

PUBLICAÇÃO CDTN-972

**NANOCRISTAIS DE FEPT PARA APLICAÇÕES
EM ARMAZENAMENTO MAGNÉTICO E EM BIOMEDICINA**

Liliam Viana Leonel

FEVEREIRO 2012

COMISSÃO NACIONAL DE ENERGIA NUCLEAR
Centro de Desenvolvimento da Tecnologia Nuclear

Publicação CDTN-972

NANOCRISTAIS DE FEPT PARA APLICAÇÕES
EM ARMAZENAMENTO MAGNÉTICO E EM BIOMEDICINA

Liliam Viana Leonel

Belo Horizonte

Fevereiro 2012

RESUMO

Nanocristais de FePt são materiais promissores para aplicações em armazenamento magnético e em biomedicina devido à combinação de elevadas anisotropia magnética e magnetização de saturação. Um requisito importante para a obtenção de propriedades magnéticas adequadas é a preparação de nanocristais de tamanho uniforme e de morfologia controlada. Neste trabalho, são descritas a preparação de nanocristais monodispersos de FePt, usando métodos de química coloidal, e suas principais aplicações.

Palavras chaves: FePt, nanocristais, nanopartículas, colóides

ABSTRACT

FePt nanocrystals are promising materials for application in magnetic data storage and biomedicine due to its high anisotropy and magnetization of saturation. The preparation of nanocrystals with uniform size and controlled morphology is an important requisite to achieve good magnetic properties. In this work, we described the preparation of monodisperse FePt nanocrystals, by colloidal chemical methods, and their main applications.

Key words: FePt, nanocrystals, nanoparticles, colloids

SUMÁRIO

| | |
|--|-----------|
| 1. Introdução | 1 |
| 2. Nanomagnetismo | 2 |
| 3. Nanocristais de FePt: estrutura, propriedades e aplicações | 4 |
| 3.1. Aplicação de FePt em armazenamento magnético | 5 |
| 3.2. Aplicação de FePt em biomedicina | 9 |
| 4. Preparação de nanocristais de FePt | 11 |
| 5. Química da superfície de nanocristais de FePt | 17 |
| 6. Perspectivas | 20 |
| 7. Bibliografia | 20 |

1. Introdução

Nanopartículas ferromagnéticas de FePt possuem elevada anisotropia e magnetização de saturação, além de grande estabilidade química, e têm sido propostas para aplicação em armazenamento magnético e em biomedicina. Embora os métodos de deposição física (*ex. sputtering*) sejam, até o momento, mais comumente empregados na preparação desses materiais, o grau de uniformidade de tamanho de grão obtido é insuficiente para adequado controle das propriedades magnéticas. Ao contrário, os métodos de química coloidal baseados na decomposição térmica e/ou redução de precursores organo-metálicos ou metalorgânicos são capazes de produzir nanopartículas monodispersas. A monodispersão é caracterizada por um desvio padrão de tamanho abaixo de 5%. Adicionalmente, as nanopartículas preparadas por métodos de química coloidal possuem elevada cristalinidade (nanocristais). As condições experimentais podem ser variadas de modo a se obter nanocristais de diferentes morfologias e de alta razão de aspecto como nanofios e nanobastões, aumentando a anisotropia magnética dos materiais. Uma alta anisotropia magnética é desejável em meios de armazenamento de informações.

Em aplicações biológicas, a elevada área superficial e as interações magnéticas dipolares presentes nas nanopartículas de FePt podem levar a oxidação, agregação e precipitação. Estratégias de recobrimento da superfície são necessárias para proteção contra a ação do oxigênio do ar ou ácidos e bases presentes no meio fisiológico. Os métodos de química coloidal produzem nanopartículas já recobertas com uma camada de surfactante, que permanecem química e magneticamente estáveis por longos períodos de tempo. A camada de surfactante inicialmente presente pode ser substituída por espécies que confirmam funcionalidade específica à superfície, regulando os processos de bioseletividade, biodistribuição e biocompatibilidade. A natureza do recobrimento também regula o espaçamento entre partículas, o qual é responsável pela geometria das estruturas magnéticas auto-organizadas com potencial aplicação nos novos dispositivos de armazenamento magnético de ultra-alta densidade.

Nesta publicação, serão descritas as principais aplicações de nanopartículas de FePt juntamente com os fundamentos do método de química coloidal utilizado no preparo de nanocristais monodispersos. Uma breve revisão dos conceitos mais importantes em nanomagnetismo é dada a seguir.

2. Nanomagnetismo

Materiais ferromagnéticos são constituídos de pequenos volumes, ou domínios, os quais apresentam dipolos magnéticos alinhados espontaneamente ao longo de direções cristalográficas características [KINGERY, BOWEN & UHLMANN, 1976]. A divisão da estrutura magnética em domínios resulta em minimização da energia magneto-estática, que está relacionada ao fluxo magnético externo à amostra. A energia total de um cristal ferromagnético é a soma das energias magneto-estática, de troca e de anisotropia [VALENZUELA, 1994].

As interações responsáveis pelo acoplamento magnético (interação de troca) são fortes - de natureza eletrostática e quântica - e resultam em altas temperaturas de transição para o estado paramagnético [VALENZUELA, 1994]. Outra característica comum aos materiais ferromagnéticos é a anisotropia magneto-cristalina, decorrente do acoplamento spin-órbita [EISBERG & RESNICK, 1983], que faz com que a magnetização ao longo de algumas direções cristalográficas, conhecidas como direções fáceis, exija menor energia. Podemos dizer que o ordenamento colinear paralelo dos spins nos materiais ferromagnéticos é promovido por interação de troca e que a anisotropia determina a orientação dos dipolos ao longo das direções fáceis, minimizando as energias de troca e de anisotropia. Conjuntamente, a divisão em domínios, o ordenamento colinear dos spins e seu alinhamento ao longo das direções fáceis resultam em minimização da energia magnética total.

O comportamento dos materiais ferromagnéticos *bulk*, quando submetidos a um campo magnético, é governado pelo deslocamento da parede dos domínios e rotação dos spins [FREY *et al*, 2009]. A curva de magnetização em função do campo apresenta histerese, como mostrado na Figura 1a. As características principais da curva de histerese magnética são magnetização de saturação (M_s), remanência (M_r) e campo coercivo (H_c). A remanência representa o valor de magnetização residual sob campo nulo. O campo coercivo é aquele necessário para levar a magnetização a zero.

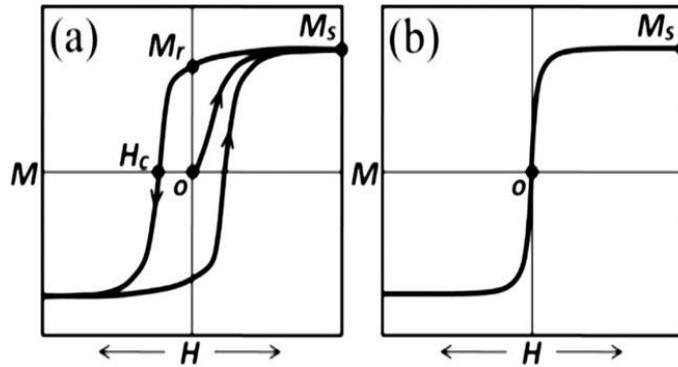


Figura 1. Curvas de histerese típicas de nanopartículas (a) ferromagnéticas (b) superparamagnéticas (FREY *et al*, 2009)

A estrutura de domínios pode ser diferente em partículas muito pequenas, pois algumas contribuições para a energia total se tornam importantes. Existe um diâmetro crítico (D_c) abaixo do qual a criação de uma nova parede de domínio representa uma contribuição adicional para a energia total ($E \approx D^2$) maior que a contribuição da energia magneto-estática correspondente a um mono-domínio ($E \approx D^3$). Partículas abaixo do diâmetro crítico tendem a reter a estrutura de mono-domínio. O valor de D_c depende do material. Para a maioria dos materiais magnéticos, o tamanho de mono-domínio é da ordem de 10-100 nm [FREY *et al*, 2009]. O deslocamento das paredes não está presente em partículas mono-domínio, de modo que a barreira da energia de anisotropia deve ser superada apenas pela rotação dos spins. Como consequência, a coercividade máxima de um material em função do diâmetro ocorre próximo à região de mono-domínio ou seja, para nanopartículas na região 10-100 nm.

