



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

O MODO COERENTE NA REVERSÃO DA MAGNETIZAÇÃO DE  
ARRANJOS DE NANOFIOS METÁLICOS

**José Holanda da Silva Júnior**

Recife - 2014



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
DEPARTAMENTO DE FÍSICA - CCEN  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

## DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

O MODO COERENTE NA REVERSÃO DA MAGNETIZAÇÃO DE  
ARRANJOS DE NANOFIOS METÁLICOS

por

**José Holanda da Silva Júnior**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do Título de Mestre em Física.

### **Banca Examinadora**

Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Orientador, DF-UFPE)

Prof. Dr. Fernando Luis de Araujo Machado (DF-UFPE)

Prof. Dr. Adolfo Franco Júnior (IF-UFG)

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Joana D'Arc L. Salvador, CRB 4-572

Silva Júnior, José Holanda da.

O modo coerente na reversão da magnetização de arranjos de nanofios metálicos / José Holanda da Silva Júnior. – Recife: O Autor, 2014.

129 f.: fig., tab., graf.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, 2014.

Inclui referências e apêndices.

1. Magnetismo. 2. Arranjos de nanofios. I. Padrón Hernández, Eduardo (orientador). II. Título.

538

(22. ed.)

FQ 2014-43



Universidade Federal de Pernambuco  
Departamento de Física - CCEN  
Programa de Pós-Graduação em Física  
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil  
Fone (+ + 55 81) 2126-7640/2126-8449  
<http://www.ufpe.br/ppgfisica> e-mail: [posgrad@df.ufpe.br](mailto:posgrad@df.ufpe.br)

---

## **Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Dissertação de Mestrado**

---

**José Holanda da Silva Júnior**

### O MODO COERENTE NA REVERSÃO DA MAGNETIZAÇÃO DE ARRANJOS DE NANOFIOS METÁLICOS

A Banca Examinadora composta pelos Professores Eduardo Padrón Hernández (Presidente e Orientador), Fernando Luis de Araujo Machado, ambos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco e Adolfo Franco Júnior, do Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás, consideraram o candidato:

Aprovado                       Reprovado                       Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco, em vinte e oito de julho de dois mil e catorze.

---

Prof. Eduardo Padrón Hernández  
Presidente e Orientador

---

Prof. Fernando Luis de Araujo Machado

---

Prof. Adolfo Franco Júnior

*À minha mãe,  
mulher de princípios  
divinos.*

# AGRADECIMENTOS

À Jesus Cristo por me amar tanto.

Agradeço de forma carinhosa a minha mãe, Maria Holanda da Silva, por me ajudar sempre, sendo acima de tudo, mãe e amiga. Aos meus nove irmãos que sempre me incentivaram, meu muito obrigado. Ao meu amor, Edvânia Lima, agradeço pela paciência e incentivo dados a mim. Agora faço menções de mais alta estima a memória de meu padrinho Dr. Maurício. Sei que pelos seus atos está na presença de Deus.

Especialmente agradeço ao prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández por ter tido paciência comigo durante este mestrado. Agradeço-lhe também pelas discussões, críticas, sugestões nos trabalhos que fizemos juntos. Obrigado mesmo professor, pela forma sincera como me orientou neste mestrado e pela amizade.

É com grande prazer que também agradeço de forma especial ao prof. Dr. Ernesto Carneiro Pessoa Raposo, pela recepção e incentivo dados a mim e a todos os alunos que o Programa de Pós-Graduação em Física teve em sua administração. Certamente um dos motivos que me fez vir para Recife, foi a maneira receptiva com que o prof. Ernesto me tratou desde o primeiro e-mail que recebi, informando a minha aprovação neste programa. Mostro ainda meus sinceros votos de respeito e admiração ao professor Dr. Maurício Domingues Coutinho Filho. Agradeço também com admiração ao professor Dr. Fernando Roberto de Luna Parisio Filho.

Agradeço com admiração ao prof. Alexandre Ricalde Rodrigues pela disposição e ajuda em meus experimentos. Esse sempre se mostrando a disposição em ajudar, meu muito obrigado. Agradeço de forma geral ao grupo de magnetismo por disponibilizar a infraestrutura que permitiu a realização deste trabalho, em especial aos professores que o compõem: prof. Dr. Sérgio Machado Rezende, prof. Dr. Antônio Azevedo da Costa, prof. Dr. Fernando Luis de Araujo Machado, prof. Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues e prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández. Agradeço também de forma geral, aos professores do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco pela contribuição na minha formação acadêmica. Ao chefe deste departamento, prof. Antônio Azevedo da Costa, pela forma com que mantém a organização do mesmo.

Cito com dedicatórias os colegas do Laboratório de Magnetismo: Diego, Von, Fred, Rebeca, Cláudio, Raudel, Henry, Yoset, Paola, Cecília, Fábio e todos os outros. Agradeço também aos colegas do curso de mestrado em física: César Augusto, Allan Johnes, Eulises Alejandro, Wilmer Yecid, Luis Alfredo, Jorge Lenin, Gabriel da Cruz, Claudia Patricia, José Camilo, pelas diversas discussões sobre física. Agradeço ainda de forma também especial, a colega Daniela Valadão pela ajuda na produção das minhas primeiras membranas de alumina e ao colega Joaquim pelas discussões sobre Ressonância Ferromagnética.

