



Universidade Federal de Pernambuco
Centro de Ciências Exatas e da Natureza
Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais

Yuset Guerra Dávila

Estados magnéticos e reversão da magnetização em nanoesferas ocas de cobalto

Recife

2019

Yuset Guerra Dávila

Estados magnéticos e reversão da magnetização em nanoesferas
ocas de cobalto

Trabalho apresentado ao Programa de Pós-graduação em Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco como requisito para obtenção do grau de Doutor em Ciência de Materiais.

Área de concentração: Materiais magnéticos

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández

Orientador: Dr. Ramón Raudel Peña Garcia

Coorientador: Prof. Dr. André Galembeck

Recife

2019

Catálogo na fonte
Bibliotecária Elaine Freitas CRB4-1790

G934e Guerra Dávila, Yuset
Estados magnéticos e reversão da magnetização em
nanoesferas ocas de cobalto/ Yuset Guerra Dávila. – 2019.
114 f.: fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco.
CCEN. Ciência de Materiais. Recife, 2019.
Inclui referências, apêndice e anexo.

1. Materiais Magnéticos. 2. Nanoesferas ocas. 3. Simulação
Micromagnética. I. Padrón Hernández, Eduardo (orientador). II.
Título.

621.3 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2019-10

YUSET GUERRA DÁVILA

**ESTADOS MAGNÉTICOS E REVERSÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM
NANOESFERAS OCAS DE COBALTO**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 14/02/2019.

BANCA EXAMINADORA

Prof^o. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Orientador)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dr. Rene Rodrigues Montenegro Filho (Examinador Externo)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^o. Dra. Janaína Versiani dos Anjos (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Juliana Angeiras Batista da Silva (Examinadora Externa)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof^a. Dra. Maria Goreti Carvalho Pereira (Examinadora Interna)
Universidade Federal de Pernambuco

“Aos mortos da minha felicidade”

AGRADECIMENTOS

Quero agradecer à minha família e amigos (que são como família) pela ajuda ao longo destes anos e da vida toda. “Eu sou como sou, e de quase todo mundo eu pedi emprestado”, diz o poeta. Eu acredito nisso. Obrigado, obrigado, obrigado.

Agradecimentos para os membros do projeto *abnT_EX2*, uma suíte para L^AT_EX que atende aos requisitos das normas da ABNT, que foi utilizado para fazer o documento.

À agência CNPq pelo apoio financeiro e às agências CAPES, FINEP e FACEPE que possibilitaram a manutenção dos laboratórios e também apoiam o Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE.

RESUMO

Neste trabalho apresentamos um estudo da reversão da magnetização e dos estados magnéticos em remanência de ordenamentos de nanoesferas ocas ferromagnéticas de cobalto. O estudo é realizado por simulação micromagnética usando NMAG, um simulador baseado no método de elementos finitos (MEF) e o MUMAX3, um pacote de simulação acelerada por unidades de processamento gráfico (*GPU*), baseado no método de diferenças finitas (MDF). Nossos resultados revelaram que o processo de reversão é fortemente dependente dos parâmetros geométricos. Em esferas ocas isoladas (ordenamentos zero-dimensionais 0D), com raio externo, $R_e = 20$ nm, predomina o estado mono-domínio. Para o raio externo de $R_e = 30$ nm, ocorre um processo de *switching* duplo: do estado *onion* para o estado *curling-vortex* e do estado *curling-vortex* para o estado *onion* inverso. Essas transições envolvem diferentes processos físicos, alguns são livres de nucleação, e outros envolvem nucleação de domínios. Para cascas finas, a reversão é dominada pela nucleação de um domínio *onion* inverso. Em ordenamentos unidimensionais 1D (cadeias formadas por oito esferas ocas), os valores elevados de coercividade (600 Oe - 1800 Oe) são atribuídos aos efeitos da anisotropia de forma, devido ao aumento da razão de aspecto da geometria 1D da cadeia. Os estados magnéticos em remanência para cadeias com esferas de 15 nm encontram-se em modo *onion*. Este resultado da simulação numérica indica que a interação interpartícula (entre as esferas ocas) dentro da cadeia é provavelmente insignificante. Para cadeias com esferas ocas de raio externo $R_e = 30$ nm, as configurações de magnetização em remanência ocorrem pelo estado *curling-vortex*. O estado *curling-vortex* é preservado para cadeias de esferas ocas orientadas aleatoriamente, onde podemos encontrar um estado bem definido para cada esfera dentro da cadeia. Em arranjos hexagonais de sete esferas ocas (ordenamentos bidimensionais 2D) o processo de magnetização é influenciado pela interação dipolar e acontece de modo diferente aos processos em esferas ocas isoladas e ordenamentos 1D. Para o raio externo de 20 nm predomina um modo coerente alternado. Em cascas mais finas, a energia dipolar contribui para um resultado inesperado, a configuração *curling-vortex* aparece como uma solução possível. Para esferas de 30 nm, a configuração é no modo misto (modos mono-domínio e *curling-vortex*). O modo mono domínio predomina quando a distância entre esferas diminui. O estudo é importante no sentido de relatar o papel de cada solução dos estados fundamentais conhecidos para este tipo de geometria além de ser um ponto de partida para demonstrar que as soluções da reversão de magnetização para uma esfera oca isolada, não necessariamente satisfazem as soluções para ordenamentos de este tipo de nano-objetos. O estudo pode contribuir em aplicações, tais como gravação magnética e memórias magnéticas de acesso aleatório (*MRAMs*), onde estados magnéticos bem definidos e estáveis em remanência são desejados.

Palavras-chave: Nanoesferas ocas. Simulação Micromagnética. NMAG. MUMAX3. *Switching field*. Cobalto.

ABSTRACT

In this work, we present a study about the magnetization reversal and magnetic states in remanence, of cobalt ferromagnetic hollow nanospheres. The study was carried out by micromagnetic simulation, using NMAG (simulator based on the finite element method) and the MUMAX3 (accelerated simulator package by graphics processing units (GPU), based on the finite difference method (FDM)). The magnetization reversion process is strongly dependent of the geometrical parameters. In isolated hollow spheres (zero dimensional), for particles of 20 nm, the single-domain state predominates. For larger sizes (30 nm) the double switching process occurs: from the onion state to the curling-vortex state and from the curling-vortex state to the inverse onion state. These transitions involve different physical processes, some are of free nucleation, and others involve nucleation domains. For thin shells, the reversion is dominated by nucleation of an inverse onion domain. In 1D arrays (chains formed by eight hollow spheres), the high coercivity values (600 Oe - 1800 Oe) are attributed to the surface anisotropy effects, due to the increase in the aspect ratio. The zero field magnetic states for chains with spheres of 15 nm are in onion mode. This result indicates that the inter particle interaction (between the hollow spheres) within the chain is probably insignificant. For chains of hollow spheres of 30 nm, the zero field configurations occur by the curling-vortex state. This configuration of moments is expected for an isolated hollow sphere. The curling-vortex state is preserved for chains of hollow spheres randomly oriented, where we can find a well-defined state for each particle within the chain. For hexagonal arrangements of seven hollow spheres (2D ordering) the magnetization process is influenced by dipole interaction and occurs differently to the processes in isolated hollow spheres and 1D array. For 20 nm the coherent mode predominates, but arises in different directions from one sphere to another, within the arrangement. In finer shells, the dipole energy contributes to an unexpected result; the curling-vortex configuration appears as a possible solution. For spheres of 30 nm, the configuration appears in mixed mode (mono-domain and curling-vortex mode). The single-domain mode predominates when the distance between spheres decreases. Finally, this study is important for reporting the role of each solution of the fundamental states for this type of geometry. In addition, we have shown that solutions of magnetization reversal for an isolated hollow sphere do not necessarily satisfy the solutions for orderings of this type of nano-objects. This study may contribute to applications, such as, magnetic recording and random access magnetic memories (MRAMs), where magnetic states well-defined and stable are desired.

Keywords: Hollow-nanospheres. Micromagnetic Simulation. NMAG. MUMAX3. Switching field. Cobalt.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Escala micromagnética. O micromagnetismo é válido em uma escala intermediária entre as distâncias atômicas e os domínios magnéticos.	25
Figura 2	– Esquema da dinâmica da magnetização $\vec{M}$ em presença de um campo magnético $\vec{H}_{eff}$. Sem amortecimento (trajetória amarela) a magnetização gira ao redor do campo com frequência $-\gamma_0 \vec{H}_{eff}$. Com amortecimento (trajetória azul), depois de um intervalo de tempo, a magnetização precessa até que se alinha com o campo, devido ao termo dissipativo $\vec{M} \times d\vec{M}/dt$	27
Figura 3	– Discretização da geometria utilizando os enfoques do MDF e MEF no caso de uma esfera ferromagnética. a) O MDF, o malhado e feito dividindo a geometria em cuboides. b) No caso do MEF, o malhado utiliza tetraedros para dividir a geometria.	31
Figura 4	– Efeito escada na geometria na discretização no MDF. a) Celas irregulares perto da fronteira da amostra quando é usada uma discretização uniforme. b) Aproximação de escada: as células irregulares perto do limite foram substituídas por retângulos.	32
Figura 5	– Numerando os nós em um elemento finito tetraedral. Os nós coincidem com os vértices do tetraedro.	35
Figura 6	– Geometria de uma esfera oca, composta de uma casca sólida orgânica ou inorgânica e encerrando uma cavidade preenchida com gás.	41
Figura 7	– Métodos de preparação de esferas ocas baseados na estratégia de sacrifício do <i>template</i>	42
Figura 8	– Esquema convencional do método de <i>hard template</i>	43
Figura 9	– Geometria de uma esfera oca ferromagnética. R_e é o raio externo e R_i é raio interno. $R_e - R_i$ é a espessura da casca. ($\epsilon = R_i/R_e$)	51
Figura 10	– Representação esquemática das possíveis configurações de magnetização em nanoesferas ocas ferromagnéticas. a) Modo mono-domínio, correspondendo a uma configuração de tipo quadrupolo. b) Modo de dois-domínios, que corresponde a uma configuração tipo octopolo. c) Modo <i>curling-vortex</i> e d) Modo quatro-domínios. As duas últimas configurações são com vórtices que ocorrem nas calotas esféricas.	52
Figura 11	– Representação esquemática do modo <i>curling-vortex</i> . a) A esfera oca ferromagnética é dividida na região <i>curling</i> e a região vórtice, que é caracterizada pelo raio de vórtice R_v e pelo raio do núcleo do vórtice b , localizado nas calotas esféricas. b) Zoom da região vórtice.	54
Figura 12	– Diagrama de fase das configurações de magnetização de baixa energia no caso de FePt.	56

Figura 13 – Diagrama de fase das configurações de magnetização de baixa energia no caso de materiais moles (Fe, Co e Py).	57
Figura 14 – Configurações da magnetização para nanoesferas ocas de cobalto, que representam os estados fundamentais de magnetização de campo zero, obtidos por simulação micromagnética utilizando OOMMF. a) e b) Modo coerente para $R_e = 12\text{ nm}$ e $\varepsilon = 0.6$. c) e d) Modo <i>curling-vortex</i> para $R_e = 50\text{ nm}$ e $\varepsilon = 0.3$	57
Figura 15 – Esquema da configuração <i>onion</i> proposta no caso de esferas ocas de Co. A configuração de magnetização de um estado <i>onion</i> em 3D é uma variação do estado de mono-domínio, no qual a direção de magnetização em cada ponto local se desvia da distribuição homogênea paralela.	58
Figura 16 – Configurações da magnetização do estado <i>onion</i> para nanoesferas ocas de cobalto de $R_e = 32\text{ nm}$ e $\varepsilon = 0.5$, calculados por simulação micromagnética utilizando OOMMF.	59
Figura 17 – a) Geometria para a esfera oca de cobalto, mostrando os raios interno e externo, R_i e R_e respectivamente, como os principais parâmetros geométricos utilizados. A espessura é definida por $\varepsilon = R_i/R_e$. Neste trabalho, tomamos o eixo de fácil magnetização devido à anisotropia magnetocristalina, orientada ao longo do eixo Z. b), c) Malhado gerado no Netgen usado para a implementação do método de elementos finitos.	61
Figura 18 – Curvas de histerese simuladas em uma esfera oca isolada de cobalto para vários tamanhos R_e e espessura $\varepsilon = 0.3$	63
Figura 19 – Curva de histerese simulada para uma esfera oca isolada de cobalto de raio externo $R_e = 20\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$. Na reversão de magnetização, predomina o modo mono-domínio.	64
Figura 20 – Curva de histerese simulado para uma esfera oca de cobalto isolada de raio externo $R_e = 30\text{ nm}$ e parâmetro de espessura, $\varepsilon = 0.5$. Começando em saturação positiva, na posição 1, no modo de mono-domínio. Neste processo de <i>switching</i> da magnetização, ocorre uma transição do modo mono-domínio para o modo <i>onion</i> (posição 2). Na posição 3, correspondente à remanência, com o estado bem definido de <i>curling-vortex</i> . A partir deste estado, o campo inverte a direção até a saturação negativa e o processo de inversão passa novamente por uma transição na posição 4 com o modo de transição de <i>onion</i> inverso até se tornar no modo de mono-domínio, quando a saturação é alcançada na posição 5.	65

Figura 21 – Configuração da magnetização do estado <i>onion</i> para a esfera oca de cobalto de $R_e = 30\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$ que corresponde ao campo externo $H_{ext}=6.8\text{ kOe}$. Esta configuração se corresponde com a posição 2 da Figura 20. a) Configuração em 3D. b) Corte transversal da configuração de magnetização no plano XY ($Z = 0$).	66
Figura 22 – Configuração da magnetização do estado <i>curling-vortex</i> para esfera oca de cobalto de $R_e = 30\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$ em remanência ($\vec{H}_{ext} = \vec{0}$). Esta configuração se corresponde com a posição 3 da Figura 20. a) Configuração em 3D. b) Corte da configuração de magnetização no plano XY ($Z = 0$). . .	67
Figura 23 – Processo de reversão da magnetização em uma esfera oca de cobalto de $R_e = 30\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$. Começando no estado de mono-domínio em saturação positiva, com a diminuição do campo externo, a configuração de magnetização mostra a transição do estado <i>onion</i> para o estado <i>curling-vortex</i> . Quando o campo externo se inverte, acontece novamente um processo de transição de <i>curling-vortex</i> para o estado de <i>onion</i> inverso e finalmente ao estado mono-domínio em saturação negativa. a) Estado mono-domínio. b) Estado <i>onion</i> . c) Estado <i>curling-vortex</i> na remanência. d) Durante o <i>switching</i> . e) Estado <i>onion</i> inverso. f) Estado mono-domínio.	68
Figura 24 – Curva de histerese simulada de uma esfera oca isolada de cobalto de raio externo $R_e = 30\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.8$	70
Figura 25 – Processo de reversão da magnetização em uma esfera oca de cobalto de $R_e = 30\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.8$. a) Estado <i>onion</i> . b) Durante a nucleação. c) Estado <i>curling-vortex</i> instável. d) Estado <i>onion</i> inverso.	70
Figura 26 – <i>Switching field</i> para a transição de <i>onion</i> a <i>curling-vortex</i> e <i>curling-vortex</i> a <i>onion</i> inverso em função da espessura ε para a esfera oca de $R_e = 30\text{ nm}$. . .	71
Figura 27 – <i>Switching field</i> para a transição de <i>onion</i> a <i>curling-vortex</i> e <i>curling-vortex</i> a <i>onion</i> inverso em função do raio externo R_e para a espessura de $\varepsilon = 0.5$. . .	72
Figura 28 – Geometria de uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto. a) Geometria em 3D da cadeia, mostrando a direção de aplicação do campo magnético externo. b) Malhado de elementos finitos da geometria da cadeia de esferas ocas de cobalto gerado com NETGEN.	73
Figura 29 – Curvas de histerese simuladas variando o ângulo de aplicação do campo em uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto com $\varepsilon = 0.5$. a) Cadeia 1D constituída por esferas de $R_e = 15\text{ nm}$ e b) Cadeia 1D de esferas ocas de $R_e = 30\text{ nm}$	74
Figura 30 – Dependência angular da coercividade e da magnetização remanente reduzida para uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto $\varepsilon = 0.5$. a) $R_e = 15\text{ nm}$ e b) $R_e = 30\text{ nm}$	75

Figura 31 – a) Curvas de histerese simuladas variando o ângulo de aplicação do campo em uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto com $R_e = 30\text{nm}$ e $\varepsilon = 0.8$. b) Dependência angular da coercividade e a magnetização remanente reduzida para uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto com $R_e = 30\text{nm}$ e $\varepsilon = 0.8$. .	76
Figura 32 – Configuração da magnetização de campo zero para a cadeia 1D de esferas ocas com $R_e = 15\text{nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$	77
Figura 33 – Configuração da magnetização de campo zero para a cadeia 1D de esferas ocas com $R_e = 30\text{nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$	77
Figura 34 – Configuração da magnetização de campo zero da Cadeia 1D constituída por oito esferas ocas de raio externo de 30nm e $\varepsilon = 0.8$	78
Figura 35 – a) Curva de M-H simulada para cadeias orientadas aleatoriamente (“pó”) de $R_e = 30\text{nm}$ e $\varepsilon = 0.5$, b) Configuração da magnetização em remanência para cadeias orientadas aleatoriamente constituídas por esferas de raios externos de 30nm	79
Figura 36 – Arranjo hexagonal de sete esferas ocas de cobalto. a) Arranjo hexagonal em 3D, em que se considera a anisotropia magnetocristalina uniaxial com o eixo na direção $Z[001]$. b) Vista do arranjo hexagonal no plano XY, o parâmetro l é a distância entre as superfícies exteriores das esferas no arranjo e toma os valores $l = 0$, $l = 2\text{nm}$ e $l = 4\text{nm}$	80
Figura 37 – Ciclo de histerese de uma esfera oca isolada de cobalto e de um arranjo hexagonal com as configurações mostradas na Figura 36c. Neste caso, o parâmetro l toma valores $l = 0$, $l = 2\text{nm}$ e $l = 4\text{nm}$	81
Figura 38 – Energias magnéticas em função da distância entre as superfícies externas das esferas ocas l para o arranjo de sete esferas ocas de $R_e = 20\text{nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.3$	82
Figura 39 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 20\text{nm}$ e $l = 0$. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.	83
Figura 40 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 20\text{nm}$ e $l = 2\text{nm}$. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.	84

Figura 41 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 20\text{ nm}$ e $l = 4\text{ nm}$. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.	85
Figura 42 – Energia magnética em remanência em função da distância l para o arranjo de sete esferas ocas com $R_e = 20\text{ nm}$. (a) Espessura $\varepsilon = 0.5$. (b) Espessura $\varepsilon = 0.8$	86
Figura 43 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 30\text{ nm}$ e $l = 0$. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.	87
Figura 44 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 30\text{ nm}$ e $l = 2\text{ nm}$. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.	88
Figura 45 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 30\text{ nm}$ e $l = 4\text{ nm}$. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.	89
Figura 46 – Energia magnética em remanência em função da distância l para o arranjo de sete esferas ocas com $R_e = 30\text{ nm}$. (a) Espessura $\varepsilon = 0.5$. (b) Espessura $\varepsilon = 0.8$	90

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	–	Comparação entre diferentes simuladores micromagnéticos.	39
Tabela 2	–	Parâmetros intrínsecos dos materiais.	55
Tabela 3	–	Energias magnéticas da configuração de magnetização de campo zero para o arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto para a distância $l = 0.111$	
Tabela 4	–	Energias magnéticas da configuração de magnetização de campo zero para o arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto para a distância $l = 2 \text{ nm}$	111
Tabela 5	–	Energias magnéticas da configuração de magnetização de campo zero para o arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto para a distância $l = 4 \text{ nm}$	111

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
MRAMs	Memórias magnéticas de acesso aleatório
FEM/BEM	Método híbrido de elementos finitos/elementos de contorno
0D	Ordenamentos zero-dimensionais
1D	Ordenamentos unidimensionais
2D	Ordenamentos bidimensionais
GPU	Unidades de processamento gráfico
MDF	Método de diferenças finitas
MEF	Método de elementos finitos
LLG	Landau-Lifshitz-Gilbert
FFT	Transformada Rápida de Fourier
VTK	Visualisation Toolkit

LISTA DE SÍMBOLOS

R_e	Raio exterior
R_i	Raio interior
ε	Espessura das cascas
R_e^{crit}	Raio crítico
$\vec{M}$	Vetor de magnetização
M_s	Magnetização de saturação
dV	Elemento de volume
dS	Elemento de superfície
ΔV	Volume da cela computacional
$\vec{H}_{ext}$	Campo magnético externo
$\vec{H}_{eff}$	Campo efetivo
$\vec{J}_s(\vec{r})$	Polarização espontânea
$\vec{M}_s(\vec{r})$	Magnetização espontânea
$\gamma_i(\vec{r})$	Cossenos diretores
μ_0	Permeabilidade magnética do vácuo
S_z	Componente z do spin do elétron
$\Omega(\vec{r})$	Volume atômico local
γ_0	Razão giromagnética
g	Fator de <i>Lande</i>
ω_0	Frequência de giro do elétron
μ_B	Magneton de <i>Bohr</i>
t	Tempo
α	Parâmetro de amortecimento
ϕ_t'	Densidade de energia livre de Gibbs

ϕ'_{ex}	Densidade de energia de troca
ϕ'_{an}	Densidade de energia de anisotropia
ϕ'_s	Densidade de energia dipolar
ϕ'_{Zeeman}	Densidade de energia de Zeeman
S	Entropia por unidade de volume
λ	Multiplicadores de Lagrange
$\mathcal{H}_{ex}$	Hamiltoniano de <i>Heisenberg</i>
J_i, J_j	Spin do elétron
J_{ij}	Integral de intercâmbio
$\vec{\mu}_i(\vec{r})$	Momentos magnéticos no material
A	Constante de troca
a	Distância entre os primeiro vizinhos
c	parâmetro de rede
K	Constante de anisotropia magnetocristalina uniaxial
K_1	Constante de anisotropia magnetocristalina cúbica
$\vec{\rho}(\vec{r}')$	Densidade volumétrica de carga
$\vec{\sigma}(\vec{r}')$	Densidade superficial de carga
$\vec{\nabla}$	Operador nabla
$\vec{H}_d$	Campo de desmagnetização
$\vec{H}_{ex}$	Campo de troca
$\vec{H}_s$	Campo dipolar
$\vec{r}, \vec{r}'$	Vetores de posição
ΔV	Volume da cela
$\Delta X, \Delta Y, \Delta Z$	Dimensões da malha
l_{ex}	Comprimento de troca
N_x, N_y, N_z	Numero total de celas das direções X, Y e Z respectivamente

H_L	Campo de Lorentz
E	Energia
E_V	Energia de <i>vortex</i>
E_{curl}	Energia de <i>curling</i>
V^V	Volume de <i>vortex</i>
V^{curl}	Volume do <i>curling</i>
b	raio do nucleo de <i>vortex</i>
E_d	Energia do campo disperso
E_O	Energia do estado <i>onion</i>
δ	Espessura de parede
θ	Ângulo de aplicação do campo magnético externo respeito ao eixo X
$\phi_\alpha(\vec{v})$	Funções de forma
$\delta_{i,j}$	Delta de Dirac
N_e	Número de elementos finitos
Ω	Domínio de elementos finitos
V_i	Volume em torno ao i-ésimo nó
H_{FS}	<i>Switching field</i>
l	Distância entre as esferas

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	20
2	MICROMAGNETISMO	24
2.1	ENERGIA LIVRE DE GIBBS MAGNÉTICA	25
2.2	EQUAÇÃO DA DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO	26
2.3	TERMOS DE ENERGIA QUE CONTRIBUEM NO CAMPO EFETIVO	28
2.3.1	Energia de troca	28
2.3.2	Energia de anisotropia magnetocristalina	28
2.3.3	Energias magnetostáticas	29
2.3.3.1	<i>Energia Zeeman</i>	29
2.3.3.2	<i>Energia dipolar</i>	29
2.4	MICROMAGNETISMO NUMÉRICO	30
2.4.1	O método de diferenças finitas	31
2.4.1.1	<i>Discretização do campo magnético</i>	32
2.4.1.1.1	<i>Campo externo (Zeemann)</i>	32
2.4.1.1.2	<i>Campo de troca</i>	33
2.4.1.1.3	<i>Campo de anisotropia magnetocristalina</i>	33
2.4.1.1.4	<i>Campo de desmagnetização</i>	34
2.4.1.2	<i>Discretização temporal</i>	34
2.4.2	O método de elementos finitos	35
2.4.2.1	<i>Cálculo do campo de dispersão</i>	37
2.4.3	Simuladores micromagnéticos	38
2.4.4	Pós-processamento	39
3	ESFERAS OCAS	41
3.1	MÉTODOS DE SÍNTESE DE ESFERAS OCAS	41
3.1.1	Estratégia de hard template	42
3.1.2	Estratégia de soft template	46
3.2	APLICAÇÕES DAS ESFERAS OCAS	47
3.2.1	Aplicações biomédicas	47
3.2.2	Catálise	48
3.2.3	Aplicações de energia e ambientais	48
3.2.3.1	<i>Células solares sensibilizadas com corantes (DSSCs)</i>	48
3.2.3.2	<i>Baterias de íons-lítio</i>	49
3.2.4	Sensores	49

4	ESFERAS OCAS FERROMAGNÉTICAS	50
4.1	TAMANHO CRÍTICO PARA ESFERAS OCAS FERROMAGNÉTICAS	50
4.1.1	Estado mono-domínio	51
4.1.2	Estado de dois-domínios	53
4.1.3	Estado <i>curling-vortex</i>	53
4.1.4	Estado de quatro-domínios	54
4.1.5	Estados magnéticos fundamentais e diagramas de fase	55
4.1.6	Estado <i>Onion</i>	58
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	61
5.1	ORDENAMENTO ZERO-DIMENSIONAL (0D) DE ESFERAS OCAS.	61
5.1.1	Reversão da magnetização e processos de switching em uma nanoesfera oca isolada de cobalto	61
5.2	ORDENAMENTO UNIDIMENSIONAL (1D) DE ESFERAS OCAS	73
5.2.1	Estados magnéticos em remanência e coercividade em cadeias de nanoesferas ocas de cobalto	73
5.3	ORDENAMENTO BIDIMENSIONAL (2D) DE ESFERAS OCAS	80
5.3.1	Estados magnéticos em remanência de um arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto	80
6	CONCLUSÕES	91
7	PERSPECTIVAS	93
	REFERÊNCIAS	94
	APÊNDICE A – ENERGIAS MAGNÉTICAS DO ARRANJO DE SETE ESFERAS OCAS PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES GEOMÉTRICAS	111
	ANEXO A – ARTIGOS CIENTÍFICOS E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS	112

1 INTRODUÇÃO

Os materiais magnéticos nanoestruturados despertam um grande interesse tanto do ponto de vista científico como tecnológico [1–4]. Consequentemente, muitas pesquisas recentes são direcionadas ao controle das propriedades magnéticas destes nano-objetos [5–11]. Isto constitui um grande desafio, fundamentalmente em aplicações de gravação magnética e memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAMs) [12–14]. Estas aplicações requerem um controle preciso do mecanismo de *switching* magnético: o *switching field* pode ser definido como o campo no qual uma configuração magnética muda de um estado magnético para outro, resultando em uma mudança abrupta da magnetização $\vec{M}$ [11]. Isto implica um estado magnético bem definido e estável em remanência, além de que o processo de *switching* deve ser simples e reprodutível.

Os estados magnéticos fundamentais e os mecanismos de reversão da magnetização são muito dependentes da forma, tamanho da amostra e os parâmetros dos materiais [15]. Tem sido demonstrado que à medida que o tamanho do material diminui, a configuração magnética muda de uma complexa estrutura de multidomínio para uma estrutura de mono-domínio, devido à competição entre a energia magnetostática e a energia da parede do domínio. Abaixo de um tamanho crítico, uma transição entre o estado de mono-domínio e o estado de *vortex* foi observada em muitas nanoestruturas magnéticas [16–18]. Com o objetivo de obter um estado de mono-domínio e *switching* por rotação coerente, têm sido utilizadas partículas de diversas formas, como retângulos, elipsoides, pirâmides, etc [19–22]. No entanto, nestes elementos as propriedades magnéticas são difíceis de controlar porque são muito sensíveis a flutuações da forma e rugosidade da borda. Isto leva a um complicado processo de *switching* e propagação-nucleação através de estados intermediários não homogêneos. Uma alternativa é considerar elementos circulares para favorecer estados de fechamento de fluxo como o estado *vortex* no qual se espera que a rugosidade da borda tenha um papel menor.

Neste sentido, tem sido muito estudada a geometria de anéis [5]. Os anéis exibem comportamentos de *switching*: de estado *onion* para *onion inverso*, através de um processo de *switching* duplo, de *onion* para *vortex* e *vortex* para *onion inversa* e um *switching* tripla envolvendo o estado *core-vortex* [23–25]. O estado *onion* pode ser considerado como desvio do modo mono-domínio: a direção de magnetização em diferentes pontos exibe diferentes graus de desvio em relação à direção do eixo polar [26]. Essas transições envolvem processos físicos diferentes, alguns estão livres de nucleação, alguns envolvem nucleação de domínios ou *core-vortex*.

Uma geometria com simetria esférica que tem sido foco de atenção nas últimas décadas é a esfera oca [27, 28], devido, fundamentalmente, à sua baixa densidade, elevada área superficial específica e alta porosidade. O que lhe confere promissoras aplicações em diversas áreas, como catálise, revestimentos, materiais compósitos e teranósticos, sensores, energia [29–35]

etc, que o convertem em um importante material multifuncional. No contexto do magnetismo, as esferas ocas ferromagnéticas podem apresentar propriedades físicas únicas em comparação com suas contrapartes sólidas do mesmo tamanho, devido à sua geometria oca confinada e as suas superfícies curvadas.

A coercividade é dependente do movimento da parede de domínio e a barreira de propagação da parede ao longo de uma superfície curva é maior que em uma superfície plana [36,37]. Cálculos teóricos mostraram que uma grande curvatura da parede de domínio poderia levar ao aumento da coercividade [38]. Têm sido reportada elevada coercividade e magnetização remanente em esferas ocas ferromagnéticas [39–43]. Como resultado, nas últimas décadas vários métodos de preparação de esferas ocas magnéticas foram desenvolvidos fundamentalmente usando a abordagem de sacrifício do *template* [27,44]. Bao et al.; Liu et al.[45,46] prepararam esferas ocas nano/submicrométricas de Ni usando como *soft template* um sistema de micelas. Wang et al.[40] sintetizaram cadeias de esferas ocas de Ni tendo como *soft template* o polivinilpirrolidona (PVP). Arranjos ordenados de esferas ocas de Ni foram produzidas por deposição eletroquímica em *template* de alumina [39]. Nanoesferas ocas de Ni e Ni/Pt foram sintetizadas de forma controlada por meio de um processo de redução solvotérmica [47]. Esferas ocas e cadeias de esferas ocas de Co foram obtidas por redução de acetato de Co por etileno glicol na presença de sementes de PVP e por um método simples *one-pot* em soluções poliméricas respetivamente [48,49], também de óxidos metálicos [43,44,50–54] e ligas metálicas [55–57].

Estes progressos experimentais nas esferas ocas magnéticas têm motivado os estudos magnéticos fundamentais, tais como investigações de estruturas de domínio magnético e reversão de magnetização. Os estados de magnetização de campo zero em nanoesferas ocas ferromagnéticas com raio externo, $R_e \leq 50\text{nm}$ foram calculados analiticamente para diferentes materiais magneticamente duros e moles [18,58]. Nesta geometria ocorrem configurações de magnetização simples de fechamento de fluxo interno, em lugar de configurações complexas de paredes de domínio. No caso de materiais magnéticos duros (FePt) predomina o estado de mono-domínio (para pequenas partículas) e o estado de dois domínios (para partículas maiores). Para os materiais moles (Fe, Co, Permalloy) os estados de configuração de baixa energia são o estado de mono-domínio (para tamanhos de partículas menores) e o estado *curling-vortex* (para partículas maiores). No caso específico do Co, além dos estados de mono-domínio e de *curling-vortex*, para tamanhos de partículas intermediários ocorre o estado *onion*, que foi estudado partindo de uma proposta analítica e comprovado por simulação micromagnética [26].

No entanto, o papel de cada solução durante o processo de reversão da magnetização não foi ainda estudado. A simulação micromagnética é uma ferramenta computacional que demonstrou ser efetiva no estudo de propriedades magnéticas de materiais na escala nanométrica [59,60]. Permite pesquisas de caráter teórico, para acompanhar e complementar os estudos analíticos ou experimentais, reduzindo substancialmente os custos associados à produção dos materiais, principalmente em caso de materiais caros. Baseada no modelo micromagnético [61],

proporciona o estudo dos efeitos de campos magnéticos aplicados ao material, na escala intermediária, entre os domínios magnéticos e as distâncias interatômicas, além da visualização aproximada dos processos na dinâmica da magnetização.

Para as possíveis aplicações práticas em dispositivos que utilizam nano-objetos magnéticos, uma questão crítica é o controle preciso do processo de reversão da magnetização em arranjos destes objetos. Os ordenamentos de nanopartículas magnéticas tem um grande impacto em diferentes áreas das ciências aplicadas, devido a suas restrições estruturais ou químicas na escala nanométrica ao longo de uma ou mais dimensões; complexidades das nanoestruturas, escala de comprimento extremamente pequena, baixa dimensionalidade e interação entre os objetos constituintes [62]. Além disso, os ordenamentos das nanoestruturas magnéticas tornam-se muito importantes, devido a que os efeitos mesoscópicos produzidos pelo confinamento e proximidade podem ser controlados e modificados por sua configuração geométrica. Também para explorar tanto o comportamento individual quanto coletivo dos elementos de uma forma bem definida e reproduzível. O campo do magnetismo de baixa dimensionalidade gera novas direções de pesquisa na exploração de fenômenos básicos e aplicados [60, 63]. Na literatura científica, encontram-se avanços experimentais sobre determinados tipos de ordenamentos de esferas ocas. Ordenamentos zero-dimensionais (0D): nanoesferas ocas [47, 64, 65]; ordenamentos unidimensionais (1D): tipo cadeias de esferas ocas [49, 66–68]; ordenamentos bidimensionais (2D): arranjo hexagonal de esferas ocas [39, 69–73].

Portanto, tendo em conta as ideias expostas anteriormente, o objetivo geral deste trabalho: Estudar os mecanismos de reversão da magnetização e os estados magnéticos de campo zero em ordenamentos de nanoesferas ocas ferromagnéticas de cobalto, utilizando como ferramenta a simulação micromagnética, correspondendo aos seguintes objetivos específicos:

1. Estudar as configurações de magnetização e as propriedades de *switching* em função da espessura ε e o radio externo R_e em ordenamentos 0D (nanoesfera oca isolada) de Co ($R_e \leq 50\text{nm}$) durante o ciclo de histerese.
2. Estudar as propriedades magnéticas estáticas (estados de magnetização de campo zero) de ordenamentos 1D de cadeias unidimensionais de nanoesferas ocas de cobalto.
3. Estudar os efeitos da interação dipolar nos estados magnéticos em remanência em ordenamentos 2D (arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas) de Co, para diferentes distâncias l entre as esferas ($l = 0\text{nm}$, $l = 2\text{nm}$ e $l = 4\text{nm}$).

Com a ideia de conduzir ao leitor nas diferentes etapas da pesquisa o trabalho foi organizado em 7 capítulos. O capítulo um, onde se fala da motivação do projeto de pesquisa e se faz um estado da arte sobre os nanomateriais magnéticos com aplicações na gravação magnética e memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAMs). A importância do controle do mecanismo de *switching* nestas aplicações, a dependência das propriedades com a forma, tamanho

e os parâmetros do material, até chegar a uma geometria promissora como são as esferas ocas. Além disso mostra-se o modelo micromagnético como uma importante ferramenta para estudar as propriedades destes nano-objetos. O capítulo dois faz uma revisão sobre o formalismo micromagnético, que é a base teórica da pesquisa. Se abordam os métodos numéricos do micromagnetismo utilizando o método de diferenças finitas (MDF) e o método de elementos finitos (MEF). Se faz uma descrição comparativa dos simuladores micromagnéticos fundamentais e as ferramentas de pós-processamento. O capítulo três é dedicado às generalidades das esferas ocas, aborda-se os métodos de preparação e principais aplicações para mostrar a importância atual deste material multifuncional. O capítulo quatro é direcionado às esferas ocas ferromagnéticas, que são o objeto de estudo desta pesquisa. Se mostram os principais estudos analíticos encontrados na literatura e que servem de base ao nosso estudo. No capítulo cinco se mostram e discutem os principais resultados obtidos. No capítulo seis, se escrevem as conclusões mais importante que foram obtidas durante o trabalho. O capítulo sete e final é dedicado às perspectivas sobre a possível continuidade da pesquisa.

2 MICROMAGNETISMO

A teoria contínua do Micromagnetismo foi concebida para preencher a lacuna entre a teoria fenomenológica de Maxwell dos campos eletromagnéticos [74] e a teoria quântica baseada na escala atômica [61]. Na teoria de Maxwell, as propriedades dos materiais são descritas por permeabilidades e susceptibilidades globais, válidas para dimensões macroscópicas. Por outro lado, a teoria quântica permite uma descrição das propriedades magnéticas no nível atômico, por meio de um problema de muitos corpos, cuja complexidade cresce consideravelmente com o número N de corpos envolvidos. Assim, os cálculos analíticos são restritos a sistemas de poucos átomos. Ambas teorias não são adequadas para descrever fenômenos cooperativos e interativos, como, por exemplo, processos de magnetização macroscópica ou ciclos de histerese, entre outros.

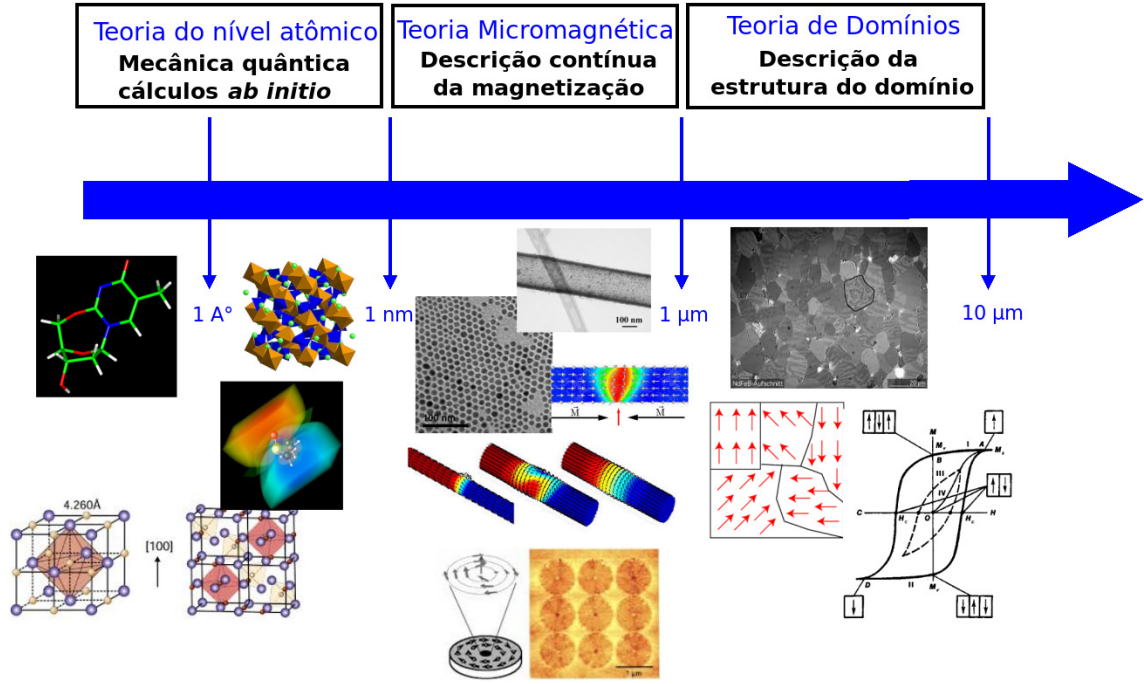
O Micromagnetismo é uma teoria semiclássica dos materiais ferro ou ferrimagnéticos, que permite o cálculo das distribuições de magnetização em amostras que têm formas arbitrárias, a uma escala maior do que a escala atômica, mas suficientemente pequena, para permitir a visualização da dinâmica da estrutura dos domínios magnéticos (Figura 1). Suas premissas básicas consistem em considerar o módulo de magnetização como constante:

$$\begin{cases} \vec{M} = M_s \vec{m} \\ \vec{m} \cdot \vec{m} = 1 \end{cases}, \quad (2.1)$$

em que $\vec{m}$ é um vetor unitário que define a direção da magnetização e todas as quantidades vetoriais (especialmente a magnetização $\vec{M}$, os campos de troca $\vec{H}_{ex}$, e desmagnetização $\vec{H}_d$) variam lentamente na escala atômica [59]. Os desenvolvimentos no micromagnetismo computacional desempenham um papel importante nos problemas recentes do magnetismo, nas áreas da magnetoeletrônica e da spintrônica [75, 76]. Estas técnicas permitem as soluções das equações não lineares micromagnéticas, a determinação das distribuições de spin dos estados magnéticos fundamentais, a determinação de configurações mono-domínio e estados vórtices, assim como a investigação da dinâmica dos processos de magnetização. Para a otimização e caracterização de materiais magnéticos duros ou moles, os cálculos micromagnéticos ajudam a compreender a correlação entre a microestrutura e as propriedades magnéticas.