Outra fenômeno importante em nanopartículas é o superparamagnetismo (SPM). Para uma partícula monodomínio, a energia necessária para reverter totalmente o vetor de magnetização é proporcional a $KV/K_B T$ onde V é o volume da partícula, T é a temperatura, K_B é a constante de Boltzmann e K , a constante de anisotropia. Se a energia térmica é suficiente para superar a energia de anisotropia, o momento magnético oscila entre os dois estados opostos, a magnetização se torna instável e o material assume o estado superparamagnético (SPM). Se submetidas a um campo magnético, partículas SPM atingem rapidamente a magnetização de saturação. Entretanto, a supressão do campo resulta em retorno da magnetização a zero. Na curva de histerese, este comportamento implica em remanência e campo coercivo nulos (Figura 1b).

A instabilidade magnética de partículas muito pequenas tem se mostrado um desafio na tecnologia de armazenamento magnético. A preparação de nanopartículas de alta anisotropia e alta coercividade tem sido uma estratégia adotada para fazer face ao problema das flutuações térmicas presente em pequenos volumes. Por outro lado, as propriedades que caracterizam partículas SPM – alta magnetização de saturação, baixo campo de saturação e remanência nula – são ideais para bioaplicações.

3. Nanocristais de FePt: estrutura, propriedades e aplicações

Nanopartículas de FePt representam atualmente uma importante classe de materiais ferromagnéticos. A composição FePt contendo teores aproximadamente equivalentes dos dois metais apresenta estrutura cristalina cúbica de face centrada (fcc) ou tetragonal de face centrada (fct), conhecida como fase L_{10} [SUN, 2006; NGUYEN *et al*, 2006]. A estrutura fcc é quimicamente desordenada e não apresenta propriedades magnéticas adequadas para aplicações tecnológicas. A estrutura fct, quimicamente ordenada, é constituída de planos alternados de Fe e Pt ao longo da direção cristalográfica [001], ou eixo c (Figura 2). A interação entre átomos de Fe e Pt, resultante de acoplamento spin-órbita e da hibridização entre os orbitais Fe 3d e Pt 5d, produz alta anisotropia uniaxial ao longo da direção [001] e grande estabilidade química. FePt apresenta a maior constante de anisotropia magnética, $K = 10^8 \text{ erg/cm}^3$ [NGUYEN *et al*, 2006; SUN, 2006; GAO *et al*, 2011] entre os magnetos duros conhecidos; sua estabilidade química supera a de nanopartículas de elevado momento magnético, como Fe e Co, e de alta coercividade, como CoSm_5 e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ [SUN, 2006].

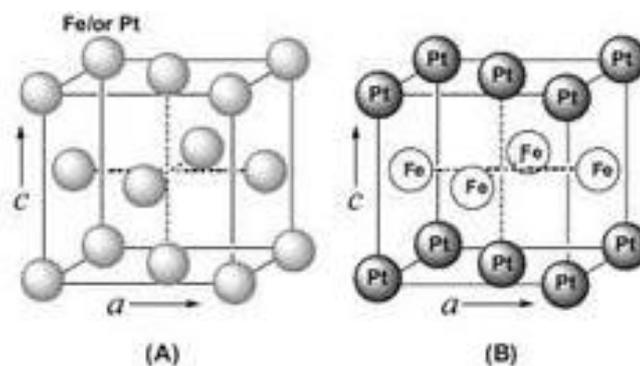


Figura 2. Estruturas cristalinas de FePt (a) fcc (b) fct (SUN, 2006)

3.1. Aplicação de FePt em armazenamento magnético

Desde o surgimento do armazenamento magnético em discos rígidos, desenvolvido pela IBM na década de 1950, a tecnologia de gravação longitudinal, na qual a magnetização é dirigida ao longo da superfície do disco, tem sido utilizada. Na primeira geração de discos rígidos, um material particulado (partículas magnéticas diluídas em um *binder*) era utilizado como meio de gravação. Entretanto, devido à diluição da magnetização pelo *binder* e à dificuldade de controlar a coercividade das partículas, os meios particulados foram substituídos pelos filmes finos que, adicionalmente, permitiam melhor controle da superfície.

As mídias de gravação magnética atuais são compostas de filmes de múltiplas camadas baseados em ligas metálicas de Co [SUN, 2006; PIRAMANAYAGAN, 2007]. A camada de gravação propriamente dita, com espessura de cerca de 15 nm, é constituída de material policristalino com grãos que podem apresentar orientações aleatórias em relação à superfície e tamanhos variados. Devido à aleatoriedade na distribuição dos grãos, um grupo de grãos é utilizado para compor um bit magnético. O número de grãos por bit, N , determina a relação sinal/ruído da mídia ($SR = 10 \log N$) e funciona como indicador da confiabilidade dos dados e da performance do material como elemento de gravação. O aumento da relação SR pode ser conseguida pela diminuição do tamanho do grão e de sua distribuição de tamanho.

Outra estratégia para aumentar a relação SR é aumentar a intensidade do sinal produzido. Este sinal depende da componente de magnetização no plano do disco, de modo que a aleatoriedade dos grãos contribui para a diminuição da resposta magnética e afeta negativamente o valor de SR. Esse efeito pode ser compensado aumentando o número de grãos com os eixos de magnetização fácil alinhados em uma mesma direção o que requer uma alta anisotropia.

A tecnologia de gravação perpendicular, com o vetor magnetização perpendicular à superfície do disco, foi proposta na década 1970, como alternativa à gravação longitudinal. Entretanto, devido aos riscos e à necessidade de altos investimentos, apenas a partir dos anos 2000 a pesquisa em gravação perpendicular se intensificou. A gravação perpendicular é considerada uma tecnologia superior à gravação longitudinal devido à característica de menores campos de despolarização associados ao aumento de densidade

[PIRAMANAYAGAN, 2007]. Ligas de Co (CoCr, CoCrPt, CoCrNb, CoCrTa, CoCrPtB) têm sido utilizadas tradicionalmente como material constituinte das camadas de gravação.

