indicam um vórtice no núcleo e S na casca. Onde verifica-se que para uma espessura da casca que varia entre 4,05 e 8,1 nm e o diâmetro do núcleo de 8,1 a 64,8 nm, três configurações magnéticas diferentes tipo domínio@vórtice, vórtice@S e vórtice@vórtice. Num intervalo de 12,15 ate 32,4 nm e 8,1 a 48,6 nm, apenas duas do tipo domínio@vórtice e vórtice@vórtice.

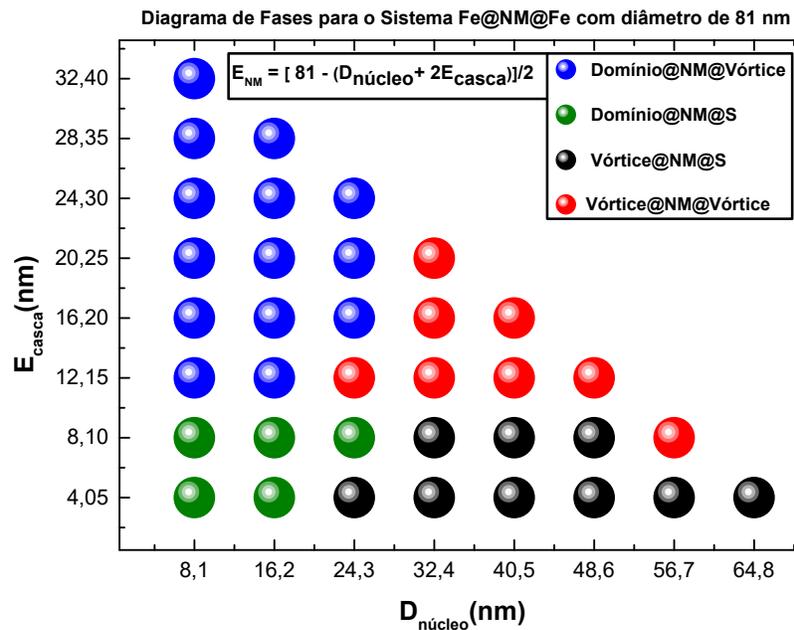


Figura 4.18: O diagrama de fases acima representa o comportamento magnético observado para 36 configurações diferentes do sistema, cuja dimensão é 81 nm. O eixo horizontal e vertical, indica o diâmetro do núcleo e a espessura da casca, respectivamente. A espessura ( $E_{NM}$ ) da camada não magnética, NM, pode ser verificada pela expressão situada no diagrama.

# Capítulo 5

## CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

### 5.1 CONCLUSÕES

Neste trabalho, investigou-se as configurações magnéticas presentes em nanopartículas bimagnéticas do tipo núcleo@camada separados por uma material não magnético (NM). A nanoestrutura trabalhada foi tipo esférica, onde usamos o ferro (Fe) como o material componente do núcleo e da camada externa (casca) e definimos o sistema com a seguinte nomenclatura Fe@NM@Fe.

Verificamos os perfis magnéticos em dois sistemas com dimensões distintas, 57 e 81 *nm*, onde constatou-se que o controle das fases magnéticas verificadas no sistema núcleo@casca pode ser feito de acordo com as dimensões (diâmetro e espessura) do núcleo e das camadas, não magnética (NM) e ferromagnética (casca). Para o sistema, cujo diâmetro é de 57 *nm*, estados como vórtice@vórtice e vórtice@S surgiram para uma nanoestrutura com mesmo diâmetro do núcleo e espessuras das camadas não magnéticas e ferromagnéticas diferentes (Fe(28,5)@NM(5,7)@Fe(8,55) e Fe(28,5)@NM(11,4)@Fe(2,85)), já o estado domínio@S surgiu para a configuração Fe(22,8)@NM(14,25)@Fe(2,85). No sistema de 81 *nm*, estados do tipo vórtice@vórtice e domínio@S surgiram para uma nanoestrutura, cujo diâmetro do núcleo é o mesmo e as camadas não magnéticas e ferromagnéticas com espessuras diferentes (Fe(24,3)@NM(16,2)@Fe(12,15) e Fe(24,3)@NM(20,25)@Fe(8,10)), já o estado vórtice@S surgiu na configuração Fe(32,4)@NM(20,25)@Fe(4,05). Constata-se também que a fase S na casca surge na maioria das vezes para uma espessura da casca correspondente a 10 ou 20% do sistema.