Tanto os cálculos micromagnéticos estáticos como as simulações micromagnéticas dinâmicas partem da energia total livre de *Gibbs* do sistema magnético. Para o cálculo das propriedades de histerese estática, a energia livre total de *Gibbs* é minimizada em relação aos cossenos diretores da magnetização para subsequentemente mudar o campo externo. Para a simulação de processos da dinâmica da magnetização, a equação de movimento é resolvida para o vetor magnetização.

Figura 1 – Escala micromagnética. O micromagnetismo é válido em uma escala intermediária entre as distâncias atômicas e os domínios magnéticos.



Fonte: Produzido pelo autor

2.1 ENERGIA LIVRE DE GIBBS MAGNÉTICA

No âmbito do Micromagnetismo, o estado magnético é totalmente descrito se, para uma temperatura T e campo externo aplicado $\vec{H}_{ext}$, a distribuição da polarização espontânea $\vec{J}_s(\vec{r})$ ou a magnetização espontânea $\vec{M}_s(\vec{r})$, estiver bem definida pelo seu módulo $|\vec{J}_s(\vec{r})|$ e cossenos diretores $\gamma_i(\vec{r})$. A polarização espontânea,

$$\vec{J}_s(\vec{r}) = \mu_0 \vec{M}_s = |\vec{J}_s(\vec{r})| \sum_{i=1}^3 i_i \gamma_i(\vec{r}), \quad (2.2)$$

em que μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo e i_i são versores unitários dos eixos coordenados, está relacionada com a componente z , S_z , do spin $\vec{S}$, do íon magnético na posição $\vec{r}$, por

$$\vec{J}_s(\vec{r}) = \mu_0 \vec{M}_s = g \mu_B S_z(\vec{r}) / \Omega(\vec{r}), \quad (2.3)$$

em que g é o fator de Landé $\simeq 2$ no caso de sistemas metálicos com momentos orbitais extinguidos, μ_B é o magneton de Bohr e $\Omega(\vec{r})$, o volume atômico local por cada íon magnético. O momento magnético local é dado por $g \mu_B S_z(\vec{r})$.

A base para estes cálculos é a energia livre de Gibbs magnética com a variável livre temperatura T e o campo magnético aplicado $\vec{H}_{ext}$. A densidade de energia livre de Gibbs total é dada por:

$$\phi'_t = U - TS - \vec{J}_s \cdot \vec{H}_{ext}, \quad (2.4)$$

em que U e S são a densidade de energia interna e entropia por unidade de volume, respetivamente. A energia livre $U - TS$ inclui as energias de troca, de anisotropia magnetocristalina, dipolar, magnetoelástica, entre outras, e o último termo na equação 2.4 é a energia magnetostática de *Zeeman*.

Considerando quatro contribuições de energias, neste caso as energias de troca ϕ'_{ex} , de anisotropia magnetocristalina ϕ'_{an} , dipolar (dispersão) ϕ'_s e *Zeeman* ϕ'_{zeeman} a densidade de energia livre de *Gibbs* será:

$$\phi'_t = \phi'_{ex} + \phi'_{an} + \phi'_s + \phi'_{zeeman}. \quad (2.5)$$

Para obter as equações de equilíbrio micromagnético, a energia livre de *Gibbs* magnética ϕ'_t tem de ser minimizada em relação aos cossenos diretores γ_i tomando em consideração a restrição

$$\sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 = 1, \quad (2.6)$$

isto conduz à equação variacional:

$$\delta_{\gamma_i} \phi'_t = \delta_{\gamma_i} \int \left\{ \phi'_{ex} + \phi'_{an} + \phi'_s + \phi'_{zeeman} + \lambda \left(\sum_{i=1}^3 \gamma_i^2 - 1 \right) \right\} d^3\vec{r} = 0, \quad (2.7)$$

em que λ é o multiplicador de *Lagrange*.

Resolvendo a equação variacional 2.7 e eliminando os multiplicadores de *Lagrange*, se obtém a condição de equilíbrio em função de $\vec{J}_s$ e o campo efetivo $\vec{H}_{eff}$, por conseguinte, a condição de equilíbrio do volume e superfície [59]:

$$\left[\vec{J}_s \times \vec{H}_{eff} \right] = 0 \quad (2.8)$$

$$\left[\vec{J}_s \times \nabla_n \vec{M}_s \right] = 0. \quad (2.9)$$

As componentes do campo efetivo definem-se:

$$H_{eff,i} = -\frac{1}{J_s} \frac{\partial \phi'_t}{\partial \gamma_i}. \quad (2.10)$$

O campo efetivo contém as contribuições provenientes das densidades de energia de troca, anisotropia, desmagnetização e *Zeeman*. As equações 2.8 e 2.9 são conhecidas como equações de *Brown* [61]. A equação 2.8 representa o estado em que o torque de $\vec{H}_{eff}$ e $\vec{J}_s$ é igual a zero em cada elemento de volume do material.

2.2 EQUAÇÃO DA DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO

Em uma amostra ferromagnética, o campo efetivo (ver equação 2.10) exerce um torque sobre a magnetização que é proporcional a $\vec{M} \times \vec{H}_{eff}$. Em analogia com a mecânica clássica

[77], a taxa de mudança da magnetização (momento angular) é, na ausência de amortecimento, igual ao torque:

$$\frac{d\vec{m}(t)}{dt} = -\gamma_0 \left[\vec{m}(t) \times \vec{H}_{eff}(t) \right]. \quad (2.11)$$

Da equação 2.11 resulta que, enquanto o torque for zero, o momento angular é conservado. Para um elétron livre, $\gamma_0 = 2.21 \cdot 10^5 A^{-1} ms^{-1}$. Ainda, na ausência de amortecimento, o movimento de magnetização se reduz a uma precessão em torno do campo efetivo, com frequência:

$$\vec{\omega}_0 = -\gamma_0 \vec{H}_{eff}, \quad (2.12)$$

isto é, $\approx 28 MHz/(mT)$ em unidades de $\mu_0 \vec{H}_{eff}$. O amortecimento de Gilbert [78] é introduzido simplesmente adicionando ao campo efetivo um termo dissipativo (Figura 2),

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{eff} - \alpha \frac{1}{\gamma_0 M_s} \frac{d\vec{M}}{dt} \quad (2.13)$$

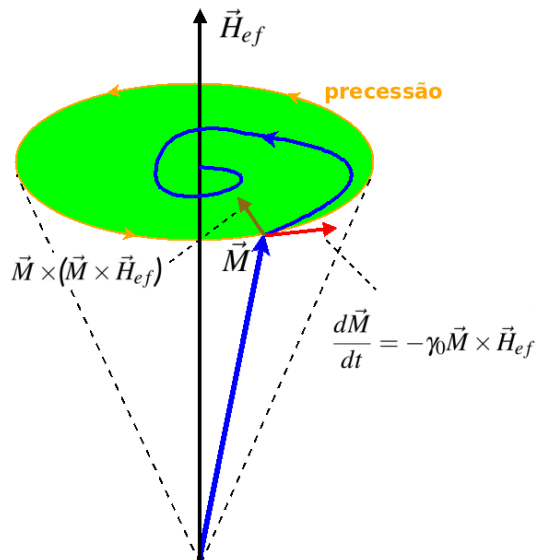
em que, α é o parâmetro de amortecimento de *Gilbert* (adimensional). A introdução da equação 2.13 na equação 2.11 leva à assim chamada equação de *Landau-Lifshitz-Gilbert* (LLG),

$$\frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma_0 \left(\vec{m} \times \vec{H}_{eff} \right) + \alpha \left[\vec{m} \times \frac{d\vec{m}}{dt} \right], \quad (2.14)$$

ou em forma numericamente mais adequada e matematicamente equivalente,

$$(1 + \alpha^2) \frac{d\vec{m}}{dt} = -\gamma_0 \left[\vec{m} \times \vec{H}_{eff} + \alpha \left[\vec{m} \times \left(\vec{m} \times \vec{H}_{eff} \right) \right] \right]. \quad (2.15)$$

Figura 2 – Esquema da dinâmica da magnetização $\vec{M}$ em presença de um campo magnético $\vec{H}_{eff}$. Sem amortecimento (trajetória amarela) a magnetização gira ao redor do campo com frequência $-\gamma_0 \vec{H}_{eff}$. Com amortecimento (trajetória azul), depois de um intervalo de tempo, a magnetização precessa até que se alinha com o campo, devido ao termo dissipativo $\vec{M} \times d\vec{M}/dt$.



Fonte: Produzido pelo autor

2.3 TERMOS DE ENERGIA QUE CONTRIBUEM NO CAMPO EFETIVO

O micromagnetismo é baseado em expressões teóricas contínuas para os termos de energia intrínsecos contidos na energia interna U . Estes termos são derivados de considerações de simetria ou adaptando expressões teóricas quânticas por equivalentes contínuas, como no caso da equação 2.3. A energia de troca e a magnetocristalina são contribuições de origem quântica e as energias magnetostáticas *Zeeman* e dipolar de natureza clássica.

2.3.1 Energia de troca

A energia de troca em ferromagnéticos é a interação dominante em distâncias curtas, e portanto, é responsável pelo ordenamento espontâneo dos spins. Uma expressão para a energia de troca pode ser obtida a partir do Hamiltoniano de *Heisenberg* para a interação de troca [61]:

$$\mathcal{H}_{ex} = -2 \sum_{i \neq j} J_{ij}(\vec{r}_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.16)$$

em que J_{ij} é a integral de troca entre os spins $\vec{J}_i$ e $\vec{J}_j$, nas posições $\vec{r}_i$ e $\vec{r}_j$, respetivamente, $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ é a distância entre os spins. Considerando ângulos pequenos entre os spins vizinhos, obtém-se uma expressão contínua para a energia de troca, fazendo $S_i = S_j = S$, $J_{ij} = J$,

$$\phi'_{ex} = \int_V A \left(\vec{\nabla} \vec{m} \right)^2 dV, \quad (2.17)$$

em que A é a constante de troca,

$$A = \frac{JS^2c}{a}, \quad (2.18)$$

onde a é a distância entre os vizinhos e $c = 1$ para a rede cúbica cristalina simples, $c = 2$ para a rede cúbica centrada no corpo e $c = 4$ para a rede cúbica de face centrada.

2.3.2 Energia de anisotropia magnetocristalina

As propriedades magnéticas dos cristais de spins ordenados revelam, em geral, uma marcada anisotropia. Em monocristais, dependendo da orientação, a magnetização de saturação pode ser atingida a diferentes valores de campos magnéticos. Por isso, é comum falar de direções magnéticas difíceis e fáceis. A energia magnetocristalina origina-se do acoplamento entre os spins e o momento orbital (acoplamento L - S) e da interação entre os íons e o campo cristalino. Em metais de transição $3d$, os momentos orbitais são quase desprezíveis e, conseqüentemente, entre os momentos orbitais e o campo cristalino existe um acoplamento fraco, levando as energias magnetocristalinas a valores baixos. Em contraste, no caso de compostos intermetálicos, onde os metais de terras raras estão envolvidos, os elétrons $4f$ são caracterizados por forte acoplamento L - S e as regras de *Hund* são válidas, a nuvem de carga anisotrópica de elétrons $4f$ interage fortemente com o campo cristalino.

Uma expressão geral para a densidade de energia magnetocristalina é [59]:

$$\phi'_{an}(\vec{r}) = k_0(\vec{r}) + \sum_i k_i(\vec{r}) \gamma_i^2(\vec{r}) + \sum_i k_{2i}(\vec{r}) \gamma_i^4(\vec{r}) + \sum_{i \neq j} k_{3ij}(\vec{r}) \gamma_i^2(\vec{r}) \gamma_j^2(\vec{r}) + \dots, \quad (2.19)$$

ao especificar as propriedades do tensor k para os requisitos de simetria dos grupos pontuais do cristal, podemos obter as expressões de anisotropia para cristais de diferentes simetrias. No caso de cristais uniaxiais:

$$\phi'_{an,uniaux} = \int_V K (1 - (\vec{m} \cdot \vec{u}_{uniaux})^2) dV, \quad (2.20)$$

em que K é a constante de anisotropia e $\vec{u}_{uniaux}$ é o vetor unitário ao longo da direção de anisotropia. Por outro lado, a energia em simetria cúbica apresenta a expressão até segunda ordem:

$$\phi'_{an,cubic} = \int_V K_1 (m_x^2 m_y^2 + m_y^2 m_z^2 + m_x^2 m_z^2) \quad (2.21)$$

2.3.3 Energias magnetostáticas

2.3.3.1 Energia Zeeman

As energias magnetostáticas estão relacionadas com diferentes fontes de campos magnéticos: O campo magnético externo ou aplicado, $\vec{H}_{ext}$, e os chamados campos dipolares, $\vec{H}_s$, resultantes da magnetização $\vec{M}_s$. A energia magnetostática do campo externo, a chamada energia *Zeeman* pode ser escrita como a soma das energias de interação dos momentos locais $\mu_i g \mu_B S_i(\vec{r})$ com a densidade de fluxo magnético $\vec{B}_{ext}$:

$$\phi'_{Zeeman} = g \mu_0 \mu_B \sum_i \vec{S}_i(\vec{r}) \cdot \vec{H}_{ext}, \quad (2.22)$$

utilizando a equação 2.3, podemos escrever uma expressão continua para a energia *Zeeman* [61]:

$$\phi'_{Zeeman} = -\mu_0 \int_V \vec{H}_{ext}(\vec{r}) \cdot \vec{M}_s(\vec{r}) dV. \quad (2.23)$$

2.3.3.2 Energia dipolar

A energia dipolar, também chamada no micromagnetismo de energia do campo de dispersão, é a energia associada à interação magnetostática entre os dipolos magnéticos do material. O campo criado pelos dipolos é chamado campo magnetostático ou de desmagnetização, porque, do ponto de vista do material, este campo tenta desmagnetizar a amostra. A energia total do campo de dispersão é dada pela soma das contribuições de todos os momentos magnéticos $\vec{\mu}_i(\vec{r}_i)$ do material:

$$\phi'_s = -\frac{1}{2} \mu_0 \sum_{i \neq j} \mu_i(\vec{r}_i) \cdot \vec{H}_s^j(\vec{r}_i), \quad (2.24)$$

aqui, $\vec{H}_s^j$ são as contribuições do campo no ponto $\vec{r}_i$ sobre os outros dipolos j . O fator $1/2$ leva em conta que a energia de interação entre dois dipolos tem que ser contada apenas uma vez porque $\mu_i(\vec{r}_i) \cdot \vec{H}_s^j(\vec{r}_i) = \mu_j(\vec{r}_j) \cdot \vec{H}_s^i(\vec{r}_j)$. Substituindo os momentos magnéticos pela variável contínua $\vec{M}_s$ dada por:

$$\vec{\mu}(\vec{r}) = \vec{M}_s(\vec{r})dV, \quad (2.25)$$

obtemos uma expressão contínua para a energia dipolar [59]:

$$\phi'_s = -\frac{1}{2} \int_V \vec{H}_s(\vec{r}) \cdot \vec{J}_s(\vec{r}) dV, \quad (2.26)$$

em que o campo dipolar é dado por:

$$\vec{H}_s = \frac{1}{4\pi} \int_V \frac{(\vec{r} - \vec{r}')\rho(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} dV + \frac{1}{4\pi} \int_S \frac{(\vec{r} - \vec{r}')\sigma(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|^3} df', \quad (2.27)$$

onde $\rho(\vec{r}')$ e $\sigma(\vec{r}')$ são as densidades de cargas magnéticas de volume e superfície respectivamente.

2.4 MICROMAGNETISMO NUMÉRICO

O Micromagnetismo de magnetização contínua em temperatura zero é governado pelo conjunto de equações:

$$\vec{m} = \vec{m}(\vec{r}, t) \quad (2.28)$$

$$\vec{H}_{eff} = \vec{H}_{eff}(\vec{r}, t) \quad (2.29)$$

$$\vec{H}_s = \vec{H}_s(\vec{r}, t) \quad (2.30)$$

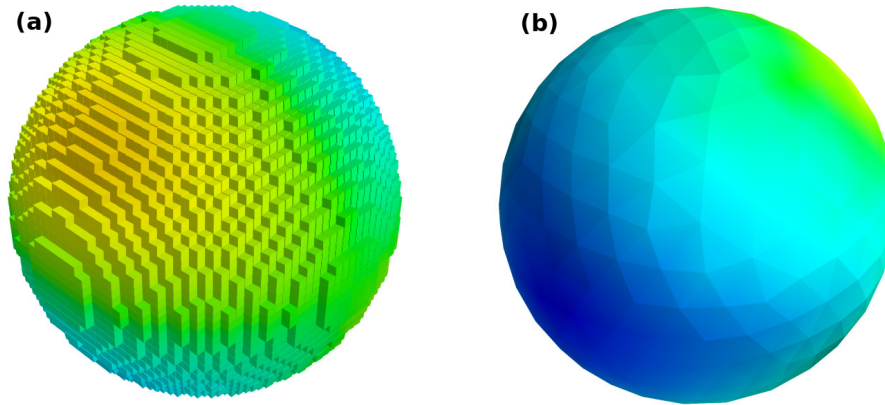
$$\vec{H}_{eff} = \frac{2A}{\mu_0 M_s} \nabla^2 \vec{m} + \vec{H}_{ext} + \vec{H}_s - \frac{1}{\mu_0 M_s} \frac{\delta \phi'_{ex}}{\delta \vec{m}} \quad (2.31)$$

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = 0, \quad (2.32)$$

adicionando a equação LLG 2.15 ou a condição de equilíbrio 2.8. A equação 2.32 corresponde à condição de contorno livre tipo *Neumann* [59]. Este sistema de equações é resolvido por técnicas computacionais que têm sido desenvolvidas principalmente mediante o uso de programas computacionais específicos chamados simuladores micromagnéticos [79–84]. Para realizar as simulações micromagnéticas, a geometria simulada tem de ser discretizada espacialmente. Os dois métodos mais difundidos na modelagem micromagnética são o método de diferenças finitas (MDF) e o método de elementos finitos (MEF). O MDF subdivide o espaço em pequenos cuboides (Figura 3a), geralmente a malha é regular. Em caso de geometrias com superfícies curvas, este malhado introduz o chamado efeito escada na geometria. Por outro lado, o MEF subdivide o espaço em pequenos tetraedros (Figura 3b). Os tetraedros são, às vezes, referidos como elementos de malha (elementos finitos). Tipicamente, a geometria destes tetraedros varia

ao longo da região simulada. Isso permite combinar os tetraedros para aproximar geometrias complicadas.

Figura 3 – Discretização da geometria utilizando os enfoques do MDF e MEF no caso de uma esfera ferromagnética. a) O MDF, o malhado e feito dividindo a geometria em cuboides. b) No caso do MEF, o malhado utiliza tetraedros para dividir a geometria.



Fonte: Produzido pelo autor

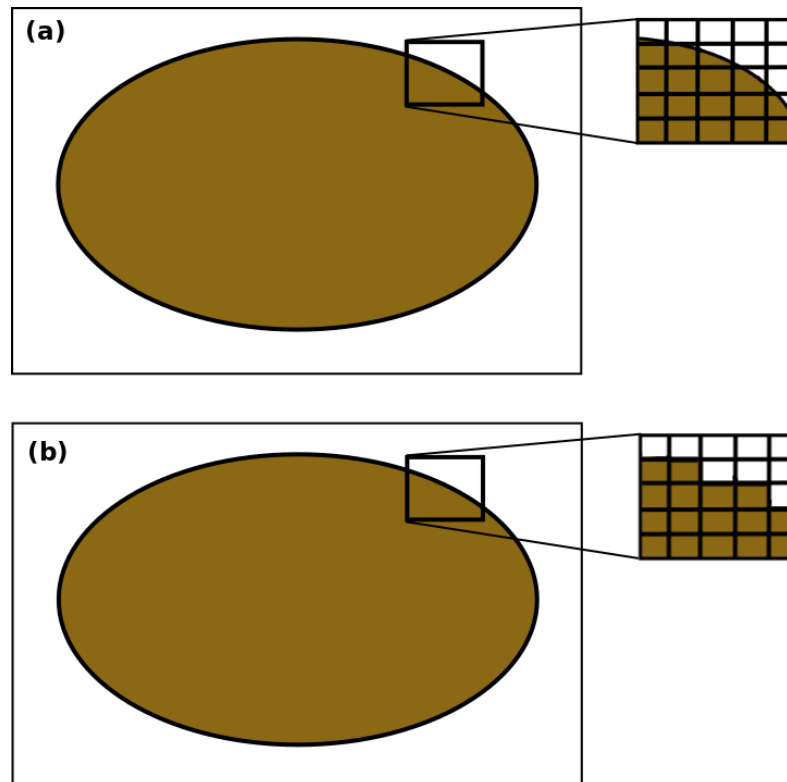
2.4.1 O método de diferenças finitas

Na aproximação de diferenças finitas é considerado um domínio computacional em forma de *box* (paralelepípedo reto) que contém a amostra ferromagnética, a geometria é discretizada em células computacionais paralelepipedicas. Cada célula ou malha é considerada homogeneamente magnetizada, isto é, todos os momentos magnéticos atômicos dentro de cada cela são pensados para se comportarem como uma única partícula. Em outras palavras, cada célula computacional de volume $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ é representada por um vetor de magnetização unitário $\vec{m} = \vec{M}/M_s$, associado ao centro da célula. Esta é uma suposição aceitável, porque na escala de comprimento atômico, a interação de troca, responsável pelo alinhamento paralelo dos momentos magnéticos, é o termo de energia mais significativo.

As células separadas representam uma quantidade de material magnético com o parâmetro de troca A , constante de anisotropia K_1 , parâmetro de amortecimento α , magnetização de saturação M_s e razão giromagnética γ_0 . Estes parâmetros são a entrada para as simulações. Ao domínio computacional, que não contem material magnético, é atribuído uma magnetização igual a zero. Uma malha de discretização mais fina (um tamanho de célula menor) é mais desejável do que uma malha mais grossa, particularmente quando existem superfícies curvas na geometria. Existe um limite superior para o tamanho da célula, neste caso, corresponde ao comprimento de troca $l_{ex} = \sqrt{\frac{2A}{\mu_0 M_s^2}}$, em baixo deste comprimento característico pode-se garantir que a direção da magnetização varia pouco de uma célula a suas vizinhas e, portanto conserva o carácter contínuo da magnetização. As principais vantagens da abordagem de diferenças finitas são a facilidade de implementação, a simplicidade do malhado, a avaliação eficiente da

energia de desmagnetização, este último se faz utilizando o método da transformada rápida de Fourier (FFT), e a acessibilidade de métodos de ordem superior. A desvantagem principal dessa abordagem é que a amostragem de limites curvos com uma malha retangular resulta em uma aproximação “tipo escada” da geometria (Figura 4), o que pode produzir erros significativos de cálculo. No entanto, tem sido desenvolvidas técnicas que conseguem minimizar estes erros [85].

Figura 4 – Efeito escada na geometria na discretização no MDF. a) Celas irregulares perto da fronteira da amostra quando é usada uma discretização uniforme. b) Aproximação de escada: as células irregulares perto do limite foram substituídas por retângulos.



Fonte: [85]

Uma vez feita a discretização da geometria, também temos que discretizar as equações a fim de serem resolvidas seguindo, por exemplo a abordagem baseada no campo [59], o campo magnético efetivo é calculado a partir da magnetização discretizada e a energia é obtida a partir do campo magnético. Para cada cela computacional o campo efetivo é calculado pela equação 2.10 e discretizada, como mostrado nas próximas seções.

2.4.1.1 Discretização do campo magnético

2.4.1.1.1 Campo externo (Zeemann)

O campo externo é um parâmetro de entrada para a simulação e para o cálculo do campo magnético efetivo. A energia de uma célula computacional associada ao campo externo pode

ser obtida a partir de:

$$\phi'_{Zeemann}(i, j, k) = -\mu_0 M_s (\vec{H}_{ext}(i, j, k) \cdot \vec{m}(i, j, k)) \Delta V. \quad (2.33)$$

2.4.1.1.2 Campo de troca

Para o campo de troca, deve-se conhecer a direção de magnetização nas células vizinhas mais próximas. É calculado a partir de [59]:

$$\vec{H}_{ex}(i, j, k) = \frac{2A}{\mu_0 M_s} \sum \frac{\vec{m}(i', j', k') - \vec{m}(i, j, k)}{\Delta^2}, \quad (2.34)$$

em que $m(i', j', k')$ é a magnetização nas células vizinhas mais próximas e Δ a distância entre os momentos magnéticos. No entanto, de acordo com a equação 2.35 temos o problema para determinar o campo de troca na célula limite (ou seja, se não houver uma célula vizinha seguinte). A solução mais comum é introduzir um vetor magnético “fantasma” em um local ausente, com um valor igual ao vetor magnético mais próximo no limite [59]. A energia da célula computacional associada com o campo de troca é:

$$\phi'_{ex} = -\frac{1}{2} \mu_0 M_s (\vec{H}_{ex}(i, j, k) \cdot \vec{m}(i, j, k)) \Delta V. \quad (2.35)$$

2.4.1.1.3 Campo de anisotropia magnetocristalina

Os análogos discretos do campo de anisotropia podem ser obtidos a partir das expressões do campo de anisotropia [59]. No caso da anisotropia uniaxial:

$$\vec{H}_{an, uniax} = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} (\vec{m}(i, j, k) \cdot \vec{u}_{uniax}) \vec{u}_{uniax}. \quad (2.36)$$

No caso da anisotropia cúbica:

$$\vec{H}_{an, cubic} = -\frac{2D(i, j, k)}{\mu_0 / M_s} \vec{m}(i, j, k), \quad (2.37)$$

em que D é uma matriz diagonal com elementos:

$$\begin{aligned} D_{11}(i, j, k) &= K_1 (m_y^2(i, j, k) + m_z^2(i, j, k)) \\ D_{22}(i, j, k) &= K_1 (m_x^2(i, j, k) + m_z^2(i, j, k)) \\ D_{33}(i, j, k) &= K_1 (m_x^2(i, j, k) + m_y^2(i, j, k)) \end{aligned} \quad (2.38)$$

Para ambos casos, a energia de uma célula computacional associada ao campo de anisotropia pode ser obtida a partir da equação:

$$\phi'_{an}(i, j, k) = -\frac{1}{2} \mu_0 M_s (\vec{H}_{an}(i, j, k) \cdot \vec{m}(i, j, k)) \Delta V. \quad (2.39)$$

2.4.1.1.4 Campo de desmagnetização

O cálculo do campo de desmagnetização é a contribuição mais difícil de calcular e tem maior carga computacional durante a simulação. A fim de calcular o campo de desmagnetização, deve ser considerada a interação das magnetizações de cada uma das celas computacionais. Na implementação, é utilizado o cálculo do campo de desmagnetização com base na discretização da convolução apresentada na equação 2.27. O campo de desmagnetização resultante para cada célula computacional é calculado como a soma das contribuições dipolares individuais da magnetização de todas as células:

$$\vec{H}_d = \frac{M_s}{4\pi} \sum_{i'=1}^{N_x} \sum_{j'=1}^{N_y} \sum_{k'=1}^{N_z} (G(i, j, k, i', j', k') \vec{m}(i', j', k')), \quad (2.40)$$

$G(i, j, k, i', j', k')$ é uma matriz espaço-dependente dos coeficientes de interação. Um cálculo detalhado encontra-se em [86]. A energia de desmagnetização é calculada a partir do análogo discreto de 2.26:

$$\phi'_d(i, j, k) = -\frac{1}{2} \mu_0 M_s (\vec{H}_d(i, j, k) \cdot \vec{m}(i, j, k)) \Delta V. \quad (2.41)$$

A invariância translacional dos coeficientes de interação permite o uso de FFTs na avaliação do campo de desmagnetização. As FFTs reduzem consideravelmente a carga computacional em micromagnetismo numérico. Entretanto, como a distribuição de magnetização não é geralmente periódica, técnicas de preenchimento zero precisam ser implementadas [59].

2.4.1.2 Discretização temporal

A integração da equação de *LLG* 2.15 é feita usando, por exemplo, o algoritmo de *Runge-Kutta* de quarta ordem [87] com um passo de tempo constante Δt . O novo valor da magnetização no instante $t + \Delta t$ é derivado com base no valor de magnetização em t de acordo com:

$$m(t + \Delta t) = m(t) + (k_1 + 2k_2 + 2k_3 + k_4)/6, \quad (2.42)$$

em que

$$k_1 = f(m, t) \Delta t \quad (2.43)$$

$$k_2 = f\left(m + \frac{k_1}{2}, t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (2.44)$$

$$k_3 = f\left(m + \frac{k_2}{2}, t + \frac{\Delta t}{2}\right) \Delta t \quad (2.45)$$

$$k_4 = f(m + k_3, t + \Delta t) \Delta t, \quad (2.46)$$

e $f(m, t)$ é uma equação integrável; neste caso, a equação *LLG* 2.15.

2.4.2 O método de elementos finitos

O enfoque de elementos finitos parte da ideia básica de subdividir o domínio no qual vai se resolvida a equação micromagnética 2.15 em pequenos tetraedros. O espaço das soluções U é comumente definido por meio das funções bases φ_i , que são definidas para cada nó $\vec{r}_j = (x_j, y_j, z_j)$ da malha de elementos finitos como:

$$\varphi_i(\vec{r}_j) = \delta_{i,j} = \begin{cases} 1, & \text{se } i = j \\ 0, & \text{se } i \neq j \end{cases} \quad (2.47)$$

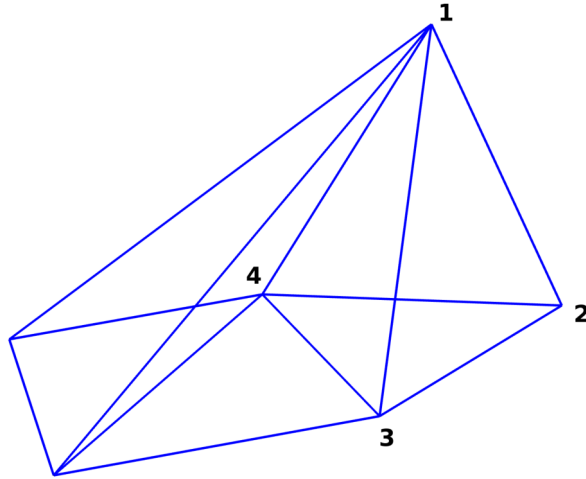
Estas funções $\varphi_\alpha(\vec{r})$ são chamadas *funções de forma* e, por simplicidade, podemos restringir a funções de base linear, que são definidas da seguinte forma:

$$\varphi_\alpha(\vec{r}_\beta) = \delta_{\alpha,\beta}, \quad \sum_{\alpha=1}^4 \varphi_\alpha = 1 \quad (2.48)$$

$$\varphi_\alpha(x, y, z) = a_\alpha + b_\alpha x + c_\alpha y + d_\alpha z, \quad \alpha = 1, 2, 3, 4. \quad (2.49)$$

Os vértices do tetraedro são numerados com o índice α , que vai de 1 a 4 (Figura 5). O malhado é feito de forma que os nós coincidam com os vértices.

Figura 5 – Numerando os nós em um elemento finito tetraedral. Os nós coincidem com os vértices do tetraedro.



Fonte: Modificado a partir de [59]

A equação 2.48 define, de forma única, os coeficientes $a_\alpha, b_\alpha, c_\alpha$ e d_α [59], para cada elemento finito (tetraedro).

Para discretizar a equação 2.15, os parâmetros do material A , K e J_S são definidos e assumidos como constantes dentro de cada elemento de volume. No entanto, a polarização magnética $J(x)$, que depende da polarização de saturação J_S , é definida nos nós. Assim, a pola-

rização magnética $J(x)$, é expandida com as funções de base linear e para uma componente de J temos:

$$J^k(x) \approx J_S(x) \sum_{i=1}^n u_i^k \varphi_i(x), \quad (2.50)$$

em que o coeficiente u_i^k é o k -ésimo componente da polarização espontânea normalizada ($|u_i^k| \leq 1$) no ponto nodal i . Por razões práticas, a expansão da função desconhecida geralmente é feita elemento por elemento; para a polarização temos:

$$J^k(x) \approx \sum_{e=1}^{N_e} J_{S,e} \sum_{i=1}^4 u_{e,i}^k \varphi_{e,i}(x), \quad (2.51)$$

em que N_e é o número de elementos finitos e $i = 1, \dots, 4$ é o número de pontos nodais de cada elemento finito. $J_{S,e}$ é a polarização espontânea do elemento e . Para cada ponto nodal i a polarização magnética reduzida u_i^k é dada por os coeficientes $u_{e,i}^k$.

Para realizar a integração temporal, temos que calcular o campo efetivo em cada nó da malha de elementos finitos. No entanto, não podemos usar diretamente a fórmula analítica para o campo efetivo, dada pela derivada funcional negativa da energia total de Gibbs (ver equação 2.10).

Consideramos uma discretização do domínio Ω do problema em N_e elementos finitos Ω_e .

$$\Omega = \bigcup_{e=1}^{N_e} \Omega_e, \quad (2.52)$$

e, partindo da energia para uma partícula ferromagnética, podemos integrar sobre todos os elementos finitos:

$$E_t = \int_{\Omega} \phi'_t(J) dV \cong \sum_{e=1}^{N_e} \int_{\Omega_e} \phi_t \left(J_{S,e} \sum_{i=1}^4 u_{e,i}^k \varphi_{e,i}(x) \right) dV. \quad (2.53)$$

Uma componente do campo efetivo no i -ésimo nó é aproximada usando o esquema do *box* [88]:

$$H_{i,eff}^k \approx -\frac{1}{m_i} \frac{\partial E_t}{\partial u_i^k}, \quad (2.54)$$

em que m_i é o momento magnético no ponto nodal i , que pode ser obtido pela integral

$$m_i = \int_{V_i} J_S(x) dV, \quad (2.55)$$

em que V_i é o volume em torno do i -ésimo nó, onde:

$$\sum_j V_j = V \text{ e } V_i \cap V_j = 0 \text{ para } i \neq j \quad (2.56)$$

A derivada da energia total é calculada elemento por elemento. Primeiro, temos que calcular $\partial E_t / \partial u_{e,j}^k$ para todos os coeficientes locais $u_{e,j}^k$. Então, as derivadas dos elemento são montadas para obter $\partial E_t / \partial u_i^k$. O processo de montagem pode ser formalmente escrito usando a matriz de conectividade C_{ij}^e

$$C_{ij}^e = \begin{cases} 1 & \text{se o nó global } i \text{ corresponde ao nó local } j \text{ no elemento } e \\ 0 & \text{se não} \end{cases} \quad (2.57)$$

$$\frac{\partial E_t}{\partial u_i^k} = \sum_{e=1}^{N_e} \sum_{j=1}^4 C_{ij}^e \frac{\partial E_t}{\partial u_{e,j}^k}. \quad (2.58)$$

Consideremos as contribuições para a derivada da energia total, a partir da forma discreta 2.53. A derivada da energia de troca pode ser escrita como [89]:

$$\frac{\partial E_{ex}}{\partial u_{e,j}^k} = 2A \left[\sum_{l=1}^4 u_{e,l}^k M_{lj}^e \right], \quad (2.59)$$

em que a matriz M_{lj}^e é dada por

$$M_{lj}^e = \int_{\Omega_e} \nabla \varphi_{e,l}(x) \nabla \varphi_{e,j}(x) dV. \quad (2.60)$$

De forma semelhante, pode-se calcular as derivadas da energia Zeeman (E_{zeeman}), a energia de anisotropia (E_{an}) e a energia de campo de dispersão (E_s).

$$\frac{\partial E_{zeeman}}{\partial u_{e,j}^k} = -J_s \int_{\Omega_e} H_{ext}^k(x) \varphi_{e,j}(x) dV, \quad (2.61)$$

$$\frac{\partial E_{an}}{\partial u_{e,j}^k} = -2K_1 d^k \int_{\Omega_e} \sum_{c=1}^3 J^c(x) a^c \varphi_{e,j}(x) dV, \quad (2.62)$$

$$\frac{\partial E_s}{\partial u_{e,j}^k} = -J_s \int_{\Omega_e} H_d^k(x) \varphi_{e,j}(x) dV. \quad (2.63)$$

2.4.2.1 Cálculo do campo de dispersão

O campo de dispersão H_s é obtido a partir de um problema de contorno:

$$\Delta u = \frac{\vec{\nabla} \vec{J}_s}{\mu_0}, \quad \vec{H}_s = -\vec{\nabla} u. \quad (2.64)$$

Para aplicar a condição de contorno $u = 0$ no infinito, é utilizado o método híbrido de elementos finitos/elementos de contorno (FEM/BEM) [59]. A vantagem deste método é que não precisa de elementos finitos fora da partícula magnética para resolver o problema de contorno

2.64. Para a solução da equação 2.64 com FEM/BEM, uma equação de *Poisson* com condições de contorno de *Neumann* e uma equação de *Laplace* com condições de contorno de *Dirichlet* devem ser resolvidas. O potencial magnético total é dividido em duas partes, $u = u_1 + u_2$. O potencial u_1 é a solução da equação de Poisson 2.64 dentro do material magnético com condições de contorno de *Neumann* na superfície e é zero fora do material. O potencial u_2 é a solução da equação de *Laplace* em todo o espaço e mostra uma descontinuidade nas superfícies do material.

Até o momento, temos visto as generalidades sobre o micromagnetismo numérico, tendo em conta que temos que discretizar a geometria utilizando o MDF ou MEF, depois discretizar as equações do campo efetivo e fazer a discretização temporal, no caso da equação dinâmica de LLG 2.15. Todo o procedimento numérico, que tem suas complexidades, pode ser feito por meio de pacotes numéricos computacionais. A seguir, vamos fazer uma descrição geral dos principais *softwares* chamados de simuladores micromagnéticos.

2.4.3 Simuladores micromagnéticos

O código aberto mais comumente usado para cálculos numéricos micromagnéticos é o OOMMF, acrônimo de *Object Oriented MicroMagnetic Framework* [79]. Este código é baseado no MDF e utiliza um *solver* de equações diferenciais ordinárias (ODEs) da equação de LLG, implementando um método simples de *Euler* de primeira ordem ou vários métodos de *Runge-Kutta* [87]. Calcula o campo de desmagnetização utilizando o algoritmo da Transformada rápida de Fourier (*FFT*). Este código é um padrão em simulações micromagnéticas e encontra-se avaliado por mais de 2200 citações em periódicos científicos [90].