Nos últimos 20 anos, as mídias magnéticas têm atingido altas densidades de armazenamento através da diminuição de seu tamanho de grão. A densidade de gravação já atingiu cerca de 20 Gbit/in² em produtos comerciais e cresce aproximadamente 130% ao ano desde 1997. Em protótipos de laboratório, densidades de 40 Gbit/in² foram demonstradas [WELLER *et al*, 2001]. Entretanto, ao atingir a escala do superparamagnetismo, as partículas magnéticas são capazes de reverter sua magnetização, independentemente da aplicação de um campo magnético externo, em consequência de sua pequena energia de anisotropia KV (V = volume da partícula). Como os grãos apresentam diferentes tamanhos, alguns deles serão mais susceptíveis à reversão da magnetização por efeitos térmicos; 5% de reversão é considerado suficiente para perda da informação [PIRAMANAYAGAN, 2007]. Para as ligas a base de Co, a redução do tamanho de grão além de 8-10 nm e a perspectiva de atingir densidades de 500-600 Gbit/in² resultariam em problemas de instabilidade térmica e, portanto, perda de confiabilidade e performance. Portanto, materiais alternativos se tornam necessários para atender à demanda por mídias mais eficientes. Um material que poderia suportar a gravação perpendicular de ultra-densidade é a altamente anisotrópica liga FePt. Cálculos teóricos [WELLER *et al*, 2001] indicam que grãos de FePt da ordem de 3 nm poderiam ser magneticamente estáveis. Se utilizados em dispositivos de gravação, estes materiais poderiam oferecer densidades da ordem de 1 Tbit/in².

Recentemente, a gravação perpendicular implementada em sistemas auto-organizados constituídos de nanopartículas não acopladas magneticamente e com eixos de magnetização fácil alinhados foi proposta. Nanopartículas monodispersas (distribuição de tamanho < 5%) podem se auto-organizar em arranjos bi- e tridimensionais de geometrias variadas (Figura 3) se o solvente é lentamente evaporado da dispersão. O processo de auto-organização é semelhante ao da cristalização, com o estabelecimento de uma ordem de longo alcance. As posições atômicas no arranjo cristalino são ocupadas pelas partículas na estrutura auto-organizada, constituindo uma super-rede. Ao contrário das fortes interações (ligações químicas) nos sistemas cristalinos, as partículas interagem fracamente (van der Waals, pontes de H, interações dipolares magnéticas e/ou elétricas). No trabalho pioneiro de Sun e

colaboradores (2000), redes auto-organizadas 2D hexagonais e cúbicas na forma de filmes de 120 nm de espessura, contendo nanocristais de $\text{Fe}_{48}\text{Pt}_{52}$ de 4 nm e $H_c = 1800$ KOe, mostraram reversão de magnetização (bit) e leitura não destrutiva em densidades de gravação moderadas. Esse resultado preliminar mostrou que filmes mais finos e de maior coercividade poderiam resultar em grande aumento de densidade e colocou a liga FePt como um dos mais promissores materiais para as memórias magnéticas futuras. Desde então, numerosos trabalhos sobre síntese e aplicações de nanopartículas de FePt em armazenamento de informações foram publicados [HARPENESS & GEDANKEN, 2005; CHEN *et al*, 2006; VARANDA & JAFELICCI, 2006].

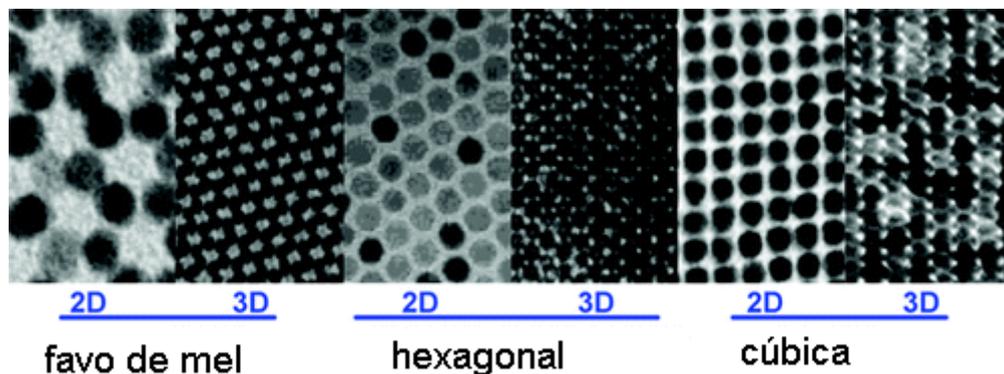


Figura 3. Imagens TEM de estruturas auto-organizadas de nanopartículas de $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$ com diferentes geometrias (VARANDA & JAFELICCI, 2006)

Entretanto para atingir a escala de Tbit/in^2 em filmes auto-organizados, alguns desafios precisam ser resolvidos.

- i. A orientação dos eixos de magnetização fácil precisa ser controlada para que os grãos tenham esses eixos alinhados em uma mesma direção, maximizando e estabilizando a resposta magnética; além disso, meios orientados garantem menor ruído e maior estabilidade térmica [HEE & WANG, 2002; CHOE *et al*, 2003]. Para solucionar este problema, alguns trabalhos recentes foram dedicados ao preparo de nanocristais anisotrópicos de FePt como nanocubos, nanobastões e nanofios [CHEN *et al*, 2006; SILVA & VARANDA, 2011]. Nestes materiais, a magnetização ocorre ao longo da direção fácil, o que configura um loop de histerese de forma quadrada com remanência e magnetização de saturação aproximadamente iguais. Nessas

condições, os materiais podem suportar a transição entre estados magnéticos distintos com menor dissipação da energia magnética durante o armazenamento.

- ii. As partículas devem ter momentos magnéticos independentes ou seja, devem ser desacopladas magneticamente. Dessa forma, cada partícula poderia atuar como um bit de aproximadamente 3-4 nm, o que produziria uma densidade de gravação de 20-50 Tbit/in². Trabalhos recentes têm se concentrado na preparação de nanopartículas com superfície revestida por inúmeros materiais com surfactantes, polímeros, macromoléculas, sílica, óxidos e metais nobres, com o objetivo de evitar problemas de acoplamento magnético, oxidação e agregação [GUPTA & GUPTA, 2005; YAN *et al*, 2006; CHIANG *et al*, 2007; LU *et al*, 2007; VARANDA *et al*, 2008; YANO *et al*, 2009; FREY *et al*, 2009; LIM *et al*, 2011]. No caso de nanopartículas magnéticas, a derivação da superfície adicionalmente permite regular o espaçamento entre as unidades constituintes da super-rede. O espaçamento, entre outros fatores, define a geometria da rede. Embora a geometria cúbica seja preferida em armazenamento magnético, Varanda & Jafelicci (2006) obtiveram maior campo coercivo em super-redes de FePt com geometria hexagonal ($H_c = 11,1$ KOe) do que cúbica ($H_c = 8,0$ KOe), devido a menor interação magnética. O menor acoplamento da estrutura hexagonal foi atribuído ao maior comprimento da cadeia do espaçador (RCOOH/RNH₂) utilizado.
- iii. O ordenamento da estrutura auto-organizada deve ser estável, preservando a uniformidade e a textura a longa distância e garantindo, assim, a reprodutibilidade e a confiabilidade da operação de leitura/escrita. De acordo com XIE *et al* (1996), o ordenamento pode ser melhorado se a morfologia da partículas é controlada.
- iv. Embora a fase L1₀ seja termodinamicamente estável, os métodos de preparação de nanopartículas de FePt relatam a formação da fase cúbica fcc a partir da qual a fase fct é formada por tratamento térmico acima de 500 °C [NA, 2000; KANG, 2005; NGUYEN *et al*, 2006; CHEN *et al*, 2006; VARANDA & JAFELICCI, 2006], resultando em grande aumento da anisotropia magneto-cristalina. Entretanto, o tratamento térmico também resulta em coalescência e sinterização do filme auto-organizado. Algumas estratégias para a obtenção de fase fct em menores temperaturas são: i) a introdução de um terceiro metal como Cu ou Ag na rede cristalina FePt; ii) o rigoroso controle da estequiometria Fe:Pt. A presença de um terceiro metal leva à segregação

de Pt, com conseqüente formação de vacâncias, induzindo o aumento da mobilidade dos átomos de Fe e Pt e favorecendo a cinética de ordenamento da estrutura. Entretanto, os materiais obtidos tendem a sofrer agregação, sinterização e aumento de tamanho de grão após a etapa de tratamento térmico [KITAKAMI *et al*, 2001; MAEDA *et al*, 2002]. A estratégia de controle da estequiometria têm se mostrado mais eficiente e não apresenta os efeitos indesejáveis do uso de aditivos. Experimentalmente, composições $\text{Fe}_x\text{Pt}_{(1-x)}$, $0,40 < x < 0,60$, oferecem maior grau de ordenamento. Sun e colaboradores (2001) mostraram que composições ricas em Fe apresentam maior campo coercivo e determinaram um valor máximo de $H_c = 9 \text{ KOe}$ para a estequiometria $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$.