Neste contexto, a interação dipolar entre os constituintes do sistema, torna-se um fator

capaz de inibir a formação de novas fases magnéticas no sistema à medida que as dimensões entre o arranjo núcleo, casca e o separador não magnético favorece essa interação no sistema.

## 5.2 PERSPECTIVAS

Analisar o comportamento magnético em materiais ferromagnéticos abordados na literatura, por exemplo, as ferritas. Estudar nanopartículas do tipo núcleo casca de três camadas, onde o núcleo e a casca sejam constituídos de matérias diferentes. Ampliar as dimensões da partícula estudada neste trabalho, além de atribuir novas formas geométricas ao sistema (por exemplo, elípticas). Estudar o core e a shell com formatos geométricos diferentes. Aplicar o campo externo em direções perpendicular ao eixo de anisotropia do material.

Contudo, esperamos que este trabalho venha a contribuir com o meio científico e acadêmico em termos de pesquisa.

# BIBLIOGRAFIA

- [1] COEY, J. M. *Magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- [2] SARGENTELLI, V.; FERREIRA, A. P. Magnetic nanoparticles: the cobalt. *Eclética Química, SciELO Brasil*, v. 35, n. 4, p. 153–163, 2010.
- [3] KAJIWARA, S. et al. A new crystal structure of pure cobalt formed in ultrafine particles. *Philosophical magazine letters, Taylor & Francis*, v. 55, n. 5, p. 215–219, 1987.
- [4] LIEBER, C. M. One-dimensional nanostructures: chemistry, physics & applications. *Solid state communications, Elsevier*, v. 107, n. 11, p. 607–616, 1998.
- [5] FRANCISQUINE, E.; SCHOENMAKER, J.; SOUZA, J. A. Nanopartículas magnéticas e suas aplicações. *Química Supramolecular e Nanotecnologia*, p. 269.
- [6] SON, S. J. et al. Magnetic nanotubes for magnetic-field-assisted bioseparation, biointeraction, and drug delivery. *Journal of the American Chemical Society, ACS Publications*, v. 127, n. 20, p. 7316–7317, 2005.
- [7] TALEB, A.; PETIT, C.; PILENI, M. Optical properties of self-assembled 2d and 3d superlattices of silver nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry B, ACS Publications*, v. 102, n. 12, p. 2214–2220, 1998.
- [8] JR, M. S. *Obtenção e caracterização de nanopartículas magnéticas inseridas em materiais carbonosos porosos a partir da decomposição do pentacarbonil ferro*. Tese (Doutorado) — Tese de Doutorado, UFES, 2009.
- [9] RAMSDEN, J. *Applied Nanotechnology*. [S.l.]: William Andrew, 2009.
- [10] DAVIS, M. E. Ordered porous materials for emerging applications. *Nature, Nature Publishing Group*, v. 417, n. 6891, p. 813–821, 2002.
- [11] FILHO, F. C. de M. *Influência da Interação Dipolar nas Fases Magnéticas de Nanopartículas Esféricas com Estrutura Núcleo@Camada*. Tese (Doutorado) — UFRN, 2016.
- [12] LÓPEZ-ORTEGA, A. et al. Applications of exchange coupled bi-magnetic hard/soft and soft/hard magnetic core/shell nanoparticles. *Physics Reports, Elsevier*, v. 553, p. 1–32, 2015.