Outro dos pacotes de código aberto mais conhecidos é o NMAG desenvolvido na Universidade de Southampton por Hans Fangohr, Thomas Fischbacher e Matteo Franchin [80]. Baseado no MEF (adequados para estruturas não-cuboides), a descrição do problema é feita em *Python*, portanto, com alto grau de flexibilidade. NMAG usa o método híbrido de elementos finitos/elementos de contorno (*FEM/BEM*) para calcular o campo de desmagnetização. Suporta o uso de biblioteca de compressão de matriz (*HLib*) para *BEM*. *HLib* contém implementações da metodologia de matriz hierárquica e pode ser usada para executar simulações micromagnéticas de uma maneira mais eficiente em termos de memória.

Para fazer o malhado da geometria, é necessário utilizar *softwares* externos como Gmsh [91] ou Netgen [92]. Também de código aberto e baseado no MEF temos o MAGPAR, pacote micromagnético em paralelo de elementos finitos desenvolvido por Werner Scholtz na Universidade Tecnológica de Viena [81], tem suporte em paralelo para *CPU* e utiliza o mesmo método que o NMAG para avaliar o campo desmagnetizante. Todos estes pacotes têm em comum que são suportados em processadores *CPU*.

Recentemente têm aparecido os simuladores baseados em cálculo acelerado por unidades de processamento gráfico (*GPU*). Dentro dos simuladores de código aberto em *GPU* temos

o simulador MUMAX3 [84] desenvolvido no grupo DyNaMat do Prof. Van Waeyenberge na Universidade de Ghent. O código é escrito e mantido por Arne Vansteenkiste. Pode ser alcançado um rendimento em aceleração na ordem de 100x em comparação com simulações baseadas em *CPU*. Utiliza o MDF e como o OOMMF, o algoritmo da *FFT* para calcular o campo desmagnetizante. Existem outros códigos comerciais como o LLG Micromagnetics Simulator™, desenvolvido por M. R. Scheinfein [83] suportado por *CPU/GPU*. Também o MicroMagus, desenvolvido por D. V. Berkov e N. L. Gorn [82]. Ambos utilizam o MDF. Na Tabela 1 se faz um resumo de vários códigos micromagnéticos com base no método de discretização e tipo de licença de uso e plataformas suportadas.

Tabela 1 – Comparação entre diferentes simuladores micromagnéticos.

	Plataforma	Código	Método de cálculo	Processador
Pacote de <i>Software</i> Livre	Multiplataforma			
		OOMMF	MDF	CPU
		MUMAX3	MDF	GPU
		NMAG	MEF	CPU
		MAGPAR	MEF	CPU
Pacote de <i>Software</i> Comercial	Windows			
		LLG Simulator	MDF	CPU/GPU
		MicroMagus	MDF	CPU

Fonte: [79–84].

A eleição de um simulador depende dos requisitos de precisão e rendimento - tempo de execução do problema concreto o que permite escolher a opção mais otimizada, caso seja possível. Também depende do método de discretização, como já vimos anteriormente, o método de EF é mais adequado para geometrias com superfícies curvas. Outros fatores influenciam na eleição de um simulador; podem ser o suporte para *script* (ajuda no processo de automação em caso de muitas mudanças de parâmetros na simulação), suporte para a execução em paralelo (caso seja eficiente, diminui o tempo de execução) e a linguagem de programação utilizada (depende da experiência do usuário).

2.4.4 Pós-processamento

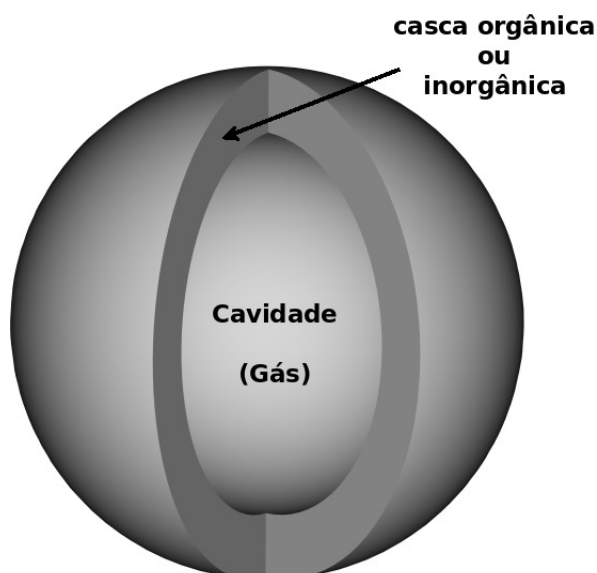
Para visualizar os resultados da simulação, que são armazenados nos arquivos de saída, os dados devem ser convertidos em um formato adequado para as ferramentas de visualização disponíveis. Para os gráficos vetoriais (por exemplo, para as configurações de magnetização)

podemos utilizar a ferramenta *ovf2vtk* [93], que converte do formato *OVF* ao formato *Visualization Toolkit (VTK)* [94]. A visualização é feita com uma ferramenta de visualização em 3D, como o Mayavi [95] o ParaView [96]. Também são utilizados os graficadores *gnuplot* [97] e *qtplot* [98].

3 ESFERAS OCAS

O desenvolvimento de nano-objetos com morfologias específicas, tem aumentado o interesse na síntese de nanomateriais que exibem novas propriedades, diferentes de suas contrapartes sólidas, nas áreas de química, física, biotecnologia e ciência dos materiais, tornando-se atraentes tanto do ponto de vista científico como tecnológico. Existe uma especial demanda de novos materiais com uma maior funcionalidade mesmo no nível de partículas individuais. Um tipo de material multifuncional que tem chamado o interesse da comunidade científica são as esferas ocas [27, 28, 30, 99]. Uma esfera oca consiste em uma casca orgânica ou inorgânica sólida que encerra uma cavidade cheia de gás [100], como mostrado na Figura 6.

Figura 6 – Geometria de uma esfera oca, composta de uma casca sólida orgânica ou inorgânica e encerrando uma cavidade preenchida com gás.



Fonte: Produzida pelo autor

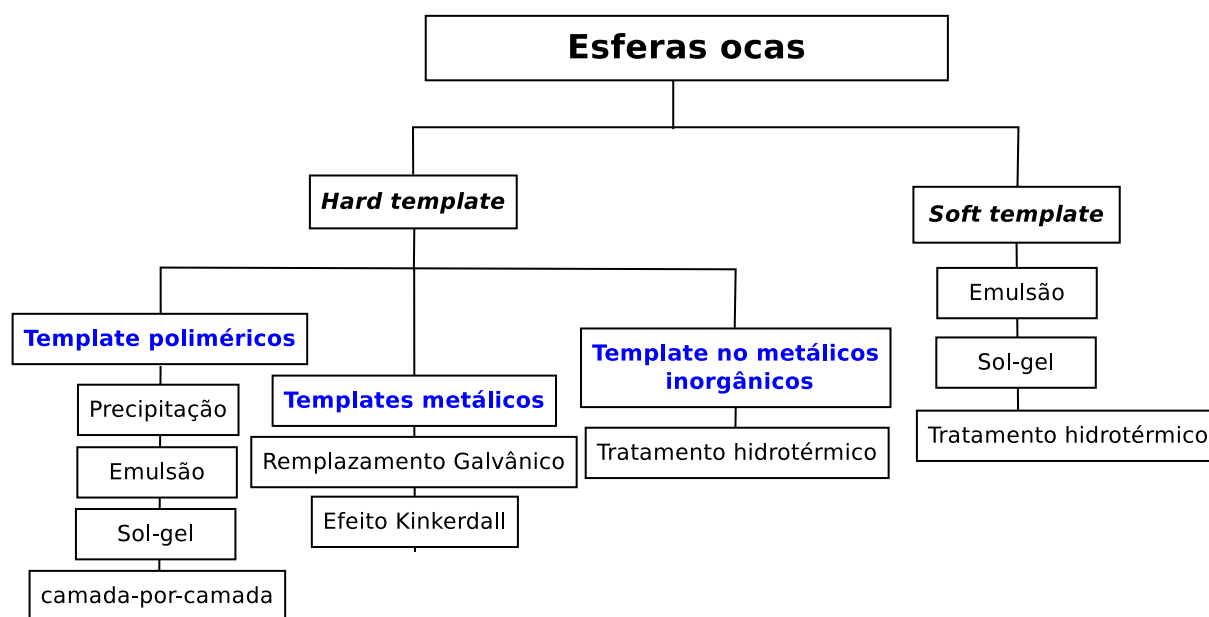
As esferas ocas inorgânicas têm propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, térmicas, electroquímicas, fotoeletroquímicas, mecânicas e catalíticas especiais, o que sugere que elas compreendem uma classe mais comum, diversa, e provavelmente mais rica de materiais que as esferas ocas orgânicas [27]. Atualmente, têm adquirido protagonismo as esferas ocas híbridas orgânica-inorgânicas, altamente funcionais e com promissoras aplicações [101–105].

3.1 MÉTODOS DE SÍNTESE DE ESFERAS OCAS

Existe uma variedade de métodos químicos e físico-químicos para a produção de esferas ocas [27, 28], com a ideia de conseguir as propriedades desejadas, controle da morfologia, es-

grossura da casca, tamanho de partícula, entre outras propriedades. O método mais comumente utilizado é a estratégia de sacrifício do *template* (Figura 7). Neste método, a formação das esferas ocas ocorre em um meio líquido (os *templates* devem ser modificados para dar a eles a capacidade de induzir precursores inorgânicos (sais ou alcóxidos) sobre sua superfície), no qual os *templates* são revestidos com o material desejado. Em um segundo passo, após a separação das partículas da solução, o material do *template* é removido, formando-se a esfera oca. Geralmente, os *templates* podem ser divididos em *hard templates* e *soft templates*.

Figura 7 – Métodos de preparação de esferas ocas baseados na estratégia de sacrifício do *template*



Fonte: Produzida pelo autor

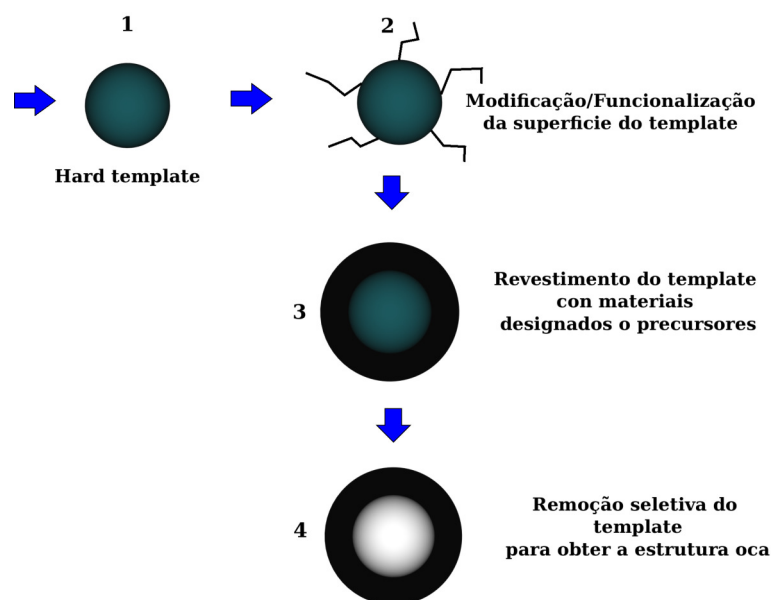
3.1.1 Estratégia de hard template

Os *hard templates* são amplamente utilizados para fabricar esferas ocas inorgânicas. Muitos compostos, tais como partículas poliméricas, metálicas e não metálicas, podem ser utilizadas como *hard templates*. A forma e o tamanho final das esferas são essencialmente dependentes dos *templates*.

Templates baseados em coloides poliméricos são provavelmente a forma mais usada para produzir esferas ocas. Partículas coloidais de poliestireno (PS) e derivados são muito utilizados para fabricar esferas ocas de SiO₂ [106, 107], SnO₂ e TiO₂ [108], magnéticas (Co) e óxidos magnéticos (Co₃O₄, α -Fe, Fe₃O₄ e α -Fe₂O₃) [109, 110], entre outras [111, 112]. No procedimento típico, como mostrado na Figura 8, as partículas do *template* de PS (1) são revestidas em solução (3) por precipitação superficial controlada de precursores de moléculas inorgânicas, por exemplo SiO₂ e TiO₂, ou por reações superficiais diretas utilizando grupos

funcionais específicos (2) nos núcleos para criar compósitos *core-shell* (3). Então, as partículas do *template* do PS são removidas por dissolução seletiva em um solvente apropriado ou por calcinação a temperatura elevada no ar (4).

Figura 8 – Esquema convencional do método de *hard template*



Fonte: Modificado a partir de [113]

Caruso, Caruso e Möhwald[114] prepararam pela primeira vez esferas ocas inorgânicas de sílica e esferas híbridas inorgânicas-poliméricas através de auto-montagem eletrostática camada por camada (*LBL*) de nanopartículas de sílica em *templates* coloidais. O princípio deste processo é baseado na associação eletrostática entre espécies opostamente carregadas e alternadamente depositadas. Partículas de látex de poliestireno (PS) com um diâmetro de 640 nm foram utilizadas como *templates*. Três camadas de policloreto de dialildimetilamônio (PDADMAC) catiônico foram depositadas sobre as partículas de PS carregadas negativamente. A superfície carregada positivamente é utilizada para a adsorção das partículas de SiO₂ com 25 nm de diâmetro. Através da calcinação adicional ou um processo de dissolução de tetrahidrofurano (THF), os *templates* de PS são removidos, formando esferas ocas de sílica ou inorgânicas-poliméricas híbridas. A espessura das cascas poderia ser ajustada de dezenas para centenas de nanômetros simplesmente ajustando o número de camadas SiO₂ – PDADMAC. Seguindo uma estratégia similar, podem ser sintetizados uma variedade de materiais inorgânicos [115–119]. Além da montagem por *LBL*, também tem sido amplamente utilizado o método de sol-gel para preparar estruturas tipo *core-shell* baseadas em PS [120–122]. Tissot et al.[120], utilizaram grupos silanol para modificar a superfície do PS e preparar nanopartículas ocas de sílica. Partículas de látex de poliestireno contendo grupos silanol (SiOH-PS) foram primeiro sintetizadas por um método de polimerização de emulsão utilizando de 3-trimetoxisilil-propil-metacrilato (MPS) como um comonômero funcional. A hidrólise e a condensação de tetraetoxisilano (TEOS) (pro-

cesso de sol-gel) na superfície de partícula SiOH-PS resultou em um revestimento de camada de sílica. As nanopartículas de sílica oca foram obtidas por um processo de degradação térmica para remover os núcleos de PS.

A maior vantagem dos métodos baseados em *templates* poliméricos é que estes são facilmente preparados com tamanhos controláveis e grupos funcionais na superfície, assim, muitas esferas ocas de óxidos não metálicos, óxidos metálicos e até metais podem ser fabricados através desta abordagem. No entanto, os processos de preparação podem exigir muita energia e tempo.

Os *templates* inorgânicos não metálicos incluem, principalmente, partículas de carbono e sílica. As esferas de carbono possuem a vantagem de ter grupos reativos e a facilidade de remoção. Tem sido reportada a síntese de esferas ocas de óxidos metálicos [123–125], utilizando esferas de polissacarídeo carbônico como *templates*. As superfícies das esferas carbonadas, preparadas a partir de sacáridos por desidratação sob condições hidrotérmicas, são hidrofílicas e funcionalizadas com grupos $-OH$ e $C=O$. Por dispersão das microesferas carbonosas em soluções salinas metálicas, os grupos funcionais na camada superficial são capazes de se ligar a cátions metálicos através de interações de coordenação ou eletrostáticas. No processo subsequente de calcinação, as camadas superficiais que incorporam os íons metálicos catiônicos são condensados e reticulados para formar esferas ocas de óxido. Muitos autores têm reportado a utilização de *templates* de carbono na produção de esferas ocas semiconductoras [126, 127], de óxidos metálicos, incluindo óxidos de metais de transição e óxidos de terras raras [128, 129]. Titirici, Antonietti e Thomas [130] prepararam, seguindo uma abordagem simples hidrotermal *one-pot*, esferas ocas de óxidos metálicos cristalinos, tais como Fe_2O_3 , Ni_2O_3 , Co_3O_4 , CeO_2 , MgO e CuO . Várias sais metálicos foram dissolvidos em água com hidratos de carbono e as misturas foram aquecidas a $180\text{ }^{\circ}C$, em um autoclave. Durante o tratamento hidrotermal, as esferas de carbono foram formadas *in situ* com íons metálicos incorporados na sua casca hidrofílica. O carbono foi removido por calcinação para formar as esferas ocas de óxido metálico. Seguindo uma rota semelhante, Meng, Chen e Jiao [131] produziram esferas ocas de $CoFe_2O_4$ com diâmetro de 600 nm até $1\text{ }\mu m$.

A sílica é outro *template* não metálico inorgânico muito utilizado para preparar esferas ocas, porque é barato, fácil de obter e de tamanho controlável. Existe uma variedade de esferas ocas inorgânicas fabricadas com partículas de sílica como *templates* [132–137]. O procedimento geral envolve o revestimento do *template* de sílica por precipitação superficial de precursores inorgânicos adequados e a remoção dos *templates* por ataque químico utilizando um fluoreto alcalino ou de hidrogênio. Feng e Wang [135] produziram esferas ocas de hidrossilicato de níquel partindo de esferas de sílica. Seguindo um processo de adsorção de íons de níquel sobre a superfície do *template* e subsequente processo de redução para controlar a espessura da casca. Os núcleos foram removidos utilizando uma solução alcalina.

Em princípio, estas estratégias asseguram a morfologia monodispersa e tamanho espe-

rado e podem ser usadas para fabricar vários tipos de esferas ocas inorgânicas. No entanto, apresentam desvantagens. O processo de fabricação pode ser complicado e tedioso e deve-se ter cuidado especial para evitar o colapso da estrutura da casca durante a remoção dos *templates*, por solventes orgânicos ou elevadas temperaturas [27].

Em contraste com os *templates* de polímeros e não metálicos inorgânicos, a característica fundamental dos métodos baseados em *templates* metálicos é que o próprio *template* pode atuar como reagente no processo de síntese. Também é consumido completamente durante o processo de revestimento. Isso simplifica o processo de preparação. A morfologia, o espaço vazio e a espessura de parede das estruturas ocas são todos determinados diretamente pelos *templates*. Geralmente, são utilizados dois mecanismos de formação, o efeito *Kirkendall* e a substituição galvânica.

O efeito *Kirkendall* [138] refere-se às diferentes taxas de difusão atômica de elementos binários em metais e ligas em condições termicamente ativadas. Durante uma reação de *Kirkendall*, as diferentes difusividades dos átomos em um par de difusão podem induzir à sobressaturação de vacâncias na interface e adicional condensação de vacâncias em excesso e inter difusão, o que leva à formação de nanopartículas ocas. Yin et al.[138] relataram pela primeira vez a formação de nanocristais ocos de óxido de cobalto e calcogenetos, através da introdução de reações de oxidação nas superfícies externas de nanocristais metálicos, partindo de nanocristais de Co através da reação da solução coloidal de Co com oxigênio e enxofre (S) ou selênio (Se). À medida que a reação prosseguiu, mais átomos de Co se espalharam para a casca, e o acompanhamento do transporte de vacâncias levou ao crescimento e à fusão das vacâncias iniciais. Isto resultou na formação de pontes de material entre o núcleo (Co) e as cascas (CoSe). Essas pontes persistiram até que o Co foi completamente consumido. Seguindo uma estratégia similar foram preparadas estruturas ocas de CoO, CoS, CoSe, CoP, Fe₃O₄, CdS, CdSe, CdTe, Bi₂O₃, entre outras [139–144]. Dong et al.[145] mostraram um método simples *one-pot* para sintetizar nanopartículas ocas de Cu₂GeS₃ com base no efeito *Kirkendall* usando GeO₂ dissolvido como a fonte de Ge. Com a utilização de nanopartículas ocas de Cu₂GeS₃ como template, produzem-se ainda nanopartículas ocas quaternárias Cu₂MGeS₄ (M = Zn, Ni, Co, Fe e Mn), que são mais difíceis de preparar, devido suas excessivas espécies de íons. Até a presente data, embora o efeito *Kirkendall* tenha obtido sucesso na preparação de esferas ocas inorgânicas, está limitado a um pequeno número de compostos metálicos nanométricos bem definidos. A formação do efeito *Kirkendall* em nanoescala ainda está em desacordo com os modelos fenomenológicos e ideais e permanecem questões sobre a mecanismo exato do efeito.

A substituição galvânica é um processo eletroquímico que envolve a oxidação de um metal (que é muitas vezes referido como um *template*) pelos íons de outro metal com um maior potencial de redução [146]. Proporciona uma rota incrivelmente simples e versátil para a produção de nanoestruturas ocas metálicas de paredes porosas. A etapa chave deste processo envolve uma reação de substituição entre uma suspensão de *templates* metálicos mais ativos e um sal

precursor contendo um metal relativamente menos ativo. Sun, Mayers e Xia[147] foram os primeiros em relatar uma abordagem geral para a geração de estruturas metálicas ocas em nanoescala com espaços vazios bem definidos e paredes altamente cristalinas por meio da reação de soluções salinas adequadas com *templates* metálicos sólidos mais reativos. Nanopartículas de cobalto foram utilizadas como *templates* na preparação de nanoesferas ocas de Ag, Pt, Au e AuPt bimetálico, através da reação de substituição galvânica [148–151]. González, Arbiol e Puentes[152] desenvolveram uma rota para a produção de nanoestruturas ocas complexas por ação sequencial ou simultânea de substituição galvânica e efeito *Kirkendall*. Comparada com o efeito *Kirkendall*, a reação de substituição galvânica não requer uma funcionalização adicional da superfície, além disso, pode ser utilizada como uma rota geral para fabricar estruturas ocas em uma variedade de formas e tamanhos, no entanto, encontra-se limitada a estruturas ocas metálicas.

3.1.2 Estratégia de soft template

Os métodos baseados em *soft template* resultam atrativos porque os *templates* são relativamente fáceis de remover. No entanto, a morfologia e a mono dispersividade das estruturas ocas preparadas são usualmente pobres devido à deformabilidade dos *templates*. Controlar a mono dispersividade e a morfologia esférica é a parte mais desafiadora desta técnica. Esta estratégia de síntese é aplicada para a produção de nanoestruturas ocas de polímeros, SiO₂, óxidos metálicos, carbonos e compósitos. Um dos métodos mais utilizados é *templates* baseados em emulsão. Emulsão é uma mistura de dois ou mais líquidos que são geralmente imiscíveis [153].

Seguindo uma abordagem de emulsão direita, Sato et al.[154] fabricaram esferas ocas de polímeros, pelo método de difusão de solvente em emulsão utilizando polímeros acrílicos entéricos dissolvidos com fármaco em uma mistura de diclorometano e etanol. Ma et al.[155] prepararam esferas ocas monodispersas de PS empregando a técnica de emulsificação de Vidro Poroso Shirasu (SPG) seguida por um processo de polimerização em presença de uma mistura de estireno (St), N, N-dimetilamino etil metacrilato (DMAEMA), hexadecano (HD) e iniciador N, N'-azobis (2,4-dimetilvaleronitrilo) (ADVN). As estruturas ocas inorgânicas são sintetizadas em *templates* de emulsão direta por o método sol-gel ou processo hidrotermal. As espécies inorgânicas são revestidas sobre as gotículas da emulsão através de forças eletrostáticas e ligações de hidrogênio. Zoldesi e Imhof[156] relataram a síntese de esferas monodispersas de sílica. O primeiro passo foi gerar gotículas de emulsão de óleo em água monodispersas e estáveis, por hidrólise e condensação do monômero dimetildietoxissilano (DMDES). A sílica foi, então, fabricada sobre as gotículas da emulsão por hidrólise e condensação de TEOS (processo de sol-gel). O núcleo líquido foi removido por adição de solventes ou evaporação. Seguindo uma estratégia hidrotermal, Wang et al.[157] relataram a síntese de esferas ocas de α - Fe₂O₃ em um sistema de quase emulsão de glicerol em água. A polimerização parcial do glicerol sob condições hidrotermais favorece a geração de gotículas de emulsão. Devido à forte capacidade de coordenação dos polióis com íons metálicos, as nanopartículas de Fe₂O₃ formadas

pela hidrólise do precursor de ferro são auto-montadas sobre superfície das gotículas da emulsão. As nanopartículas passaram, então, por um processo de cristalização, formando as cascas com estruturas em forma de folha. A morfologia das partículas ocas foi controlada ajustando a concentração dos *templates* de glicerol e a temperatura de reação. Seguindo uma estratégia semelhante, foram reportadas a síntese de esferas ocas de Bi_2MoO_6 [158] e CuO [159].

A modo de conclusão, os métodos baseados em *hard templates* podem ser usados em uma grande variedade de materiais, além de conseguir um elevado controle da morfologia e tamanho, entre tanto, existe o inconveniente do processo de fabricação complicado e elevado tempo e energia para a remoção dos *templates*. Os métodos baseados em *soft templates* eliminam os núcleos facilmente por evaporação ou dissolução em solventes, entre tanto, existe a dificuldade no controle adequado da morfologia e tamanho, devido à natureza mole do *template*. Uma das características mais interessantes desta abordagem é, por exemplo, nos *templates* de gotículas líquidas ainda permitem a introdução fácil e eficiente de espécies ativas terapêuticas e biológicas dentro das esferas. Sobre esta e outras importantes aplicações iremos dedicar os próximos tópicos.

3.2 APLICAÇÕES DAS ESFERAS OCAS

As esferas ocas têm atraído atenção considerável nas últimas décadas, devido à sua morfologia bem definida, tamanho uniforme, baixa densidade, elevada área superficial específica, espaço vazio no interior da nanoestrutura, alta porosidade e estabilidade mecânica e térmica, o que permite aplicações potenciais em diferentes áreas, como biomedicina, energia, meio ambiente, catálise, sensores entre outras aplicações, especialmente após a funcionalização, no núcleo oco ou na superfície interior e exterior da casca. A seguir, mostramos algumas aplicações recentes.

3.2.1 Aplicações biomédicas

O espaço vazio no interior das estruturas ocas tem sido utilizado para sistemas de carga e liberação controlada de materiais especiais, tais como: drogas, peptídeos, genes e moléculas biológicas [160]. Como nanomateriais multifuncionais promissores para o diagnóstico-terapia do câncer (nanomateriais teranósticos): agentes de contraste em imagens de tomografia computadorizada de raios-X para desenvolver plataformas de fototermoquimioterapia [31]. Nanoesferas ocas híbridas com base de carbono foram utilizadas como eletrocatalisadores altamente eficientes na detecção eletroquímica de biomarcadores emergentes, como, por exemplo, o H_2O_2 , para a detecção de câncer, mostrando uma elevada sensibilidade, reprodutibilidade, seletividade e estabilidade. Têm sido utilizadas em tempo real em rastreamento de vestígios de H_2O_2 secretadas a partir de diferentes células cancerosas em estado normal e tratadas com quimioterapia e radioterapia. São materiais promissores para o diagnóstico patológico e tratamento de doenças cancerosas[34].

3.2.2 Catálise

Nanoesferas ocas são utilizadas para aumentar a área ativa para catálise e absorção [30, 161, 162]. Nanopartículas ocas, que contêm as espécies catalíticas no interior da cavidade delimitada pela nanocasca porosa, são consideradas uma estrutura ideal para aplicações em nano-reatores [99] e para melhorar a capacidade das partículas para resistir às mudanças cíclicas no volume [163, 164]. Esferas ocas de Co_3O_4 foram fabricadas para a oxidação de monóxido de carbono, mostrando uma elevada atividade catalítica quando comparado com as nanopartículas de Co_3O_4 , indicando que as esferas ocas são catalisadores eficientes em comparação com os suportados por nanopartículas [29]. Nanoesferas ocas de CeO_2 com elevada área superficial foram funcionalizadas com nanopartículas de Au mostrando uma elevada atividade catalítica na oxidação de CO, comparado com nanoesferas puras de Ce, mostrando-se promissoras para a oxidação de CO devido à intensa interação interfacial entre as nanopartículas de Au e o suporte de Ce o que poderia ser expandida a outros nanomateriais suportados por óxidos metálicos [165]. Nanocompósitos de RGO-CuNi (nanopartículas ocas de ligas de CuNi depositadas sobre a superfície de folhas de óxido de grafeno reduzido, RGO) exibem um excelente desempenho eletrocatalítico para a oxidação da glucose em meio alcalino e também mostram uma actividade catalítica superior e estabilidade de reciclagem para a redução de 4-ítrofenol de 4-aminofenol. Além disso, os catalisadores RGO-CuNi podem ser facilmente recolhidos a partir do sistema de reação através de um campo magnético externo, devido à sua considerável magnetização de saturação. Este tipo de nanomaterial abre um novo caminho para o desenvolvimento de catalisadores multifuncionais com baixo custo e alto desempenho catalítico [166].

3.2.3 Aplicações de energia e ambientais

Esferas ocas mesoporosas de carbono revestidas de grafeno (GHMCS) são usadas como materiais de eletrodo eficientes para deionização capacitiva. O GHMCS exhibe um alto desempenho eletroquímico com alta capacitância específica, baixa resistência interna e longo ciclo de vida. Estas arquiteturas de compósitos são prometedoras para a concepção e fabricação de eletrodos de alto performance no campo da energia e eletroquímica [167].

3.2.3.1 Células solares sensibilizadas com corantes (DSSCs)

As células solares convertem a energia solar em eletricidade e são uma alternativa promissora para as reservas de combustíveis fósseis para atender demandas crescentes de energia. DSSCs têm atraído enorme atenção e desenvolvimento [32]. Nanopartículas esféricas ocas de TiO_2 têm sido utilizadas como materiais de eletrodo e as DSSCs resultantes exibiram um desempenho mais elevado do que aqueles contendo TiO_2 mesoporoso. Isto porque as esferas ocas de TiO_2 fornecem uma área superficial maior para a dispersão de luz e armazenamento de carga e corante [168–170].

3.2.3.2 Baterias de íons-lítio

Nanoesferas ocas de camadas de $(\text{Ni,Co})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$ com estruturas regulável foram sintetizados com ótimo desempenho eletroquímico, excelente estabilidade e propriedades únicas como materiais de eletrodo promissores para fabricar dispositivos supercapacitores com ciclo de vida de longo rendimento [33]. Microesferas ocas híbridas de ZnO e ZnCo_2O_4 têm excelentes propriedades de armazenamento em baterias de íon-lítio quando utilizado como material de ânodo. A capacidade reversível alta de 1199mAhg^{-1} podem ser mantidas após 200 ciclos [171]. Esferas ocas em camadas de silicato de níquel - cobalto foram produzidas para aplicações em supercapacitores. O material obtido exibiu uma boa capacitância específica e excelente estabilidade [33]. Nanoesferas ocas de CuO utilizadas como materiais de ânodo para baterias de íon de lítio apresentam maior capacidade de descarga inicial de 1134mAhg^{-1} e melhor desempenho do ciclo do que as nanopartículas de CuO. Devido às nanoestruturas ocas hierárquicas, que fornecem melhor armazenamento da energia de deformação associada à inserção/remoção de lítio. Estas estruturas poderiam reduzir as distâncias de transporte ou de difusão de elétrons e íons de lítio e aumentar a cinética de reações de conversão [172]. Eletrodos de esferas ocas de Silício interconectadas foram capazes de armazenar grandes volumes de carga sem pulverização durante o ciclo [173]. Nanoesferas ocas de carbono (HCNs) com ultra-alta área superficial demonstram excelentes propriedades de adsorção e também como eletrodos para supercapacitores e como materiais de cátodo para baterias Li-S (Lítio - Enxofre)[35].

3.2.4 Sensores

Sensores de gás baseados em esferas ocas de WO_3 mostraram excelentes propriedades de detecção de NO_2 [174]. Sensores de gás baseados em esferas ocas porosas de WO_3 dopadas com carbono apresentam uma elevada resposta à acetona [175]. Esferas ocas de Mn_2O_3 com estrutura hierárquica, exibiram alta resposta eletroquímica para H_2O_2 , com base nisto, foi proposto um sensor eletroquímico não enzimático seletivo e sensível à determinação de H_2O_2 , com precisão e recuperação aceitável [176].

4 ESFERAS OCAS FERROMAGNÉTICAS

No capítulo precedente vimos as generalidades das estruturas esféricas ocas, além das potenciais aplicações tecnológicas que fazem destes materiais multifuncionais atrativos para a comunidade científica. Dentro destas estruturas, podemos destacar as esferas ocas ferromagnéticas, que têm promissoras aplicações em gravação magnética de ultra-alta densidade e dispositivos magnetoeletrônicos integrados [1]. As nanopartículas magnéticas mono-domínio ou de rotação coerente é um requerimento importante nestas aplicações. Em contraste com as esferas *bulk*, a utilização das esferas ocas que mantém o comportamento mono-domínio poderia reduzir o custo e o peso do material aplicado tecnologicamente, especialmente no caso de materiais caros. Este capítulo é dedicado às propriedades magnéticas destes nano-objetos partindo do enfoque micromagnético.

Os primeiros trabalhos usando cálculos analíticos micromagnéticos sobre as esferas ocas ferromagnéticas feitos por Kronmüller[177] e Shute et al.[178], mostraram importantes resultados:

1. No caso de uma distribuição de magnetização homogênea, o campo de *Lorentz* dentro do espaço oco encontra-se parcialmente blindado, uma vez que a magnetização tenta evitar as cargas magnéticas superficiais [177].
2. Estruturas ocas esféricas têm a propriedade surpreendente de que, dependendo do material magnético, o campo de *Lorentz* na cavidade pode desaparecer e o campo dipolar externo é drasticamente reduzido [178].

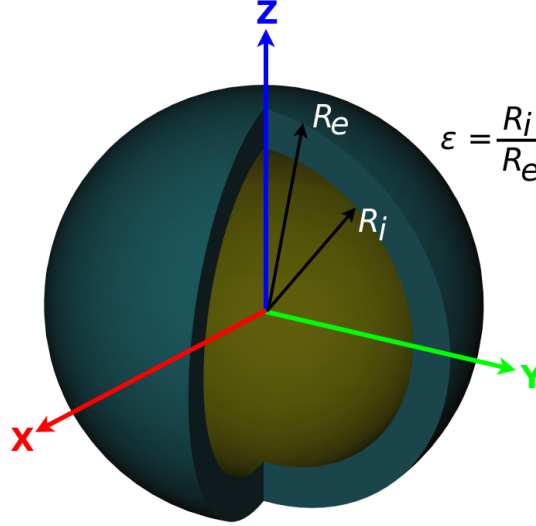
Em cálculos feitos para a amostra *bulk*, as considerações mais significativas referem-se à dependência da energia total dos estados de magnetização de campo zero com o diâmetro de partícula. Uma comparação das energias totais resultou em configurações de mono-domínio para pequenas partículas e arranjos de fechamento de fluxo interno, tais como o estado *curling-vortex*, estado de dois domínios (para anisotropia uniaxial), estado de quatro domínios (para anisotropia cúbica) para partículas maiores. Além disso, para tamanhos de partícula substancialmente maiores podem ser formados dois domínios coaxiais cilindricamente simétricos ou configurações multidomínio [179–182].

4.1 TAMANHO CRÍTICO PARA ESFERAS OCAS FERROMAGNÉTICAS

Para os estados de magnetização de campo zero, Goll, Berkowitz e Bertram[58] fizeram as estimativas do raio crítico abaixo do qual a configuração mono-domínio é energeticamente favorecida no caso de esferas ocas ferromagnéticas, para diferentes materiais magneticamente moles e duros. A geometria de uma nanopartícula esférica oca é ilustrada na Figura 9. A partícula

é caracterizada pelo raio externo R_e , pela espessura da casca esferoidal ($R_e - R_i$), ($0 \leq R_i \leq R_e$), e pelo raio interno R_i . Para referir a espessura, vamos utilizar a razão entre os raios interno e externo, $\varepsilon = R_i/R_e$.

Figura 9 – Geometria de uma esfera oca ferromagnética. R_e é o raio externo e R_i é raio interno. $R_e - R_i$ é a espessura da casca. ($\varepsilon = R_i/R_e$)



Fonte: Produzida pelo autor

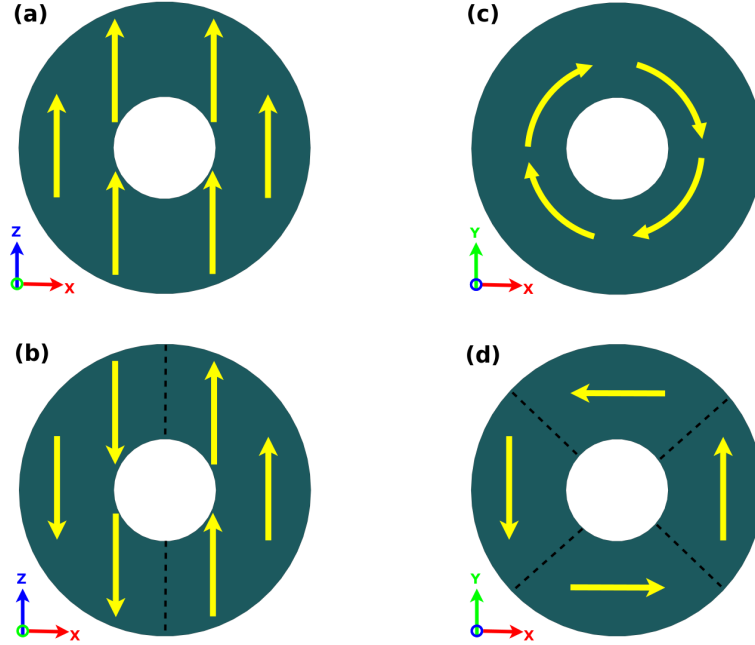
Para nanoesferas ocas ferromagnéticas, além do estado mono-domínio, as possíveis configurações de magnetização que podem ocorrer são de estruturas de domínio simples tendentes ao fechamento do fluxo: o estado *curling-vortex* (para baixa anisotropia), o estado de dois domínios (para alta anisotropia em um cristal uniaxial), e o estado de quatro domínios (para alta anisotropia em um cristal cúbico)[58]. Na Figura 10 se mostra uma representação esquemática das possíveis configurações de magnetização em nanoesferas ocas ferromagnéticas. A energia livre de *Gibbs* magnética dos quatro estados fundamentais pode ser determinada analiticamente como uma função da razão $\varepsilon = R_i/R_e$ com base no micromagnetismo, considerando a energia de troca, energia magnetocristalina e a energia de dispersão (magnetostática).

4.1.1 Estado mono-domínio

A energia total de uma partícula esférica oca no estado homogêneo ou mono-domínio consiste apenas da energia do campo de dispersão (magnetostática). Este campo pode ser calculado adicionando os campos de dispersão resultantes das cargas superficiais compostas pelas superfícies esféricas interna e externa de raios R_i e R_e , respectivamente. O campo devido às cargas magnéticas da superfície interior (chamado campo de *Lorentz*),

$$H_L = J_s/3\mu_0,$$

Figura 10 – Representação esquemática das possíveis configurações de magnetização em nano-esferas ocas ferromagnéticas. a) Modo mono-domínio, correspondendo a uma configuração de tipo quadrupolo. b) Modo de dois-domínios, que corresponde a uma configuração tipo octopolo. c) Modo *curling-vortex* e d) Modo quatro-domínios. As duas últimas configurações são com vórtices que ocorrem nas calotas esféricas.