Faço estimas também aos funcionários do Departamento de Física, pela contribuição no funcionamento dos laboratórios e da instituição como um todo, em especial as se-

nhoras Aleksandra Soares e Hilda Gomes. Agradeço também a instituição de fomento à pesquisa, CNPq pelo auxílio financeiro durante este mestrado. E aos órgãos LNNano/SP e CETENE/PE pelas imagens de Microscopia Eletrônica. E por fim, agradeço de forma geral às agências (FINEP, CNPq, CAPES e FACEPE) que dão apoio financeiro e reconhecimento ao Programa de Pós-Graduação em Física da UFPE.

# RESUMO

Arranjos de nanofios tem atraído muito interesse da comunidade científica nos últimos anos. Com isso, têm gerado algumas discussões a respeito da relação entre propriedades microestruturais e magnéticas deste tipo de sistema, em particular qual influência a microestrutura possui quanto aos modos de reversão da magnetização. Neste trabalho apresentamos um estudo experimental e teórico afim de determinar as relações intrínsecas entre propriedades microestruturais e magnéticas, esboçando os possíveis modos de reversão da magnetização. Para esta análise foram produzidas amostras de arranjos de nanofios de três tipos de materiais (níquel, ferro e cobalto), todas nas mesmas condições. A análise experimental foi feita por microscopia eletrônica (varredura e transmissão), que mostraram que nossas membranas apresentam poros de 25 nm e distância entre poros, centro a centro de 52 nm. A microestrutura dos nanofios apresentou variação de um material para outro, o que mostra a necessidade de ser tida em conta nos estudos. Propomos três modelos analíticos, com a finalidade de interpretar melhor as diversas propriedades das nossas amostras. Em particular, apresentamos um modelo para determinar o campo de anisotropia para o modo coerente de reversão da magnetização através da variação angular da coercividade e da remanência, ou seja, em medidas de magnetização. Essa abordagem ainda permite determinar o campo de anisotropia por meio de parâmetros microestruturais. Como resultado tivemos valores de campo de anisotropia que variaram desde 462 (Oe) (amostra *CoSTT*) até 1822 (Oe) (amostra *CoCTT*). Os outros modelos também se aplicaram muito bem aos dados experimentais. Conseguimos com um tratamento sobre os Plots de Henkel calcular o valor das interações magnéticas de nossas amostras. Isso permitiu dizer o quanto um tipo de interação é mais intenso que o outro. Usando o modelo para a constante de anisotropia determinamos relações que permitiram interpretar os efeitos que a superfície dos nanofios sofreram com o tratamento térmico. Para os nanofios de níquel conseguimos determinar de forma consistente aos valores reportados na literatura a constante de anisotropia de superfície,  $0,31 \pm 2\% \text{ erg/cm}^2$ .

**Palavras-chave:** Arranjos de nanofios. Propriedades magnéticas. Modo coerente. Interações magnéticas. Anisotropia de superfície.

# ABSTRACT

Nanowire arrays has attracted much interest from the scientific community in recent years. With that, have generated some discussion about the relationship between microstructure and magnetic properties of such systems, in particular which influence the microstructure has on the modes of magnetization reversal. We present an experimental and theoretical study in order to determine the intrinsic relationship between microstructure and magnetic properties, outlining possible modes of magnetization reversal. For this analysis, samples of nanowire arrays of three types of materials (nickel, iron and cobalt), all under the same conditions were produced. The experimental analysis was performed (scanning and transmission) electron microscopy, which showed that our membranes have pores of 25 *nm* and distance between pores, center to center of 52 *nm*. The microstructure of the nanowires showed variation from one material to another, which shows the need to be taken into account in the studies. We propose three analytical models, in order to better interpret the various properties of our samples. In particular, we present a model to determine the anisotropy field for the coherent mode of magnetization reversal through the angular variation of coercivity and remanence, i.e., measures in magnetization. This approach also allows determining the anisotropy field through microstructural parameters. As result we had values of anisotropy field ranging from 462 (Oe) (sample *CoSTT*) to 1822 (Oe) (sample *CoCTT*). The other models also applied very well to the experimental data. We managed with a treatment on Henkel Plots of calculating the value of the magnetic interactions in our samples. This allowed to say how much a type of interaction is more intense than the other. Using the model for the anisotropy constant determined relationships that allowed interpreting the effects that the surface of the nanowires suffered with the heat treatment. For nickel nanowires were able to determine consistently the values reported in the literature of surface anisotropy constant,  $0.31 \pm 2\%$  *erg/cm*<sup>2</sup>.