- [13] CHAUDHURI, R. G.; PARIA, S. Core/shell nanoparticles: classes, properties, synthesis mechanisms, characterization, and applications. *Chemical reviews, ACS Publications*, v. 112, n. 4, p. 2373–2433, 2011.
- [14] VAZ, C.; BLAND, J.; LAUHOFF, G. Magnetism in ultrathin film structures. *Reports on Progress in Physics, IOP Publishing*, v. 71, n. 5, p. 056501, 2008.
- [15] SANTOS, C. Histerese magnética: perdas e ganhos. *Instituto Ciência Hoje*, 2007.
- [16] SILVA, M. das Graças Dias da. *Efeitos da Interação Dipolar na Nucleação de Vórtices em Nano-Cilindros Ferromagnéticos*. Tese (Doutorado) — UFRN, 2014.
- [17] GURGEL, G. R. de O. *Nucleação de Vórtices e paredes de Domínio em Nanoestruturas Magnéticas*. Tese (Doutorado) — UFRN, 2010.
- [18] ASHCROFT, N. W.; MERMIN, N. D. Solid state physics (saunders college, philadelphia, 1976). *Appendix N*, 2010.
- [19] FEYNMAN, R. P. There's plenty of room at the bottom [data storage]. *Journal of microelectromechanical systems, IEEE*, v. 1, n. 1, p. 60–66, 1992.
- [20] SANTOS, M. C. d. et al. Magnetohipertermia em nanopartículas core-shell. Universidade Federal de Goiás, 2016.
- [21] GUIMARÃES, A. P. *Principles of nanomagnetism*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2009.
- [22] DAI, Q.-F. et al. All-optical switching mediated by magnetic nanoparticles. *Optics letters, Optical Society of America*, v. 35, n. 2, p. 97–99, 2010.
- [23] TERRIS, B.; THOMSON, T. Nanofabricated and self-assembled magnetic structures as data storage media. *Journal of physics D: Applied physics, IOP Publishing*, v. 38, n. 12, p. R199, 2005.
- [24] PIRAMANAYAGAM, S.; SRINIVASAN, K. Recording media research for future hard disk drives. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier*, v. 321, n. 6, p. 485–494, 2009.
- [25] PANKHURST, Q. A. et al. Applications of magnetic nanoparticles in biomedicine. *Journal of physics D: Applied physics, IOP Publishing*, v. 36, n. 13, p. R167, 2003.
- [26] XU, Z.; HOU, Y.; SUN, S. Magnetic core/shell fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub>/au and fe<sub>3</sub>o<sub>4</sub>/au/ag nanoparticles with tunable plasmonic properties. *Journal of the American Chemical Society, ACS Publications*, v. 129, n. 28, p. 8698–8699, 2007.
- [27] UTHAMAN, S. et al. Polysaccharide-coated magnetic nanoparticles for imaging and gene therapy. *BioMed research international, Hindawi Publishing Corporation*, v. 2015, 2015.