Fonte: Modificado a partir de [18,58]

em que $J_s = \mu_0 M_s$ é a polarização espontânea, e o campo de *Lorentz* inverso devido à superfície externa $H_i = -H_L = -J_s/3\mu_0$, se compensam mutuamente. Consequentemente, o campo total dentro da cavidade (núcleo) desaparece:

$$H_z^{nucleo} = H_L + H_i = 0. \quad (4.1)$$

O campo de dispersão dentro da casca esferoidal no ponto R , ($R_i \leq R \leq R_e$) é

$$H_z^{casca} = -\frac{J_s}{3\mu_0} - \frac{J_s}{3\mu_0} \left(\frac{R_i}{R}\right)^3 (3\cos^2\theta - 1). \quad (4.2)$$

O primeiro termo descreve o campo de *Lorentz* inverso das cargas magnéticas da superfície externa e o segundo termo é o campo de dipolo resultante das cargas magnéticas referentes à superfície interna. A energia de campo de dispersão correspondente ao estado mono-domínio é obtida integrando em todo o volume V [58]:

$$E = -\frac{1}{2} \int H_z^{casca} J_s dV = \frac{2}{9} \pi \frac{1}{\mu_0} J_s^2 R_e^3 (1 - \epsilon^3). \quad (4.3)$$

Isto corresponde exclusivamente à energia dipolar magnetostática de um quasi-quadrupolo.

4.1.2 Estado de dois-domínios

Uma nanopartícula esférica oca no estado de dois-domínios corresponde a uma casca quase octopolo que é composta por dois quadrupolos interagindo, de sinal oposto onde esses quadrupolos têm cargas superficiais diferentes dependendo do raio interno ou externo da casca esférica. Além da energia magnetostática também a energia de uma parede de domínio de 180 graus tem que ser levada em conta. Assim, a energia total é dada pela soma da energia do campo de dispersão E_d e da energia da parede $E_{par}^{dois\,dom}$:

$$E = E_d^{quad\,int} + E_d^{quad\,ext} + E_d^{inter} + E_{par}^{dois\,dom}, \quad (4.4)$$

em que $E_d^{quad\,int}$ e $E_d^{quad\,ext}$ são as energias do campo de dispersão dos quadrupolos interno e externo, respectivamente, e E_d^{inter} a energia do campo de dispersão resultante da interação entre os quadrupolos. De acordo com [18, 58]:

$$E = \frac{1}{16} \pi \frac{1}{\mu_0} J_s^2 R_e^3 \left\{ \frac{7741}{4608} (1 + \varepsilon^3) - \varepsilon^3 \left(3\varepsilon + \frac{5}{18} \varepsilon^3 + \frac{21}{256} \varepsilon^5 \right) \right\} + 4\pi \sqrt{AK_1} R_e^2 (1 - \varepsilon^2), \quad (4.5)$$

O estado de dois domínios somente se desenvolve quando a anisotropia (uniaxial) é suficientemente forte e/ou o tamanho de partícula é muito maior do que a espessura da parede de domínio de 180° no material [17, 180]:

$$\delta = \sqrt{\frac{4A}{K_1} (\sqrt{2} - 1)} \left(1 - \frac{1}{64 (\sqrt{2} - 1)} \frac{J_s^2 R_e^2 (1 - \varepsilon)}{\mu_0} \right). \quad (4.6)$$

Neste caso, as energias de anisotropia e troca são iguais na parede do domínio. Caso contrário, se a alteração na direção de rotação for forçada a ocorrer em uma distância inferior à espessura da parede, a energia de troca será dominante e a configuração *curling-vortex* é energeticamente preferida.

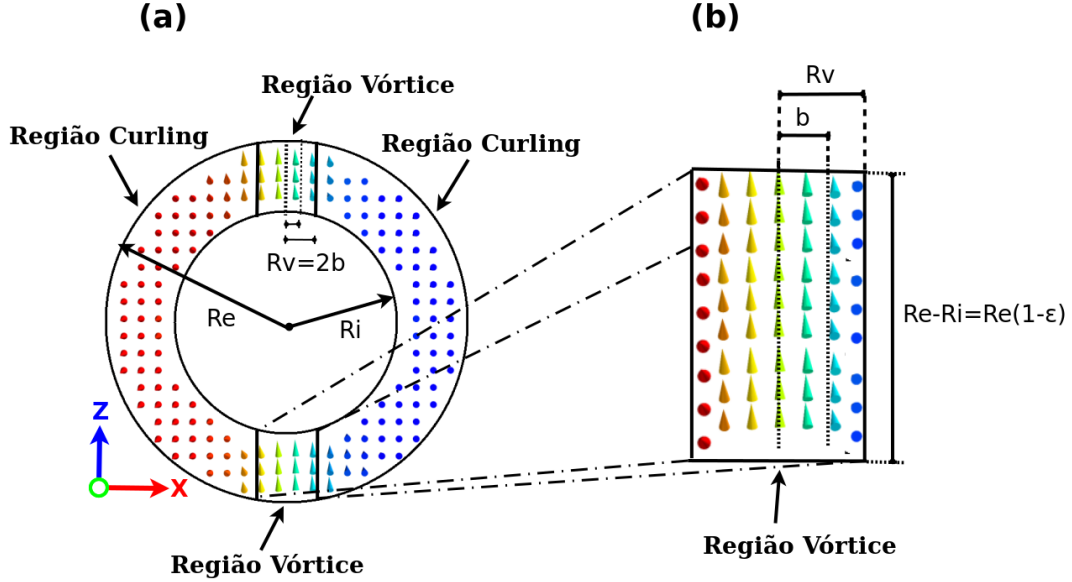
4.1.3 Estado *curling-vortex*

A energia magnética de uma nanopartícula esférica oca no estado *curling-vortex* é composta da energia de vórtice E_v dos dois vórtices nas calotas esféricas e da energia E_{curl} da região fora dos vórtices:

$$E = E_v + E_{curl}. \quad (4.7)$$

Na figura 11 se mostra uma representação detalhada do estado *curling-vortex*. A energia dos vórtices, que são formados para evitar a singularidade na energia de troca, é composta da energia de troca, energia magnetocristalina e energia magnetostática. As regiões de vórtice (volume V_v) podem ser consideradas como discos cilíndricos de raio $R_v = 2b$ (b : raio do núcleo do vórtice) e altura $R_e(1 - \varepsilon)$. O raio b do núcleo do vórtice foi obtido por Usov e Peschanyi[183]

Figura 11 – Representação esquemática do modo *curling-vortex*. a) A esfera oca ferromagnética é dividida na região *curling* e a região vórtice, que é caracterizada pelo raio de vórtice R_v e pelo raio do núcleo do vórtice b , localizado nas calotas esféricas. b) Zoom da região vórtice.



Fonte: Modificado a partir de [58]

pela minimização da energia total da região vórtice. A energia dos vórtices para a anisotropia uniaxial (eixo fácil perpendicular ao eixo do vórtice) é dada por [58]:

$$E_v = \frac{2\pi}{\mu_0} J_s^2 l_s R_e (1 - \epsilon) (2 + \ln 2) + \frac{1}{2} K_1 V^v \left\{ 1 + \frac{1}{4} (3 - 4 \ln 2) \right\} + \frac{2\pi J_s^2}{2} b^3 \left\{ 0.083 - \left(\ln 2 - \frac{1}{2} \right)^2 \frac{b}{R_e (1 - \epsilon)} \right\} \quad (4.8)$$

Para a anisotropia cúbica, a chave do segundo termo na equação 4.8 é substituída por $\frac{1}{4} - \frac{1}{2} \left(\frac{65}{24} - 4 \ln 2 \right)$.

A energia da região *curling* (volume V^{curl}) é composta pela energia de troca e a magnetocristalina, no caso da anisotropia uniaxial [58]:

$$E_{curl} = 2\pi A \left(R_i \ln \frac{R_e^2 - R_i^2}{4R_i^2} + 2R_e \ln \frac{2R_e}{R_v} - R_i \ln \frac{R_e^2 - R_i^2}{R_v^2} \right) + \frac{1}{2} K_1 V^{curl}, \quad (4.9)$$

para a anisotropia cúbica, o último termo na equação 4.9 passa ser $\frac{1}{8} K_1 V^{curl}$.

4.1.4 Estado de quatro-domínios

O estado de quatro domínios é semelhante ao estado *curling-vortex*, no entanto, com troca zero e energia magnetocristalina dentro dos domínios, energia magnetostática de 16 polos

compostas por dois octapolos interagindo de sinal oposto e energias de vórtice semelhante ao caso do estado *curling-vortex*:

$$E^{quat dom} = E_s^{quat dom} + E_{parede}^{quat dom} + E_v. \quad (4.10)$$

O estado de quatro domínios somente pode ocorrer se a anisotropia cúbica for suficientemente grande e/ou o tamanho de partícula R_e for maior do que a espessura de parede. Esta condição, não é válida para pequenas nanopartículas [58].

4.1.5 Estados magnéticos fundamentais e diagramas de fase

Os estados magnéticos fundamentais estáveis são aqueles com as energias magnéticas totais mais baixas. A partir das energias totais dos diferentes estados de magnetização, comparamos seu valor para diferentes parâmetros a fim de encontrar a configuração de mais baixa energia. Tendo em conta o tamanho de partícula R_e e o diâmetro relativo $\varepsilon = R_i/R_e$ do núcleo, podem-se determinar os diagramas de fase para os tamanhos de partículas críticos R_e^{crit} , nos quais um estado de magnetização se transforma em outro, à medida que as energias totais das duas configurações se tornam iguais.

Tabela 2 – Parâmetros intrínsecos dos materiais.

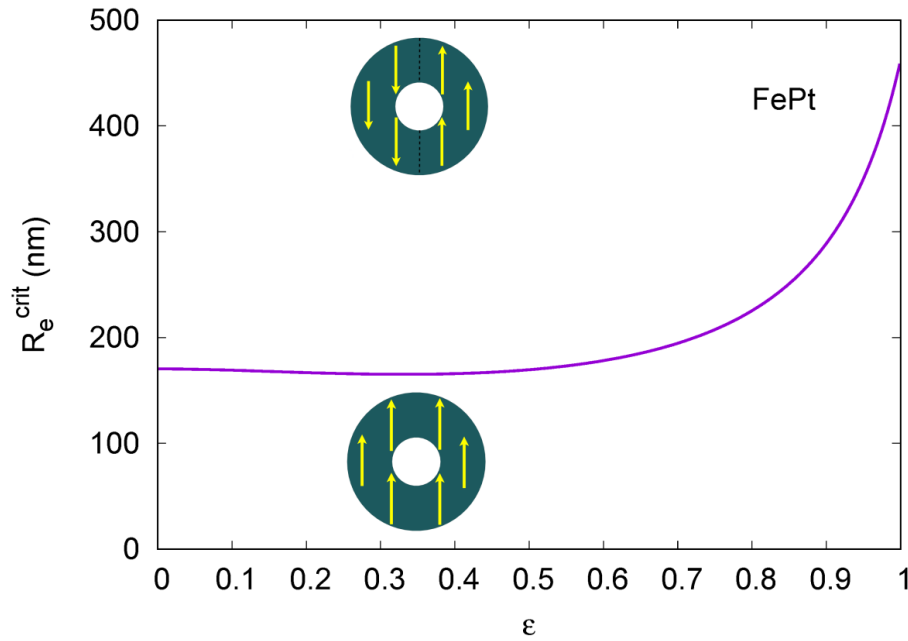
Materiais	$K_1(J/m^3)$	$A(J/m)$	$J_s(T)$	anisotropia
Co	4.0×10^5	30×10^{-12}	1.80	<i>uniaxial</i>
Ni	-5.7×10^3	9×10^{-12}	0.60	<i>cúbica</i>
Fe	4.6×10^4	20×10^{-12}	2.50	<i>cúbica</i>
Permalloy	5.0×10^2	10×10^{-12}	1.00	<i>cúbica</i>
FePt	6.6×10^6	10×10^{-12}	1.43	<i>uniaxial</i>

Fonte: Tomado de [58, 184].

Na tabela 2 se mostram os parâmetros intrínsecos de diferentes materiais magneticamente moles e duros. Para materiais magnéticos duros (FePt) ocorre uma transição a partir do estado mono-domínio para o estado de dois-domínios (ver figura 12). O raio crítico para esta mudança R_e^{crit} pode ser determinado analiticamente por meio de [18, 58]:

$$R_e^{crit} = \frac{32\mu_0}{J_s^2} 4\sqrt{AK_1} \frac{1 - \varepsilon^2}{\frac{2881}{768} - \frac{24125}{2304}\varepsilon^3 + 6\varepsilon^4 + \frac{5}{9}\varepsilon^6 + \frac{21}{128}\varepsilon^8}. \quad (4.11)$$

Figura 12 – Diagrama de fase das configurações de magnetização de baixa energia no caso de FePt.



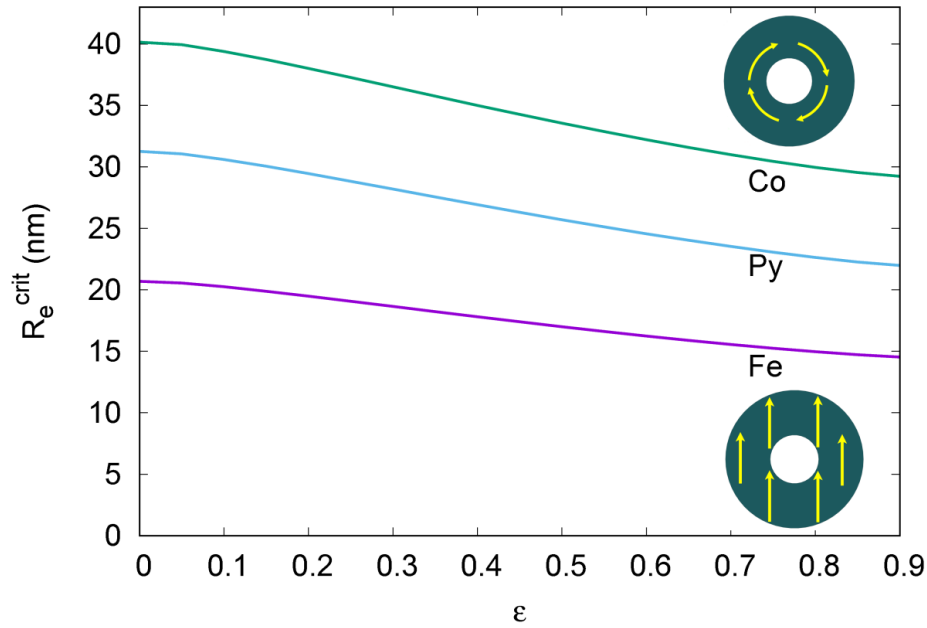
Fonte: Modificado a partir de [58]

Para esta análise foram tomados em consideração somente o estado mono-domínio e o estado dois-domínios, uma vez que o último é o único com a maior parte da magnetização orientada paralelamente ao eixo de anisotropia uniaxial, reduzindo significativamente a energia de anisotropia magnetocristalina. O estado *curling-vortex* não é atingido devido à grande contribuição da energia de anisotropia magnetocristalina.

Para materiais magnéticos moles (Co, Fe, Permalloy), a energia magnetostática é dominante sobre a energia magnetocristalina, conduzindo ao estado vórtice. Neste caso, somente o estado de mono-domínio e o estado *curling-vortex* podem ocorrer como configurações de baixa energia (ver figura 13), enquanto o estado de dois-domínios e de quatro-domínios permanecem como configurações de alta energia para todas as partículas. Em contraste com o modo dois-domínios (equação 4.11), não existem soluções explícitas para o raio crítico R_e^{crit} , no entanto pode ser determinado graficamente ou por métodos numéricos para qualquer tamanho de partícula.

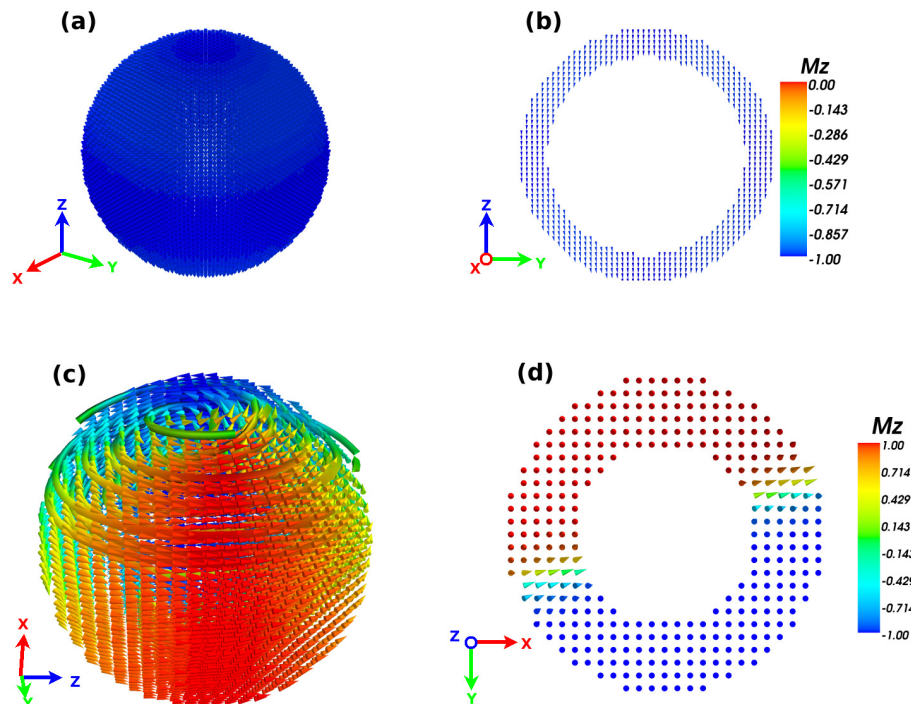
Na Figura 14 se mostram os mapas de magnetização dos estados fundamentais magnéticos, obtidos para nanoesferas ocas de cobalto, por simulação micromagnética utilizando OOMMF[79]. Os cálculos foram feitos por minimização de energia, de acordo com os diagramas de fase para tamanhos pequenos de partícula a configuração de mínima energia coincide com o modo mono-domínio ($R_e = 12$ nm), (Figura 14a e b). Para tamanhos de partícula maiores ($R_e = 50$ nm), (Figura 14c e d), a configuração de mínima energia corresponde ao modo *curling-vortex*.

Figura 13 – Diagrama de fase das configurações de magnetização de baixa energia no caso de materiais moles (Fe, Co e Py).



Fonte: Modificado a partir de [18]

Figura 14 – Configurações da magnetização para nanoesferas ocas de cobalto, que representam os estados fundamentais de magnetização de campo zero, obtidos por simulação micromagnética utilizando OOMMF. a) e b) Modo coerente para $R_e = 12$ nm e $\varepsilon = 0.6$. c) e d) Modo *curling-vortex* para $R_e = 50$ nm e $\varepsilon = 0.3$

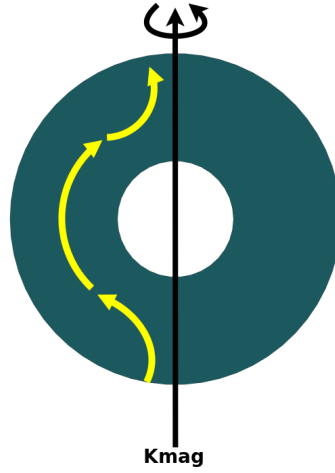


Fonte: Produzida pelo autor

4.1.6 Estado *Onion*

Em nanoesferas ocas de cobalto, Kong, Wang e Chen[26] propuseram o modo *onion* em 3D, mostrado na figura 15, em adição ao modo mono-domínio e o modo *curling-vortex*. A configuração de magnetização de um estado *onion* em 3D é uma variação do estado de mono-domínio, no qual a direção de magnetização em cada ponto local se desvia da distribuição homogênea paralela.

Figura 15 – Esquema da configuração *onion* proposta no caso de esferas ocas de Co. A configuração de magnetização de um estado *onion* em 3D é uma variação do estado de mono-domínio, no qual a direção de magnetização em cada ponto local se desvia da distribuição homogênea paralela.



Fonte: Modificado a partir de [26]

Estendendo a expressão analítica originalmente proposta para um nano-anel em 2D [185], as componentes da magnetização normalizada de um semi-anel circular 2D podem ser escritas em coordenadas esféricas conforme [26]:

$$m_r(\alpha, \theta) = \begin{cases} f(\alpha, \theta), & 0 < \theta < \pi/2 \\ -f(\alpha, \pi - \theta), & \pi/2 < \theta < \pi \end{cases} \quad (4.12)$$

$$m_\theta(\alpha, \theta) = \begin{cases} -\sqrt{1 - f^2(\alpha, \theta)}, & 0 < \theta < \pi/2 \\ -\sqrt{1 - f^2(\alpha, \pi - \theta)}, & \pi/2 < \theta < \pi \end{cases} \quad (4.13)$$

em que $f(\alpha, \theta) = \cos^\alpha(\theta)$, com $\alpha \geq 1$. Girando o semi-anel em torno do eixo polar um ângulo de 360° é obtido o estado *onion* em 3D. As Equações 4.12 e 4.13 descrevem realmente a configuração de magnetização para um estado misto mono-domínio-*onion* da esfera oca. Com $\alpha = 1$, a magnetização é uniformemente distribuída e direcionada paralelo ao eixo polar, formando um estado mono-domínio. Com $\alpha > 1$, a direção de magnetização em diferentes pontos locais exibe diferentes graus de desvio em relação à direção do eixo polar, formando o estado *onion*.

Para determinar os estados fundamentais de magnetização do estado misto mono-domínio-*onion*, é necessário encontrar de forma explícita o estado de mais baixa energia a partir da Energia total E_O :

$$E_O = E_{ex} + E_{an} + E_d \quad (4.14)$$

$$E_{troca} = A \int_V [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] dV \quad (4.15)$$

$$E_d = \frac{\mu_0 M_s}{2} \int_V \vec{m}(\vec{r}) \cdot \nabla U(\vec{r}) dV, \quad (4.16)$$

com

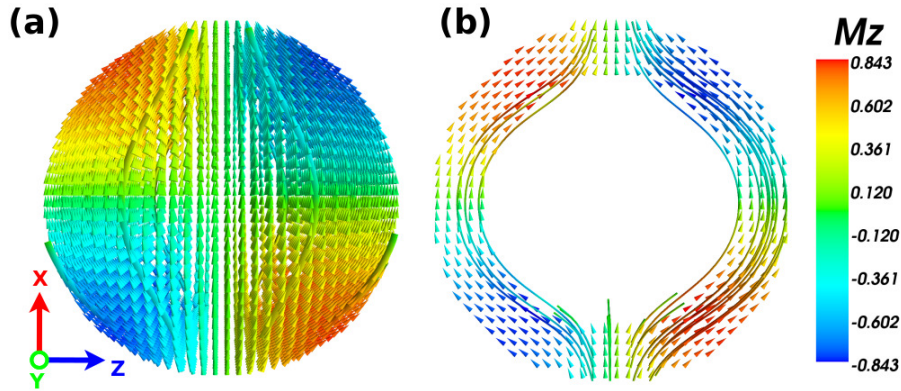
$$U(\vec{r}) = -\frac{M_s}{4\pi} \int_V \frac{\nabla' \cdot \vec{m}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dV' + \frac{M_s}{4\pi} \int_S \frac{\hat{n}' \cdot \vec{m}(\vec{r}')}{|\vec{r} - \vec{r}'|} dS' \quad (4.17)$$

o potencial magnetostático e,

$$E_{an} = K_1 \int_V \left\{ 1 - [\vec{m}(\vec{r}) \cdot \hat{n}_{mag}]^2 \right\} dV \quad (4.18)$$

Na Figura 16 se mostram os mapas referentes a estados fundamentais de magnetização no caso de uma nanoesfera oca de cobalto de $R_e = 32 \text{ nm}$ e $\varepsilon = 0.5$, que corresponde ao estado *onion*. Os cálculos foram feitos por simulação micromagnética utilizando OOMMF, por minimização de energia.

Figura 16 – Configurações da magnetização do estado *onion* para nanoesferas ocas de cobalto de $R_e = 32 \text{ nm}$ e $\varepsilon = 0.5$, calculados por simulação micromagnética utilizando OOMMF.



Fonte: Produzida pelo autor

A modo de resumo sobre as propriedades magnéticas de esferas ocas ferromagnéticas, podemos concluir que acontecem configurações simples de magnetização tipo fechamento de fluxo interno em lugar de complexas configurações de paredes de domínio. Nos diagramas de fase dos estados fundamentais de magnetização de campo zero podem-se identificar dois estados. Em caso de materiais magnéticos duros (FePt) temos o estado mono-domínio (para

tamanhos de partículas pequenos) e o estado de dois-domínios (para partículas maiores). Para materiais moles (Fe, Co, Permalloy) os estados de configuração de baixa energia são o estado mono-domínio (para tamanhos de partículas menores) e o estado *curling-vortex* (para partículas maiores). No caso específico do Co, além dos estados mono-domínio e *curling-vortex*, acontece o estado intermédio *onion* que pode ser considerado como um desvio do modo mono-domínio: a direção de magnetização em diferentes pontos locais exhibe diferentes graus de desvio em relação à direção do eixo polar.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

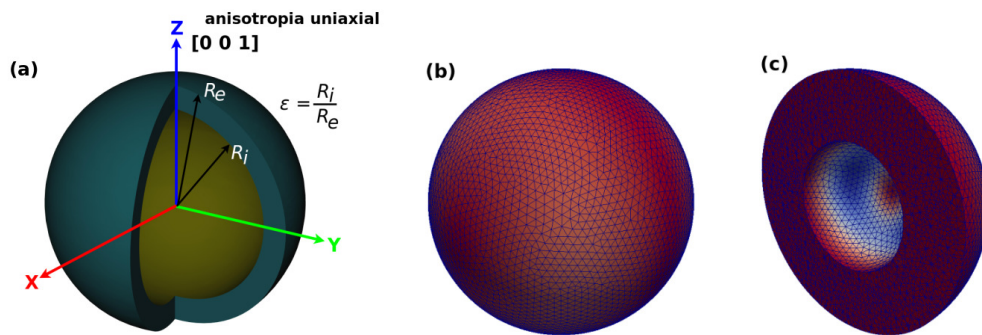
5.1 ORDENAMENTO ZERO-DIMENSIONAL (0D) DE ESFERAS OCAS.

Os resultados mostrados nesta seção encontram-se publicados em Guerra et al.[186].

5.1.1 Reversão da magnetização e processos de switching em uma nanoesfera oca isolada de cobalto

Uma das áreas fundamentais de interesse em nanoestruturas magnéticas consiste na investigação da influência da geometria nos estados magnéticos e do comportamento do *switching*. Portanto, o primeiro passo para investigar as esferas ocas ferromagnéticas é considerar quais estados magnéticos estáveis são permitidos por esta geometria. Para responder essa questão, realizamos um estudo por simulação micromagnética usando NMAG [80], um simulador baseado no MEF e que utiliza um método híbrido de elementos finitos/elemento de contorno (FEM/BEM) para avaliar o campo desmagnetizante. A escolha do simulador é devido, fundamentalmente, à geometria curvada das esferas ocas, que pode ser melhor aproximada por um malhado de elementos finitos.

Figura 17 – a) Geometria para a esfera oca de cobalto, mostrando os raios interno e externo, R_i e R_e respectivamente, como os principais parâmetros geométricos utilizados. A espessura é definida por $\varepsilon = R_i/R_e$. Neste trabalho, tomamos o eixo de fácil magnetização devido à anisotropia magnetocristalina, orientada ao longo do eixo Z. b), c) Malhado gerado no Netgen usado para a implementação do método de elementos finitos.



Fonte: Produzido pelo autor

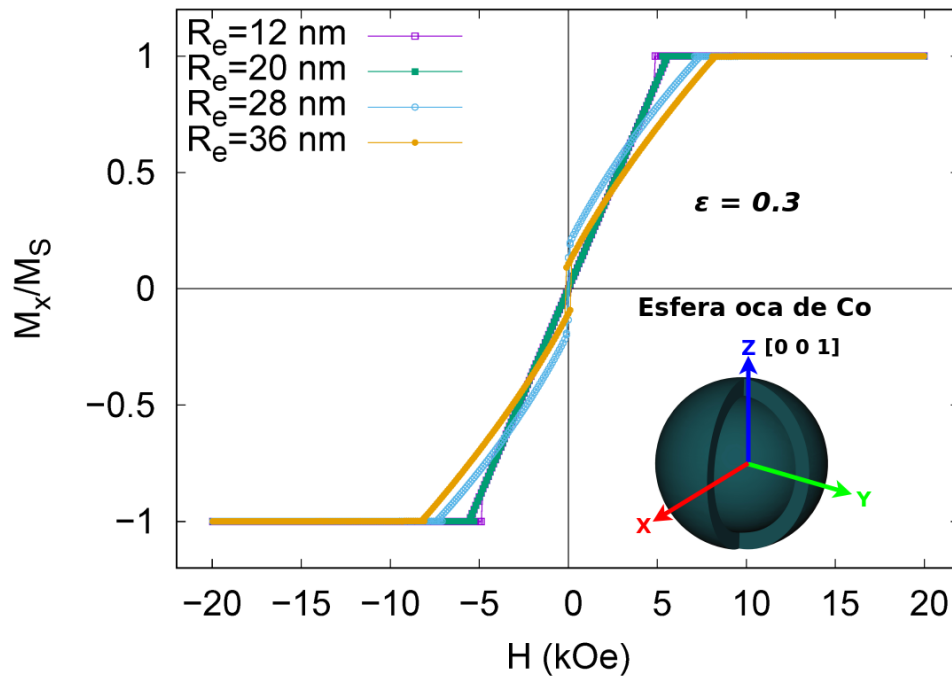
De acordo com a representação da Figura 17a, estudamos esferas ocas com raio interno R_i e raio externo R_e , usando o coeficiente $\varepsilon = R_i/R_e$ como parâmetro de espessura. Os parâmetros magnéticos intrínsecos do cobalto *bulk* correspondem aos valores da Tabela 2 da página 55. Para definir as geometrias dos objetos e sua discretização, usamos o gerador de malha tetraédrico Netgen [92] (Figura 17b e c). A distância entre dois nós das diferentes malhas usadas

para todas as configurações geométricas é muito menor do que o comprimento de troca do cobalto $l_{ex} = \sqrt{2A/\mu_0 M_S^2} \approx 5 \text{ nm}$ [26]. O simulador NMAG, resolve numericamente a equação de *Landau-Lifshitz-Gilbert* 2.15 para calcular a evolução da magnetização $\vec{M}$ e os métodos de histerese são implementados na classe *Simulation* [187].

Os ciclos de histerese foram simulados utilizando a técnica de minimização da energia livre de *Gibbs* [59]. A partir de um estado inicial bem definido, o ciclo de histerese pode ser estimado pelo cálculo subsequente de estados de equilíbrio para um campo externo variável. Por exemplo, a magnetização pode ser considerada em uma configuração que é um mínimo local. A energia total pode diminuir se uma nova configuração de magnetização for atingida para um novo mínimo local, o que é conseguido em outra etapa de minimização. Este processo está relacionado com uma mudança reversível da magnetização. Os mínimos locais são separados por uma barreira de energia, que diminui com o aumento do campo externo na direção oposta. Quando a barreira de energia é superada, ocorre um evento de comutação (*switching*) irreversível e o sistema vai para outro mínimo local [188].

O mecanismo de reversão da magnetização foi estudado ao longo das curvas de histerese magnética com o campo magnético aplicado na direção x (Figura 17a), perpendicular ao eixo de anisotropia magnetocristalina (eixo z). Começamos o ciclo em saturação positiva no campo de 20 kOe e foi diminuído em um passo de 0.1 kOe até -20 kOe em saturação negativa, logo completamos o ciclo indo novamente até 20 kOe com o mesmo passo de 0.1 kOe . As curvas de histerese são representadas com a componente da magnetização na direção do campo aplicado (direção x). Consideram-se as interações de troca, anisotropia magnetocristalina uniaxial na direção $[001]$, interação desmagnetizante e *Zeeman*. Foram simuladas as curvas de histerese para diferentes raios externos $12 \text{ nm} \leq R_e \leq 50 \text{ nm}$ e espessuras $0 \leq \varepsilon \leq 0.8$. A escolha dessa faixa de valores se deve a dois motivos fundamentais; os tamanhos pequenos são importantes do ponto de vista das aplicações [9, 13] e a faixa de raio externo usada em nossos cálculos inclui todas as soluções de modos de reversão fornecidas analiticamente para esta geometria [18, 26, 58]. Na Figura 18 são mostrados os ciclos de histerese para diferentes valores de raio exterior R_e e uma relação de espessura fixa $\varepsilon = 0.3$. Aplicamos o campo magnético na direção perpendicular (x) ao eixo fácil definido pela energia magnetocristalina (z). Pode-se ver que, com o aumento do raio exterior R_e , o formato das curvas tem mudanças consideráveis. A coercividade e a remanência tem mudanças com o aumento do tamanho da esfera. Como observado, a quadratura dos ciclos é afetada e, especialmente, a área dentro da curva. Há grandes mudanças no salto inicial a partir do estado de saturação positiva durante a reversão de momentos magnéticos. Essas variações podem ser um indicativo de que os processos de reversão são fortemente dependentes dos parâmetros geométricos.

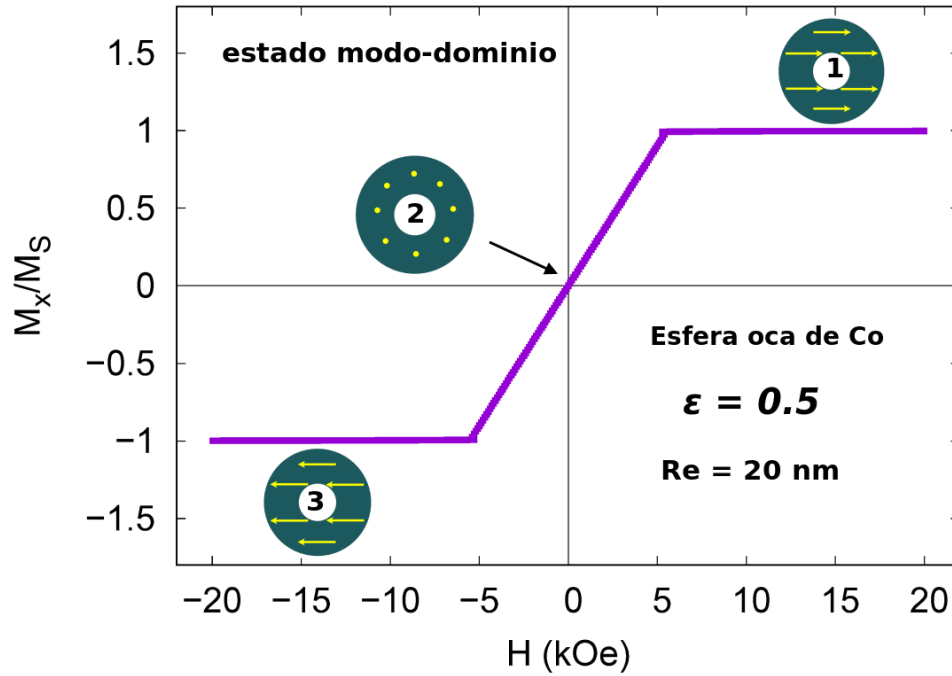
Figura 18 – Curvas de histerese simuladas em uma esfera oca isolada de cobalto para vários tamanhos R_e e espessura $\varepsilon = 0.3$.



Fonte: Produzido pelo autor

De acordo com os cálculos analíticos dos estados magnéticos fundamentais de campo zero para esferas ocas de cobalto [18, 26, 58] visto no capítulo 4, para valores menores de raio externo o estado de mínima energia corresponde ao estado mono-domínio (ver diagrama de fase, Figura 13). Em valores maiores de raio externo o estado de mínima energia corresponde ao estado *curling-vortex*. Além disso, foi demonstrado por Kong, Wang e Chen[26] que, para valores intermédios de raio, o estado de mínima energia corresponde ao estado *onion*. O nosso estudo se concentra em um intervalo de raios externos bem definido, a fim de procurar o papel de cada solução na reversão durante o ciclo de histerese. De acordo com muitas aplicações, o modo de reversão mono-domínio é desejável. Na Figura 19 se mostra a curva de histerese para a esfera de raio externo $R_e = 20$ nm e $\varepsilon = 0.5$. No processo de reversão da magnetização, começando pelo estado saturado positivo no campo 20 kOe, pode-se ver que durante todo o processo predomina o estado mono-domínio (ver posições 1, 2 e 3 na Figura 19). Este é um resultado muito importante, porque esta configuração de mínima energia é consistente com os estudos analíticos [18].

Figura 19 – Curva de histerese simulada para uma esfera oca isolada de cobalto de raio externo $R_e = 20\text{nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$. Na reversão de magnetização, predomina o modo mono-domínio.

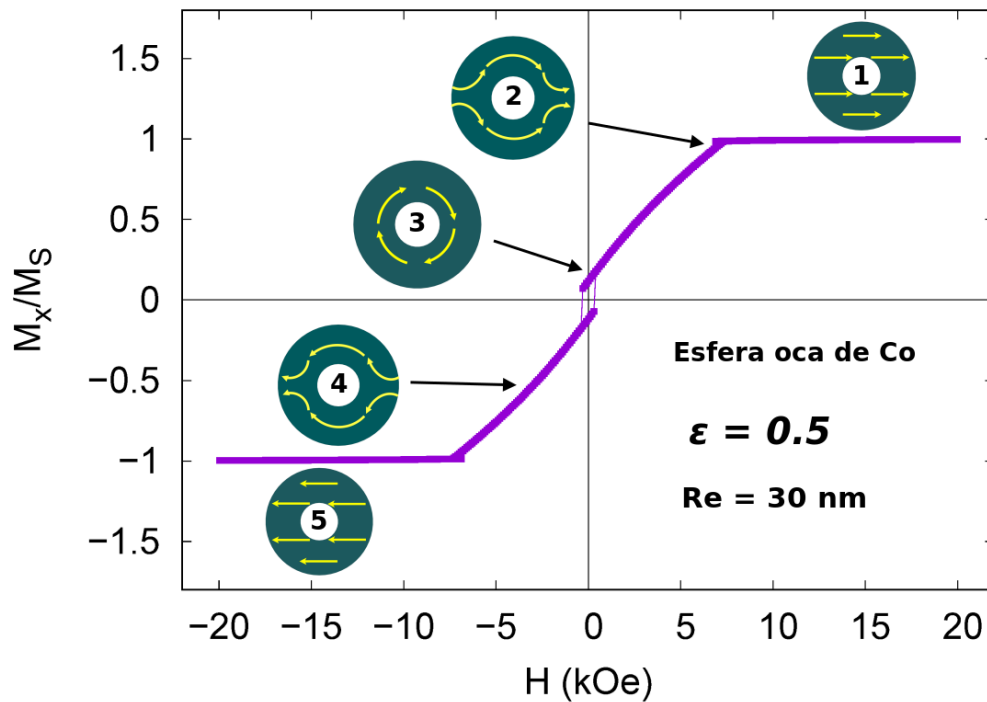


Fonte: Produzido pelo autor

Para *switching* coerente, a energia de troca é constante durante todo o processo; em tais situações, a interação de troca é maior que outras contribuições. A energia de troca em materiais ferromagnéticos é responsável pelo ordenamento dos “spins”, de modo que a configuração magnética permanece em modo mono-domínio. O formato estreito da curva de magnetização está claramente relacionado com a direção da aplicação de campo (x), que é perpendicular ao eixo de fácil magnetização, para a energia magnetocristalina (eixo z).

Para esferas ocas maiores, nas quais surgem soluções diferentes para a reversão, podemos verificar as previsões dos modelos analíticos em alguns aspectos, mas novos detalhes emergem das análises, o que constitui uns dos aportes de nosso estudo [186]. Na Figura 20 se mostra o ciclo de histerese simulado para a partícula de raio externo $R_e = 30\text{nm}$ e a mesma espessura de $\varepsilon = 0.5$.