**Keywords:** Arrays of nanowires. Magnetic properties. Coherent mode. Magnetic interactions. Anisotropy surface.

# LISTA DE TABELAS

- 1 Temperaturas de transições das estruturas cristalinas do níquel, do ferro e do cobalto [35]. . . . . p. 28
- 2 Tipos e nomenclaturas das amostras produzidas. . . . . p. 49
- 3 Dimensões médias e a quantidade média de grãos para um nanofio de cada material. . . . . p. 60
- 4 Constante de anisotropia de superfície para os nanofios de níquel, ferro e cobalto.p. 116

# LISTA DE FIGURAS

1	Direções de magnetização fácil, média e difícil para os cristais de ferro, níquel e cobalto. . . . .	p. 29
2	Formato geral de um elipsóide com os eixos $a$ , $b$ e $c$ [35]. . . . .	p. 30
3	Estrutura característica de uma curva de histerese de uma amostra de arranjos de nanofios ferromagnéticos. Esboça-se também a fixação das paredes de domínios durante o processo de magnetização. Neste gráfico $H$ e $M$ estão em unidades aleatórias. . . . .	p. 36
4	Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura. . . . .	p. 41
5	Mostra as principais partes que compõem o Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM). . . . .	p. 42
6	Diagrama esquemático de um Magnetômetro de Amostra Vibrante. . . . .	p. 43
7	O aparato utilizado nos processos de polimento e anodização das membranas. . . . .	p. 46
8	Placa de alumínio após o processo de polimento. . . . .	p. 51
9	Placa de alumínio logo após o processo de anodização. . . . .	p. 51
10	Imagem de uma placa de alumínio após a primeira anodização e a segunda limpeza (primeira limpeza com solução de $0,3M CrO_3 + 0,4M H_3PO_4$ a $60^\circ C$ ). . . . .	p. 52
11	Membrana pronta para a eletrodeposição, mostrando os nanoporos em uma configuração superficial. . . . .	p. 53
12	Membrana de óxido de alumínio apresentando um estudo da distribuição da distância de poros medida de centro a centro em uma linha de perfil. . . . .	p. 54
13	Membrana de alumina delimitando uma região de ordenamento hexagonal de poros, onde o plot de contraste representa um aumento da região delimitada. . . . .	p. 55
14	Imagem lateral de uma membrana com nanofios depositados (amostra FeSTT), as linhas são medidas sucessivas de EDS. . . . .	p. 56

15	Medida de EDS referente à linha vermelha da <b>Figura 14</b> . . . . .	p. 57
16	Imagem de nanofios de níquel enrolados por alumina durante o processo de desgarte das membranas. . . . .	p. 58
17	Imagens de TEM de nanofios de níquel: (a) amostra <i>NiSTT</i> e (b) amostra <i>NiCTT</i> . . . . .	p. 58
18	Imagem de TEM de nanofios de ferro sem tratamento térmico, enfatizando a região de contorno de grãos cristalinos. . . . .	p. 59
19	Plot da região delimitada na <b>Figura 18</b> , explicitando o contorno de grão. . . . .	p. 59
20	Imagens de TEM dos grãos cristalinos de cobalto: (a) amostra <i>CoSTT</i> e (b) amostra <i>CoCTT</i> . . . . .	p. 60
21	Fator de empacotamento $P$ em função do semi-eixo menor do elipsóide ( $a$ ) para todas as amostras. A linha em vermelho indica a evolução de $P$ à medida que $a$ cresce. . . . .	p. 62
22	Fator de forma $N_{//}(q)$ em função da elipsidade do elipsóide prolato ( $q=c/a$ ) para todas as amostras. A linha em vermelho indica a evolução de $N_{//}(q)$ à medida que $q$ cresce. . . . .	p. 63
23	Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra <i>NiSTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 64
24	Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra <i>NiCTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 65
25	Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra <i>FeSTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 66
26	Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra <i>FeSTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 67
27	Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra <i>CoSTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 68

28	Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra <i>CoCTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 69
29	Variação angular da coercividade para as amostras <i>NiSTT</i> e <i>NiCTT</i> . . . .	p. 70
30	Variação angular da remanência reduzida para as amostras <i>NiSTT</i> e <i>NiCTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 71
31	Variação angular da coercividade para as amostras <i>FeSTT</i> e <i>FeCTT</i> . . . .	p. 72
32	Variação angular da remanência reduzida para as amostras <i>FeSTT</i> e <i>FeCTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 73
33	Curvas de histereses com campo aplicado em $\theta_H = 25^\circ, 30^\circ$ e $35^\circ$ . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 74
34	Variação angular da coercividade para as amostras <i>CoSTT</i> e <i>CoCTT</i> . . . .	p. 75
35	Variação angular da remanência reduzida para as amostras <i>CoSTT</i> e <i>CoCTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 76
36	Curva $\Delta m$ e plot de Henkel para a amostra <i>NiSTT</i> . . . . .	p. 77
37	Curva $\Delta m$ e plot de Henkel para a amostra <i>FeSTT</i> . . . . .	p. 78
38	Curva $\Delta m$ e plot de Henkel para a amostra <i>CoSTT</i> . . . . .	p. 79
39	Cadeia de elipsóides prolatos, supondo um nanofios policristalino. . . . .	p. 82
40	Cilindro: (a) sistema utilizado para determinar os vetores $\hat{e}$ e $\hat{v}$ , (b) corte transversal no cilindro mostrando suas dimensões e a relação entre, $R$ , $\phi$ e o comprimento da base da circunferência do cilindro ( $L=2\pi R$ ). . . . .	p. 94
41	Variação da densidade de energia mostrando a posição de equilíbrio da magnetização. . . . .	p. 97
42	Curvas de histerese para diferentes direções do campo aplicado. . . . .	p. 100
43	Ciclo de histerese para o caso em que o campo magnético foi aplicado na direção $\theta_H = 70^\circ$ , indicando a diferença entre campo coercitivo e de nucleação. . . . .	p. 101
44	Esboço das possíveis curvas para o campo coercivo em função de $\theta_H$ para diferentes valores de $\alpha$ . . . . .	p. 102