3.2. Aplicação de FePt em biomedicina

Nanopartículas superparamagnéticas de óxidos de ferro têm sido aplicadas em áreas da biotecnologia e da biomedicina tais como liberação controlada de drogas, tratamento de câncer por hipertermia e radioterapia, mapeamento do corpo humano por ressonância magnética, detoxificação de fluidos biológicos, reparo de tecidos e separação de células [GUPTA & GUPTA, 2005; SUN, 2006; LU *et al*, 2007; CHIANG *et al*, 2007; VARANDA *et al*, 2008]. As características de tamanho, distribuição de tamanho e química da superfície são fundamentais para o uso de nanopartículas em bioaplicações. As propriedades magnéticas dependem do tamanho e da composição química [SUN *et al*, 2001; SALAZAR-ALVAREZ *et al*, 2007]. O tamanho, a distribuição de tamanho e a química da superfície afetam o tempo de circulação na corrente sanguínea, assim como a biodisponibilidade do material magnético dentro do corpo humano [GUPTA & WELLS, 2004; LU *et al*, 2007]. A química da superfície determina o tipo de recobrimento da nanopartícula, necessário para garantir biocompatibilidade. Uma larga distribuição de tamanho pode levar à variação nas propriedades de superfície, ocasionando heterogeneidade de recobrimento e causando problemas de embolia capilar.

O uso de partículas superparamagnéticas, abaixo de $\approx 20 \text{ nm}$, garante alta magnetização de saturação e resposta rápida ao campo magnético aplicado, com remanência e coercividade desprezíveis, minimizando assim a formação de aglomerados por interação magnética. Outra vantagem é que a remoção das nanopartículas do corpo humano ocorre mais rapidamente na faixa 6-15 nm. Por outro lado, partículas muito pequenas tendem a aglomerar, como

efeito de sua elevada energia superficial, e apresentam alta reatividade química. A oxidação de nanopartículas metálicas pelo ar, por ex., resulta em redução da magnetização e perda da dispersabilidade. Dessa forma, o recobrimento da superfície com espécies orgânicas, como alguns surfactantes ou polímeros, ou inorgânicas, como sílica ou outros óxidos, permite a proteção e estabilização das nanopartículas. Adicionalmente, as camadas de proteção podem ser modificadas quimicamente para conferir funcionalidade à superfície, tornando-a biocompatível e/ou biosseletiva. Além de determinar a biocompatibilidade e biosseletividade, a natureza do recobrimento também define a biodistribuição.

Portanto, o uso de nanopartículas magnéticas para bioaplicações requer a preparação de materiais com as características seguintes.

- i. Momento magnético elevado
- ii. Tamanho no intervalo 10-20 nm
- iii. Distribuição de tamanho estreita (monodispersão)
- iv. Propriedades físicas e químicas controladas
- v. Recobrimento da superfície que garanta estabilidade química, biocompatibilidade, bioespecificidade e biodistribuição adequadas

Partículas superparamagnéticas de Fe_3O_4 e $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$, com momentos magnéticos na faixa 300-400 emu/cm^3 , têm sido comumente utilizadas. Por outro lado, nanopartículas de FePt podem atingir um momento magnético (1000 emu/cm^3) da mesma ordem de grandeza dos metais Fe (1700 emu/cm^3) ou Co (1400 emu/cm^3). As desvantagens de nanopartículas metálicas são a toxicidade, sensibilidade à oxidação e número limitado de agentes de recobrimento usados para funcionalizar a superfície. Recentemente, Varanda e colaboradores (2008) sintetizaram nanopartículas do tipo caroço-casca formadas por um núcleo metálico de $\text{Fe}_{55}\text{Pt}_{45}$ revestida por camada externa de Fe_3O_4 . As nanopartículas foram estabilizadas por dextran, adquirindo caráter hidrofílico e portanto, compatibilidade com o meio fisiológico, e apresentaram magnetização de saturação de 1030 emu/cm^3 . A espessura do camada de óxido de 0,5 nm foi considerada ideal para preservar as propriedades magnéticas da estrutura.

4. Preparação de nanocristais de FePt

Nos últimos 20 anos, a síntese de nanocristais (partículas cristalinas até 100 nm) tem sido objeto de inúmeros trabalhos, tanto por seu interesse científico fundamental quanto por sua diversidade de aplicações tecnológicas. Há duas abordagens para a fabricação de nanocristais. Na abordagem *top-down* são utilizados métodos físicos, principalmente deposição por *sputtering* [NARISAWA *et al*, 2011; LI *et al*, 2011; YANG *et al*, 2011; TSAI *et al*, 2011]. A abordagem *bottom-up* é baseada em métodos de química coloidal em solução. Embora os métodos físicos apresentem maior rendimento, são mais complexos e caros e falham em produzir nanocristais com rigoroso controle de tamanho (monodispersão). A preparação de nanocristais monodispersos (distribuição de tamanho com desvio padrão < 5%) é de fundamental importância porque propriedades magnéticas, óticas e elétricas de interesse tecnológico apresentam grande dependência com o tamanho. Os métodos de química coloidal em solução, ao contrário, são métodos mais simples, relativamente baratos, e resultam em nanocristais monodispersos. Adicionalmente, a morfologia também pode ser controlada o que é especialmente relevante no caso de propriedades magnéticas.

As bases teóricas para a preparação de nanocristais coloidais foram lançadas no trabalho de LAMER & DINEGAR (1950), que investigaram a formação de dispersões coloidais a partir de soluções super-saturadas. No mecanismo clássico de LaMer, uma etapa de nucleação (*burst of nucleation*) muito rápida é seguida pelo lento crescimento dos núcleos a partir da incorporação de monômeros (mínima sub-unidade de um cristal) provenientes da solução, sem a formação adicional de outros núcleos. Dessa forma, a distinção entre as etapas de nucleação e crescimento, separadas por uma alta energia de ativação, torna possível a obtenção de monocristais monodispersos. O rigoroso controle de tamanho é atingido porque os núcleos formados simultaneamente apresentam o mesmo histórico de crescimento.