Figura 20 – Curva de histerese simulado para uma esfera oca de cobalto isolada de raio externo $R_e = 30\text{ nm}$ e parâmetro de espessura, $\varepsilon = 0.5$. Começando em saturação positiva, na posição 1, no modo de mono-domínio. Neste processo de *switching* da magnetização, ocorre uma transição do modo mono-domínio para o modo *onion* (posição 2). Na posição 3, correspondente à remanência, com o estado bem definido de *curling-vortex*. A partir deste estado, o campo inverte a direção até a saturação negativa e o processo de inversão passa novamente por uma transição na posição 4 com o modo de transição de *onion* inverso até se tornar no modo de mono-domínio, quando a saturação é alcançada na posição 5.

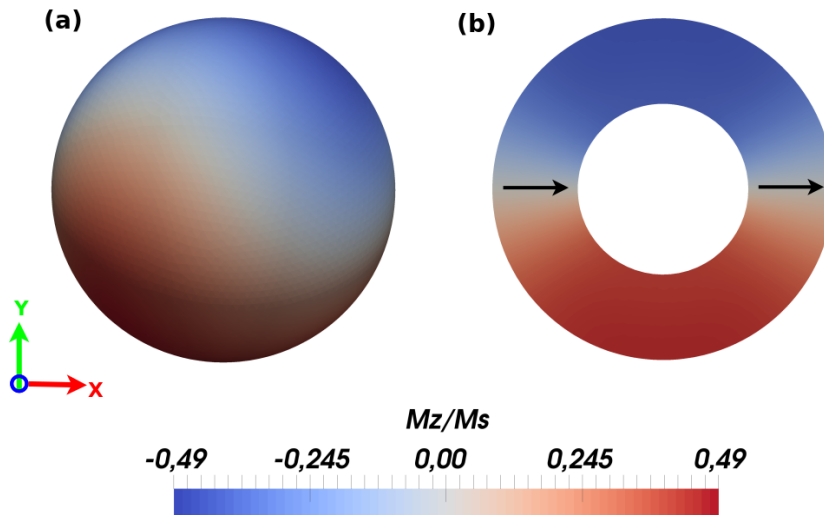


Fonte: Produzido pelo autor

A forma da curva apresenta mudanças significativas comparada com os resultados para a casca de raio externo $R_e = 20\text{ nm}$. A comparação direta entre as Figuras 19 e 20 revela um aumento da área dentro do ciclo, devido aos novos modos de reversão durante o processo de magnetização para raios maiores. Na Figura 20 podemos distinguir 5 posições no ciclo, durante o processo de reversão. Começando em saturação positiva na posição 1 em modo mono-domínio, com a diminuição do campo aplicado, em 6.8 kOe temos um salto. Neste processo de *switching* da magnetização acontece uma transição do modo mono-domínio ao modo *onion* (posição 2). Já temos visto que o modo *onion* é um desvio do estado mono-domínio, no qual a direção de magnetização em diferentes pontos exibe diferentes graus de desvio com relação ao eixo polar. Na literatura consultada, o estado *onion* é considerado um estado intermediário entre o modo mono-domínio e o modo *curling-vortex* [26]. No caso dos modos fundamentais de magnetização de campo zero acontece somente para tamanhos intermediários de partículas. Na Figura 21 se mostra a configuração de magnetização do modo *onion* para o campo de 6.8 kOe e que

corresponde com a posição 2 da Figura 20.

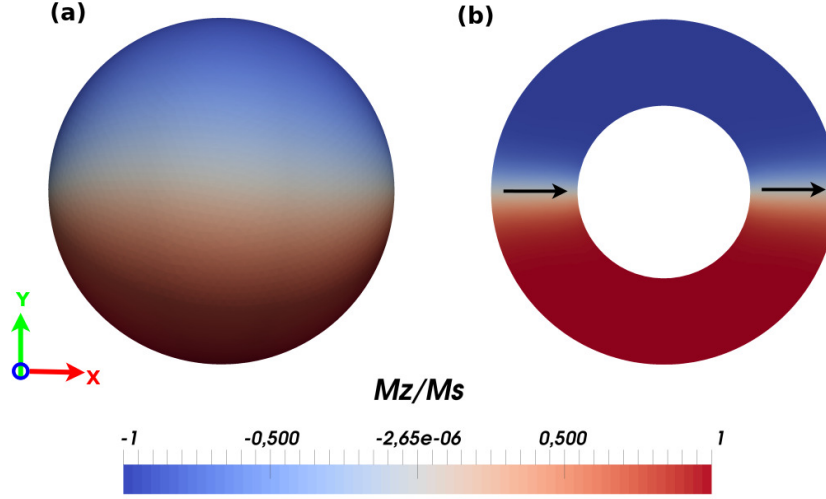
Figura 21 – Configuração da magnetização do estado *onion* para a esfera oca de cobalto de $R_e = 30\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$ que corresponde ao campo externo $H_{ext} = 6.8\text{ kOe}$. Esta configuração se corresponde com a posição 2 da Figura 20. a) Configuração em 3D. b) Corte transversal da configuração de magnetização no plano XY ($Z = 0$).



Fonte: Produzido pelo autor

A posição 3 da Figura 20, corresponde com o a remanência. Neste ponto acontece o modo *curling-vortex*, que aparece devido à competição das energias de troca e dipolar. Na Figura 22 se mostra a configuração correspondente a esta posição ($\vec{H} = \vec{0}$). Pode-se ver o modo *curling-vortex* bem definido. As configurações nas Figuras 21 e 22 fornecem uma visão geral dos estados magnéticos. A partir deste ponto, o campo inverte o sentido indo à saturação negativa e o processo de inversão passa novamente por um salto na posição 4 ao modo de transição *onion* inverso até chegar ao modo mono-domínio, quando é alcançada a saturação negativa na posição 5. Este tipo de análise pode ser de grande utilidade nas aplicações, porque não se limita apenas a verificar em qual estado final o sistema será encontrado após a remoção do campo externo. Pode-se ver que as esferas ocas de cobalto exibem um comportamento de *switching* duplo do estado *onion* para *curling-vortex* e do estado *curling-vortex* para *onion* inverso. Um comportamento similar foi observado em anéis ferromagnéticos [189–191].

Figura 22 – Configuração da magnetização do estado *curling-vortex* para esfera oca de cobalto de $R_e = 30\text{nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$ em remanência ($\vec{H}_{ext} = \vec{0}$). Esta configuração se corresponde com a posição 3 da Figura 20. a) Configuração em 3D. b) Corte da configuração de magnetização no plano XY ($Z = 0$).

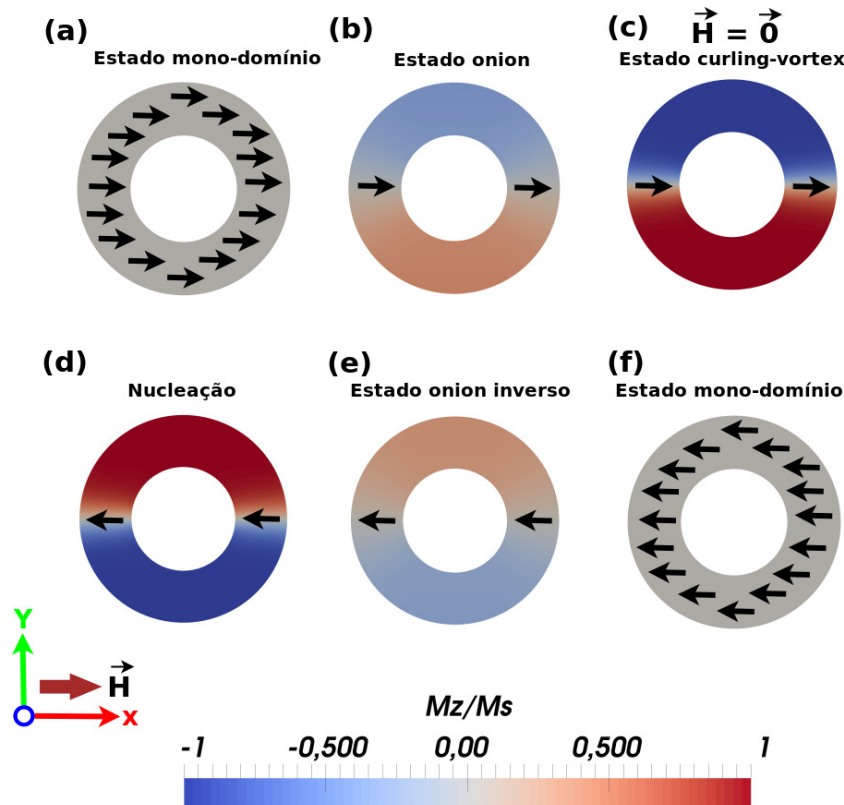


Fonte: Produzido pelo autor

Essas transições envolvem processos físicos diferentes, alguns livres de nucleação, outros envolvem nucleação de domínios [191]. Há vários fatores que contribuem para a distribuições de *switching field*, como as excitações térmicas e os defeitos, entre outros. No entanto, o nosso trabalho é baseado em simulações micromagnéticas nas quais não são levados em conta efeitos térmicos, e se consideram as esferas ocas perfeitas sem defeitos além da discretização induzida pela rugosidade da borda.

Na Figura 23 se mostra o processo de transição entre os estados magnéticos para a esfera oca de cobalto de raio externo $R_e = 30\text{nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$, correspondente ao ciclo de histerese mostrado na Figura 20: (i) Transição do estado mono-domínio (Figura 23a) para o estado *onion* (Figura 23b), (ii) Transição do estado *onion* (Figura 23b) para o estado de *curling-vortex* (Figura 23c), (iii) Transição do estado de *curling-vortex* (Figura 23c) para o estado *onion* inverso (Figura 23e), o que envolve processos de nucleação ao inverter os momentos na direção do campo aplicado (Figura 23d), (iv) Transição do estado de *onion* inverso (Figura 23e) para o estado mono-domínio (Figura 23f). Na saturação, a esfera oca é forçada a um estado mono-domínio (Figura 23a) e, à medida que o campo é reduzido, a magnetização segue as superfícies esféricas da casca e forma o chamado estado *onion* (Figura 23b) o qual é um estado com paredes de domínio. Fazendo uma análise em cada configuração de magnetização, podemos verificar os valores dos campos em que ocorrem as transições mais importantes. Ou seja, podemos verificar o valor do campo no qual as mudanças ocorrem de uma solução para outra.

Figura 23 – Processo de reversão da magnetização em uma esfera oca de cobalto de $R_e = 30$ nm e espessura $\varepsilon = 0.5$. Começando no estado de mono-domínio em saturação positiva, com a diminuição do campo externo, a configuração de magnetização mostra a transição do estado *onion* para o estado *curling-vortex*. Quando o campo externo se inverte, acontece novamente um processo de transição de *curling-vortex* para o estado de *onion* inverso e finalmente ao estado mono-domínio em saturação negativa. a) Estado mono-domínio. b) Estado *onion*. c) Estado *curling-vortex* na remanência. d) Durante o *switching*. e) Estado *onion* inverso. f) Estado mono-domínio.



Fonte: Produzido pelo autor

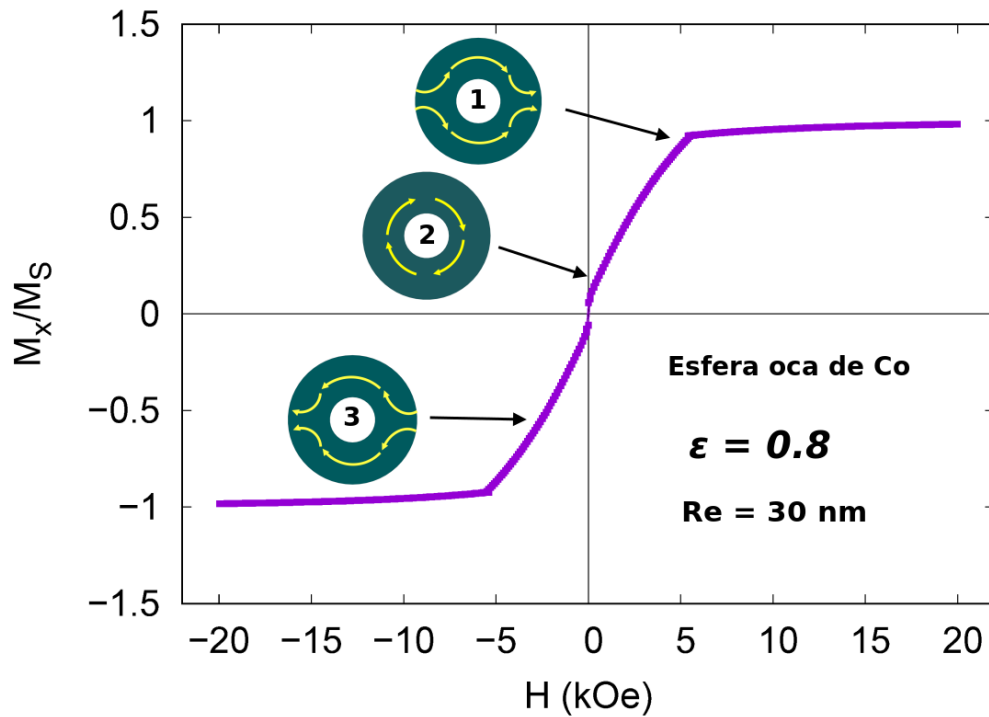
O *switching field* meio H_{SF1} é de aproximadamente 6.8 kOe, caracterizado por um salto na curva de histerese. Então, o campo diminui a zero, para formar o estado *curling-vortex* (Figura 23c). Neste processo, o *switching field* H_{SF2} é próximo de 1.2 kOe, depois com o campo invertido o *switching* acontece, por processos de nucleação (Figura 23d). Em $H_{SF3} = -3.2$ kOe, temos a transição ao modo *onion* inverso (Figura 23e). Em $H_{SF4} = -7.2$ kOe temos a transição a modo mono-domínio em saturação negativa (Figura 23f) novamente forçada pelo campo externo aplicado.

Na literatura, somente foram estabelecidas as possíveis configurações de magnetização de campo zero para as esferas ocas. Apartir de nossos resultados, podemos verificar que na esfera de 30nm de raio externo ocorrem as três soluções. O modo *curling-vortex* é mediado pelo modo *onion*, que aparece em uma transição do modo mono-domínio para o modo *curling-vortex*. Analisando as configurações de magnetização, podemos verificar que o modo *onion*

ocorre com a inclinação crescente à medida que o campo diminui para zero, no qual teremos o *curling-vortex*. Para tentar explicar estes estados estáveis, temos que considerar as contribuições de energia a partir dos campos de troca, anisotropia, dispersão (desmagnetizante) e *Zeemann*. Os mínimos locais na energia total correspondem a estados estáveis (ou metaestáveis) acessíveis pelo sistema. Qualitativamente, o termo de energia do campo de dispersão sempre favorece um estado *curling-vortex* como estado de fechamento de fluxo, enquanto a interação de troca favorece um estado mono-domínio [58, 190]. Como a energia do campo de dispersão é dependente do quadrado da espessura ($R_e - R_i$), enquanto a energia de troca aumenta linearmente com a espessura, seria de esperar para cascas grossas (por exemplo $\varepsilon = 0.5$) ser favorável o estado *curling-vortex* e para cascas finas (por exemplo $\varepsilon = 0.8$) ser favorável o estado *onion*. Se houver uma anisotropia uniaxial suficientemente grande, novamente o estado *onion* é favorecido. Uma anisotropia cúbica também mudará os estados magnéticos [191]. Estas transições de estados magnéticos poderiam ser explicadas por mecanismos de propagação-nucleação de maneira similar como tem acontecido em anéis ferromagnéticos [23, 24, 189, 190, 192], onde foram observados transições similares, tipo *onion* a *vortex* e *vortex* a *onion* inverso. Neste caso tem-se a transição de um estado contendo paredes de domínio: estado *onion* (Figura 23b); para um estado sem paredes: estado *curling-vortex* (Figura 23c), sendo uma transição livre de nucleação [189]: um processo de nucleação é muito improvável no estado *onion*; observamos que o fechamento de fluxo é muito estável para a transição do estado *curling-vortex* a *onion* inverso. Também, a nucleação nas restantes regiões das paredes de domínio já existentes não é energeticamente favorável a ponto de produzir um estado *curling-vortex*. Podemos ver que a transição entre *onion* e *vortex* ocorre sem estados intermediários estáveis [189]. Este processo envolve mecanismos de *depinning* (destravamento) e propagação de paredes de domínio. A transição do estado *curling-vortex* (Figura 23c) a *onion* inverso (Figura 23e) ocorre por nucleação de um domínio invertido na metade da esfera com magnetização antiparalela ao campo magnético, levando a propagação das duas paredes de domínio para formar um estado *onion* inverso (Figura 23e).

No caso de esferas ocas mais finas (espessura de $\varepsilon = 0.8$), Figura 24, a reversão acontece também por processos similares de propagação-nucleação, como foi descrito acima para esferas mais grossas (espessura de $\varepsilon = 0.5$). Neste caso, por conta da diminuição da espessura, a energia do campo de dispersão diminui e a energia de troca faz o estado *curling-vortex* desfavorável, de modo que se torna instável, mesmo na remanência. Neste caso, a torção necessária dos “spins” para nuclear um domínio inverso pode acontecer facilmente. Então, podemos ter a inversão pela nucleação e expansão energeticamente mais favorável de um domínio *onion* inverso na casca. Além disso, o estado *onion* pode ser favorecido energeticamente sobre o estado *vortex*, devido à menor energia de troca, que compensa a pequena energia de campo de dispersão deste estado.

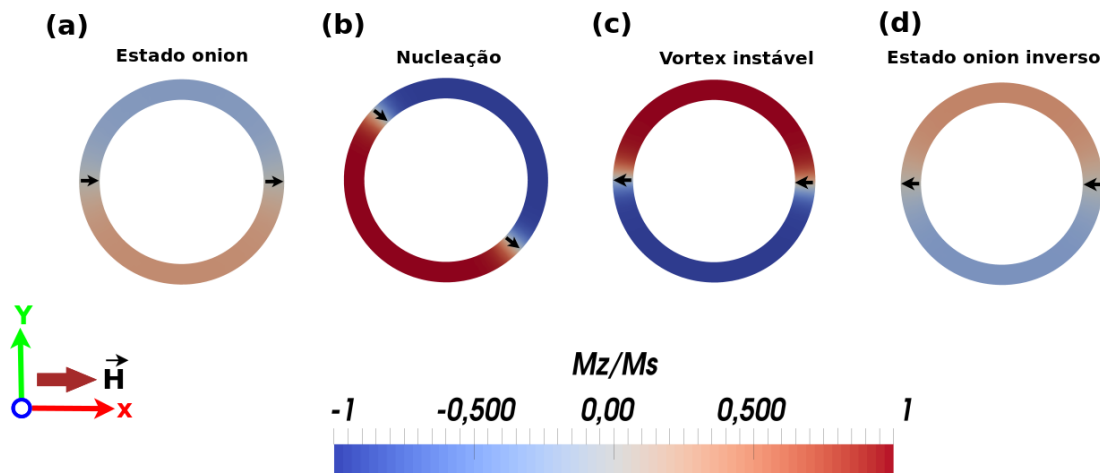
Figura 24 – Curva de histerese simulada de uma esfera oca isolada de cobalto de raio externo $R_e = 30\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.8$.



Fonte: Produzido pelo autor

Na Figura 25 apresentamos as configurações de magnetização do processo de reversão mostrando as grandes diferenças que ocorrem quando as esferas ocas magnéticas de 30 nm de raio externo são mais finas ($\varepsilon = 0.8$).

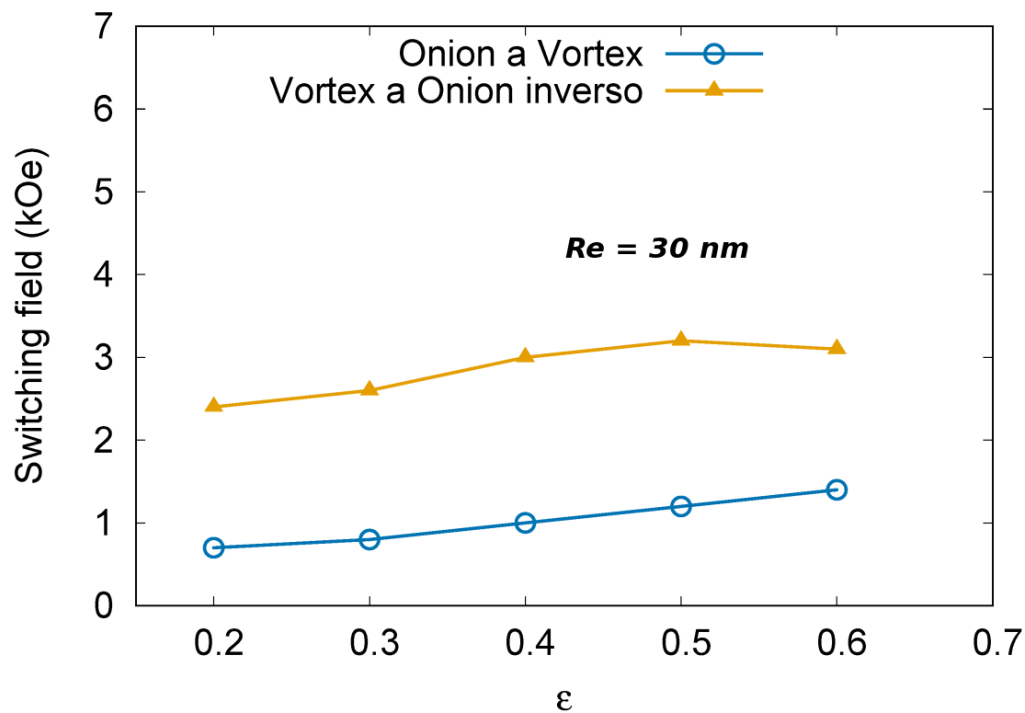
Figura 25 – Processo de reversão da magnetização em uma esfera oca de cobalto de $R_e = 30\text{ nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.8$. a) Estado *onion*. b) Durante a nucleação. c) Estado *curling-vortex* instável. d) Estado *onion* inverso.



Fonte: Produzido pelo autor

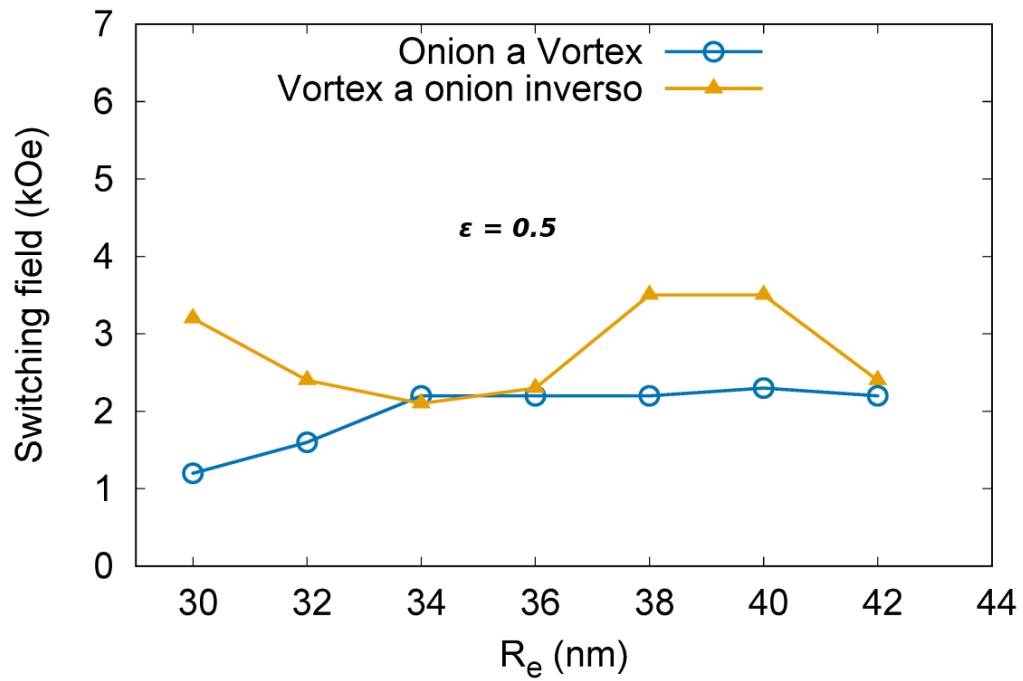
A Figura 26 mostra a variação do *switching field* em função da espessura da esfera oca de cobalto de $R_e = 30\text{ nm}$ para as transições *onion* a *curling-vortex* e *curling-vortex* a *onion* inverso. O aumento do *switching field* para a transição de *onion* para *vortex*, no qual acontece um processo de *deppining* e propagação de paredes de domínio, pode ser explicado pelo fato de que as paredes do domínio são mais fortemente travadas (*pinning*) para cascas espessas. Isto é devido ao aumento do campo de dispersão do estado *onion* [25]. No caso da transição *curling-vortex* a *onion* inverso, uma vez que o estado *vortex* se torna energeticamente mais favorável, o campo necessário para mudar do estado *curling-vortex* para o estado *onion* inverso aumenta. A Figura 27 mostra o *switching field* da transição *onion* para *curling-vortex* e *curling-vortex* para *onion* inverso em função do raio externo para a esfera oca de cobalto de espessura $\varepsilon = 0.5$. Para ambas transições, *onion* a *curling-vortex* e *curling-vortex* a *onion* inverso o *switching field* aumenta com o aumento do raio externo. Esse comportamento é devido ao tipo de mecanismo de reversão que acontece, neste caso, ao *deppining* de parede de domínio e processos de propagação [25].

Figura 26 – *Switching field* para a transição de *onion* a *curling-vortex* e *curling-vortex* a *onion* inverso em função da espessura ε para a esfera oca de $R_e = 30\text{ nm}$.



Fonte: Produzido pelo autor

Figura 27 – *Switching field* para a transição de *onion* a *curling-vortex* e *curling-vortex* a *onion* inverso em função do raio externo R_e para a espessura de $\varepsilon = 0.5$.



Fonte: Produzido pelo autor

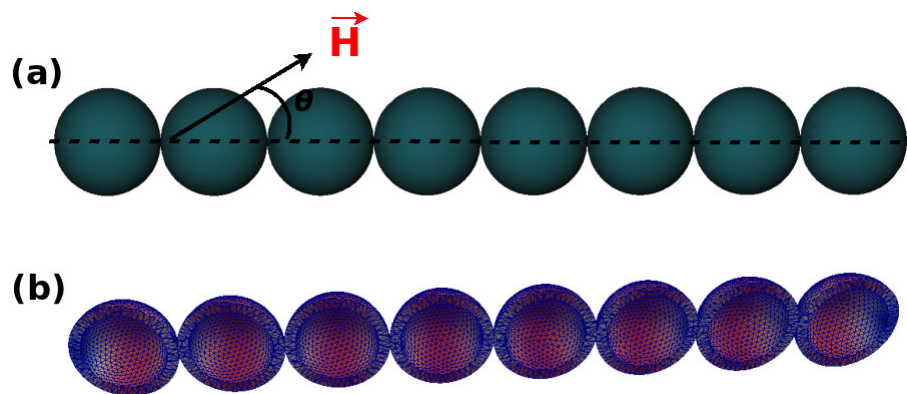
5.2 ORDENAMENTO UNIDIMENSIONAL (1D) DE ESFERAS OCAS

Os resultados mostrados nesta seção encontram-se publicados em Guerra, Peña-Garcia e Padrón-Hernández[193].

5.2.1 Estados magnéticos em remanência e coercividade em cadeias de nanoesferas ocas de cobalto

Nanoestruturas unidimensionais (1D) exibem propriedades magnéticas únicas devido ao confinamento geométrico, interações dipolares, formação de domínio em nanoescala e alta relação de aspecto [194–197]. Essas propriedades são fundamentais para as aplicações em dispositivos de armazenamento de dados, dispositivos lógicos e detecção de campo magnético [198]. Estes sistemas fornecem informações importantes sobre fenômenos físicos e o estudo de propriedades magnéticas em nanoescala. Muitos trabalhos apresentam estudos sobre a dependência angular da remanência e coercividade em nanoestruturas 1D [199–203] e forneceram modelos analíticos para explicar interações em arranjos destas nanoestruturas [204, 205]. Por outro lado, ordenamentos 1D tipo cadeias de esferas ocas unidimensionais foram obtidas experimentalmente para diferentes materiais magnéticos [40, 49, 66–68, 206]. No entanto, não existe na literatura um estudo sobre a reversão da magnetização e estados magnéticos. Motivado por isso, apresentamos um estudo sobre as propriedades magnéticas de cadeias 1D de nanoesferas ocas.

Figura 28 – Geometria de uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto. a) Geometria em 3D da cadeia, mostrando a direção de aplicação do campo magnético externo. b) Malhado de elementos finitos da geometria da cadeia de esferas ocas de cobalto gerado com NETGEN.



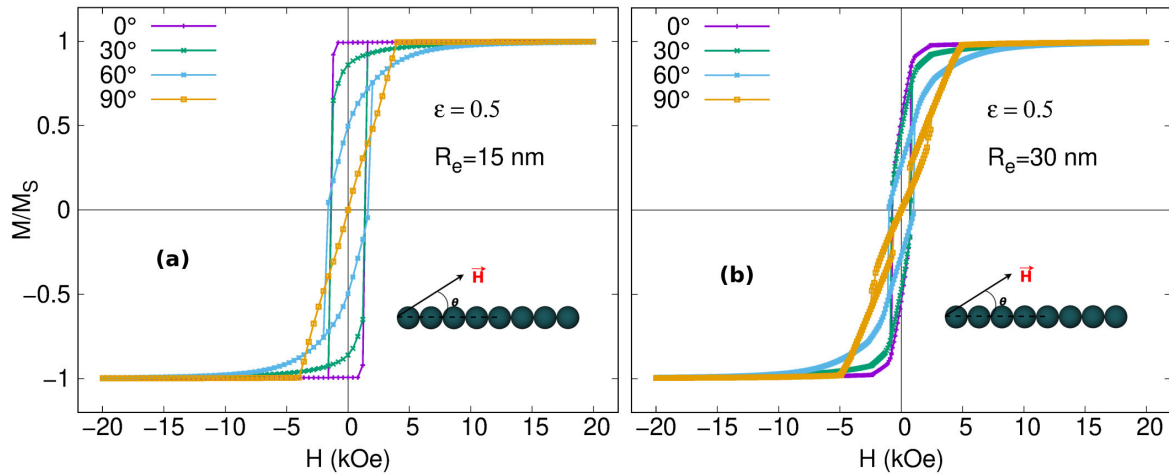
Fonte: Produzido pelo autor

Particularmente foi realizada uma análise sobre as propriedades estáticas de uma cadeia isolada de oito nanoesferas ocas ferromagnéticas de cobalto para diferentes ângulos de aplicação do campo externo com respeito ao eixo de simetria da cadeia (Figura 28). Foram utilizadas as mesmas condições das simulações feitas para o caso da esfera oca isolada, além disso, fo-

ram consideradas as cadeias policristalinas [40], então a anisotropia magnetocristalina não é considerada ($K_1 = 0$), uma vez que a média da anisotropia efetiva tende a zero para amostras policristalinas.

A Figura 29a mostra os laços de histerese para a cadeia 1D constituída por esferas ocas de raio externo $R_e = 15$ nm e $\varepsilon = 0.5$. As curvas em diferentes direções do campo magnético externo são semelhantes aos resultados do modo coerente estudado por outros autores no caso de nanoestruturas 1D (nanofios magnéticos) [204, 207]. No campo aplicado paralelo ($\theta = 0^\circ$), a histerese apresenta um formato quadrado e é deformada à medida que a inclinação do campo externo aumenta[205].

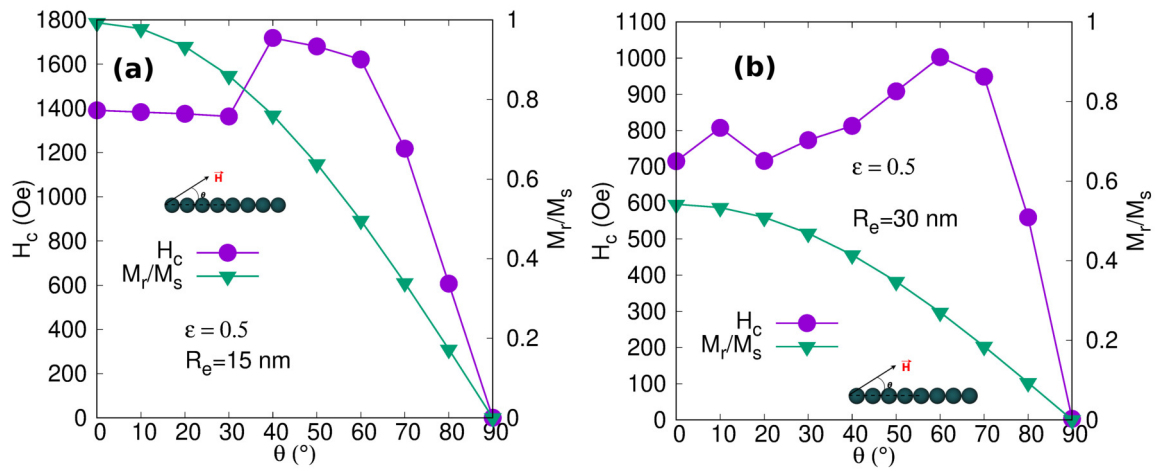
Figura 29 – Curvas de histerese simuladas variando o ângulo de aplicação do campo em uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto com $\varepsilon = 0.5$. a) Cadeia 1D constituída por esferas de $R_e = 15$ nm e b) Cadeia 1D de esferas ocas de $R_e = 30$ nm.



Fonte: Produzido pelo autor

A Figura 29b mostra o laço de histerese para a cadeia 1D de $R_e = 30$ nm. Podemos observar que os laços são mais estreitos, comparadas com 15 nm (Figura 29a). Para os sistemas magnéticos, este efeito está associado à formação de domínios. A coercividade de uma partícula aumenta até um valor máximo em um tamanho específico (tamanho crítico) [208]. Quando o tamanho de partícula diminui, há uma mudança do estado de multidomínio para o estado de mono-domínio. Para as partículas em modo coerente, o valor de coercividade é geralmente alto, dificultando a reversão da magnetização [209]. Os resultados na Figura 29b, para a cadeia de 30 nm, a curva é aberta em baixos campos e para o campo aplicado na direção perpendicular o ciclo é aberto antes da saturação. Um comportamento semelhante foi observado em arranjos 2D de esferas ocas de níquel, sendo associado aos efeitos de interações dipolares entre as esferas no arranjo e principalmente entre as superfícies interior e exterior das esferas [184].

Figura 30 – Dependência angular da coercividade e da magnetização remanente reduzida para uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto $\varepsilon = 0.5$. a) $R_e = 15$ nm e b) $R_e = 30$ nm



Fonte: Produzido pelo autor

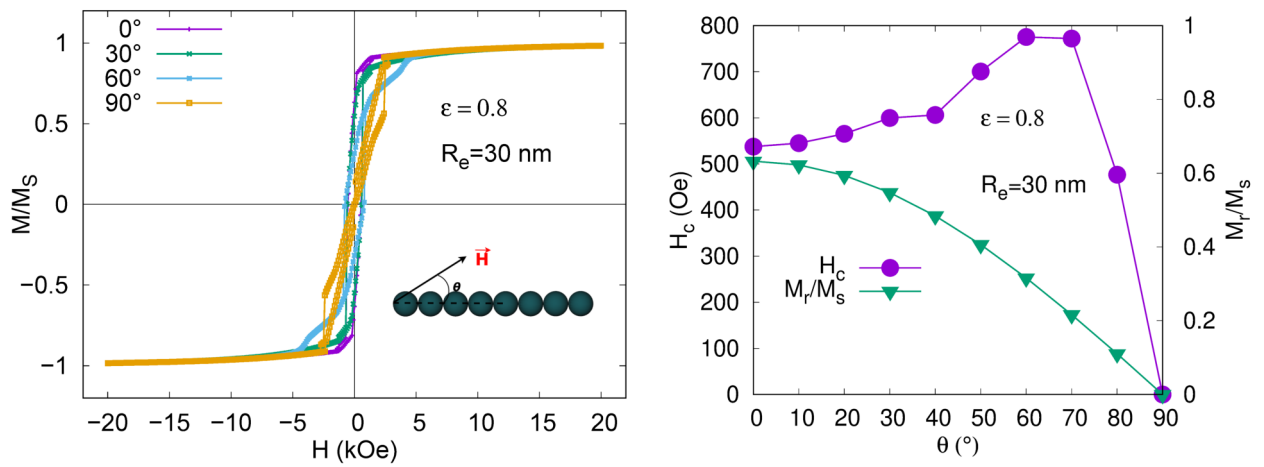
A dependência angular da Figura 30a para a cadeia de esferas de 15 nm, apresenta um sistema de alta remanência semelhante ao comportamento coerente. A coercividade é constante para ângulos entre 0 e 30 graus. A partir dessa orientação, um máximo aparece a 50 graus e, em seguida, ocorre uma queda abrupta para coercividade zero. Para as esferas com $R_e = 30$ nm (Figura 30b), os valores de remanência são menores que os obtidos para as esferas com $R_e = 15$ nm (Figura 30a). Para ambos os casos, a remanência diminui monotonicamente com o ângulo. Isso é provavelmente motivado pela influência da anisotropia de forma [210], já que o campo de desmagnetização paralelo ao eixo de simetria da cadeia é menor que na direção vertical. A redução da anisotropia da forma torna os momentos magnéticos muito mais fáceis de alinhar na direção do eixo da cadeia do que em quaisquer outras direções, de modo que a remanência diminui com o ângulo. Isto confirma que o eixo de magnetização fácil está na direção do eixo de simetria da cadeia.

Por outro lado, os valores de coercividade são menores comparados com os valores das esferas de 15 nm. A dependência angular da coercividade atinge um pico perto de 60 graus e depois diminui. Este comportamento já foi observado em várias nanoestruturas magnéticas ordenadas [184, 210–212], o que pode ser um indicativo do mecanismo de reversão da magnetização da cadeia. Acreditamos que possa estar relacionado, aos efeitos dipolares em cada esfera oca individual, onde um eixo intermediário efetivo é gerado, que bloqueia os momentos magnéticos e, portanto, a coercividade aumenta nessa direção.

Comparando os valores de coercividade obtidos das simulações com resultados experimentais reportados na literatura, temos que o H_c é determinado na faixa de 600 - 1800 Oe, o que é muito maior em relação ao 75 Oe obtidos para o pó de cadeias de mesoesferas ocas de cobalto [213], ao 66 Oe obtido para estruturas tipo cadeias de mesoesferas ocas de Co [49] e 40 Oe obtidos para esferas ocas de cobalto de tamanho submicrométrico e 40 nm de espessura

[109]. Todos esses valores são muito maiores, em comparação com o valor *bulk* ~ 10 Oe [214]. O aumento nos valores de coercividade é atribuído ao efeito de anisotropia de forma das nanoestruturas magnéticas 1D, devido ao aumento da razão de aspecto, que impede que as cadeias de esferas ocas de cobalto sejam magnetizadas em direções diferentes de seus eixos de fácil magnetização [215].

Figura 31 – a) Curvas de histerese simuladas variando o ângulo de aplicação do campo em uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto com $R_e = 30$ nm e $\varepsilon = 0.8$. b) Dependência angular da coercividade e a magnetização remanente reduzida para uma cadeia de oito esferas ocas de cobalto com $R_e = 30$ nm e $\varepsilon = 0.8$.