45	Curvas de coercividade em função do ângulo do campo aplicado para as amostras <i>NiSTT</i> e <i>NiCTT</i> . . . . .	p. 103
46	Variação angular das remanências reduzidas para as amostras <i>NiSTT</i> e <i>NiCTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 104
47	Variação angular das coercividades para as amostras <i>FeSTT</i> e <i>FeCTT</i> . . . .	p. 105
48	Curvas de remanência reduzida em função do ângulo do campo aplicado para as amostras <i>FeSTT</i> e <i>FeCTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 106
49	Mostra a variação angular da coercividade das amostras tratada e não tratada termicamente de arranjos de nanofios de cobalto. . . . .	p. 108
50	Variação angular das remanências reduzidas para as amostras <i>CoSTT</i> e <i>CoCTT</i> . A magnetização $M_s$ é a magnetização de campo máximo. . . . .	p. 109
51	Mapeamento das interações magnéticas desmagnetizantes para a amostra <i>NiSTT</i> .	p. 110
52	Mapa da região onde as interações magnéticas são magnetizantes e desmagnetizantes para a amostra <i>FeSTT</i> . . . . .	p. 111
53	Mapa da região onde as interações magnéticas são magnetizantes e desmagnetizantes para a amostra <i>CoSTT</i> . . . . .	p. 112
54	Gráficos para a constante de anisotropia de superfície para nanofios de níquel variando $q$ e tomando alguns valores para $\mathfrak{S}$ . . . . .	p. 114
55	Gráficos para as constantes de anisotropia $K_{S1}^{Ni}$ e $K_{S1}^{Ni}$ em função de $q$ para os nanofios de níquel. . . . .	p. 115

# LISTA DE SÍMBOLOS

$E$	Energia magnética livre total em arranjos de nanofios
$E_{Zee}$	Energia Zeeman
$E_{Tr}$	Energia de troca
$E_{MC}$	Energia magnetocristalina
$E_{Des}$	Energia desmagnetizante
$E_{Su}$	Energia de superfície
$E_{IDG}$	Energia de interação dipolar entre grãos
$E_{IDF}$	Energia de interação dipolar entre fios
$V$	Volume da amostra
$\vec{M}$	Vetor magnetização
$\vec{H}$	Vetor campo aplicado
$\vec{S}_i$	Vetor spin associado ao spin $S_i$
$J_{ij}$	Integral de troca
$C$	Constante de troca
$N$	Número de átomos vizinhos
$\iota$	Parâmetro de rede da estrutura cristalina
$E_{MC}^{c,h}$	Energia magnetocristalina ,(c) cúbica e (h) hexagonal
$K_0, K_1, K_2$	Constantes de anisotropia magnetocristalina
$\bar{N}_d$	Tensor de forma da microestrutura dos nanofios
$N_a$	Componente do tensor de forma na direção $a$
$N_b$	Componente do tensor de forma na direção $b$
$N_c = N_{//}$	Componente do tensor de forma paralelo ao eixo $c$
$a, b$	Semi-eixos menores do elipsóide
$c$	Semi-eixo maior do elipsóide
$q = c/a$	Elipticidade de um elipsóide prolato
$m = a/b$	Elipticidade de um elipsóide oblato
$\vec{M}_S$	Vetor magnetização de saturação
$A_S$	Área superficial
$K_S$	Constante de anisotropia de superfície

$\hat{v}$	Vetor unitário normal a superfície do nanofio
$\hat{e}$	Vetor unitário na direção da magnetização
$\vec{m}_i$	Vetor momento $i$
$\vec{m}_j$	Vetor momento $j$
$r_{ij}$	Distância entre os vetores momentos $\vec{m}_i$ e $\vec{m}_j$
$\theta_i, \theta_j$	Orientações dos momentos em relação a distância $r_{ij}$
$n$	Número de elipsóides
$V_e$	Volume de um elipsóide
$r$	Distância entre elipsóides de centro a centro
$k_n$	Somatório de interações dipolares
$\theta, \phi$	Ângulos da magnetização em coordenadas esféricas
$\bar{N}_d^t$	Tensor de forma da amostra
$p$	Fator de empacotamento de partículas em fitas de gravação magnética
$P$	Fator de empacotamento de nanofios em um arranjo
$M_S$	Magnetização de saturação
$H_C$	Campo coercitivo
$M_r$	Remanência ou magnetização remanente
$H_S$	Campo de saturação
$H_n$	Campo de nucleação
$m_r$	Remanência reduzida
$m$	Magnetização reduzida
$H_{max}$	Campo máximo aplicado
$IMR(H)$	Magnetização Remanente Isotérmica
$MRD(H)$	Magnetização Remanente Desmagnetizante
$IMD(H_{max})$	Magnetização Remanente Isotérmica com campo máximo
$m_d(H)$	Magnetização remanente desmagnetizante reduzida
$m_r(H)$	Magnetização remanente isotérmica reduzida
$\Delta m$	Deltha-m
$I(\Delta m)$	Valor numérico de todos os $ \Delta m $
$E_{fio}$	Energia livre total de um nanofio
$V_{fio}$	Volume de um nanofio
$E_{fio}^d$	Densidade de energia livre total em um nanofio
$R$	Raio de um poro das membranas
$l$	Comprimento de um nanofio
$E_R^V$	Densidade de energia de superfície em unidades de energia por volume