- [28] MÉLINON, P. et al. Engineered inorganic core/shell nanoparticles. *Physics Reports, Elsevier*, v. 543, n. 3, p. 163–197, 2014.
- [29] KYEONG, S. et al. Double-layer magnetic nanoparticle-embedded silica particles for efficient bio-separation. *PloS one, Public Library of Science*, v. 10, n. 11, p. e0143727, 2015.
- [30] JABEROLANSAR, E. et al. Synthesis and characterization of pvp-coated  $\text{Co}_0.3\text{Zn}_0.7\text{Fe}_2\text{O}_4$  ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier*, v. 404, p. 21–28, 2016.
- [31] KOPANJA, L. et al. Core-shell superparamagnetic iron oxide nanoparticle (spion) clusters: TEM micrograph analysis, particle design and shape analysis. *Ceramics International, Elsevier*, v. 42, n. 9, p. 10976–10984, 2016.
- [32] JIAN, Z. et al. Core-shell-structured  $\text{CNT}@ \text{RuO}_2$  composite as a high-performance cathode catalyst for rechargeable  $\text{Li}-\text{O}_2$  batteries. *Angewandte Chemie International Edition, Wiley Online Library*, v. 53, n. 2, p. 442–446, 2014.
- [33] RAJ, S. et al. Fabrication of  $\text{Au}@ \text{SiO}_2$  core-shell nanoparticles on conducting glass substrate by pulse electrophoresis deposition. *Ceramics International, Elsevier*, v. 40, n. 8, p. 13621–13626, 2014.
- [34] HOENER, C. F. et al. Demonstration of a shell-core structure in layered cadmium selenide-zinc selenide small particles by x-ray photoelectron and auger spectroscopies. *The Journal of Physical Chemistry, ACS Publications*, v. 96, n. 9, p. 3812–3817, 1992.
- [35] HONMA, I.; SANO, T.; KOMIYAMA, H. Surface-enhanced raman scattering (sers) for semiconductor microcrystallites observed in silver-cadmium sulfide hybrid particles. *The Journal of Physical Chemistry, ACS Publications*, v. 97, n. 25, p. 6692–6695, 1993.
- [36] ZHOU, H. et al. Coated semiconductor nanoparticles: the  $\text{CdS}/\text{PbS}$  system's photoluminescence properties. *Chemistry of materials, ACS Publications*, v. 6, n. 9, p. 1534–1541, 1994.
- [37] LIU, Y.; GOEBL, J.; YIN, Y. Templated synthesis of nanostructured materials. *Chemical Society Reviews, Royal Society of Chemistry*, v. 42, n. 7, p. 2610–2653, 2013.
- [38] ABBAS, M. et al.  $\text{Fe}_3\text{O}_4/\text{TiO}_2$  core/shell nanocubes: Single-batch surfactantless synthesis, characterization and efficient catalysts for methylene blue degradation. *Ceramics International, Elsevier*, v. 40, n. 7, p. 11177–11186, 2014.
- [39] BETANCOURT, I.; DAVIES, H. Exchange coupled nanocomposite hard magnetic alloys. *Materials Science and Technology, Taylor & Francis*, v. 26, n. 1, p. 5–19, 2010.
- [40] GUTFLEISCH, O. et al. Magnetic materials and devices for the 21st century: stronger, lighter, and more energy efficient. *Advanced materials, Wiley Online Library*, v. 23, n. 7, p. 821–842, 2011.