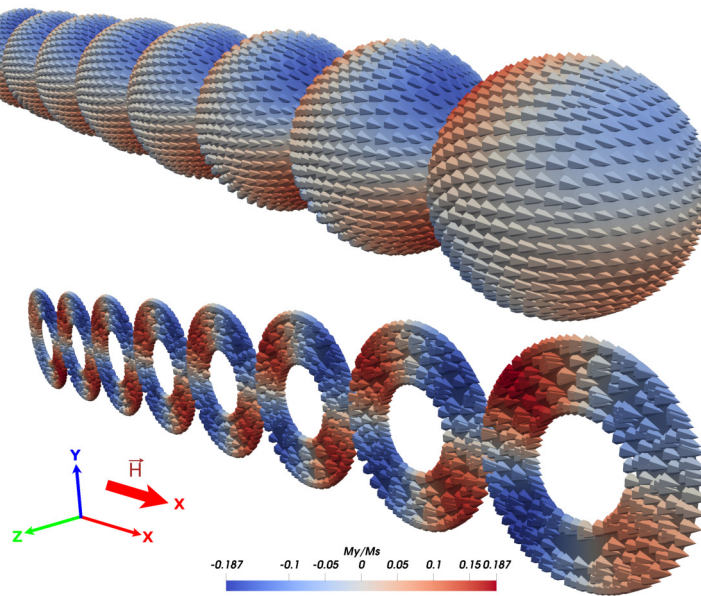


Fonte: Produzido pelo autor

De acordo com Goll, Berkowitz e Bertram[58], para as nanoesferas ocas o estado coerente predomina como estado magnético fundamental de campo zero para tamanhos de partículas menores e o modo curling-vortex para partículas maiores. Por outra parte, em um estudo recente de Sloika et al.[216] foi relatado que para as nanoesferas ocas não é possível o estado coerente. Com a diminuição da espessura, a energia magnetostática é reduzida à anisotropia de superfície, o que favorece uma distribuição de magnetização tangencial não homogênea. Os estados magnéticos fundamentais de nanoesferas ocas ferromagnéticas ocorrem apenas por: o estado *whirligig* (*curling-vortex*) e o estado *onion* tridimensional.

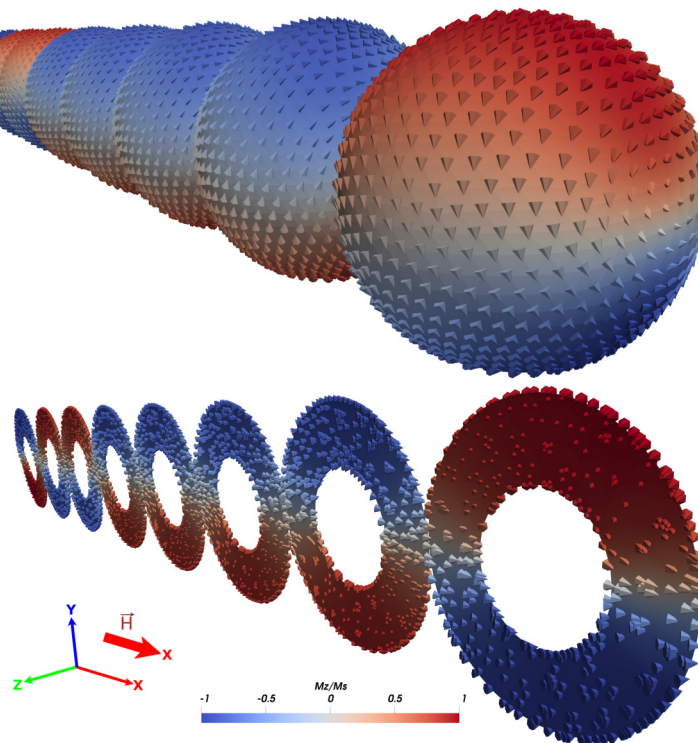
Nas Figuras 32, 33 e 34 se mostram as configurações de magnetização em campo zero (remanência) para as cadeias de esferas ocas. O estado magnético corresponde ao modo *onion* para as esferas com $R_e = 15$ nm (Figura 32). Este resultado está em correspondência com o estado magnético estável para uma esfera oca magnética isolada reportado em [216] e é possível que dependa da baixa dimensão da cadeia. A simulação numérica indica que a interação interpartícula (entre as esferas ocas) dentro da cadeia é provavelmente insignificante [40].

Figura 32 – Configuração da magnetização de campo zero para a cadeia 1D de esferas ocas com $R_e = 15$ nm e espessura $\varepsilon = 0.5$.



Fonte: Produzido pelo autor

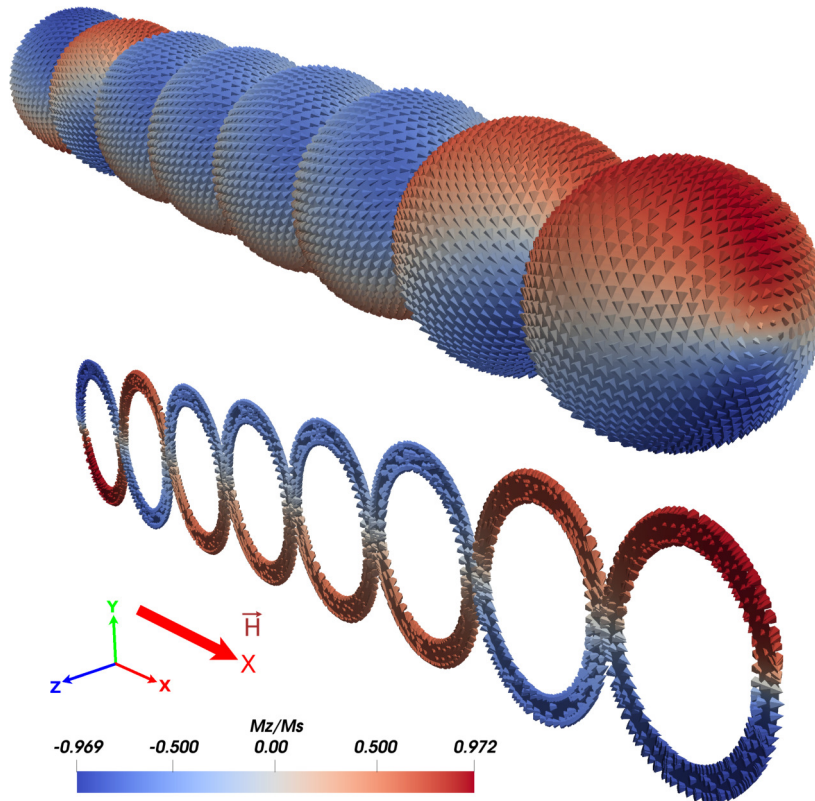
Figura 33 – Configuração da magnetização de campo zero para a cadeia 1D de esferas ocas com $R_e = 30$ nm e espessura $\varepsilon = 0.5$.



Fonte: Produzido pelo autor

Estes resultados divergem dos obtidos para uma esfera oca isolada de cobalto em remanência [186] (epígrafe 5.1.1); nesse caso, para uma esfera oca isolada a configuração coerente está presente para 15 nm. Por outro lado, em arranjos 2D, as configurações de campo zero ocorrem por uma combinação de modos, incluindo *vortex* e estados coerentes, dependendo da distância entre as esferas [217]. Para esferas com $R_e = 30$ nm e espessura $\varepsilon = 0.5$ (casca grossa) (Figura 33), as configurações de campo zero ocorrem pelo estado *curling-vortex*. Esta configuração de momentos é a esperada para uma esfera oca isolada de $R_e = 30$ nm segundo todas as previsões analíticas e numéricas [58, 186, 216]. Neste caso, cada esfera da cadeia tem um estado *curling-vortex* bem definido. Comparando este resultado com arranjos bidimensionais, encontramos incongruências porque, mais uma vez nestes ordenamentos ocorrem modos mistos incluindo *vortex* e estado coerente [217]. Para espessuras muito finas ($\varepsilon = 0.8$) (Figura 34) as configurações de magnetização são representadas pelo estado *onion*. Este comportamento já foi reportado por Sloika et al. [216] e por Guerra et al. [186] (epígrafe 5.1.1); o estado *onion* com a magnetização orientada principalmente ao longo dos meridianos é típico de espessuras muito finas.

Figura 34 – Configuração da magnetização de campo zero da Cadeia 1D constituída por oito esferas ocas de raio externo de 30 nm e $\varepsilon = 0.8$.

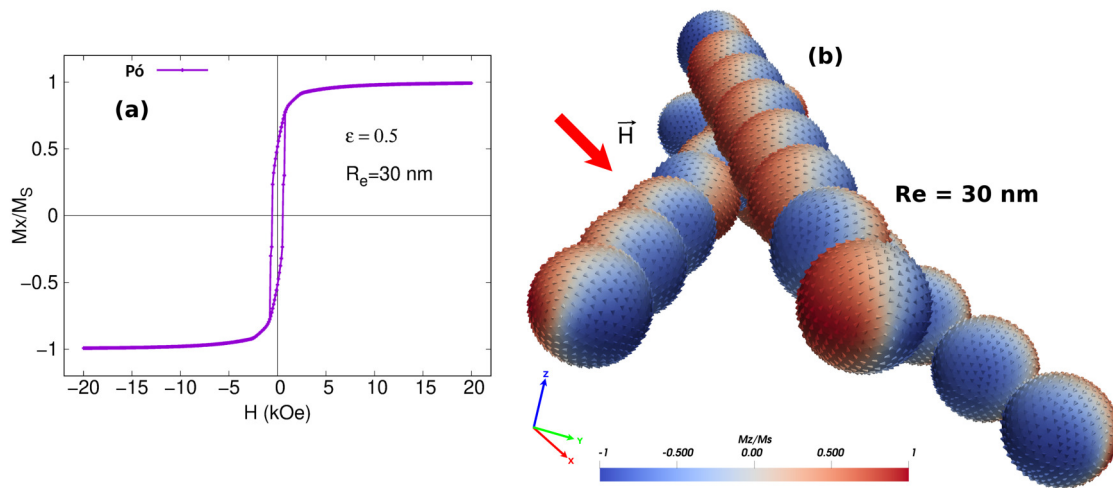


Fonte: Produzido pelo autor

Para complementar o estudo sobre os ordenamentos 1D de esferas ocas e partindo dos estudos experimentais [49, 66–68], fizemos cálculos preliminares para cadeias orientadas aleato-

riamente (“pó”). Por limitações computacionais, utilizamos três cadeias de esferas ocas. Deve-se notar que, para este sistema, as cadeias ocas de cobalto foram orientadas aleatoriamente e o ciclo de histerese foi simulado aplicando o campo magnético externo na direção do eixo x da Figura 35b. Na Figura 35, mostramos a curva de histerese e as configurações de magnetização em remanência simulados para cadeias orientadas aleatoriamente com raio externo de $R_e = 30$ nm e espessura $\varepsilon = 0.5$. Na Figura 35a, podemos ver que, a curva de histerese é aberta na região de baixos campos (< 1100 Oe). Resultado semelhante também foi observado na Figura 29b para uma cadeia isolada. Também foi observado experimentalmente para cadeias de esferas ocas mesoscópicas de cobalto [49]. Comparando a configuração de magnetização (Figura 35b) com a configuração para uma cadeia isolada de $R_e = 30$ nm (Figura 33), podemos destacar que, para ambos sistemas, os estados magnéticos estáveis em remanência são conservados, correspondendo ao modo de *curling-vortex*. Lembrando que o modo de *curling-vortex* é o estado estável para a configuração de campo zero em uma esfera oca isolada de cobalto de $R_e = 30$ nm. O estudo pode contribuir em aplicações, tais como gravação magnética e memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAMs), onde estados magnéticos bem definidos e estáveis em remanência são desejados.

Figura 35 – a) Curva de M-H simulada para cadeias orientadas aleatoriamente (“pó”) de $R_e = 30$ nm e $\varepsilon = 0.5$, b) Configuração da magnetização em remanência para cadeias orientadas aleatoriamente constituídas por esferas de raios externos de 30 nm.



Fonte: Produzido pelo autor

5.3 ORDENAMENTO BIDIMENSIONAL (2D) DE ESFERAS OCAS

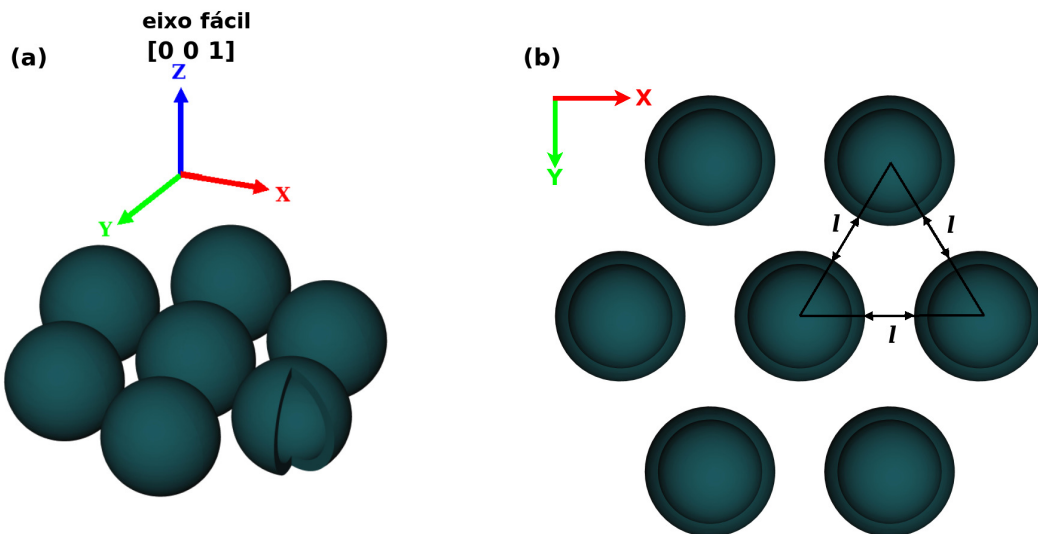
Os resultados mostrados nesta seção encontram-se publicados em Davila, Garcia e Hernández[217].

5.3.1 Estados magnéticos em remanência de um arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto

Para as possíveis aplicações em dispositivos que utilizam nano-objetos magnéticos, uma questão crítica é o controle preciso do processo de reversão da magnetização em arranjos destes nano-objetos. Os ordenamentos de nanoesferas ocas resultam em diferentes condições geométricas com a importante contribuição da interação dipolar entre as esferas. Estas condições devem modificar as soluções conhecidas para uma esfera oca isolada [58].

Estudamos nesta seção os efeitos da interação dipolar nos estados magnéticos em remanência para um ordenamento hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto por meio da simulação micromagnética, utilizando MUMAX3 [84] baseado no método de diferenças finitas e suportado por GPU (Ver subseção 2.4.3). Um arranjo hexagonal em 2D é um tipo de ordenamento muito frequente em trabalhos experimentais [39, 69–71]. Para considerar os efeitos do método de preparação, foram usadas três possíveis configurações: $l = 0$, $l = 2$ nm e $l = 4$ nm (Ver Figura 36), em que l é a distância entre as superfícies exteriores das esferas no arranjo. A ideia de realizar este tipo de estudo é pelo fato de que nos procedimentos experimentais os ordenamentos são muito dependentes do método de preparação escolhido.

Figura 36 – Arranjo hexagonal de sete esferas ocas de cobalto. a) Arranjo hexagonal em 3D, em que se considera a anisotropia magnetocristalina uniaxial com o eixo na direção $Z[001]$. b) Vista do arranjo hexagonal no plano XY , o parâmetro l é a distância entre as superfícies exteriores das esferas no arranjo e toma os valores $l = 0$, $l = 2$ nm e $l = 4$ nm.

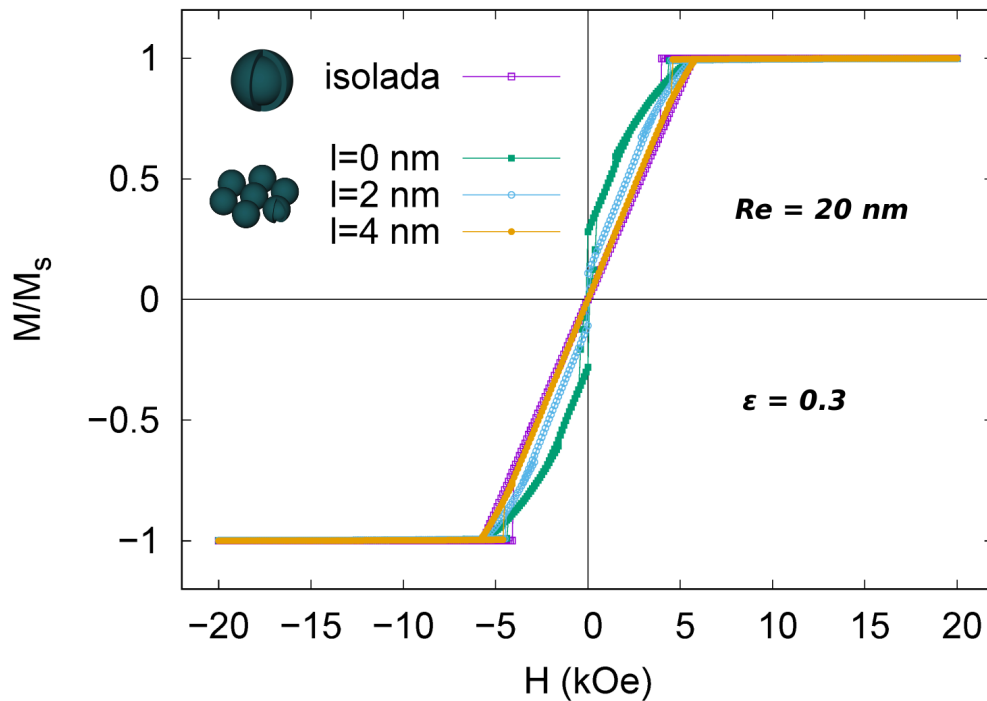


Fonte: Produzido pelo autor

Para estudar o processo de reversão nos arranjos de esferas ocas e comparar os resultados com a esfera oca isolada, foram escolhidos dois tamanhos de partículas representativos, $R_e = 20$ nm (o processo é dominado pelo o modo mono-domínio) e $R_e = 30$ nm (acontece um processo de *switching* dupla, de *onion* para *curling-vortex* e de *curling-vortex* para *onion* inverso).

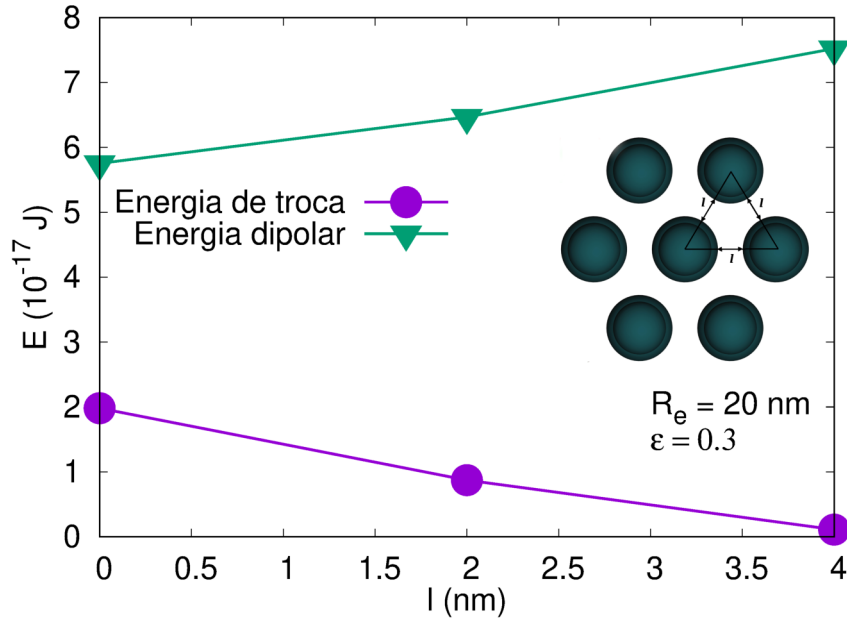
Na Figura 37 se mostram os ciclos de histerese do arranjo de sete esferas ocas com $R_e = 20$ nm e $\varepsilon = 0.3$, com as configurações $l = 0$, $l = 2$ nm e $l = 4$ nm e da esfera oca isolada do mesmo tamanho. Dos ciclos de histerese, pode-se ver que, comparado com a esfera oca isolada, os formatos têm mudanças consideráveis fundamentalmente no arranjo de esferas com $l = 0$ e $l = 2$ nm, no entanto, encontra-se muito próximas com o arranjo com $l = 4$ nm. Isso pode ser devido aos efeitos das interações dipolares que aumentam com o aumento da distância entre as esferas, l (ver Figura 38). Para $l = 4$ nm o ciclo se comporta similar ao caso de uma esfera oca isolada. As mudanças nos formatos da histerese é um sinal de que o processo de reversão da magnetização pode acontecer de forma diferente nos arranjos e o papel das interações dipolares é determinante neste caso.

Figura 37 – Ciclo de histerese de uma esfera oca isolada de cobalto e de um arranjo hexagonal com as configurações mostradas na Figura 36c. Neste caso, o parâmetro l toma valores $l = 0$, $l = 2$ nm e $l = 4$ nm.



Fonte: Produzido pelo autor

Figura 38 – Energias magnéticas em função da distância entre as superfícies externas das esferas ocas l para o arranjo de sete esferas ocas de $R_e = 20$ nm e espessura $\varepsilon = 0.3$.

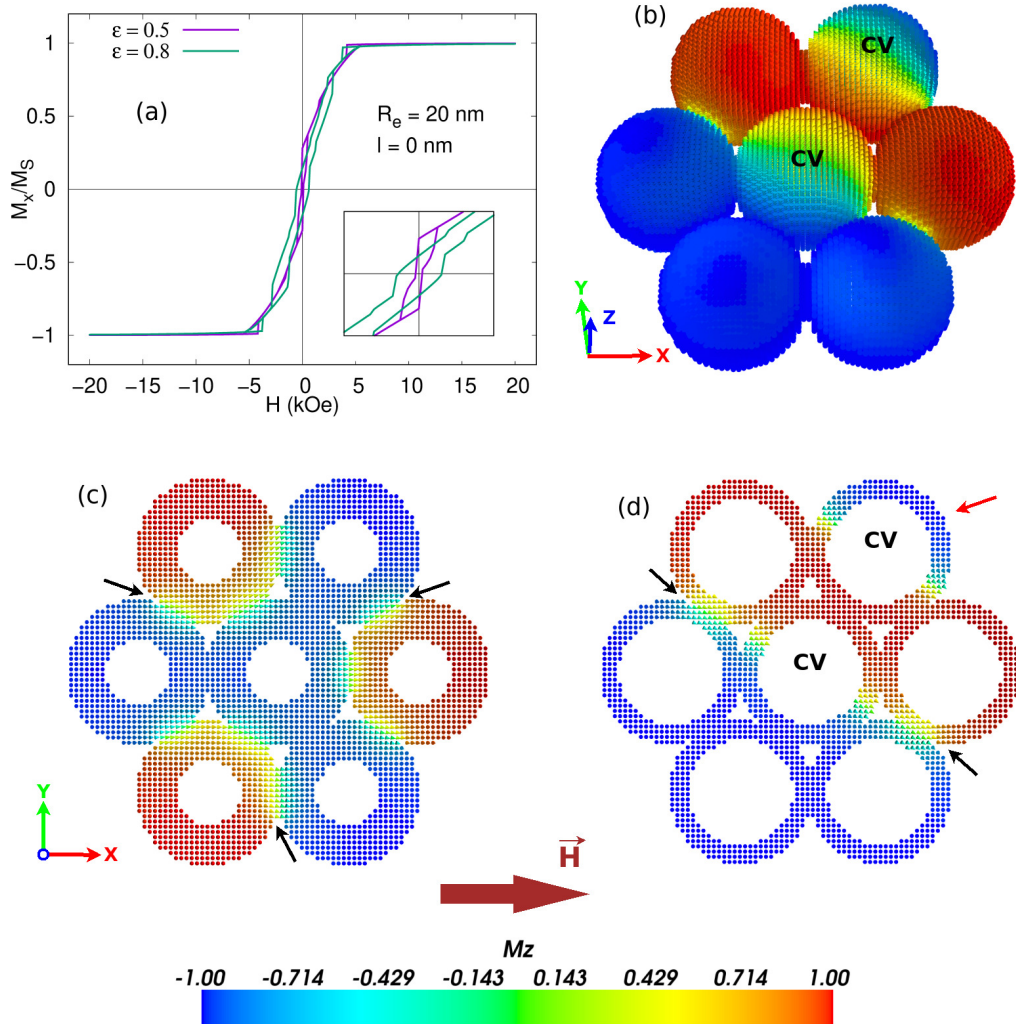


Fonte: Produzido pelo autor

As Figuras 39, 40 e 41 mostram os resultados da simulação para esferas de $R_e = 20$ nm e às Figuras 43, 44 e 45 correspondem às esferas de raio externo $R_e = 30$ nm. As subfiguras (a) mostram os ciclos de histerese para as espessuras $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. Por outro lado, nas subfiguras (b), mostram-se configurações de magnetização de campo zero para as esferas ocas com $\varepsilon = 0.8$ e as subfiguras (c) e (d) representam os cortes das configurações de magnetização na perspectiva do plano XY para as espessuras de $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente. Uma mudança na distância inter-esferas ($l = 0$, $l = 2$ nm e $l = 4$ nm), induz uma modificação nas interações dipolares entre as esferas. Esta é a razão fundamental para as diferenças em todos os ciclos de histerese (ver inserção inferior direita das subfiguras a). A diminuição da distância l gera um aumento na quadratura das curvas no caso $l = 0$ e $l = 2$ nm (Figuras 39 e 40). Para o arranjo com $R_e = 20$ nm e $l = 4$ nm (Figura 41), os laços de histerese são similares aos esperados para esferas isoladas.

Para $l = 0$ e $\varepsilon = 0.5$, Figura 39c o estado mono-domínio é a configuração predominante e acontece individualmente em cada esfera com sentidos alternados na direção do eixo z. Pode-se notar nos pontos de contato das esferas (indicado na Figura 39c com setas pretas), os efeitos da interação dipolar. No caso de cascas mais finas $\varepsilon = 0.8$, Figura 39d o resultado muda drasticamente comparado com a esfera oca isolada, a energia dipolar contribui para um resultado inesperado. Para estas condições geométricas, a configuração *curling-vortex* aparece como uma solução possível. Deve-se notar que, para este tamanho de esfera, o modo de reversão coerente é previsto, de acordo com os trabalhos de Goll, Berkowitz e Bertram[58], deveríamos esperar que a configuração mono-domínio fosse o estado estável em remanência.

Figura 39 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 20\text{ nm}$ e $l = 0$. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.



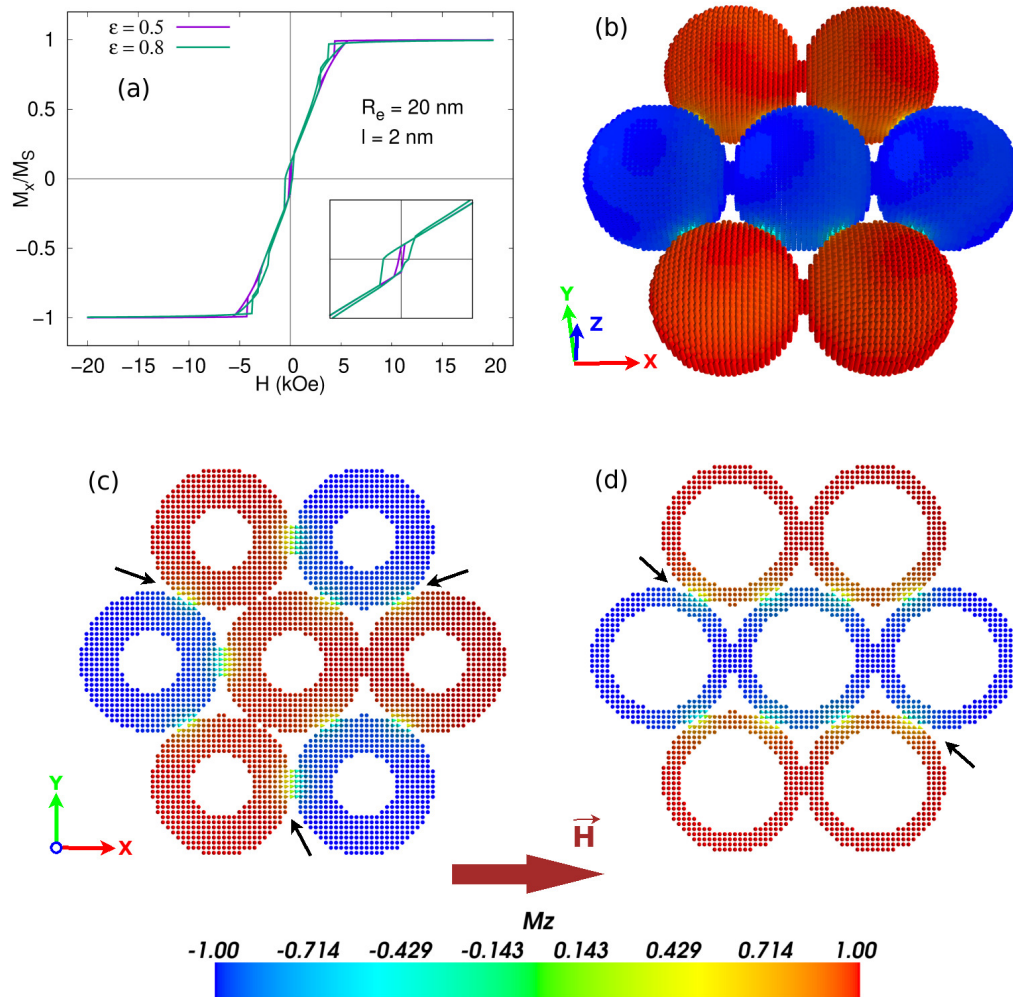
Fonte: Produzido pelo autor

No entanto podemos encontrar duas esferas com o modo *curling-vortex* “diagonal”, o que representa 28.57 % dos estados. Este é um resultado surpreendente porque as interações no arranjo modificam a solução para a reversão dos momentos magnéticos [18]. As demais esferas apresentam um comportamento mono-domínio, além disso, nos pontos de contato das esferas também podemos observar os efeitos dipolares. Com a diminuição da espessura, o campo dipolar de cada esfera diminui, enquanto que a competição entre a interação de troca das esferas e os efeitos dipolares globais do arranjo [218] favorecem o aparecimento de alguns estados *vortex* diagonais. Esse comportamento é um indicativo do erro de tentar aplicar as soluções da esfera oca isolada para estudar os arranjos ordenados destes nano-objetos.

Para o caso de $l = 2\text{ nm}$, Figura 40 os efeitos da interação dipolar diminuem por conta da

separação das esferas, mas os seus efeitos são visíveis (setas pretas da Figura 40c e Figura 40d). Tanto para cascas grossas $\varepsilon = 0.5$ como finas $\varepsilon = 0.8$ os estados estáveis se correspondem com o modo mono-domínio, no entanto, estes estados são alternados na direção positiva e negativa do eixo z (mono-domínio alternada). Uma vez mais a energia dipolar domina sobre a energia de troca o que favorece o estado mono-domínio mesmo nas esferas mais finas, ainda que a distribuição destes domínios é diferente neste caso.

Figura 40 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 20$ nm e $l = 2$ nm. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.

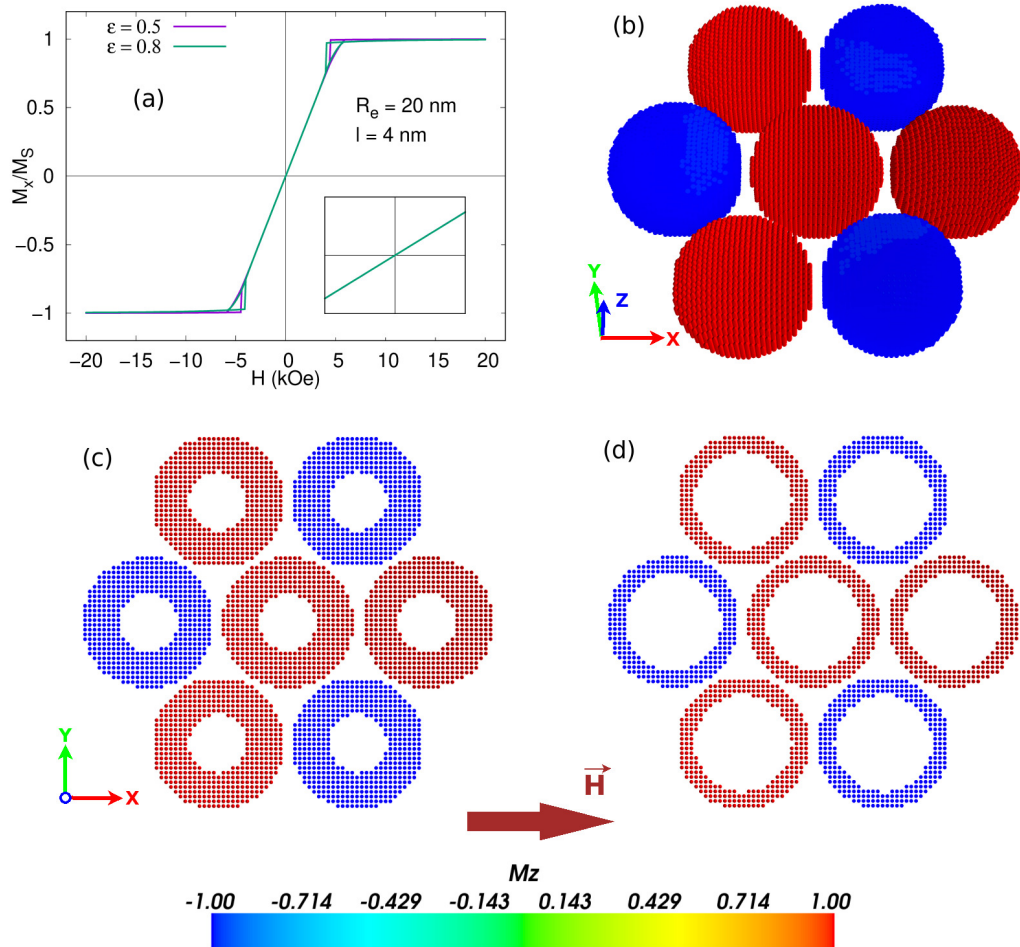


Fonte: Produzido pelo autor

Quando a distância entre as esferas é $l = 4$ nm, Figura 41 os efeitos dipolares começam ser desprezível. O modo mono-domínio é o estado predominante na remanência que é o comportamento esperado para esferas ocas isoladas [58], não se observam diferenças nas distribuições de magnetização nas cascas grossas ($\varepsilon = 0.5$), Figura 41c e nas cascas finas ($\varepsilon = 0.8$) Figura

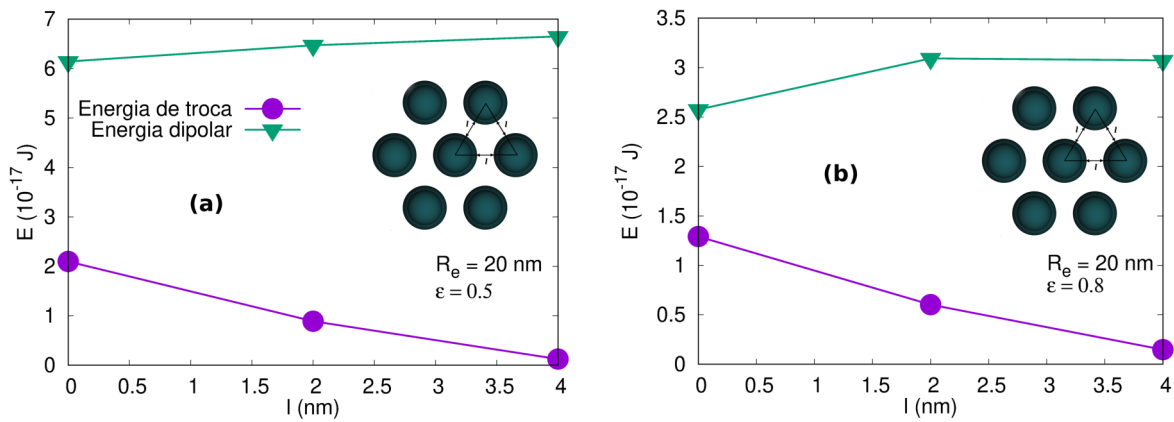
41d. Deve-se notar, no arranjo planar (2D) de sete esferas, que as direções dos momentos magnéticos não são todas iguais, ainda no estado coerente. Estas distribuições de magnetização são alternadas; como já temos visto nas configurações anteriores (Figura 40), mono-domínio alternada. O formato dos ciclos de histerese é muito similar com a esfera oca isolada de $R_e = 20$ nm (ver Figura 19), o que também sugerem este comportamento mono-domínio.

Figura 41 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 20$ nm e $l = 4$ nm. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor

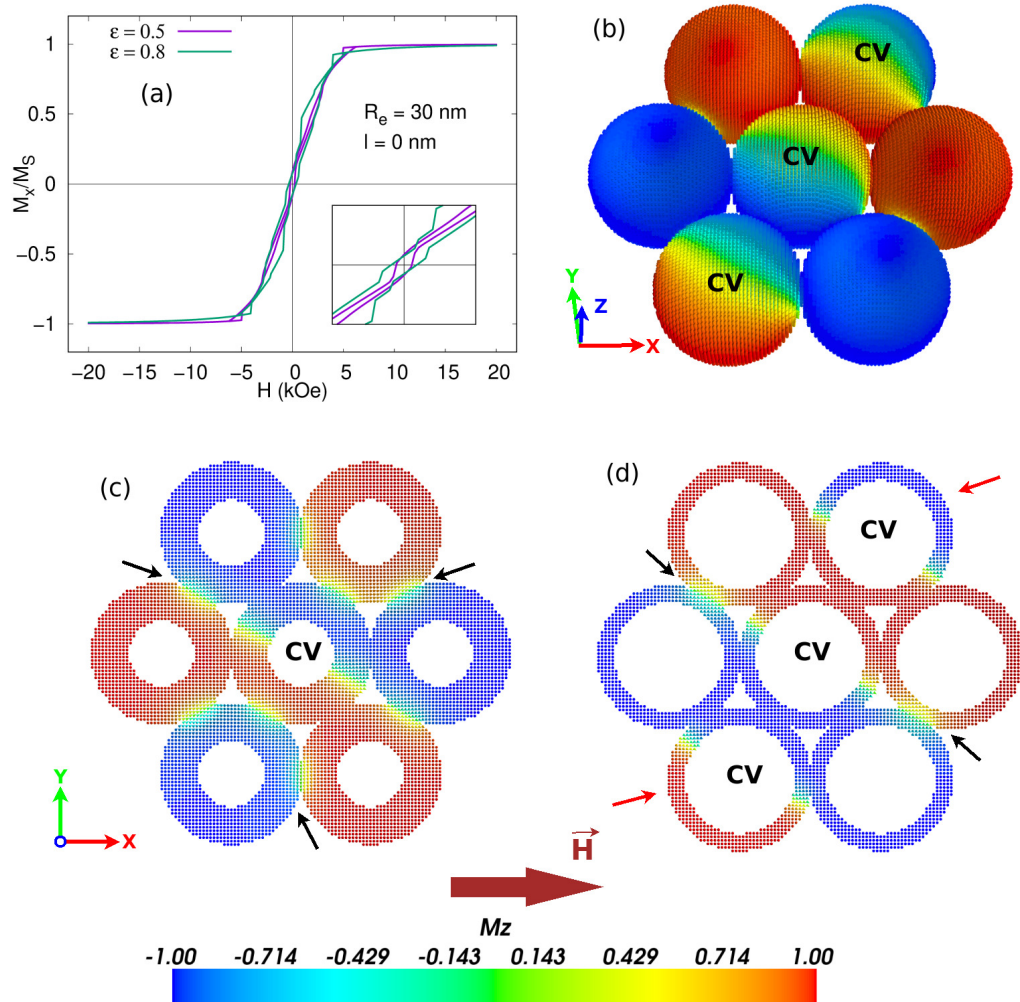
Figura 42 – Energia magnética em remanência em função da distância l para o arranjo de sete esferas ocas com $R_e = 20\text{ nm}$. (a) Espessura $\varepsilon = 0.5$. (b) Espessura $\varepsilon = 0.8$



Fonte: Produzido pelo autor

A modo de comparação, vamos analisar os arranjos formados por esferas ocas de raio externo $R_e = 30\text{ nm}$. Lembrando o caso das esferas ocas isoladas deste tamanho o modo *curling-vortex* é o estado estável em remanência, fundamentalmente para cascas grossas ($\varepsilon = 0.5$). Ainda apareça em esferas mais finas ($\varepsilon = 0.8$), não é considerado estável devido ao mecanismo em que acontece a reversão (ver Figura 25). Na Figura 43, se mostram os ciclos de histerese e os mapas de magnetização em remanência para o arranjo de esferas ocas com $l = 0$. Para $\varepsilon = 0.5$ o modo *curling-vortex* “diagonal” (seta vermelha) só acontece na esfera localizada no centro do arranjo, representando 14.29 % dos estados de magnetização. As esferas vizinhas apresentam o estado mono-domínio alternado e os efeitos da interação dipolar acontecem nos pontos de contato de todas as esferas (setas pretas). Para as cascas muito finas ($\varepsilon = 0.8$), Figura 43d temos um aumento do número de estados de *curling-vortex* “diagonais” que representam 42.86 % do total dos estados. O restante dos modos correspondem à configuração mono-domínio alternada. Mais uma vez os efeitos dipolares acontecem no contato das esferas e têm a mesma direção dos *vortex* (seta preta).