$f, \gamma$	Campos reduzidos
$\eta$	Densidade de energia escrita de forma adimensional
$H_A$	Campo de anisotropia
$\alpha$	Relação de dispersão entre campos coercitivos. Quanto maior $\alpha$ , mais a cadeia de elipsóides se aproxima de um cilindro perfeito
$\xi(\theta_H^f)$	Representa $\theta_H^f$ em radianos
$y(\theta_H)$	Função proposta para representar o inverso do campo reduzido
$\theta_H^i, \theta_H^j$	Ângulos inicial e final do intervalo $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$
$H_n^i$	Campo de nucleação inicial para partículas interagentes
$H_C(\theta_H^i)$	Campo coercitivo máximo no intervalo, $\theta_H^i \leq \theta_H \leq \theta_H^f$
$H_C(\theta_H^f)$	Campo coercitivo mínimo no intervalo, $\theta_H^i \leq \theta_H \leq \theta_H^f$
$H_A^0$	Campo de anisotropia em $\theta_H = 0$
$H_n^f$	Campo de nucleação final para partículas interagentes
$B$	Indução magnética
$g_0$	Inverso do campo reduzido
$H_r^0$	Razão entre o campo de anisotropia e $4\pi$ vezes a magnetização de saturação em $\theta_H = 0$
$H_r$	Representa $H_r^0$ de forma geral
$m_r^i(\theta_H = 0)$	Remanência reduzida de nucleação
$m_r(\theta_H^i)$	Remanência reduzida máxima no intervalo, $\theta_H^i \leq \theta_H \leq \theta_H^f$
$m_r(\theta_H^f)$	Remanência reduzida mínima no intervalo, $\theta_H^i \leq \theta_H \leq \theta_H^f$
$H_r^{en}$	Representa $H_r$ encontrado, usando os dados da remanência
$H_r^t$	Representa $H_r$ proposto por tentativas, sem o uso dos dados da remanência

# LISTA DE SIGLAS

UFPE	Universidade Federal de Pernambuco
CETENE	Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste
LNNano	Laboratório Nacional de Nanotecnologia
FACEPE	Fundação de Amparo à Ciência e Tecnologia do Estado de Pernambuco
CNPq	Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	p. 21
<b>2</b>	<b>REVISÃO TEÓRICA</b>	p. 24
2.1	Arranjos de Nanofios Ferromagnéticos . . . . .	p. 24
2.2	Energias Magnéticas em Arranjos de Nanofios . . . . .	p. 25
2.2.1	Energia Zeeman . . . . .	p. 26
2.2.2	Energia de Troca . . . . .	p. 26
2.2.3	Energia Magnetocristalina . . . . .	p. 27
2.2.4	Energia Desmagnetizante . . . . .	p. 29
2.2.5	Energia de Superfície . . . . .	p. 32
2.2.6	Energia de Interação Dipolar entre Grãos em um Nanofio Poli- cristalino . . . . .	p. 33
2.2.7	Energia de Interação Dipolar entre Nanofios . . . . .	p. 34
2.3	Condição de Mínima Energia: Determinação de Curvas de Histerese e Modos de Reversão da Magnetização . . . . .	p. 34
2.4	Curvas de Histerese em Arranjos de Nanofios . . . . .	p. 36
2.5	Interação Magnética em Arranjos de Nanofios . . . . .	p. 38
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS E EXPERIMENTOS</b>	p. 40
3.1	Microscopia Eletrônica de Varredura . . . . .	p. 40
3.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	p. 41
3.3	Magnetometria de Amostra Vibrante . . . . .	p. 43
3.4	Procedimento Experimental . . . . .	p. 44

3.4.1	Preparação das Membranas de Alumina . . . . .	p. 44
3.4.2	Eletrodeposição de Nanofios Magnéticos . . . . .	p. 47
3.4.3	Tratamento Térmico das Amostras e Retirada dos Nanofios das Membranas . . . . .	p. 48
<b>4</b>	<b>RESULTADOS EXPERIMENTAIS</b>	p. 50
4.1	Membranas . . . . .	p. 50
4.1.1	Detalhamento do Processo de Fabricação . . . . .	p. 50
4.1.2	Análise do Diâmetro e da Distância entre Poros . . . . .	p. 53
4.1.3	Análise do Ordenamento de Poros . . . . .	p. 54
4.2	Caracterização da Microestrutura dos Nanofios . . . . .	p. 55
4.3	Caracterização Magnética . . . . .	p. 63
4.3.1	Curvas de Magnetização . . . . .	p. 63
4.3.2	Avaliação das Interações Magnéticas . . . . .	p. 76
<b>5</b>	<b>MODELOS</b>	p. 80
5.1	Modo Coerente de Reversão da Magnetização para Estudo do Campo de Anisotropia . . . . .	p. 80
5.1.1	Determinação do Campo de Anisotropia usando a Dependência Angular da Coercividade . . . . .	p. 86
5.1.2	Determinação do Campo de Anisotropia usando a Dependência Angular da Remanência Reduzida . . . . .	p. 89
5.2	Intensidade das Interações Magnéticas . . . . .	p. 91
5.3	Constante de Anisotropia de Superfície . . . . .	p. 92
<b>6</b>	<b>RESULTADOS GERAIS</b>	p. 96
6.1	Determinação do Campo de Anisotropia usando o Modelo para o Modo Coerente de Reversão da Magnetização . . . . .	p. 96
6.2	Intensidade das Interações Magnéticas . . . . .	p. 109