- [41] YANG, C.; HOU, Y.-L. Advance in the chemical synthesis and magnetic properties of nanostructured rare-earth-based permanent magnets. *Rare Metals, Springer*, v. 32, n. 2, p. 105–112, 2013.
- [42] WESCHENFELDER, F. et al. Situação atual e perspectivas da produção de ímãs permanentes e reservas de terras raras: Brasil× mundo. *São Paulo-Brasil: Tecnologia em Metalurgia, Materiais e Mineração*, 2012.
- [43] MARTINS, T. S.; ISOLANI, P. C. Terras raras: aplicações industriais e biológicas. *Química Nova, SciELO Brasil*, v. 28, n. 1, p. 111–117, 2005.
- [44] NASCIMENTO, M. *DIAGNÓSTICO DAS TENDÊNCIAS PARA O ACESSO A FONTES ALTERNATIVAS DE TERRAS RARAS A PARTIR DE PRODUTOS ACABADOS: RECICLAGEM DE ÍMÃS PERMANENTES*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2014.
- [45] BALAMURUGAN, B. et al. Prospects for nanoparticle-based permanent magnets. *Scripta Materialia, Elsevier*, v. 67, n. 6, p. 542–547, 2012.
- [46] BALASUBRAMANIAN, B. et al. Novel nanostructured rare-earth-free magnetic materials with high energy products. *Advanced Materials, Wiley Online Library*, v. 25, n. 42, p. 6090–6093, 2013.
- [47] MCDANIEL, T. W. Ultimate limits to thermally assisted magnetic recording this paper is based on an invited presentation of the same title given at the meeting of the american physical society, 22–26 march 2004, in montreal, quebec, canada. *Journal of Physics: Condensed Matter, IOP Publishing*, v. 17, n. 7, p. R315, 2005.
- [48] VICTORA, R. H.; SHEN, X. Exchange coupled composite media. *Proceedings of the IEEE, IEEE*, v. 96, n. 11, p. 1799–1809, 2008.
- [49] VICTORA, R.; SHEN, X. Composite media for perpendicular magnetic recording. *IEEE Transactions on Magnetics, IEEE*, v. 41, n. 2, p. 537–542, 2005.
- [50] SONG, Q.; ZHANG, Z. J. Controlled synthesis and magnetic properties of bimagnetic spinel ferrite  $\text{CoFe}_2\text{O}_4$  and  $\text{MnFe}_2\text{O}_4$  nanocrystals with core-shell architecture. *Journal of the American Chemical Society, ACS Publications*, v. 134, n. 24, p. 10182–10190, 2012.
- [51] LIU, F. et al. Building nanocomposite magnets by coating a hard magnetic core with a soft magnetic shell. *Angewandte Chemie International Edition, Wiley Online Library*, v. 53, n. 8, p. 2176–2180, 2014.
- [52] TARTAJ, P. et al. The preparation of magnetic nanoparticles for applications in biomedicine. *Journal of Physics D: Applied Physics, IOP Publishing*, v. 36, n. 13, p. R182, 2003.
- [53] ONDECK, C. et al. Theory of magnetic fluid heating with an alternating magnetic field with temperature dependent materials properties for self-regulated heating. *Journal of Applied Physics, AIP Publishing*, v. 105, n. 7, p. 07B324, 2009.

- [54] MA, M. et al. Size dependence of specific power absorption of  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  particles in an alternating magnetic field. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier*, v. 268, n. 1, p. 33–39, 2004.
- [55] DUTZ, S. et al. Hysteresis losses of magnetic nanoparticle powders in the single domain size range. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier*, v. 308, n. 2, p. 305–312, 2007.
- [56] ZHANG, L.-Y.; GU, H.-C.; WANG, X.-M. Magnetite ferrofluid with high specific absorption rate for application in hyperthermia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials, Elsevier*, v. 311, n. 1, p. 228–233, 2007.
- [57] LEE, J.-H. et al. Exchange-coupled magnetic nanoparticles for efficient heat induction. *Nature nanotechnology, Nature Publishing Group*, v. 6, n. 7, p. 418–422, 2011.
- [58] MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. *Physical Review, APS*, v. 105, n. 3, p. 904, 1957.
- [59] WAGNER, J.; AUTENRIETH, T.; HEMPELMANN, R. Core shell particles consisting of cobalt ferrite and silica as model ferrofluids [ $\text{CoFe}_2\text{O}_4$ - $\text{SiO}_2$  core shell particles]. *Journal of magnetism and magnetic materials, Elsevier*, v. 252, p. 4–6, 2002.
- [60] FILHO, F. M. et al. Impact of core-shell dipolar interaction on magnetic phases of spherical core-shell nanoparticles. *Physical Review B, APS*, v. 92, n. 6, p. 064422, 2015.
- [61] OLIVEIRA, L. L. de. *Nanoestruturas Magnéticas do tipo Núcleo-Casca: Um Estudo do Impacto do Campo Dipolar*. Tese (Doutorado) — UFRN, 2016.
- [62] CHENG, Z. et al. Synthesis of cobalt hollow spherical nanostructures using aluminum powders as reductants and templates. *Journal of Alloys and Compounds, Elsevier*, v. 482, n. 1, p. L9–L13, 2009.
- [63] GRIMSDITCH, M. et al. Normal modes of spin excitations in magnetic nanoparticles. *Physical Review B, APS*, v. 69, n. 17, p. 174428, 2004.