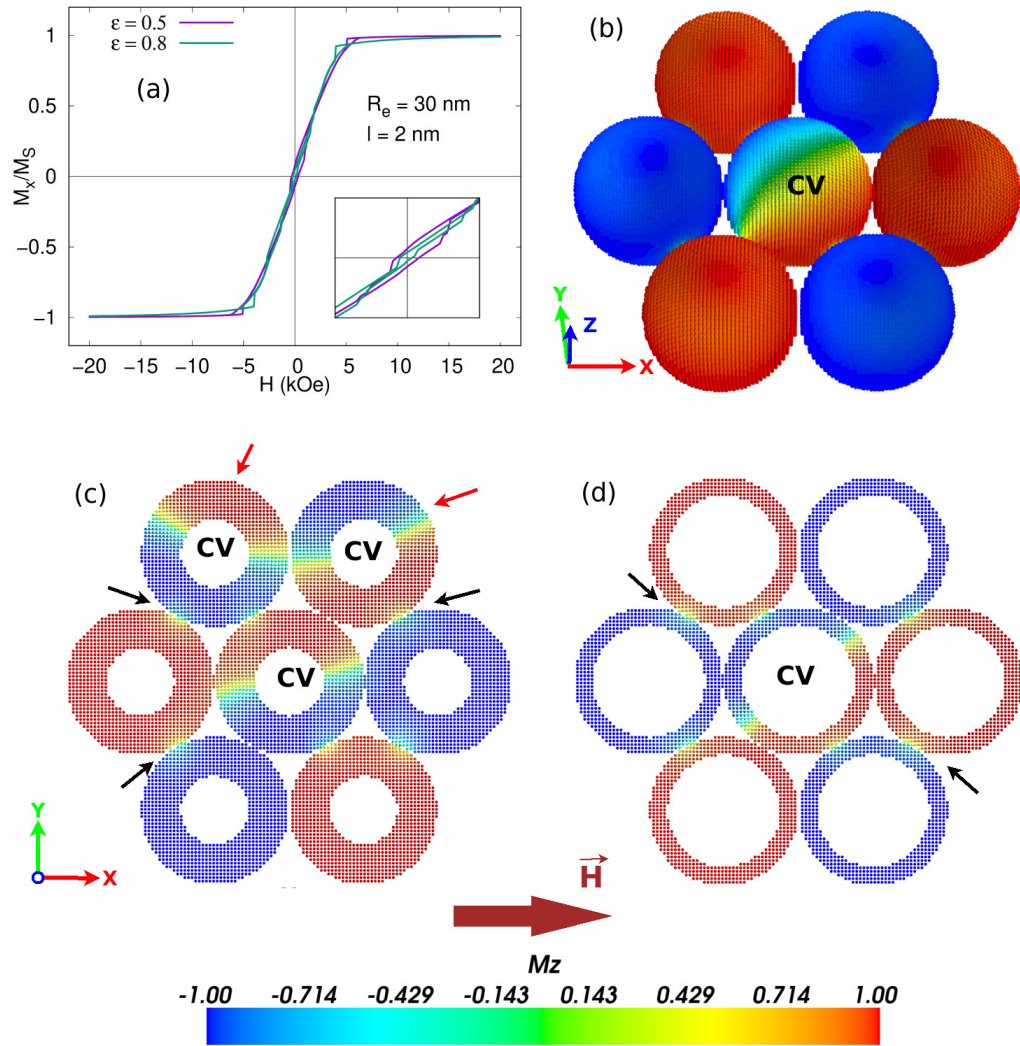
Figura 43 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 30\text{ nm}$ e $l = 0$. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor

Para a distância $l = 2\text{ nm}$, Figura 44c, correspondente a casca grossa ($\varepsilon = 0.5$) temos um aumento dos estados *curling-vortex* “diagonais”, o que representa 42.86 % dos estados totais. Os restantes estados têm configurações mono-domínio alternadas. Em cascas finas ($\varepsilon = 0.8$), Figura 44d o número de estados *curling-vortex* diminui e só acontece na esfera central do arranjo, que em termos percentuais é 14.29 % do total de estados magnéticos; 85.71 % corresponde ao estado mono-domínio.

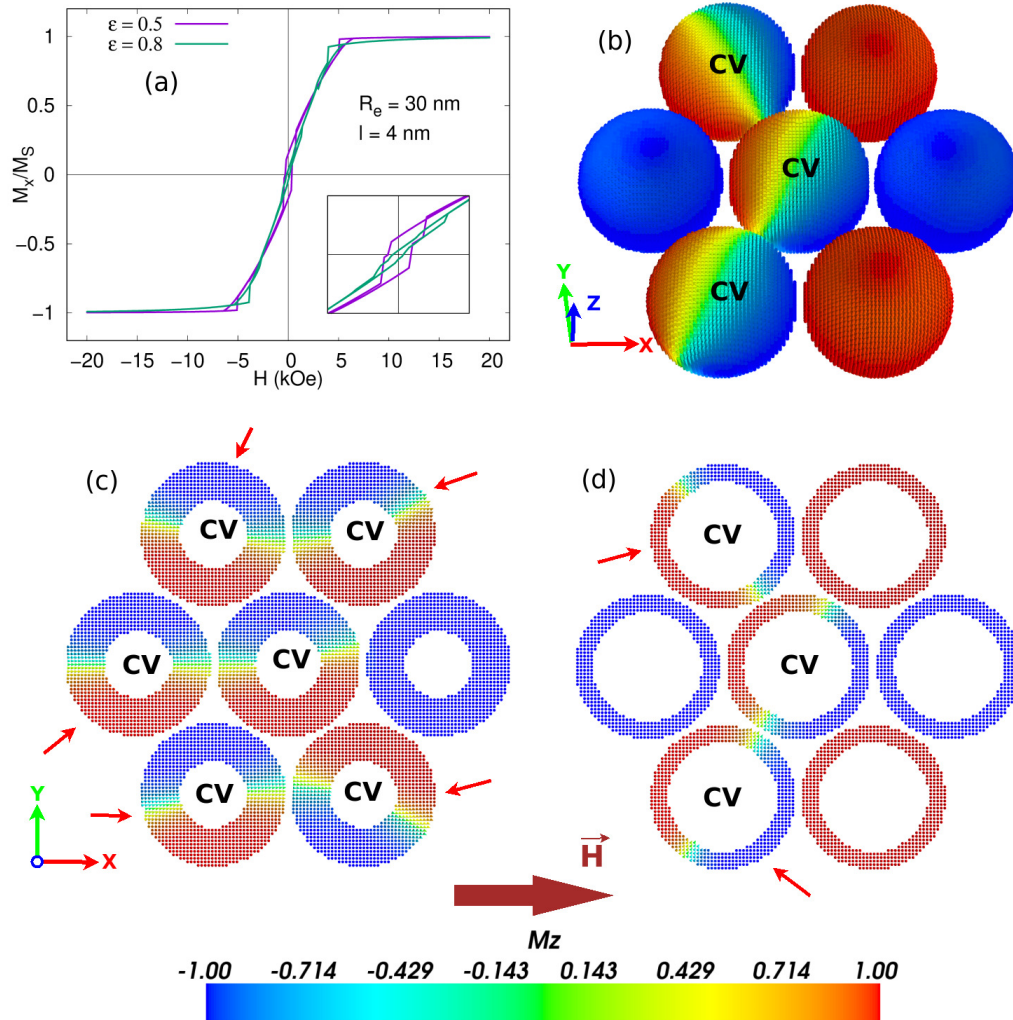
Figura 44 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 30$ nm e $l = 2$ nm. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.



Fonte: Produzido pelo autor

Na distância $l = 4$ nm, Figura 45, onde a interação dipolar entre as esferas podem ser desprezada, o número de estados *curling-vortex* “diagonais” aumenta significativamente nas cascas grossas até 85.71 %, ou seja aparece em seis das sete esferas que conformam o arranjo. Este é o comportamento mais próximo do observado na esfera oca isolada, e o formato da histerese é muito semelhante, com o ciclo aberto em baixos campos, (Figura 20). Para cascas mais finas ($\varepsilon = 0.8$), os estados *curling-vortex* “diagonais” representam 42.86 % do total, o 57.14 % restante corresponde ao estado mono-domínio alternado.

Figura 45 – Curvas de histerese e configuração de magnetização de campo zero para o ordenamento de sete ocas de cobalto com $R_e = 30$ nm e $l = 4$ nm. a) Ciclo de histerese para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$. As inserções inferiores direitas mostram a histerese em campos baixos. b) Configuração de magnetização 3D para $\varepsilon = 0.8$. c) e d) Corte no plano xy ($z = 0$) para $\varepsilon = 0.5$ e $\varepsilon = 0.8$, respectivamente.



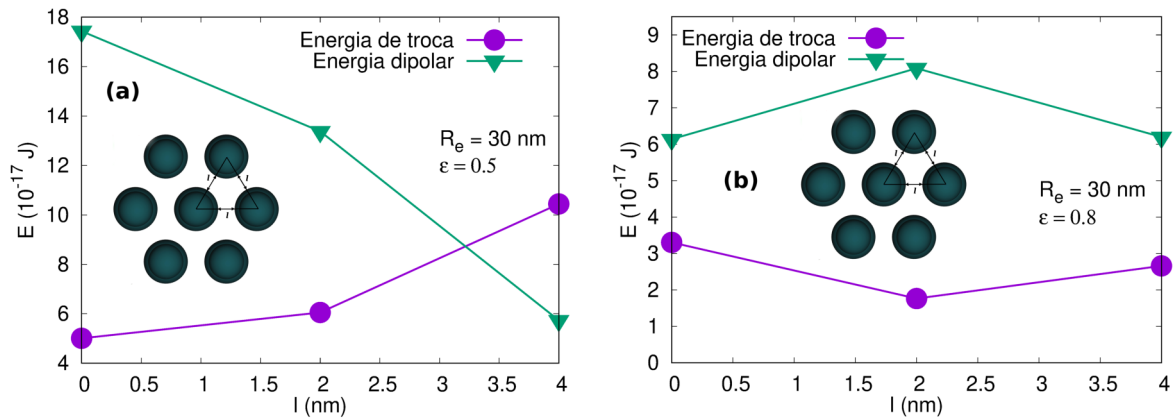
Fonte: Produzido pelo autor

Para esferas com raio externo de 30 nm a análise é mais complicada, porque, para este tamanho, a solução esperada na reversão da magnetização inclui a possibilidade de aumentar a energia de troca [218] e os estados magnéticos são fortemente afetados (comparados aos de uma esfera isolada) [58]. Temos, então, mudanças mais significativas. O modo *curling-vortex* é o estado magnético estável (Figuras 43, 44 e 45). Mas deve-se notar que o eixo do *vortex* não está alinhado de uma esfera para outra. Ocorre seguindo o fechamento do fluxo de linhas de campo. Além disso, para arranjos de esferas com $l = 4$ nm (Figura 45c e d), o modo coerente é estabelecido em algumas esferas dentro do arranjo. Ou seja, não são observados apenas estados *curling-vortex*. Aqui, surge um modo misto como a solução para o arranjo hexagonal de sete esferas ocas de cobalto. O arranjo com esferas muito finas, $\varepsilon = 0.8$ (na Figura 45b e d) apresenta

mais esferas, com o estado coerente, se comparado ao arranjo de esferas mais grossas, $\varepsilon = 0.5$ (Figura 45c). A existência de um grande número de esferas com o modo coerente ocorre à medida que a distância entre as esferas diminui, como observado nas Figuras 43 e 44. O resultado mais relevante aqui é a possibilidade de encontrar o estado coerente, ocorrendo em um arranjo de sete esferas ocas com $R_e = 30\text{ nm}$ (a solução esperada para uma esfera isolada com $R_e = 30\text{ nm}$ é o modo *curling-vortex*).

Uma das novidades de nosso estudo foi encontrar soluções de modos mistos à medida que as interações dipolares aumentam, entre as esferas no arranjo. Em geral, as propriedades dos arranjos podem ser entendidas como a soma de duas contribuições (interações auto-desmagnetizantes e dipolar entre esferas). Os valores das energias magnéticas são apresentados nas Tabelas 3, 4 e 5 do Apêndice A. Para o arranjo de esferas de $R_e = 20\text{ nm}$, há um aumento de energia à medida que as esferas se aproximam. Usando as configurações de magnetização nas Figuras 39-45, é possível relacionar esse aumento com a aparência dos momentos desalinhados para esferas mais próximas (setas pretas nas Figuras). Para as esferas de $R_e = 30\text{ nm}$, os valores da energia são modificados com as distâncias inter-esféricas. Um tamanho de partícula maior permite maior liberdade para os momentos magnéticos dentro do material [59]. Essa complexidade surge na maioria dos sistemas formando arranjos, onde as interações dipolares são dominantes [204,205].

Figura 46 – Energia magnética em remanência em função da distância l para o arranjo de sete esferas ocas com $R_e = 30\text{ nm}$. (a) Espessura $\varepsilon = 0.5$. (b) Espessura $\varepsilon = 0.8$



Fonte: Produzido pelo autor

Pode-se notar que estes estudos tem mostrado que o tipo de ordenamento é fundamental na explicação dos resultados experimentais, pois a distribuição das esferas ocas determina a forma como ocorrem as configurações dos momentos.

6 CONCLUSÕES

A simulação micromagnética permitiu o cálculo das configurações de magnetização e o estudo dos processos de *switching* em ordenamentos de nanoesferas ocas ferromagnéticas de cobalto. Especificamente foram estudados três tipos ordenamentos. Ordenamentos (0D): nanoesferas ocas isoladas; ordenamentos (1D): tipo cadeias de oito nanoesferas ocas; ordenamentos (2D): arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas. A influência dos parâmetros geométricos, como a espessura ε e o raio externo R_e , é determinante para os processos de reversão.

No caso da geometria isolada, para tamanhos menores de raio externo ($R_e = 20\text{nm}$), o mecanismo de reversão é dominado pelo estado de mono-domínio ao longo do processo de magnetização. Em tamanhos maiores ($R_e = 30\text{nm}$), ocorre um processo de *switching* duplo: primeiramente, do estado *onion* para o estado *curling-vortex*. Este processo envolve mecanismos de *depinning* e propagação de paredes de domínio. Também do estado *curling-vortex* para *onion inverso* por nucleação de um domínio invertido com magnetização antiparalela ao campo magnético, causando a propagação de duas paredes de domínio para formar um estado *onion inverso*. Além disso, para cascas muito finas ($\varepsilon = 0.8$), o estado *curling-vortex* torna-se instável, mesmo em remanência e o processo de reversão é dominado por nucleação de um domínio inverso (estado *onion inverso*).

Em ordenamentos 1D tipo cadeias de esferas ocas ferromagnéticas de cobalto, os valores elevados de coercividade (600 Oe - 1800 Oe) são atribuídos aos efeitos da anisotropia de forma das nanoestruturas magnéticas 1D. Devido ao aumento da razão de aspecto, que impede que as cadeias de esferas ocas de cobalto sejam magnetizadas em direções diferentes de seu eixo de fácil magnetização (eixo de simetria da cadeia). Os estados magnéticos de campo zero para cadeias com esferas menores ($R_e = 15\text{nm}$) encontram-se em modo *onion*. Estes resultados divergem dos obtidos para uma esfera oca isolada de cobalto (ordenamento 0D). A partir desses resultados, para $R_e = 15\text{nm}$, a simulação numérica indica que a interação inter partícula (entre as esferas ocas) dentro da cadeia é provavelmente insignificante. Para cadeias de esferas ocas de $R_e = 30\text{nm}$ e espessura $\varepsilon = 0.5$, as configurações de campo zero ocorrem pelo estado de *curling-vortex*. Esta configuração de momentos é a esperada para uma esfera oca isolada. Isto corrobora com a hipótese da não interação inter partícula na cadeia. Em espessuras muito finas $\varepsilon = 0.8$ as configurações de magnetização são representadas pelo estado *onion*. O estado de *curling-vortex* é preservado para cadeias de esferas ocas orientadas aleatoriamente, onde podemos encontrar um estado bem definido para cada partícula dentro das cadeias.

Em ordenamentos 2D, formado por arranjos hexagonais de sete esferas ocas, o processo de magnetização é influenciado pela interação dipolar e ocorre de modo diferente aos processos em esferas ocas isoladas. Os modos de reversão para esferas ocas de cobalto são modificados quando formam arranjos. Para esferas de 20 nm o modo coerente predomina, mas surge em dire-

ções diferentes de uma esfera para outra dentro do arranjo, sendo um modo coerente alternando. No caso de cascas muito finas ($\varepsilon = 0.8$), o resultado muda drasticamente comparado com a esfera oca isolada, a energia dipolar contribui para um resultado inesperado: para estas condições geométricas, a configuração *curling-vortex* aparece como uma solução possível. Para esferas de 30 nm, a configuração surge num modo misto (modo mono domínio e *curling-vortex*). O estado mono domínio predomina à medida que a distância entre esferas diminui.

As soluções para ordenamentos de nanoesferas ocas são modificadas com a importante contribuição da interação dipolar entre as esferas. Foi demonstrado que as soluções da reversão de magnetização para uma única esfera oca, não necessariamente satisfazem as soluções para arranjos. Finalmente, estes resultados podem contribuir para aplicações, tais como gravação magnética e memórias magnéticas de acesso aleatório (MRAMs), onde estados magnéticos bem definidos e estáveis em remanência são desejados.

Este trabalho de pesquisa é um estudo por simulação computacional. Foram utilizados exclusivamente *softwares* de domínio público. Incluindo o sistema operacional, simuladores micromagnéticos, ferramentas de visualização de gráficos, editores de texto etc. Este enfoque reduz significativamente o custo da pesquisa, o que se torna cada vez mais importante nas ciências aplicadas e, particularmente, na Ciência de Materiais.

7 PERSPECTIVAS

Partindo do objetivo principal do trabalho sobre o estudo da reversão da magnetização em arranjos ordenados de esferas ocas ferromagnéticas e baseado nos resultados obtidos, se propõem as seguintes perspectivas para trabalhos futuros:

1. Realizar uma etapa experimental dedicada à fabricação de ordenamentos de nanoesferas ferromagnéticas.
2. Realizar estudos dinâmicos, sobre a reversão da magnetização e o processo de *switching* em ordenamentos de esferas ocas ferromagnéticas.
3. Fazer uma análise cuidadosa com a ideia de associar resultados por simulação a modelos analíticos que permitam descrever o comportamento em cada situação aqui analisada.

REFERÊNCIAS

- 1 GUBIN, S. P. (Ed.). *Magnetic Nanoparticles*. Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009.
- 2 LAU, J. W.; SHAW, J. M. Magnetic nanostructures for advanced technologies: fabrication, metrology and challenges. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 44, n. 30, p. 303001, 2011. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/44/i=30/a=303001>>.
- 3 GUN'KO, Y. K. Magnetic Nanomaterials and Their Applications. *Nanomaterials*, v. 4, n. 2, p. 505–507, 2014. ISSN 2079-4991. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2079-4991/4/2/505>>.
- 4 SOBCZAK-KUPIEC, A. et al. Magnetic nanomaterials and sensors for biological detection. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, v. 12, n. 8, p. 2459–2473, 2016. ISSN 1549-9634. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1549963416300934>>.
- 5 VAZ, C. A. F. et al. Ferromagnetic nanorings. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 19, n. 25, p. 255207, 2007. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/19/i=25/a=255207>>.
- 6 SAMPAIO, J. et al. Coupling and induced depinning of magnetic domain walls in adjacent spin valve nanotracks. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 13, p. 133901, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4798943>>.
- 7 WANG, J. et al. Control of the polarity of magnetization vortex by torsion. *Applied Physics Letters*, v. 103, n. 24, p. 242413, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4847375>>.
- 8 ZABALETA, J. et al. Magnetic vortex evolution in self-assembled La_{0.7}Sr_{0.3}MnO₃ nanoislands under in-plane magnetic field. *APL Materials*, v. 2, n. 7, p. 076111, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4891277>>.
- 9 GONG, M. et al. TemplateDirected FeCo Nanoshells on AuCu. *Small*, Wiley Online Library, v. 10, n. 20, p. 4118–4122, 10 2014. ISSN 1613-6829. Disponível em: <<https://dx.doi.org/10.1002/smll.201401049>>.
- 10 RAFIQUE, M. Y.; PAN, L.; GUO, Z. Switching behavior and novel stable states of magnetic hexagonal nanorings. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 432, p. 1–9, 2017. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885316315803>>.
- 11 TEJO, F. et al. Micromagnetic simulations of Permalloy double-dot structures. *Current Applied Physics*, v. 17, n. 5, p. 763–766, 2017. ISSN 1567-1739. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173917300524>>.
- 12 COWBURN, R. P.; WELLAND, M. E. Room Temperature Magnetic Quantum Cellular Automata. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 287, n. 5457, p. 1466–1468, 2000. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/287/5457/1466>>.

- 13 ÅKERMAN, J. Toward a Universal Memory. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 308, n. 5721, p. 508–510, 2005. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/308/5721/508>>.
- 14 ZHU, J.-G.; ZHENG, Y.; PRINZ, G. A. Ultrahigh density vertical magnetoresistive random access memory (invited). *Journal of Applied Physics*, v. 87, n. 9, p. 6668–6673, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.372805>>.
- 15 COWBURN, R. P. Property variation with shape in magnetic nanoelements. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 33, n. 1, p. R1, 2000. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/33/i=1/a=201>>.
- 16 BOARDMAN, R. P. et al. Micromagnetic simulation of ferromagnetic part-spherical particles. *Journal of Applied Physics*, v. 95, n. 11, p. 7037–7039, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1688639>>.
- 17 GOLL, D.; SCHÜTZ, G.; KRONMÜLLER, H. Critical thickness for high-remanent single-domain configurations in square ferromagnetic thin platelets. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 67, p. 094414, Mar 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.67.094414>>.
- 18 GOLL, D. et al. Magnetic ground states and the role of vortices in ferromagnetic hollow nanospheres. *Physica B: Condensed Matter*, v. 372, n. 1–2, p. 282–285, 2006. ISSN 0921-4526. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.physb.2005.10.067>>.
- 19 KIRK, K. J. et al. Switching of nanoscale magnetic elements. *Applied Physics Letters*, v. 75, n. 23, p. 3683–3685, 1999. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.125428>>.
- 20 HAO, Y. et al. In-plane anisotropy in arrays of magnetic ellipses. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 36, n. 5, p. 2996–2998, Sep 2000. ISSN 0018-9464. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/20.908653>>.
- 21 ROSS, C. A. et al. Fabrication of patterned media for high density magnetic storage. *Journal of Vacuum Science & Technology B: Microelectronics and Nanometer Structures Processing, Measurement, and Phenomena*, v. 17, n. 6, p. 3168–3176, 1999. Disponível em: <<http://avs.scitation.org/doi/abs/10.1116/1.590974>>.
- 22 LAI, M.-F. et al. As-deposited magnetic states in arrays of rectangular permalloy elements. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 41, n. 2, p. 944–946, Feb 2005. ISSN 0018-9464. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/TMAG.2004.842130>>.
- 23 KLÄUI, M. et al. Vortex circulation control in mesoscopic ring magnets. *Applied Physics Letters*, v. 78, n. 21, p. 3268–3270, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1361282>>.
- 24 KLÄUI, M. et al. Switching processes and switching reproducibility in ferromagnetic ring structures. *Applied Physics Letters*, v. 84, n. 6, p. 951–953, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1640451>>.
- 25 KLÄUI, M. et al. Spin switching phase diagram of mesoscopic ring magnets. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 290–291, Part 1, p. 61–67, 2005. ISSN 0304-8853. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia (JEMS' 04). Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885304014118>>.

- 26 KONG, D.; WANG, S.; CHEN, C. Magnetization ground states and phase diagrams for a nanosized Co hollow sphere: An onion-type magnetization state. *Journal of Applied Physics*, v. 104, n. 1, p. 013923, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2952029>>.
- 27 HU, J. et al. Fabrication and application of inorganic hollow spheres. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 40, p. 5472–5491, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CS15103G>>.
- 28 WANG, X. et al. Synthesis, Properties, and Applications of Hollow Micro-/Nanostructures. *Chemical Reviews*, v. 116, n. 18, p. 10983–11060, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00731>>.
- 29 UMEGAKI, T.; INOUE, T.; KOJIMA, Y. Fabrication of hollow spheres of Co₃O₄ for catalytic oxidation of carbon monoxide. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 663, p. 68–76, 2016. ISSN 0925-8388. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815317916>>.
- 30 LI, X.; YANG, Y.; YANG, Q. Organo-functionalized silica hollow nanospheres: synthesis and catalytic application. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 1, p. 1525–1535, 2013. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C2TA00077F>>.
- 31 ZHOU, S.-M. et al. PEGylated Cu₃BiS₃ hollow nanospheres as a new photothermal agent for 980 nm-laser-driven photothermochemotherapy and a contrast agent for X-ray computed tomography imaging. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 1374–1382, 2016.
- 32 ZHANG, P.; LI, A.; GONG, J. Hollow spherical titanium dioxide nanoparticles for energy and environmental applications. *Particuology*, v. 22, p. 13–23, 2015. ISSN 1674-2001.
- 33 RONG, Q. et al. Layered cobalt nickel silicate hollow spheres as a highly-stable supercapacitor material. *Applied Energy*, v. 153, p. 63–69, 2015. ISSN 0306-2619.
- 34 XI, J. et al. Pd Nanoparticles Decorated N-Doped Graphene Quantum Dots@N-Doped Carbon Hollow Nanospheres with High Electrochemical Sensing Performance in Cancer Detection. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 0, n. 0, p. null, 0. PMID: 27502735. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acsami.6b05561>>.
- 35 FEI, X. et al. Facile synthesis of ultrahigh-surface-area hollow carbon nanospheres for enhanced adsorption and energy storage. *Nature Communications*, v. 6, p. 7221, jun 2015.
- 36 LI, S. P. et al. Magnetic nanoscale dots on colloid crystal surfaces. *Applied Physics Letters*, v. 76, n. 6, p. 748–750, 2000. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.125882>>.
- 37 STREUBEL, R. et al. Magnetism in curved geometries. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 49, n. 36, p. 363001, 2016. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/49/i=36/a=363001>>.
- 38 SKOMSKI, R. Domain-wall curvature and coercivity in pinning type Sm–Co magnets. *Journal of Applied Physics*, v. 81, n. 8, p. 5627–5629, 1997. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.364620>>.
- 39 DUAN, G. et al. Transferable Ordered Ni Hollow Sphere Arrays Induced by Electrodeposition on Colloidal Monolayer. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 14, p. 7184–7188, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp057421t>>.

- 40 WANG, N. et al. Nickel Chains Assembled by Hollow Microspheres and Their Magnetic Properties. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 17, p. 6613–6619, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp710850n>>.
- 41 WANG, Y.; ZHU, Q.; ZHANG, H. Fabrication and magnetic properties of hierarchical porous hollow nickel microspheres. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 1212–1214, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B517176H>>.
- 42 YE, Q.-L. et al. Effects of the unique shape of submicron magnetite hollow spheres on magnetic properties and domain states. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 224404, Jun 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.224404>>.
- 43 CABOT, A. et al. Magnetic domains and surface effects in hollow maghemite nanoparticles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 79, p. 094419, Mar 2009. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.79.094419>>.
- 44 YE, Q.-L.; YOSHIKAWA, H.; AWAGA, K. Magnetic and Optical Properties of Submicron-Size Hollow Spheres. *Materials*, v. 3, n. 2, p. 1244–1268, 2010. ISSN 1996-1944. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/1996-1944/3/2/1244>>.
- 45 BAO, J. et al. Facile Synthesis of Hollow Nickel Submicrometer Spheres. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 15, n. 21, p. 1832–1835, 2003. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200305315>>.
- 46 LIU, Q. et al. Nanometer-Sized Nickel Hollow Spheres. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 17, n. 16, p. 1995–1999, 2005. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200500174>>.
- 47 JIAO, W. et al. Magnetic Ni and Ni/Pt hollow nanospheres and their catalytic activities for hydrolysis of ammonia borane. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 2, p. 18171–18176, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C4TA03949A>>.
- 48 YANG, H. et al. Facile synthesis of hollow nano-spheres and hemispheres of cobalt by polyol reduction. *Nanotechnology*, v. 21, n. 37, p. 375602, 2010. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/21/i=37/a=375602>>.
- 49 GUO, L. et al. Uniform Magnetic Chains of Hollow Cobalt Mesospheres from One-Pot Synthesis and Their Assembly in Solution. *Advanced Functional Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 17, n. 3, p. 425–430, 2007. ISSN 1616-3028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200600415>>.
- 50 GAO, C. et al. Hierarchical Construction of Composite Hollow Structures of Co@CoO and Their Magnetic Behavior. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 25, p. 9272–9277, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp800925d>>.
- 51 WANG, Y.; ZHU, Q.; ZHANG, H. Fabrication of [small beta]-Ni(OH)₂ and NiO hollow spheres by a facile template-free process. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, p. 5231–5233, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B508807K>>.
- 52 SHIHO, H.; KAWAHASHI, N. Iron Compounds as Coatings on Polystyrene Latex and as Hollow Spheres. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 226, n. 1, p. 91–97, 2000. ISSN 0021-9797. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021979700967894>>.

- 53 CAO, S.-W. et al. Hierarchically Nanostructured Magnetic Hollow Spheres of Fe₃O₄ and -Fe₂O₃: Preparation and Potential Application in Drug Delivery. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 6, p. 1851–1856, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp077468>>.
- 54 YU, J. et al. Hydrothermal Synthesis and Visible-light Photocatalytic Activity of Novel Cage-like Ferric Oxide Hollow Spheres. *Crystal Growth & Design*, v. 9, n. 3, p. 1474–1480, 2009. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cg800941d>>.
- 55 WANG, J. et al. Bifunctional FePt CoreShell and Hollow Spheres: Sonochemical Preparation and Self-Assembly. *Chemistry of Materials*, v. 19, n. 10, p. 2566–2572, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm0703728>>.
- 56 VASQUEZ, Y.; SRA, A. K.; SCHAAK, R. E. One-Pot Synthesis of Hollow Superparamagnetic CoPt Nanospheres. *Journal of the American Chemical Society*, v. 127, n. 36, p. 12504–12505, 2005. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja054442s>>.
- 57 LIN, C.-R. et al. Preparation and magnetic properties of monodisperse Permalloy hollow spheres. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07D522, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2830229>>.
- 58 GOLL, D.; BERKOWITZ, A. E.; BERTRAM, H. N. Critical sizes for ferromagnetic spherical hollow nanoparticles. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 70, p. 184432, Nov 2004. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.70.184432>>.
- 59 KRONMÜLLER, H.; PARKIN, S. (Ed.). *Handbook of Magnetism and Advanced Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, Ltd., 2007. v. 2. ISBN 9780470022177. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/9780470022184>>.
- 60 THIAVILLE, A.; NAKATANI, Y. 6 - Micromagnetics of Domain Wall Dynamics in Soft Nanostrips. In: SHINJO, T. (Ed.). *Nanomagnetism and Spintronics (Second Edition)*. Second edition. Oxford: Elsevier, 2014. p. 261–313. ISBN 978-0-444-63279-1. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B978044463279100006X>>.
- 61 BROWN, W. *Micromagnetics*. [S.l.]: John Wiley and Sons, 1978.
- 62 MARTIN, J. et al. Ordered magnetic nanostructures: fabrication and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 256, n. 1, p. 449–501, 2003. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885302008983>>.
- 63 NASIRPOURI, F.; NOGARET, A. *CONCEPTS IN NANOMAGNETISM AND SPINTRONICS*. WORLD SCIENTIFIC, 2010. 1–17 p. Disponível em: <https://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/9789814273060_0001>.
- 64 SUN, Q. et al. Magnetite hollow spheres: solution synthesis, phase formation and magnetic property. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 13, n. 1, p. 213–220, Jan 2011. ISSN 1572-896X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1007/s11051-010-0020-5>>.
- 65 WEI, W. et al. Cobalt hollow nanospheres: controlled synthesis, modification and highly catalytic performance for hydrolysis of ammonia borane. *Science Bulletin*, v. 62, n. 5, p. 326–331, 2017. ISSN 2095-9273. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2095927317300129>>.

- 66 BI, H. et al. Synthesis of Fe₃O₄ hollow microsphere chains and their magnetic properties. *Solid State Communications*, v. 149, n. 45, p. 2115–2119, 2009. ISSN 0038-1098. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0038109809005250>>.
- 67 MA, Y. et al. Preparation of polyaniline (PANI)-coated Fe₃O₄ microsphere chains and PANI chain-like hollow spheres without using surfactants. *RSC Adv.*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 103064–103072, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C5RA20330A>>.
- 68 LIU, J. et al. Oriented-assembly of hollow FePt nanochains with tunable catalytic and magnetic properties. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 8, p. 11432–11440, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6NR00883F>>.
- 69 DUAN, G. et al. Hierarchical Structured Ni Nanoring and Hollow Sphere Arrays by Morphology Inheritance Based on Ordered Through-Pore Template and Electrodeposition. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 32, p. 15729–15733, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp062255q>>.
- 70 DUAN, G. et al. General Synthesis of 2D Ordered Hollow Sphere Arrays Based on Nonshadow Deposition Dominated Colloidal Lithography. *Langmuir*, v. 26, n. 9, p. 6295–6302, 2010. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la904116p>>.
- 71 LI, Y.; CAI, W.; DUAN, G. Ordered Micro/Nanostructured Arrays Based on the Monolayer Colloidal Crystals. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 3, p. 615–624, 2008. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm701977g>>.
- 72 SU, X. et al. A substrate-independent fabrication of hollow sphere arrays via template-assisted hydrothermal approach and their application in gas sensing. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 251, p. 74–85, 2017. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400517308377>>.
- 73 XIA, X.-H. et al. Mesoporous Co₃O₄ monolayer hollow-sphere array as electrochemical pseudocapacitor material. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, v. 47, p. 5786–5788, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C1CC11281C>>.
- 74 JACKSON, J. D. *Classical electrodynamics*. 3rd ed.. ed. New York, NY: Wiley, 1999. ISBN 9780471309321.
- 75 BROOMHALL, J. T.; HAYWARD, J. T. Suppression of Stochastic Domain Wall Pinning Through Control of Gilbert Damping. *Scientific Reports*, v. 7, n. 1, p. 17100, 2017. ISSN 2045-2322. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/s41598-017-17097-4>>.
- 76 JIANG, W. et al. Skyrmions in magnetic multilayers. *Physics Reports*, v. 704, n. Supplement C, p. 1–49, 2017. ISSN 0370-1573. Skyrmions in Magnetic Multilayers. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0370157317302934>>.
- 77 GOLSTEIN, H. *Mecânica Clásica*. [S.l.]: Reverté, 1990.
- 78 GILBERT, T. L. A phenomenological theory of damping in ferromagnetic materials. *IEEE Transactions on Magnetism*, v. 40, n. 6, p. 3443–3449, Nov 2004. ISSN 0018-9464.
- 79 DONAHUE, M. J.; PORTER, D. G. *OOMMF User's Guide*, National Institute of Standards and Technology. [S.l.], 1999.

- 80 FISCHBACHER, T. et al. A Systematic Approach to Multiphysics Extensions of Finite-Element-Based Micromagnetic Simulations: Nmag. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 43, n. 6, p. 2896–2898, June 2007. ISSN 0018-9464. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.2007.893843>>.
- 81 SCHOLZ, W. et al. Scalable parallel micromagnetic solvers for magnetic nanostructures. *Computational Materials Science*, v. 28, n. 2, p. 366–383, 2003. ISSN 0927-0256. Proceedings of the Symposium on Software Development for Process and Materials Design. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025603001198>>.
- 82 BERKOV, D. V. *MicroMagus - Software for Micromagnetic Simulation*. [S.l.]. Disponível em: <<http://www.micromagus.de>>. Acesso em: mar. 2017.
- 83 SCHEINFELD, M. R. *LLG - Micromagnetics Simulator*. [S.l.]. Disponível em: <<http://llgmicro.home.mindspring.com>>. Acesso em: mar. 2017.
- 84 VANSTEENKISTE, A. et al. The design and verification of MuMax3. *AIP Advances*, v. 4, n. 10, p. 107133, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.4899186>>.
- 85 GARCÍA-CERVERA, C. J.; GIMBUTAS, Z.; WEINAN, E. Accurate numerical methods for micromagnetics simulations with general geometries. *Journal of Computational Physics*, v. 184, n. 1, p. 37–52, 2003. ISSN 0021-9991. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0021999102000141>>.
- 86 KÁKAY, A. *Numerical investigations of micromagnetic structures*. Tese (Doutorado), 2005. Disponível em: <http://dept.phy.bme.hu/phd/dissertations/kakay_dissertation.pdf>.
- 87 ÁLVAREZ, M.; GUERRA, A.; LAU, R. Matemática numérica. Editorial Félix Varela, 2007.
- 88 GARDINER, C. W. *Handbook of stochastic methods for physics, chemistry, and the natural sciences*. 3rd. ed. [S.l.]: Springer-Verlag, 2004. ISBN 3540208828.
- 89 SÜSS, D. *Micromagnetic simulations of antiferro - and ferromagnetic structures for magnetic recording*. Tese (Doutorado), 2002. Disponível em: <<http://citeseerx.ist.psu.edu/viewdoc/download?doi=10.1.1.455.3365&rep=rep1&type=pdf>>.
- 90 DONAHUE, M. J.; PORTER, D. G. *OOMMF Citation list*. [S.l.]. Disponível em: <http://math.nist.gov/oommf/oommf_cites.html>. Acesso em: mar. 2017.
- 91 GEUZAIN, C.; REMACLE, J.-F. Gmsh: A 3-D finite element mesh generator with built-in pre- and post-processing facilities. *International Journal for Numerical Methods in Engineering*, John Wiley & Sons, Ltd., v. 79, n. 11, p. 1309–1331, 2009. ISSN 1097-0207. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/nme.2579>>.
- 92 SCHÖBERL, J. NETGEN An advancing front 2D/3D-mesh generator based on abstract rules. *Computing and Visualization in Science*, v. 1, n. 1, p. 41–52, 1997. ISSN 1432-9360. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s007910050004>>.
- 93 FANGOHR, H.; BOARDMAN, R. *OVF2VTK: Tool for Conversion of OOMMF to VTK Files*. [S.l.]. Disponível em: <<http://www.soton.ac.uk/~fangohr>>. Acesso em: mar. 2017.
- 94 BELL, J. T. *Visualization Toolkit(VTK) Tutorial*. [S.l.]. Disponível em: <<http://www.cs.uic.edu/~jbell/CS526/Tutorial/Tutorial.html>>. Acesso em: mar. 2017.