6.3	Constante de Anisotropia de Superfície . . . . .	p. 113
<b>7</b>	<b>CONCLUSÃO</b>	p. 117
<b>8</b>	<b>PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS</b>	p. 120
	<b>REFERÊNCIAS</b>	p. 121
	<b>Apêndice A</b>	p. 125
	<b>Apêndice B</b>	p. 126

# 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas a sociedade científica se propoz a estudar sistemas cada vez menores. Isso foi possível devido ao grande avanço das técnicas de produção e caracterização de materiais que permitiram a fabricação e o estudo desses materiais em escala nanométrica. As aplicações tecnológicas e a possibilidade de pesquisa básica em sistemas nanométricos atraíram a atenção das mais diversas áreas da ciência. Dentro desta nova perspectiva de se fazer ciência, o estudo de nanomateriais magnéticos vem conseguindo grande destaque científico e tecnológico.

O estudo de sistemas magnéticos é de fundamental importância tanto para a tecnologia, com fins industriais como para a sociedade de forma geral. Por exemplo, partículas magnéticas são usadas e estudadas nos mais diversos campos; da biologia ao armazenamento de dados [1, 2]. Partículas magnéticas, em biomagnetismo são utilizadas para diferenciação entre células, além de serem projetadas para tratamentos de doenças que utilizam radiação como fonte de tratamento [1]. No mundo da informática, dispositivos que possuem uma elevada densidade de armazenamento de dados são fabricados com base em nanomateriais magnéticos [2].

Entre os nanomateriais magnéticos, se destacam com alto grau de estudo e aplicações, os nanofios magnéticos [3, 4, 5, 6]. Esses nanofios podem ser produzidos por diversos métodos, tais como: epitaxia de feixe molecular [7, 8], métodos eletroquímicos (usando membrana de alumina anódica) [9, 10] e técnicas de solução química (auto-montagem, sol-gel, emulsões)[11, 12]. A técnica mais utilizada está baseada em métodos eletroquímicos, usando uma membrana anódica de alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), o que conduz à produção de arranjos altamente ordenados de nanofios magnéticos dentro dos poros das membranas [13, 14]. Diferentes grupos de pesquisa têm investigado o papel das interações magnéticas e da influência do tamanho dos nanofios sobre as propriedades magnéticas destes sistemas [15, 16, 17, 18].

Atualmente, com o grande avanço das técnicas de preparação de nanomateriais, é

possível produzir amostras de nanofios magnéticos com controle de suas dimensões. Isso permite a variação de parâmetros, tais como: diâmetro, comprimento e distância entre nanofios. Com isso, podemos obter arranjos ordenados que são ótimos para se estudar e compreender comportamentos de forma sistemática. Com a obtenção de arranjos de objetos nanométricos, surge a possibilidade de se estudar sistemas de alta densidade como nanofios arranjados em uma área extensa. Alguns trabalhos mostram que este empacotamento pode ser da ordem de  $10^{11}$  nanofios por  $\text{cm}^2$  [2, 14]. Em pesquisa aplicada a questão é, como armazenar 1 bit de informação por nanofio nestes sistemas tão densos. Isso levaria a um aumento da capacidade de armazenado de dados nos atuais dispositivos de gravação magnética. Todavia, para se conseguir aplicação útil destes sistemas é necessário se conhecer as propriedades e interações dos materiais que constituem os sistemas, no caso, os nanofios magnéticos.

As propriedades de praticamente todos os materiais magnéticos são controladas por domínios, separados por paredes de domínio. Medições em nanoestruturas magnéticas alongadas [19] destacaram a importância da nucleação e propagação de uma parede de domínio entre domínios magnéticos opostos no processo de reversão da magnetização. Diversos modos idealizados de reversão da magnetização têm sido identificados e ocorrem em função da geometria dos nanosistemas [15, 20, 21]. Os mecanismos de reversão mais conhecidos são: modo coerente e modo curling.