A Figura 4 mostra que o grau de saturação S , medido pela concentração de monômeros em solução, aumenta continuamente com o tempo. A elevada energia de ativação para o processo de nucleação faz com que a solução atinja um grau de super-saturação ($S > 1$) sem a ocorrência de precipitação (estágio I). A nucleação só começa a ocorrer quando o grau de super-saturação (S_c) é suficientemente alto (estágio II) para superar a barreira da energia de ativação [PARK *et al*, 2007] resultando na formação de núcleos cristalinos estáveis. A concentração de monômeros começa a decrescer, uma vez que os mesmos são consumidos

na formação dos núcleos, até que a velocidade líquida de formação de núcleos se torne nula. Nessa fase, o sistema entra no estágio de crescimento (estágio III), não há formação de núcleos adicionais e os nanocristais mantêm o crescimento enquanto a solução permanecer em condição de super-saturação. O crescimento é regulado pelo transporte de massa e pelo equilíbrio entre a adição e a remoção dos monômeros da superfície da partícula [GUPTA & GUPTA, 2008] e, portanto, é afetado pela presença de surfactantes ou espécies com afinidade pelos grupos existentes na superfície.

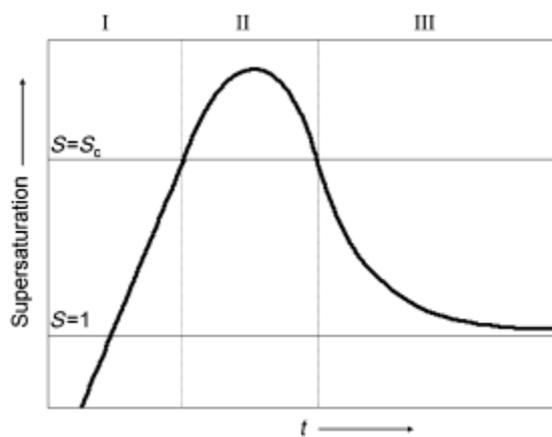


Figura 4. Gráfico de LaMer: grau de saturação em função do tempo (LAMER & DINEGAR, 1950)

A existência de uma alta energia de ativação para a nucleação pode ser explicada pelo fato de o sistema mudar espontaneamente da condição de sistema homogêneo, contendo apenas monômeros, para heterogêneo, contendo núcleos cristalinos, e garante a separação entre as fases de nucleação e crescimento. Além disso, a formação de cristais monodispersos é atingida.

Os métodos de química coloidal para síntese de nanocristais baseiam-se na decomposição e/ou redução de reagentes organo-metálicos ou metalorgânicos na presença de surfactantes, em soluções de solventes orgânicos. Os surfactantes servem para estabilizar as nanopartículas, impedir a agregação e a oxidação. Altas temperaturas são utilizadas (250-320 °C), de modo que solventes de alto ponto de ebulição são necessários. Os núcleos que atuam como sementes para a formação de nanocristais são gerados pela decomposição térmica ou redução das espécies contendo os metais de interesse. Podem ser produzidos um amplo espectro de materiais incluindo óxidos (Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , CoFe_2O_4 , MnFe_2O_4 , CeO , MnO ,

CoO, CuO, BaTiO₃, Cr₂O₃, NiO, ZrO) ligas metálicas (FePt, FeCoPt), fases simples (Fe, Ni, Bi) além de semicondutores (CdS, CdSe, EuS, Gd₂O₃). Park e colaboradores (2007) produziram um excelente artigo de revisão sobre os diferentes tipos de nanocristais já preparados.

Os nanocristais produzidos pelos métodos coloidais apresentam uma estreita distribuição de tamanho ($s < 5\%$). Nanocristais de diferentes tamanhos, no intervalo 3-20 nm, podem ser obtidos a partir da estratégia conhecida como crescimento mediado por semente (*seeded growth*). Os núcleos inicialmente formados são dispersados em uma solução contendo os precursores e surfactantes adequados, de modo a provocar nucleação heterogênea ou seja, o crescimento epitaxial ocorre sobre a superfície dos núcleos pré-existentes (Figura 5). Por este procedimento, o tamanho médio dos nanocristais pode ser aumentado em 2-3 nm em relação à semente inicialmente utilizada. A Figura 6 mostra nanocristais monodispersos de óxidos de Fe, com tamanhos no intervalo 6-13 nm, preparados por crescimento mediado por semente.

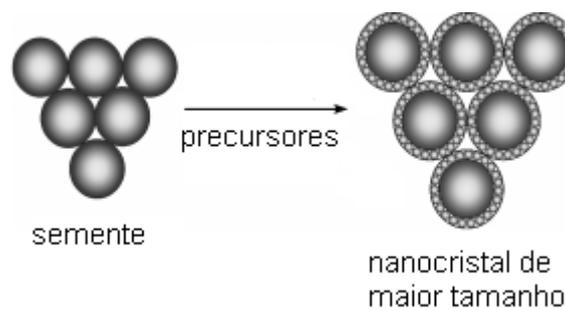


Figura 5. Crescimento mediado por semente

Nanocristais de maior tamanho também podem ser produzidos, sem o uso de semente, aumentando o tempo de reação de modo a prolongar a etapa de crescimento. Entretanto, resultados experimentais indicam a formação de aglomerados e a deterioração da monodispersão.

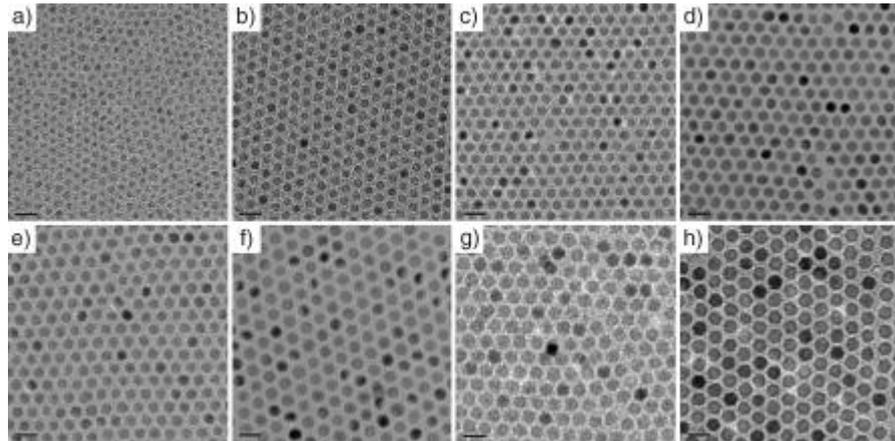


Figura 6. Imagens MET de óxidos de Fe coloidais, obtidos por crescimento mediado por semente, de tamanho (nm) (a) 6 (b) 7 (c) 8 (d) 9 (e) 10 (f) 11 (g) 12 (h) 13 (PARK *et al*, 2005)

A preparação de materiais híbridos dotados de multifuncionalidade também pode obtida por crescimento mediado por semente. Estruturas com composição química topologicamente controlada resultam do crescimento epitaxial de uma fase sobre a superfície de uma semente constituída de fase distinta. A natureza da interface e o grau de compatibilidade das redes cristalinas determinam o tipo de arquitetura produzida, que varia de redes oligoméricas até estruturas caroço-casca (Figura 7) constituídas de um núcleo revestido por uma camada externa de uma fase química distinta. A síntese de nanocristais heteroestruturados é extensivamente discutida em Carbone & Cozzoli (2010).