- 95 RAMACHANDRAN, P. *MayaVi Users Guide*. [S.l.]. Disponível em: <<http://mayavi.sourceforge.net/docs/guide/index.html>>. Acesso em: mar. 2017.
- 96 AYACHIT, U. *The ParaView Guide*. Community edition. [S.l.], 2015. Disponível em: <<http://www.paraview.org>>.
- 97 WILLIAMS, T.; KELLEY, C. *Gnuplot 5.0*. [S.l.]. Disponível em: <http://www.gnuplot.info/docs_5.0/gnuplot.pdf>. Acesso em: mar. 2017.
- 98 VASILIEF, I.; BESCH, S. *The QtiPlot Handbook*. [S.l.]. Disponível em: <<http://www.qtiplot.com/doc/manual-en/index.html>>. Acesso em: mar. 2017.
- 99 LEE, J.; KIM, S. M.; LEE, I. S. Functionalization of hollow nanoparticles for nanoreactor applications. *Nano Today*, v. 9, n. 5, p. 631–667, 2014. ISSN 1748-0132. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1748013214001285>>.
- 100 SGRAJA, M. *Template assisted synthesis of organic, inorganic and organic-inorganic hybrid hollow spheres*. Tese (Doutorado), 2011. Disponível em: <<http://resolver.tudelft.nl/uuid:1a981b94-fa1d-4a8b-9693-8e53533a56be>>.
- 101 ZHAN, J. et al. Three-dimensional interconnected cobalt oxide-carbon hollow spheres arrays as cathode materials for hybrid batteries. *Progress in Natural Science: Materials International*, v. 26, n. 3, p. 253–257, 2016. ISSN 1002-0071. Special Issue on Nanomaterials in Energy.
- 102 WANG, G. et al. Constructing Hierarchically Hollow Core–Shell MnO₂/C Hybrid Spheres for High-Performance Lithium Storage. *Small*, v. 12, n. 29, p. 3914–3919, 2016. ISSN 1613-6829.
- 103 MATOS, J. et al. Nanocrystalline carbon–TiO₂ hybrid hollow spheres as possible electrodes for solar cells. *Carbon*, v. 53, p. 169–181, 2013. ISSN 0008-6223.
- 104 SUN, Z. et al. High rate lithium-ion batteries from hybrid hollow spheres with a few-layered MoS₂-entrapped carbon sheath synthesized by a space-confined reaction. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 4, p. 10425–10434, 2016.
- 105 LIU, R. et al. One-step synthesis of hierarchically porous hybrid TiO₂ hollow spheres with high photocatalytic activity. *Frontiers of Materials Science*, v. 10, n. 1, p. 15–22, 2016. ISSN 2095-0268. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/s11706-016-0323-2>>.
- 106 DENG, T.-S.; MARLOW, F. Synthesis of Monodisperse Polystyrene@Vinyl-SiO₂ Core–Shell Particles and Hollow SiO₂ Spheres. *Chemistry of Materials*, v. 24, n. 3, p. 536–542, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm203099m>>.
- 107 ZHEN, L.; WANG, S. Investigation of Hollow Silica Spheres with Controllable Size and Shell Thickness. *Journal of Inorganic Materials*, Science Press, v. 26, n. 8, p. 885–891, 2011. ISSN 1000-324X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.3724/SP.J.1077.2011.11159>>.
- 108 ZHONG, Z. et al. Preparation of Mesoscale Hollow Spheres of TiO₂ and SnO₂ by Templating Against Crystalline Arrays of Polystyrene Beads. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH, v. 12, n. 3, p. 206–209, 2000. ISSN 1521-4095. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1521-4095\(200002\)12:3<206::AID-ADMA206>3.0.CO;2-5](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1521-4095(200002)12:3<206::AID-ADMA206>3.0.CO;2-5)>.

- 109 YOSHIKAWA, H. et al. Preparation and magnetic properties of hollow nano-spheres of cobalt and cobalt oxide: Drastic cooling-field effects on remnant magnetization of antiferromagnet. *Applied Physics Letters*, v. 85, n. 22, p. 5287–5289, 2004. Disponível em: <<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/85/22/10.1063/1.1827329>>.
- 110 OHNISHI, M. et al. Phase selective preparations and surface modifications of spherical hollow nanomagnets. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 3215–3220, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B605472B>>.
- 111 AGRAWAL, M. et al. Synthesis of Novel Tantalum Oxide Sub-micrometer Hollow Spheres with Tailored Shell Thickness. *Langmuir*, v. 24, n. 3, p. 1013–1018, 2008. PMID: 18171090. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/la702509j>>.
- 112 YAMAGUCHI, I. et al. Preparation of Core/Shell and Hollow Nanostructures of Cerium Oxide by Electrodeposition on a Polystyrene Sphere Template. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 1, n. 5, p. 1070–1075, 2009. PMID: 20355893. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/am900040c>>.
- 113 LOU, X. W. D.; ARCHER, L. A.; YANG, Z. Hollow Micro-/Nanostructures: Synthesis and Applications. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 20, n. 21, p. 3987–4019, 2008. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200800854>>.
- 114 CARUSO, F.; CARUSO, R. A.; MÖHWALD, H. Nanoengineering of Inorganic and Hybrid Hollow Spheres by Colloidal Templating. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 282, n. 5391, p. 1111–1114, 1998. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/282/5391/1111>>.
- 115 CARUSO, R. A.; SUSHA, A.; CARUSO, F. Multilayered Titania, Silica, and Laponite Nanoparticle Coatings on Polystyrene Colloidal Templates and Resulting Inorganic Hollow Spheres. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 2, p. 400–409, 2001. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm001175a>>.
- 116 CARUSO, F. et al. Hollow Titania Spheres from Layered Precursor Deposition on Sacrificial Colloidal Core Particles. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag GmbH, v. 13, n. 10, p. 740–744, 2001. ISSN 1521-4095. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095\(200105\)13:10<740::AID-ADMA740>3.0.CO;2-6](http://dx.doi.org/10.1002/1521-4095(200105)13:10<740::AID-ADMA740>3.0.CO;2-6)>.
- 117 WANG, X. D. et al. Fabrication of hollow zeolite spheres. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, p. 2161–2162, 2000.
- 118 WANG, L. et al. Ultrathin hollow nanoshells of manganese oxide. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, p. 1074–1075, 2004.
- 119 CARUSO, F. et al. Magnetic Nanocomposite Particles and Hollow Spheres Constructed by a Sequential Layering Approach. *Chemistry of Materials*, v. 13, n. 1, p. 109–116, 2001.
- 120 TISSOT, I. et al. SiOH-Functionalized Polystyrene Latexes. A Step toward the Synthesis of Hollow Silica Nanoparticles. *Chemistry of Materials*, v. 14, n. 3, p. 1325–1331, 2002.
- 121 SONG, X.; GAO, L. Synthesis, Characterization, and Optical Properties of Well-Defined N-Doped, Hollow Silica/Titania Hybrid Microspheres. *Langmuir*, v. 23, n. 23, p. 11850–11856, 2007.

- 122 YANG, J.; LIND, J. U.; TROGLER, W. C. Synthesis of Hollow Silica and Titania Nanospheres. *Chemistry of Materials*, v. 20, n. 9, p. 2875–2877, 2008.
- 123 LIU, H. et al. Design and synthesis of a novel nanothorn VO₂(B) hollow microsphere and their application in lithium-ion batteries. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 19, p. 2835–2840, 2009.
- 124 WANG, N. et al. Synthesis of Manganese Oxide Hollow Urchins with a Reactive Template of Carbon Spheres. *European Journal of Inorganic Chemistry*, WILEY-VCH Verlag, v. 2008, n. 24, p. 3827–3832, 2008. ISSN 1099-0682. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200800236>>.
- 125 QIAN, H. et al. A new approach to synthesize uniform metal oxide hollow nanospheres via controlled precipitation. *Nanotechnology*, v. 18, n. 35, p. 355602, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1088/0957-4484/18/35/355602>>.
- 126 SUN, X.; LI, Y. Colloidal Carbon Spheres and Their Core/Shell Structures with Noble-Metal Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, WILEY-VCH Verlag, v. 43, n. 5, p. 597–601, 2004. ISSN 1521-3773. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200352386>>.
- 127 SUN, X.; LI, Y. Ga₂O₃ and GaN Semiconductor Hollow Spheres. *Angewandte Chemie International Edition*, WILEY-VCH Verlag, v. 43, n. 29, p. 3827–3831, 2004. ISSN 1521-3773. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200353212>>.
- 128 SUN, X.; LIU, J.; LI, Y. Use of Carbonaceous Polysaccharide Microspheres as Templates for Fabricating Metal Oxide Hollow Spheres. *Chemistry – A European Journal*, WILEY-VCH Verlag, v. 12, n. 7, p. 2039–2047, 2006. ISSN 1521-3765. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/chem.200500660>>.
- 129 BANG, J. H.; SUSLICK, K. S. Sonochemical Synthesis of Nanosized Hollow Hematite. *Journal of the American Chemical Society*, v. 129, n. 8, p. 2242–2243, 2007. PMID: 17269775. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja0676657>>.
- 130 TITIRICI, M.-M.; ANTONIETTI, M.; THOMAS, A. A Generalized Synthesis of Metal Oxide Hollow Spheres Using a Hydrothermal Approach. *Chemistry of Materials*, v. 18, n. 16, p. 3808–3812, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/cm052768u>>.
- 131 MENG, Y.; CHEN, D.; JIAO, X. Synthesis and Characterization of CoFe₂O₄ Hollow Spheres. *European Journal of Inorganic Chemistry*, WILEY-VCH Verlag, v. 2008, n. 25, p. 4019–4023, 2008. ISSN 1099-0682. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ejic.200800432>>.
- 132 JIN, P. et al. Synthesis and Catalytic Properties of Nickel/Silica Composite Hollow Nanospheres. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 20, p. 6311–6314, 2004. PMID: 18950116. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp049754g>>.
- 133 ZHANG, Y. et al. Large-scale fabrication of silicon carbide hollow spheres. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 4141–4145, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B610168B>>.
- 134 WANG, J. et al. Fabrication, assembly and magnetic properties of nickel hollow nanoballs. *Modern Physics Letters B*, v. 20, n. 10, p. 549–555, 2006. Disponível em: <<http://www.worldscientific.com/doi/abs/10.1142/S0217984906010469>>.

- 135 FENG, J.; WANG, Q. Novel Fabrication of Nickel Hydrosilicate Hollow Spheres. *Journal of the American Ceramic Society*, Blackwell Publishing Inc, v. 92, n. 1, p. 235–237, 2009. ISSN 1551-2916. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1111/j.1551-2916.2008.02791.x>>.
- 136 KIM, S.-W. et al. Fabrication of Hollow Palladium Spheres and Their Successful Application to the Recyclable Heterogeneous Catalyst for Suzuki Coupling Reactions. *Journal of the American Chemical Society*, v. 124, n. 26, p. 7642–7643, 2002. PMID: 12083902. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja026032z>>.
- 137 SU, F. et al. Hollow carbon spheres with a controllable shell structure. *J. Mater. Chem.*, The Royal Society of Chemistry, v. 16, p. 4413–4419, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B609971H>>.
- 138 YIN, Y. et al. Formation of Hollow Nanocrystals Through the Nanoscale Kirkendall Effect. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 304, n. 5671, p. 711–714, 2004. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/304/5671/711>>.
- 139 YIN, Y. et al. Colloidal Synthesis of Hollow Cobalt Sulfide Nanocrystals. *Advanced Functional Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 16, n. 11, p. 1389–1399, 2006. ISSN 1616-3028. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200600256>>.
- 140 CALLEJAS, J. F. et al. Nanostructured Co₂P Electrocatalyst for the Hydrogen Evolution Reaction and Direct Comparison with Morphologically Equivalent CoP. *Chemistry of Materials*, v. 27, n. 10, p. 3769–3774, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b01284>>.
- 141 PENG, S.; SUN, S. Synthesis and Characterization of Monodisperse Hollow Fe₃O₄ Nanoparticles. *Angewandte Chemie International Edition*, WILEY-VCH Verlag, v. 46, n. 22, p. 4155–4158, 2007. ISSN 1521-3773. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200700677>>.
- 142 KOO, B. et al. Hollow Iron Oxide Nanoparticles for Application in Lithium Ion Batteries. *Nano Letters*, v. 12, n. 5, p. 2429–2435, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl3004286>>.
- 143 CALLEJAS, J. F. et al. Electrocatalytic and Photocatalytic Hydrogen Production from Acidic and Neutral-pH Aqueous Solutions Using Iron Phosphide Nanoparticles. *ACS Nano*, v. 8, n. 11, p. 11101–11107, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nn5048553>>.
- 144 HUNG, L.-I. et al. Room-Temperature Formation of Hollow Cu₂O Nanoparticles. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 22, n. 17, p. 1910–1914, 2010. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200903947>>.
- 145 DONG, C. et al. Facile Synthesis of Cu₂GeS₃ and Cu₂MGeS₄ (M = Zn, Mn, Fe, Co, and Ni) Hollow Nanoparticles, Based on the Nanoscale Kirkendall Effect. *Chemistry of Materials*, v. 28, n. 24, p. 9139–9149, 2016. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b04388>>.
- 146 XIA, X. et al. 25th Anniversary Article: Galvanic Replacement: A Simple and Versatile Route to Hollow Nanostructures with Tunable and Well-Controlled Properties. *Advanced Materials*, v. 25, n. 44, p. 6313–6333, 2013. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201302820>>.

- 147 SUN, Y.; MAYERS, B. T.; XIA, Y. Template-Engaged Replacement Reaction: A One-Step Approach to the Large-Scale Synthesis of Metal Nanostructures with Hollow Interiors. *Nano Letters*, v. 2, n. 5, p. 481–485, 2002. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/nl025531v>>.
- 148 CHEN, M.; GAO, L. Synthesis and Characterization of Ag Nanoshells by a Facile Sacrificial Template Route through in situ Replacement Reaction. *Inorganic Chemistry*, v. 45, n. 13, p. 5145–5149, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ic060539j>>.
- 149 LIANG, H.-P. et al. Pt Hollow Nanospheres: Facile Synthesis and Enhanced Electrocatalysts. *Angewandte Chemie*, WILEY-VCH Verlag, v. 116, n. 12, p. 1566–1569, 2004. ISSN 1521-3757. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/ange.200352956>>.
- 150 LIANG, H.-P. et al. Gold Hollow Nanospheres: Tunable Surface Plasmon Resonance Controlled by Interior-Cavity Sizes. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 16, p. 7795–7800, 2005. PMID: 16851906. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp045006f>>.
- 151 LIANG, H.-P. et al. Controllable AuPt bimetallic hollow nanostructures. *Chem. Commun.*, The Royal Society of Chemistry, p. 1496–1497, 2004. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/B402745K>>.
- 152 GONZÁLEZ, E.; ARBIOL, J.; PUNTES, V. F. Carving at the Nanoscale: Sequential Galvanic Exchange and Kirkendall Growth at Room Temperature. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 334, n. 6061, p. 1377–1380, 2011. ISSN 0036-8075. Disponível em: <<http://science.sciencemag.org/content/334/6061/1377>>.
- 153 MASON, T. G. et al. Nanoemulsions: formation, structure, and physical properties. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 18, n. 41, p. R635, 2006. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/18/i=41/a=R01>>.
- 154 SATO, Y. et al. In vitro evaluation of floating and drug releasing behaviors of hollow microspheres (microballoons) prepared by the emulsion solvent diffusion method. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 57, n. 2, p. 235–243, 2004. ISSN 0939-6411. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0939641103001851>>.
- 155 MA, G.-H. et al. Study of the preparation and mechanism of formation of hollow monodisperse polystyrene microspheres by SPG (Shirasu Porous Glass) emulsification technique. *Journal of Applied Polymer Science*, Wiley Subscription Services, Inc., A Wiley Company, v. 85, n. 7, p. 1530–1543, 2002. ISSN 1097-4628. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/app.10785>>.
- 156 ZOLDESI, C. I.; IMHOF, A. Synthesis of Monodisperse Colloidal Spheres, Capsules, and Microballoons by Emulsion Templating. *Advanced Materials*, WILEY-VCH Verlag, v. 17, n. 7, p. 924–928, 2005. ISSN 1521-4095. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200401183>>.
- 157 WANG, B. et al. Quasiemulsion-Templated Formation of -Fe₂O₃ Hollow Spheres with Enhanced Lithium Storage Properties. *Journal of the American Chemical Society*, v. 133, n. 43, p. 17146–17148, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja208346s>>.
- 158 TIAN, G. et al. Facile solvothermal synthesis of hierarchical flower-like Bi₂MoO₆ hollow spheres as high performance visible-light driven photocatalysts. *J. Mater. Chem.*, The

Royal Society of Chemistry, v. 21, p. 887–892, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0JM03040F>>.

159 CAO, A.-m. et al. Hierarchical Nanostructured Copper Oxide and Its Application in Arsenic Removal. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 111, n. 50, p. 18624–18628, 2007. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp0773379>>.

160 ZHU, Y. et al. Stimuli-Responsive Controlled Drug Release from a Hollow Mesoporous Silica Sphere/Polyelectrolyte Multilayer Core–Shell Structure. *Angewandte Chemie International Edition*, WILEY-VCH Verlag, v. 44, n. 32, p. 5083–5087, 2005. ISSN 1521-3773. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1002/anie.200501500>>.

161 HAO, J. et al. Hierarchical flower-like $\text{Co}_{3-x}\text{Fe}_x\text{O}_4$ ferrite hollow spheres: facile synthesis and catalysis in the degradation of methylene blue. *Nanoscale*, The Royal Society of Chemistry, v. 5, p. 3078–3082, 2013.

162 LOZHKOMOEVA, A. S. et al. Synthesis of core–shell AlOOH hollow nanospheres by reacting Al nanoparticles with water. *Nanotechnology*, v. 27, n. 20, p. 205603, 2016.

163 JIKANG, Y. et al. Self-Assembly of Microporous Manganese Oxide Octahedral Molecular Sieve Hexagonal Flakes into Mesoporous Hollow Nanospheres. *Journal of the American Chemical Society*, v. 125, n. 17, p. 4966–4967, 2003.

164 ZHU, Y.; FANG, Y.; KASKEL, S. Folate-Conjugated $\text{Fe}_3\text{O}_4@\text{SiO}_2$ Hollow Mesoporous Spheres for Targeted Anticancer Drug Delivery. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 114, n. 39, p. 16382–16388, 2010.

165 LIU, W. et al. Designed synthesis and formation mechanism of CeO_2 hollow nanospheres and their facile functionalization with Au nanoparticles. *CrystEngComm*, The Royal Society of Chemistry, v. 17, p. 4850–4858, 2015.

166 YANG, J. et al. In situ growth of hollow CuNi alloy nanoparticles on reduced graphene oxide nanosheets and their magnetic and catalytic properties. *Applied Surface Science*, v. 316, p. 575–581, 2014. ISSN 0169-4332.

167 WANG, H. et al. Design of graphene-coated hollow mesoporous carbon spheres as high performance electrodes for capacitive deionization. *J. Mater. Chem. A*, The Royal Society of Chemistry, v. 2, p. 4739–4750, 2014.

168 DAI, G. et al. A novel photoanode architecture of dye-sensitized solar cells based on TiO_2 hollow sphere/nanorod array double-layer film. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 365, n. 1, p. 46–52, 2012. ISSN 0021-9797.

169 HUO, J. et al. Mixed Solvents Assisted Flame Spray Pyrolysis Synthesis of TiO_2 Hierarchically Porous Hollow Spheres for Dye-Sensitized Solar Cells. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, v. 52, n. 32, p. 11029–11035, 2013.

170 ZHAO, Y. et al. Dye-sensitized solar cells based on TiO_2 hollow spheres/ TiO_2 nanotube array composite films. *Applied Surface Science*, v. 309, p. 85–89, 2014. ISSN 0169-4332.

171 XIE, Q. et al. Synthesis of $\text{ZnO-ZnCo}_2\text{O}_4$ hybrid hollow microspheres with excellent lithium storage properties. *Electrochimica Acta*, v. 169, p. 283–290, 2015. ISSN 0013-4686.

- 172 KONG, M. et al. Facile synthesis of CuO hollow nanospheres assembled by nanoparticles and their electrochemical performance. *Applied Surface Science*, v. 258, n. 4, p. 1317–1321, 2011. ISSN 0169-4332. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0169433211013754>>.
- 173 YAO, Y. et al. Interconnected Silicon Hollow Nanospheres for Lithium-Ion Battery Anodes with Long Cycle Life. *Nano Letters*, v. 11, n. 7, p. 2949–2954, 2011.
- 174 WANG, C. et al. One-pot synthesis of hierarchical WO₃ hollow nanospheres and their gas sensing properties. *RSC Advances*, v. 5, n. 38, p. 29698–29703, 2015.
- 175 SHEN, J.-Y. et al. Highly enhanced acetone sensing performance of porous C-doped {WO₃} hollow spheres by carbon spheres as templates. *Sensors and Actuators B: Chemical*, v. 239, p. 597–607, 2017. ISSN 0925-4005. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925400516313016>>.
- 176 CHENG, C. et al. Facile Fabrication of Mn₂O₃ Nanoparticle-Assembled Hierarchical Hollow Spheres and Their Sensing for Hydrogen Peroxide. *ACS Applied Materials & Interfaces*, v. 7, n. 18, p. 9526–9533, 2015.
- 177 KRONMÜLLER, H. Mikromagnetische Berechnung der Magnetisierung in der Umgebung unmagnetischer Einschlüsse in Ferromagnetika. *Zeitschrift für Physik*, v. 168, n. 5, p. 478–494, 1962. ISSN 0044-3328. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1007/BF01378144>>.
- 178 SHUTE, H. A. et al. One-sided fluxes in planar, cylindrical, and spherical magnetized structures. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 36, n. 2, p. 440–451, Mar 2000. ISSN 0018-9464. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/20.825805>>.
- 179 KITTEL, C. Theory of the Structure of Ferromagnetic Domains in Films and Small Particles. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 70, p. 965–971, Dec 1946. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.70.965>>.
- 180 KITTEL, C. Physical Theory of Ferromagnetic Domains. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 21, p. 541–583, Oct 1949. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/RevModPhys.21.541>>.
- 181 STAPPER, J. C. H. Micromagnetic Solutions for Ferromagnetic Spheres. *Journal of Applied Physics*, v. 40, n. 2, p. 798–802, 1969. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1657466>>.
- 182 EISENSTEIN, I.; AHARONI, A. Magnetization curling in a sphere. *Journal of Applied Physics*, v. 47, n. 1, p. 321–328, 1976. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.322318>>.
- 183 USOV, N.; PESCHANYI, S. Vortex state in a short ferromagnetic cylinder. *The Physics of Metals and Metallography*, v. 78, p. 591–599, 1994.
- 184 GUERRA, Y. et al. Micromagnetic Simulation in Hexagonal Arrays of Nanosized Hollow Nickel Spheres. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 52, n. 11, p. 1–6, Nov 2016. ISSN 0018-9464. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1109/TMAG.2016.2588464>>.
- 185 LANDEROS, P. et al. Stability of magnetic configurations in nanorings. *Journal of Applied Physics*, v. 100, n. 4, p. 044311, 2006. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2218997>>.

- 186 GUERRA, Y. et al. Magnetic configurations and switching processes in cobalt ferromagnetic hollow nanospheres. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 50, n. 44, p. 445003, 2017. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/50/i=44/a=445003>>.
- 187 FANGOHR, H. et al. *NMAG User Manual Documentation*. [S.l.], 2012. Disponível em: <<http://nmag.soton.ac.uk>>. Acesso em: mar. 2017.
- 188 SCHABES, M. E. Micromagnetic theory of non-uniform magnetization processes in magnetic recording particles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 95, n. 3, p. 249–288, 1991. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/030488539190225Y>>.
- 189 ROTHMAN, J. et al. Observation of a Bi-Domain State and Nucleation Free Switching in Mesoscopic Ring Magnets. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 86, p. 1098–1101, Feb 2001. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.1098>>.
- 190 KLÄUI, M. et al. Vortex formation in narrow ferromagnetic rings. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 21, p. R985, 2003. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/15/i=21/a=201>>.
- 191 KLÄUI, M. et al. Direct observation of spin configurations and classification of switching processes in mesoscopic ferromagnetic rings. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 68, p. 134426, Oct 2003. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.68.134426>>.
- 192 LI, S. P. et al. Flux Closure Structures in Cobalt Rings. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 86, p. 1102–1105, Feb 2001. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.86.1102>>.
- 193 Guerra, Y.; Peña-Garcia, R.; Padrón-Hernández, E. Remanence State and Coercivity in 1-D Chain of Polycrystalline Hollow Cobalt Nanospheres. *IEEE Transactions on Magnetics*, p. 1–5, 2019. ISSN 0018-9464. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2879048>>.
- 194 KIM, J. B. et al. One-dimensional magnetic grating structure made easy. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 15, p. 151111, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2355455>>.
- 195 ADEYEYE, A. O.; WELLAND, M. E. Magnetization process of a single chain of nanomagnets. *Applied Physics Letters*, v. 80, n. 13, p. 2344–2346, 2002. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1464662>>.
- 196 KINSELLA, J. M.; IVANISEVIC, A. Magnetotransport of One-Dimensional Chains of CoFe₂O₄ Nanoparticles Ordered along DNA. *The Journal of Physical Chemistry C*, v. 112, n. 9, p. 3191–3193, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp712002a>>.
- 197 YUAN, J.; XU, Y.; MÜLLER, A. H. E. One-dimensional magnetic inorganic–organic hybrid nanomaterials. *Chem. Soc. Rev.*, The Royal Society of Chemistry, v. 40, p. 640–655, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C0CS00087F>>.
- 198 ROSS, C. Patterned Magnetic Recording Media. *Annual Review of Materials Research*, v. 31, n. 1, p. 203–235, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.31.1.203>>.

- 199 HOLANDA, J.; SILVA, D.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Angular dependence of the coercivity in arrays of ferromagnetic nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 378, p. 228–231, 2015. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314011548>>.
- 200 LAVÍN, R. et al. Angular dependence of magnetic properties in Ni nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 10, p. 103903, 2009. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.3257242>>.
- 201 FUENTES, G. et al. Micromagnetic simulation and the angular dependence of coercivity and remanence for array of polycrystalline nickel nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 423, p. 262–266, 2017. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885316323137>>.
- 202 FRANÇA, C. et al. Transmission electron microscopy as a realistic data source for the micromagnetic simulation of polycrystalline nickel nanowires. *Computational Materials Science*, v. 128, p. 42–44, 2017. ISSN 0927-0256. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0927025616305493>>.
- 203 GUERRA, Y.; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Magnetic reversion in real nickel and cobalt nanowires and the angular dependence of coercivity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 452, p. 17–22, 2018. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317324034>>.
- 204 CORNEJO, D.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Study of magnetization process in ordered Fe nanowire arrays. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 316, n. 2, p. e48–e51, 2007. ISSN 0304-8853. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307001151>>.
- 205 HERNÁNDEZ, E. P.; REZENDE, S. M.; AZEVEDO, A. Effective field investigation in arrays of polycrystalline ferromagnetic nanowires. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07D506, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2829749>>.
- 206 HE, L. et al. Anisotropy and magnetization reversal with chains of submicron-sized Co hollow spheres. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 214418, Jun 2007. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.214418>>.
- 207 HERTEL, R. Micromagnetic simulations of magnetostatically coupled Nickel nanowires. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 11, p. 5752–5758, 2001. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1412275>>.
- 208 KNELLER, E. F.; LUBORSKY, F. E. Particle Size Dependence of Coercivity and Remanence of Single Domain Particles. *Journal of Applied Physics*, v. 34, n. 3, p. 656–658, 1963. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1729324>>.
- 209 SUNG, J. et al. Magnetic multi-granule nanoclusters: A model system that exhibits universal size effect of magnetic coercivity. *Scientific Reports*, v. 5, n. 12135, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1038/srep12135>>.
- 210 LI, J. et al. The microstructure and magnetic properties of Ni nanoplatelets. *Nanotechnology*, v. 15, n. 8, p. 982, 2004. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/15/i=8/a=020>>.

- 211 REN, Y.; SINGH, N.; ADEYEYE, A. O. The angular dependence of magnetization reversal in coupled elongated Ni₈₀Fe₂₀ nanorings. *Journal of Applied Physics*, v. 113, n. 17, p. 17A335, 2013. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.4800035>>.
- 212 GOMES, J. L.; GUERRA, Y.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Stability in Static Magnetic Parameters for a Nickel Nanotube. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 54, n. 7, p. 1–3, July 2018. ISSN 0018-9464. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2834314>>.
- 213 LIANG, F. et al. One-step solution fabrication of magnetic chains consisting of jingle-bell-shaped cobalt mesospheres. *Applied Physics Letters*, v. 89, n. 10, p. 103105, 2006. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2344933>>.
- 214 CHIKAZUMI, S. *Physics of Ferromagnetism*. [S.l.]: Oxford University Press, 1997. v. 94.
- 215 SKOMSKI, R. et al. Magnetic localization in transition-metal nanowires. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 62, p. 3900–3904, Aug 2000. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.62.3900>>.
- 216 SLOIKA, M. I. et al. Geometry induced phase transitions in magnetic spherical shell. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 443, p. 404–412, 2017. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317306625>>.
- 217 DAVILA, Y. G.; GARCIA, R. R. P.; HERNÁNDEZ, E. P. Magnetic Reversal by Mixed Modes in Two-Dimensional Hexagonal Array of Hollow Cobalt Nanospheres. *IEEE Magnetics Letters*, v. 9, p. 1–4, 2018. ISSN 1949-307X. Disponível em: <<https://doi.org/10.1109/LMAG.2018.2866974>>.
- 218 GUERRA, Y. *Simulação micromagnética de arranjos hexagonais de nanocascas de Ni e Co*. Dissertação (Mestrado), 2015. Disponível em: <<http://repositorio.ufpe.br/handle/123456789/15470>>.

APÊNDICE A – ENERGIAS MAGNÉTICAS DO ARRANJO DE SETE ESFERAS OCAS PARA DIFERENTES CONFIGURAÇÕES GEOMÉTRICAS

Tabela 3 – Energias magnéticas da configuração de magnetização de campo zero para o arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto para a distância $l = 0$.

$R_e(\text{nm})$	ϵ	$E_T(10^{-17}\text{J})$	$E_{exch}(10^{-17}\text{J})$	$E_{desmag}(10^{-17}\text{J})$	$E_{anis}(10^{-17}\text{J})$
20	0.5	1.2111671	2.0976614	6.1422554	-7.02875
	0.8	0.15635886	1.2917718	2.5750058	-3.710419
30	0.5	-2.1244744	5.0068405	17.432434	-24.56375
	0.8	-2.6292419	3.3048704	6.1381824	-12.072295

Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 4 – Energias magnéticas da configuração de magnetização de campo zero para o arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto para a distância $l = 2 \text{ nm}$.

$R_e(\text{nm})$	ϵ	$E_T(10^{-17}\text{J})$	$E_{exch}(10^{-17}\text{J})$	$E_{desmag}(10^{-17}\text{J})$	$E_{anis}(10^{-17}\text{J})$
20	0.5	-0.59909457	0.89068	6.4710855	-7.960861
	0.8	-0.61701433	0.6019528	3.09241	-4.3113772
30	0.5	-3.3001674	6.050592	13.377604	-22.72836
	0.8	-3.983402	1.7646888	8.085038	-13.833129

Fonte: Produzido pelo autor.

Tabela 5 – Energias magnéticas da configuração de magnetização de campo zero para o arranjo hexagonal de sete nanoesferas ocas de cobalto para a distância $l = 4 \text{ nm}$.

$R_e(\text{nm})$	ϵ	$E_T(10^{-17}\text{J})$	$E_{exch}(10^{-17}\text{J})$	$E_{desmag}(10^{-17}\text{J})$	$E_{anis}(10^{-17}\text{J})$
20	0.5	-1.3977675	0.12443121	6.650277	-8.172475
	0.8	-1.26062036	0.14718126	3.0727818	-4.4805833
30	0.5	-2.1799298	10.4403984	5.7353044	-18.355633
	0.8	-3.6850734	2.6597852	6.198132	-12.542991

Fonte: Produzido pelo autor.

ANEXO A – ARTIGOS CIENTÍFICOS E APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM CONGRESSOS

Artigos científicos relacionados com o projeto:

- GUERRA DAVILA, YUSET ; PENA GARCIA, RAMON RAUDEL ; PADRON HERNANDEZ, EDUARDO. Magnetic Reversal by Mixed Modes in Two-Dimensional Hexagonal Array of Hollow Cobalt Nanospheres. IEEE Magnetics Letters, v. 9, p. 1-4, **2018**. <http://dx.doi.org/10.1109/lmag.2018.2866974>
- GUERRA, Y.; PEÑA-GARCIA, R. ; DELGADO, A. ; PADRÓN HERNÁNDEZ, EDUARDO. Magnetic configurations and switching processes in cobalt ferromagnetic hollow nanospheres. JOURNAL OF PHYSICS D-APPLIED PHYSICS, v. 50, p. 445003, **2017**. <http://dx.doi.org/10.1088/1361-6463/aa8882>
- Y. Guerra; R. Peña-Garcia; E. Padrón-Hernández. Remanence State and Coercivity in 1-D Chain of Polycrystalline Hollow Cobalt Nanospheres. IEEE Transactions on Magnetics. Aceito para publicação. <https://doi.org/10.1109/TMAG.2018.2879048>

Artigos de simulação micromagnética

- GUERRA, Y. ; PEÑA-GARCIA, R. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Magnetic reversion in real nickel and cobalt nanowires and the angular dependence of coercivity. JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, v. 452, p. 17-22, **2018**.
- GUERRA, Y.; PEÑA-GARCIA, R. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . Dipolar magnetic interaction effects in 2D hexagonal array of cobalt hollow-spheres. JOURNAL OF MAGNETISM AND MAGNETIC MATERIALS, v. 451, p. 269-275, **2018**.
- Y. Guerra, J. L. Gomes, R. Peña-Garcia, A. Delgado, B. V. M. Farias, G. P. Fuentes, L. A. P. Gonçalves, E. Padrón-Hernández. Micromagnetic simulation in hexagonal arrays of nanosized hollow Ni spheres. IEEE Transactions on Magnetics, v. 52, p. 1-6, **2016**.

Artigos de colaboração:

- PEÑA-GARCIA, R. ; GUERRA, Y. ; FARIAS, B.V.M. ; SANTOS, F.E.P. ; NOBRE, F.X. ; CALAND, J.P. ; PESSONI, H.S.V. ; FRANCO, A. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . Unusual thermal dependence of saturation magnetization in zinc oxide nanoparticles doped with transition metals obtained by sol gel method. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 45, p. 918-929, **2019**.

- LEAL, L.R.F. ; GUERRA, Y. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. ; RODRIGUES, A.R. ; SANTOS, F.E.P. ; PEÑA-GARCIA, R. . Structural and magnetic properties of yttrium iron garnet nanoparticles doped with copper obtained by sol gel method. MATERIALS LETTERS, v. 236, p. 547-549, **2019**.
- GOMES, J. L. ; GUERRA, Y. ; PADRON-HERNANDEZ, E. . Stability in Static Magnetic Parameters for a Nickel Nanotube. IEEE TRANSACTIONS ON MAGNETICS, v. 57, p. 1-3, **2018**.
- DELGADO, A. ; GUERRA, Y. ; PADRÓN HERNÁNDEZ, EDUARDO ; PEÑA-GARCIA, R. . Combining the sol gel method and spin coating to obtain YIG films with low FMR linewidth on silicon (100) substrate. Materials Research Express, v. 5, p. 026419, **2018**.
- PEÑA-GARCIA, R. ; GUERRA, Y. ; DE SOUZA, F.R. ; GONÇALVES, L.A.P. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . The extended Bloch's law in yttrium iron garnet doped with Zn, Ni and Co. PHYSICA E-LOW-DIMENSIONAL SYSTEMS & NANOSTRUCTURES, v. 103, p. 354-360, **2018**.
- PEÑA-GARCIA, R. ; GUERRA, Y. ; FARIAS, B.V.M. ; BUITRAGO, D. MARTÍNEZ ; FRANCO, A. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . Effects of temperature and atomic disorder on the magnetic phase transitions in ZnO nanoparticles obtained by sol gel method. MATERIALS LETTERS, v. 233, p. 146-148, **2018**.
- PEÑA-GARCIA, R. ; GUERRA, Y. ; BUITRAGO, D. MARTÍNEZ ; LEAL, L.R.F. ; SANTOS, F.E.P. ; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. . Synthesis and characterization of yttrium iron garnet nanoparticles doped with cobalt. CERAMICS INTERNATIONAL, v. 44, p. 11314-11319, **2018**.
- C.A. França, Y. Guerra, D.R.B. Valadão, J. Holanda, E. Padrón-Hernández. Transmission electron microscopy as a realistic data source for the micromagnetic simulation of polycrystalline nickel nanowires. Computational Materials Science, v. 128, p. 42-44, **2017**.
- G. P. Fuentes, J. Holanda, Y. Guerra, D. B. O. Silva, B. V. M. Farias, E. Padrón-Hernández. Micromagnetic simulation and the angular dependence of coercivity and remanence for array of polycrystalline nickel nanowires. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, v. 423, p. 262-266, **2017**.
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, G. Duarte, L. A. P. Gonçalves, E. Padrón Hernández. The synthesis of single-phase YIG doped zinc and some structural and magnetic properties. Materials Research Express, v. 4, p. 016103, **2017**.
- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, B. V. M. Farias, D. Martinez, E. Skovroinski, A. Galembeck, E. Padrón-Hernández. Magnetic and structural properties of Zn-doped

yttrium iron garnet nanoparticles. *Physica Status Solidi. A, Applications and Materials Science (Print)*, v. 213, p. 2485-2491, **2016**.

- R. Peña-Garcia, A. Delgado, Y. Guerra, E. Padrón- Hernández. Yig Films With Low Magnetic Damping Obtained By Solgel On Silicon (100). *Materials Letters (General ed.)*, v. 161, p. 384-386, **2015**.

Apresentação de trabalhos em eventos:

- Y. Guerra, J. L. Gomez, R. Pena-Garcia, A. Delgado, F. Revoredo, I. F. G. Martins, L. A. P. Goncalves, E. Padrón-Hernandez. The role of exchange interaction in 2D ordered arrays of cobalt hollow-spheres. XV Brazilian MRS Meeting, **2016**, Campinas.
- Y. Guerra, R. Peña-Garcia, A. Delgado, J. L. Gomez, I. F. G. Martins, L. A. P. Goncalves, E. Padrón-Hernández. Micromagnetic simulation in 2D hexagonal arrays of cobalt hollow-spheres. 22 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, **2016**, Natal.
- Y. Guerra, R. Peña-Garcia, A. Delgado, P. Fuentes, B. Veríssimo, E. Padrón-Hernández. Thickness effects in the properties of hexagonal array of nanosized Ni hollow-spheres. XVI Brazil MRS Meeting, **2015**, Rio de Janeiro.

Prêmios:

- Thickness effects in the properties of hexagonal array of nanosized Ni hollow-spheres (Prize of best Work of the symposium D), XIV Brazilian MRS. Meeting, in Rio de Janeiro-RJ, **2015**.

Outros prêmios:

- The temperature dependence of saturation magnetization for yttrium iron garnet doped with Zn, Ni and Co (Bernard Gross Award, The organizing committee acknowledges the quality of the work), XVII Brazilian MRS Meeting, Natal, **2018**.
- The Bloch's law for studying the magnetic properties of Zn-doped YIG nanoparticles (Best Work of Symposium C), XV Brazilian MRS Meeting, Campinas-SP, **2016**.