Para investigar a reversão da magnetização em nanopartículas, têm sido propostos vários modelos. Em particular, o modelo de Stoner-Wohlfarth é usado para calcular a dependência angular da coercividade quando a reversão da magnetização é acionada por rotação coerente [22]. Landeros *et al.* [21] comprovaram que a rotação coerente está presente em partículas curtas, isto é, quando o comprimento das partículas é semelhante à largura da parede de domínio. Por outro lado, Aharoni [23] calculou a dependência angular do campo de nucleação usando a teoria de Brown [24] para um elipsóide quando a reversão é acionada por rotação curling. Escrig *et al.* [25] utilizaram o mesmo comportamento para nanotubos magnéticos. Outro modelo que tem sido usado para estudar o modo de reversão da magnetização curling é o modelo de Ritz [26]. Lavín *et al.* [27] apresentaram uma adaptação ao modelo de Stoner-Wohlfarth para estudar os diferentes modos de reversão da magnetização em arranjos de nanofios de níquel baseando-se na geometria dos fios. No entanto, todos esses modelos não conseguem explicar porque se distanciam tanto dos seus dados experimentais; como a anisotropia do arranjo de nanofio influencia nos processos de reversão da magnetização; como as propriedades estruturais dos nanofios influenciam nas propriedades da remanência e da coercividade.

Neste trabalho propomos um estudo experimental e teórico de arranjos de nanofios de níquel, ferro e cobalto. O estudo experimental foi baseado em amostras dos três materiais. Precisamente são membranas porosas de alumina com nanofios depositados dentro dos poros. Essas amostras foram produzidas por processos eletroquímicos e os nanofios foram depositados por eletrodeposição AC. Foi feito inicialmente uma caracterização topológica das amostras por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e um estudo morfológico e estrutural por Microscopia Eletrônica de Transmissão (convencional e alta resolução). Depois foi feita uma caracterização magnética dos arranjos de nanofios por Magnetometria de Amostra Vibrante (MAV). Para a análise teórica propomos modelos que se baseiam nestes dados experimentais. Tais modelos consideram as características estruturais (diâmetro, comprimento, distância entre fios, etc) dos nanofios e permitem ainda determinar o campo de anisotropia dos arranjos de nanofios em função de parâmetros microestruturais.

Esta dissertação está organizada da seguinte forma: no segundo capítulo fazemos uma breve revisão da teoria para dar suporte ao trabalho desenvolvido aqui. No terceiro capítulo expomos de forma sucinta as técnicas de caracterização e de medidas utilizadas, além de descrever o processo de obtenção das amostras. No quarto capítulo apresentamos todos os resultados experimentais. Já no quinto capítulo expomos os modelos formulados com base nos dados experimentais para melhor interpretar os resultados e servir para utilização por outras pessoas. No capítulo seis comparamos os resultados experimentais com os gerados por nossos modelos. E por fim, nos capítulos sete e oito apresentamos nossas conclusões, perspectivas e trabalhos publicados.

## 2 REVISÃO TEÓRICA

Os materiais ferromagnéticos possuem muitas aplicações e seu estudo é alvo de intensa pesquisa científica, possibilitando as mais diversas aplicações. Entre os sistemas ferromagnéticos mais estudados estão os formados por nanofios, que merecem a análise e estudo. Neste capítulo se expõem as características, conceitos e teorias necessárias para o entendimento dos estudos apresentados aqui.

### 2.1 Arranjos de Nanofios Ferromagnéticos

Os nanofios mais estudados são formados por níquel, ferro, cobalto e suas ligas [3, 4, 5, 6, 15, 16, 17, 18]. Os nanofios magnéticos fazem parte de uma gama de materiais magnéticos com grande utilização científica e industrial. De forma simplificada pode-se dizer que um nanofio magnético nada mais é, do que um material magnético na forma de um fio (cilíndrico, triangular, etc) [28], sendo que no mínimo uma das dimensões do fio é da ordem de nanômetros. Esses nanofios podem ser formados por um ou mais materiais magnéticos. De modo geral, os nanofios têm diâmetro da ordem de nanômetros e comprimento da ordem de micrômetros. Quando os nanofios formam sistemas ordenados, são chamados de arranjos de nanofios.

Os arranjos de nanofios ferromagnéticos podem ser classificados em sistemas magnéticos moles ou duros. Os arranjos de nanofios magneticamente moles apresentam baixa coercividade e elevadas susceptibilidade e permeabilidade magnética. Esses materiais podem ser obtidos pela utilização de elementos como o ferro, o níquel, o cobalto, entre outros. Já os arranjos de nanofios magneticamente duros apresentam alta coercividade e baixas susceptibilidade e permeabilidade magnética. Esses materiais são utilizados principalmente como ímãs permanentes. De forma geral, quanto maior é a área do ciclo de histerese da magnetização de uma amostra, mais duro magneticamente é o material.

Usualmente um dos modos mais comuns de se caracterizar um material magnético e

em particular arranjos de nanofios ferromagnéticos é obtendo suas curvas características de histereses. Fisicamente uma curva de histerese representa a resposta magnética de um material quando exposto a um campo magnético externo. Pode-se dizer que a forma que cada curva de histerese assume depende de fatores como: material, forma, tamanho, histórico termo-magnético, orientação do campo magnético aplicado, dentre outros. Além disso, se o material for composto de várias partículas individuais, as curvas de histereses também dependem das interações entre as mesmas [29]. Através das curvas de histereses é possível determinar propriedades como: campo coercitivo, remanência, campo de saturação, campo de nucleação e magnetização de saturação.