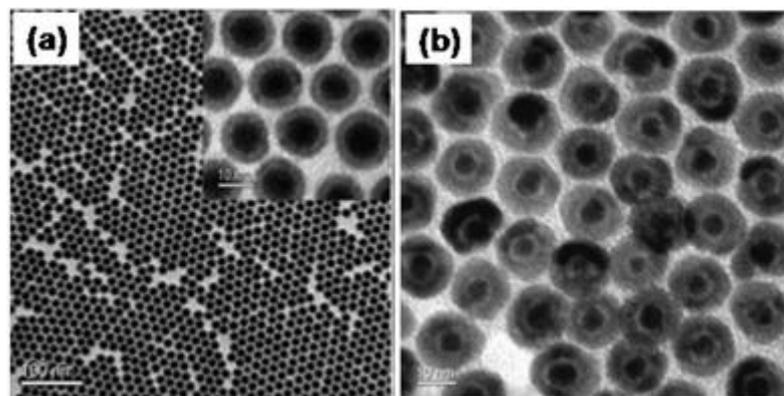


Figura 7. Imagens TEM de nanopartículas com estrutura caroço-casca Fe/Fe₃O₄ (a) sem tratamento térmico (HRTEM em destaque) (b) após tratamento térmico (PENG *et al*, 2006)

Outra vantagem dos métodos de química coloidal é a possibilidade de controle da morfologia (Figura 8) que pode levar à formação de nanocristais altamente anisotrópicos como nanobastões e nanofios [SONG & ZHANG, 2004; ZHANG *et al*, 2008; BAO *et al*, 2009;

SILVA & VARANDA, 2011]. Em geral, o controle da morfologia é conseguido pela variação da relação surfactante/solvente e da velocidade de aquecimento durante o processo de síntese. A primeira síntese coloidal de nanocristais de FePt foi relatada por Sun e colaboradores (2000). Eles basearam-se na decomposição térmica de $\text{Fe}(\text{CO})_5$ e redução de acetilacetato de Pt(II) por 1,2-hexadecanodiol, na presença dos surfactantes ácido oléico e oleiamina. O uso de dióis ou poliálcoois para reduzir sais metálicos a partículas metálicas já era conhecido como método poliol [FIÉVET *et al*, 1989]. Utilizando como semente núcleos de FePt de 3 nm, nanocristais monodispersos com estrutura fcc até 10 nm foram preparados.

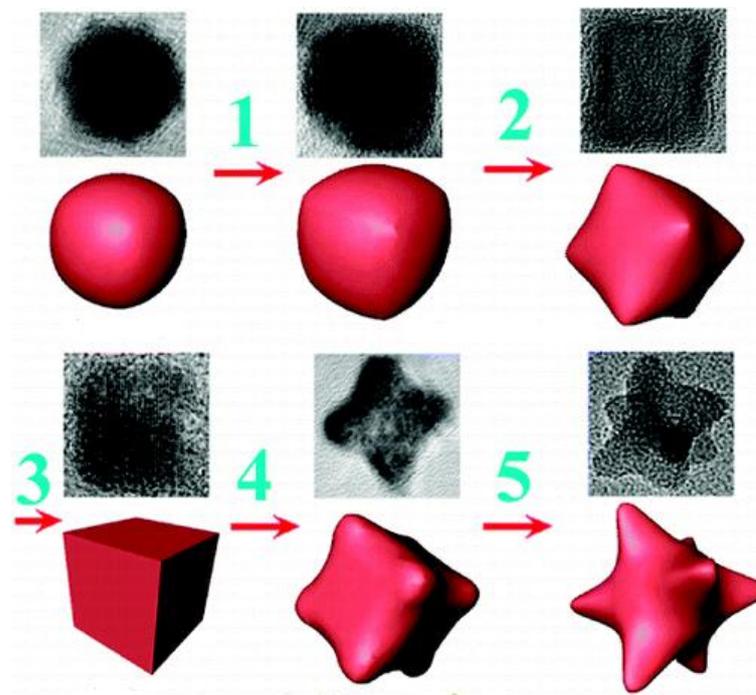


Figura 8. Diferentes morfologias de nanopartículas de CoFe_2O_4 obtidas variando a velocidade de aquecimento durante decomposição térmica de oleato de Fe (BAO *et al*, 2009)

Embora a fase fct seja termodinamicamente estável, alguns fatores são propostos na literatura como determinantes para a formação da fase fcc geralmente obtida. São eles o tamanho de partícula, a estequiometria Fe:Pt e a segregação de Pt na superfície. Cálculos teóricos (WELLER *et al*, 2001], entretanto, têm indicado que partículas tão pequenas quanto 3 nm podem apresentar a fase fct. Alguns resultados experimentais também relatam a formação da fase fct em condições de cinética controlada [VARANDA & JAFELICCI, 2006]. O

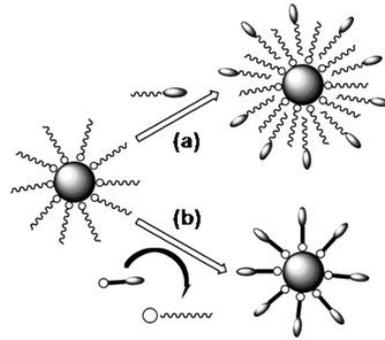
efeito da segregação superficial não foi estudado até o momento. Para obter a fase fct de interesse, a maior parte dos trabalhos relatados baseia-se na estratégia de controle da estequiometria. Tal estratégia consiste no uso de diferentes precursores em substituição à carbonila metálica $\text{Fe}(\text{CO})_5$ (método poliol modificado), conhecida por sua alta volatilidade responsável pelos desvios da estequiometria. Beck e colaboradores (2011) introduziram acetilacetato de Fe (III) como fonte de Fe e atingiram maior controle de estequiometria (% Pt= 43-52) em comparação com valores reportados na literatura (% Pt= 20-70). Apesar disso, o produto obtido foi caracterizado com fase cristalina fcc. Nanopartículas de FePt com apenas 50% de fase fct foram produzidas pelo método poliol modificado, por controle cinético da reação, utilizando menor temperatura, menor velocidade de aquecimento e agitação mecânica mais branda. Também o uso de outros precursores como FeCl_2 , $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ ou $\text{Fe}(\text{acetato})_2$ não resultou na formação de fase fct, a qual só foi obtida por tratamento térmico acima de 580 °C [HARPENESS & GEDANKEN, 2005; JIA *et al*, 2006; SEBT *et al*, 2009]. Nguyen e colaboradores (2006) propuseram $\text{Na}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ como fonte de Fe para produzir partículas com estequiometria Fe:Pt igual a 1:1, na tentativa de promover a formação de fase fct. O controle da estequiometria seria garantido devido à reação $\text{Fe}^{-2} + \text{Pt}^{+2} \rightarrow \text{FePt}$, segundo os autores. A síntese direta da fase fct só foi conseguida usando oleiamina como único surfactante e hidrocarbonetos de alto ponto de ebulição (> 330 °C) como solvente, o que produziu composições enriquecidas em Fe. A inesperada formação de fases ricas em Fe foi atribuída a maior afinidade do grupo amina pelos átomos de Pt da superfície o que impediria o crescimento do núcleo de Pt inicialmente formado e sobre o qual ocorreria a deposição de Fe. A estrutura FePt homogênea seria formada por difusão em altas temperaturas.

5. Química da superfície de nanopartículas de FePt

Para as aplicações de nanopartículas em biomedicina e armazenamento magnético, é necessário garantir sua estabilidade, por longos períodos de tempo, contra oxidação, agregação e precipitação. Especialmente no caso de nanopartículas metálicas ou de ligas metálicas, estratégias de proteção da superfície com agentes de recobrimento são especialmente importantes. A natureza do recobrimento determina o arranjo geométrico sobre a superfície (tamanho do colóide) e também a biocompatibilidade, biodisponibilidade e biodistribuição. O recobrimento também reduz a interação cooperativa entre os dipolos

magnéticos, condição desejável em armazenamento magnético. O efeito do recobrimento orgânico/inerte sobre as propriedades magnéticas não é precisamente conhecido. Quando o recobrimento é constituído de material antiferromagnético, a interface bimagnética pode apresentar alta anisotropia e estabilização da magnetização, propriedades importantes em spintrônica, magnetos permanentes e gravação magnética [LU *et al*, 2007].

As principais estratégias de proteção contra oxidação pelo oxigênio do ar ou erosão por ácidos e bases presentes em meio fisiológico consistem na formação de uma estrutura do tipo caroço-casca na qual a casca (agente de recobrimento ou proteção) é constituída de componentes orgânicos (surfactantes ou polímeros) ou inorgânicos (sílica, carbono, metais nobres ou outros óxidos). Os métodos de química coloidal utilizam surfactantes contendo grupos com afinidade pela superfície, principalmente combinações ácido graxo/amina do ácido graxo, de modo que as partículas produzidas são hidrofóbicas e inadequadas para aplicações biológicas como tal. Para tornar as nanopartículas hidrofílicas, suas superfícies são funcionalizadas por adição ou troca de surfactantes (Figura 9). Na adição de surfactantes, a extremidade apolar de moléculas anfifílicas é parte integrante de uma dupla camada que inclui a cadeia de hidrocarbonetos inicialmente presente. A extremidade polar é dirigida para a solução, produzindo solubilidade em água. A estratégia de troca baseia-se na substituição direta da molécula surfactante original por um surfactante bifuncional, com um grupo funcional capaz de forte ligação química à superfície e outro de caráter polar, responsável pela hidrofiliabilidade. O grupo polar pode ser utilizado para funcionalização adicional da nanopartícula com outras moléculas, como PEG (melhora biocompatibilidade, tempo de circulação no sangue e eficiência de internalização), dextran e PVP (estabilizam colóide, melhoram tempo de circulação). A estratégia de troca resulta em maior estabilidade coloidal. Revisões da literatura sobre os agentes de recobrimento utilizados na funcionalização e proteção de nanopartículas magnéticas foram publicadas por Gupta & Gupta (2005) e Lu e colaboradores (2007). Além dos efeitos de proteção e biocompatibilidade, a funcionalização pode ser feita com o objetivo de conferir bioespecificidade ou bioseletividade à superfície, utilizando macromoléculas com afinidade pelas células alvo [GUPTA & GUPTA, 2005; Lu *et al*, 2007; XIE *et al*, 2008; FREY *et al*, 2009].



**Figura 9. Estratégias de proteção/funcionalização da superfície por
(a) adição (b) troca de surfactante (FREY *et al*, 2009)**

Nanopartículas de FePt são usualmente estabilizadas com uma combinação de ácido carboxílico (RCOOH) e amina (RNH₂), onde R = grupo alquil [NGUYEN *et al*, 2005; CHEN *et al*, 2006; YANO *et al*, 2009]. A superfície dessas partículas, após estabilização, apresenta grupos carboxilato ligados covalentemente ao Fe, seja como quelato envolvendo dois átomos de O ou como espécie monodentada utilizando apenas um átomo de O. O átomo de Pt estabelece ligações de coordenação com os grupos amina, doadores de elétrons. As moléculas de surfactante contendo grupos carboxilato e amina podem ser substituídas por estruturas similares com afinidade por Fe ou Pt [YAN *et al*, 2006; CHIANG *et al*, 2007; VARANDA *et al*, 2008; YANO *et al*, 2009]. Esse procedimento tem sido usado para controlar o espaçamento entre partículas em estruturas auto-organizadas. Por ex., grupos alquil de cadeia longa podem ser substituídos por outros de cadeia mais curta, reduzindo o espaçamento e alterando a geometria da rede e as propriedades magnéticas [SUN, 2006, SILVA & VARANDA, 2011]. A substituição das moléculas de surfactante por hidróxido de tetrametilamônio (TMAOH) confere caráter hidrofílico à superfície devido à formação de uma dupla camada elétrica. Moléculas contendo grupos tiol e sílica também têm sido utilizadas para prover solubilidade em meio aquoso, condição necessária para bioaplicações [GU *et al*, 2003; XU *et al*, 2004]. A alta afinidade de FePt por S também permite a preparação de materiais multifuncionais como FePt@CdS, FePt@ZnS e FePt@Ag com propriedades magnéticas e óticas [GU *et al*, 2004; GU *et al*, 2005a; GU *et al*, 2005b].

6. Perspectivas

Nanopartículas de FePt são materiais promissores nas áreas de armazenamento magnético e de biomedicina devido a elevadas anisotropia e magnetização de saturação. Em tais

aplicações, o controle do grau de monodispersão e da morfologia são parâmetros importantes para a obtenção de propriedades magnéticas controladas. Nanocristais monodispersos de FePt preparados por métodos de química coloidal apresentam maior monodispersão ($S < 5\%$) e maior controle de morfologia que os métodos físicos comumente utilizados. Alguns desafios, entretanto, devem ainda ser solucionados: i) a preparação direta de nanocristais com estrutura fct eliminaria os problemas de agregação e sinterização decorrentes do tratamento térmico acima de 500 °C, utilizado para transformar a fase fcc em fase fct; ii) a alta anisotropia necessária aos meios de gravação poderia ser atingida usando nanocristais de alta razão de aspecto, como nanofios e nanobastões, o que exige conhecimento do mecanismo de formação e crescimento dos nanocristais; iii) a estabilidade química deve ser garantida e depende de estratégias de recobrimento da superfície altamente reativa, as quais são baseadas na química de grupos carboxilato e amina.

7. Bibliografia

Bao N, Shen L, Na W, Padhan P, Turner CH, Gupta A. **Formation mechanism and shape control of monodisperse magnetic CoFe_2O_4 nanocrystals.** Chem. Mater. 21, 3458-3468, 2009.

Beck Jr W, Souza CGS, Silva TL, Jafelicci Jr M, Varanda LC. **Formation mechanism via a heterocoagulation approach of FePt nanoparticles using the modified polyol process.** J. Phys. Chem. C 115, 10475-10481, 2011.

Carbone L, Cozzoli PD. **Colloidal heterostructured nanocrystals: synthesis and growth mechanism.** Nano Today 5, 449-493, 2010.

Chen M, Kim J, Liu JP, Fan H, Sun S. **Synthesis of FePt nanocubes and their oriented self-assembly.** J. Amer. Chem. Soc. 128, 7132-7133, 2006.

Chiang PC, Hung DS, Wang JW, Ho CS, Yao YD. **Engineering water-dispersible FePt nanoparticles for biomedical applications.** IEEE Trans. Magn. 43-6, 2445-2447, 2007.

Choe G. **Highly in-plane oriented CoCrPtB longitudinal media for 130-Gb/in² recording.** IEEE Trans. Magn. 39, 633-639, 2003.

Eisberg R, Resnick R. **Física Quântica: átomos, moléculas, sólidos, núcleos e partículas.** Editora Campus, Rio de Janeiro, 1980.

Fiévet F, Lagier JP, Figlarz. **A novel chemical route to superconducting nanoparticles.** MRS Bull. 14, 29-32, 1989.

Frey NA, Peng S, Cheng K, Sun S. **Magnetic nanoparticles: synthesis, functionalization and applications in bioimaging and magnetic energy storage.** Chem. Soc. Rev. 38, 2532-2542, 2009.

Gao Y, Zhang XW, Tin ZG, Si FT, Bai YM, Zhang XL. **L1₀ FePt nanoparticles with distinct perpendicular magnetic anisotropy prepared on Au buffer layers by a micellar method.** J. Appl. Phys. 109, 113907/1-5, 2011.

Gupta AK, Gupta M. **Synthesis and surface engineering of iron oxide nanoparticles for biomedical applications.** Biomaterials 26, 3995-4021, 2005.

Harpeness R, Gedanken A. **The microwave-assisted polyol synthesis of nanosized hard magnetic material, FePt.** J. Mater. Chem. 15, 698-702, 2005.

Jia Z, Kang S, Shi S, Nikles DE, Harrel JW. **Improved synthesis and easy-axis alignment of L1₀-FePt nanoparticles.** J. Appl. Phys. 99, 08E904/1-3, 2006.

Kang S, Jia Z, Shi S, Nikles DE, Harrel JW. **Easy axis alignment of chemically partially ordered FePt nanoparticles.** Appl. Phys. Lett. 86, 062503/1-3, 2005.

Kitakami O, Shimada Y, Oikawa K, Daimon H, Fukamishi K. **Low-temperature ordering of L1₀-CoPt thin films promoted by Sn, Pb, Sb and Bi additives.** Appl. Phys. Lett. 78, 1104-1106, 2001.

LaMer VK, Dinegar RH. **Theory, production and mechanism of formation of monodispersed hydrosols.** J. Amer. Chem. Soc. 72-11, 4847, 1950.

Li YL, Feng TF, Chen ZY. **Dependence of microstructure and magnetic properties of FePt/B nanocomposite films on boron content.** Appl. Surface Sci. 257, 3666-3669, 2011.

Lim B, Yu T, Park J, Zheng Y, Xia Y. **Mixing an aqueous suspension of Pd or Au nanocrystals with a less polar solvent can cause changes in size, morphology or both.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 50, 6052-6055, 2011.

Lu AH, Salabas EL, Schuth F. **Magnetic nanoparticles: synthesis, protection, functionalization and application.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 1222-1244, 2011.

Maeda T, Kai T, Kikitsu A, Nagase T, Akiyama J. **Reduction of ordering temperature of an FePt-ordered alloy by addition of Cu.** *Appl. Phys. Lett.* 80, 2147-2149, 2002.

Moulson AJ, Herbert JM. **Electroceramics: materials, properties, applications.** John Wiley, New York, 2003.

Na JG. **On the order-disorder phase transformation of FePt magnetic thin films during annealing.** *J. Mater. Sci. Lett.* 19, 1171-1173, 2000.

Narisawa T, Hasegawa T, Ishio S, Yamane H. **[001]-oriented nonepitaxial growth in L1₀-ordered FePt thin film by SiO₂ addition and rapid thermal annealing.** *J. Appl. Phys.* 109, 033918/1-7, 2011.

Nguyen HL, Howard LEM, Stinton GH, Giblin SR, Tanner BK, Terry I, Hughes AK, Ross IM, Serres A, Evans JSO. **Synthesis of size-controlled fcc and fct FePt nanoparticles.** *Chem. Mater.* 18, 6414-6424, 2006.

Nguyen HL, Howard LEM, Stinton GH, Giblin SR, Tanner BK, Terry I, Hughes AK, Ross IM, Serres A, Burkstummer H, Evans JSO. **Synthesis of monodispersed fcc and fct FePt/FePd nanoparticles by microwave irradiation.** *J. Mater. Chem.* 15, 5136-5143, 2005.

Park J, Joo J, Kwon SG, Jang Y, Hyeon T. **Synthesis of monodisperse spherical nanocrystals.** *Angew. Chem. Int. Ed.* 46, 4630-4660, 2007.

Piramyagan SN. **Perpendicular recording media for hard disk drives.** *J. Appl. Phys.* 102, 011301/1-22, 2007.

Sebt SA, Parhizgar SS, Farahmandjou M, Aberomand P, Akhavan M. **The role of ligands in the synthesis of FePt nanoparticles.** *J. Supercond. Nov. Mag.* 22, 849-854, 2009.

- Silva TL, Varanda LC. **Perpendicularly self-oriented and shape-controlled L1₀-FePt nanorods directly synthesized by a temperature-modulated process.** Nano Res Lett. DOI 10.1007/s12274-011-0122-0, 2011.
- Song Q, Zhang ZJ. **Shape control and associated magnetic properties of spinel cobalt ferrite nanocrystals.** J. Amer. Chem. Soc. 126-19, 6164-6166, 2004.
- Sun S. **Recent advances in chemical synthesis, self-assembly and applications of FePt nanoparticles.** Adv. Mater. 18, 393-403, 2006.
- Sun S, Fullerton SE, Weller D, Murray CB. **Compositionally controlled FePt nanoparticle materials.** IEEE Trans. Mag. 37-4, 1239-1243, 2001.
- Sun S, Murray CB, Weller D, Folks L, Moser A. **Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices.** Science 287, 1989-1992, 2000.
- Tsai JL, Liu BF, Tseng HT, Tai HW, Wang JM. **Magnetic properties and micro-structure of exchange coupled (FePt-Fe)/(Ag-FePt) films.** IEEE Trans. Mag. 47-3, 509-512, 2009.
- Valenzuela R. **Magnetic Ceramics.** Cambridge, Cambridge University press, 1994.
- Varanda LC, Imaizumi M, Santos FJ, Jafelicci Jr M. **Iron oxide versus Fe₅₅Pt₄₅/Fe₃O₄: improved magnetic properties of core/shell nanoparticles for biomedical applications.** IEEE Trans. Mag. 44-11, 4448-4451, 2008.
- Varanda LC, Jafelicci Jr. **Self-assembled FePt nanocrystals with large coercivity: reduction of the fcc-to-L1₀ ordering temperature.** J. Amer. Chem. Soc. 128, 11062-11066, 2006.
- Zhang Y, Zhu J, Song X, Zhong X. **Controlling the synthesis of CoO nanocrystals with various morphologies.** J. Phys. Chem C 112, 5322-5327, 2008.
- Weller D, Sun S, Murray C, Folks L, Moser A. **Moke spectra and ultrahigh density data storage perspective of FePt nanomagnet arrays.** IEE Trans. Mag. 37-4, 2185-2187, 2001.
- Xie J, Chen K, Lee HY, Xu C, Hsu AR, Peng S, Chen X, Sun S. **Ultrasmall c(RGDyK)-Coated Fe₃O₄ Nanoparticles and Their Specific Targeting to Integrin α_vβ₃-Rich Tumor Cells.** J. Amer. Chem. Soc. 130, 7542-7543, 2008.

Xu C, Xu K, Gu H, Zhong X, Guo Z, Zheng R, Zhang X, Xu B. **Nitrilotriacetic Acid-Modified Magnetic Nanoparticles as a General Agent to Bind Histidine-Tagged Proteins.** J. Amer. Chem. Soc. 126, 3392-3394, 2004.

Yang FJ, Wang H, Wang HB, Wang BY, Wang XL, Gu HS, Yang CP. **Low-temperature ordering and enhanced coercivity of L1₀-FePt thin films with Al underlayer.** Appl. Surface Sci. 257, 3216-3219, 2011.

Yan Q, Purkayasha A, Kim T, Kroger R, Bose A, Ramanah G. **Synthesis and assembly of monodisperse high-coercivity silica-capped FePt nanomagnets of tunable size, composition and thermal stability from microemulsions.** Advanced Materials 18, 2569-2573, 2006.

Yano K, Nadwana V, Chaubey GS, Poudyal N, Kang S, Arami H, Griffis J, Liu JP. **Synthesis and characterization of magnetic FePt/Au core-shell nanoparticles.** J. Phys. Chem. C 113, 13088-13091, 2009.