As curvas de histerese podem ser determinadas, minimizando a energia livre total do sistema na presença de um campo externo [29]. Assim, os modos de reversão da magnetização são determinados pela configuração espacial da magnetização que condiciona os mínimos de energia livre total. A análise desses modos de reversão serão abordados aqui no regime estático da magnetização. A energia livre total de arranjos de nanofios é a soma de todas as energias magnéticas presentes nos arranjos. As energias magnéticas, na maioria das vezes estão associadas com a anisotropia magnética que depende da orientação da magnetização. Dito isso, pode-se escrever de forma geral a energia livre em amostras formadas por arranjos de nanofios ferromagnéticos, como:

$$E = E_{Zee} + E_{Tr} + E_{MC} + E_{Des} + E_{Su} + E_{IDG} + E_{IDF} + Outras, \quad (2.1)$$

onde,  $E_{Zee}$  é a energia Zeeman,  $E_{Tr}$  é a energia de troca,  $E_{MC}$  é a energia magnetocristalina,  $E_{Des}$  é a energia desmagnetizante,  $E_{Su}$  é a energia de superfície,  $E_{IDG}$  é a energia de interação dipolar entre grãos que compõem um nanofio policristalino e  $E_{IDF}$  é a energia de interação dipolar entre fios. O termo Outras estar referenciando outros possíveis tipos de energias.

## 2.2 Energias Magnéticas em Arranjos de Nanofios

Existem diferentes tipos de energias magnéticas que compõem a energia livre total. Aqui será descrito como determinar as principais energias magnéticas para o estudo de arranjos de nanofios. Considera-se para esta abordagem que os efeitos devido à precessão da magnetização em torno do campo magnético efetivo dentro do material, dados pela equação do torque, não serão considerados, de forma que a magnetização será considerada no regime estático.

### 2.2.1 Energia Zeeman

A energia Zeeman tem origem na interação dos momentos magnéticos do material com o campo aplicado. Quando o campo magnético externo ao material é nulo, as interações predominantes existentes são as interações devido as anisotropias do material e a interação spin-órbita. As interações anisotrópicas como o nome já diz, são geradas devido as diversas formas de anisotropias que o material pode apresentar. Já a interação spin-órbita consiste na interação entre o momento de dipolo magnético do spin eletrônico e o campo magnético interno aos átomos [30]. Tal interação é criada porque o campo magnético interno é consequência do momento angular orbital total dos átomos. Todavia, quando o campo magnético externo não é nulo, tem-se também a interação conhecida como Zeeman.

A energia Zeeman é relacionada ao momento magnético total do material quando este é colocado na presença de um campo externo. Em termos da magnetização sem dependência espacial, a energia Zeeman pode ser expressa como,  $E_{Zee} = -\vec{M} \cdot \vec{H}V$ , onde  $V$  é o volume da amostra,  $\vec{H}$  é o campo magnético externo e  $\vec{M}$  é a magnetização da amostra. Para o caso onde a magnetização apresenta dependência espacial, escreve-se:

$$E_{Zee} = - \int \vec{M} \cdot \vec{H} dV. \quad (2.2)$$

### 2.2.2 Energia de Troca

As interações entre os momentos magnéticos de átomos vizinhos provém de efeitos como, a interação de troca. Esse tipo de interação juntamente com o princípio de exclusão de Pauli tem associada a energia de troca. Essa energia considera a interação entre o spin de um átomo  $i$  com o spin de um átomo vizinho  $j$ , ou seja, é uma energia de permutação entre spins [31, 32]. Para um material constituído de inúmeros spins dos átomos da estrutura, escreve-se matematicamente a energia de troca, como:

$$E_{Tr} = -2 \sum_{i>j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.3)$$

sendo  $\vec{S}_i \hbar$  o spin associado ao átomo  $i$ ,  $\vec{S}_j \hbar$  o spin associado ao átomo  $j$  e  $J_{ij}$  a integral de troca. Analisando a equação 2.3, para o caso de acoplamentos isotrópicos entre spins vizinhos ( $J_{ij} = J$ ), nota-se que sendo o ferromagnetismo um fenômeno devido ao alinhamento dos spins dos átomos adjacentes, um valor positivo da integral de troca ( $J > 0$ ) é, portanto, uma condição necessária para que o ferromagnetismo exista. Para sistemas magnéticos formados por um único tipo de material (níquel, ferro e cobalto, por exemplo),

tem-se ainda  $|\vec{S}_i| = |\vec{S}_j| = S$ .

Usualmente define-se a energia de troca em termos da magnetização do material, considerando o número de átomos vizinhos [33]. Para isso, define-se o vetor  $\vec{m} = \vec{M}/M_s$ , onde  $\vec{M}$  é o vetor magnetização do material e  $M_s$  é a magnetização de saturação. Dessa forma, escreve-se a energia de troca para a magnetização sem dependência espacial como,  $E_{Tr} = VC(\vec{\nabla} \cdot \vec{m})^2/2$ , sendo,  $C$  a constante de troca e  $V$  o volume da amostra. Essa constante de troca está relacionada com a integral de troca por  $C = NJS^2/\iota$  [31], onde  $\iota$  é o parâmetro de rede da célula unitária da estrutura cristalina e  $N$  o número de átomos vizinhos. Para amostras que apresentam dependência espacial para a magnetização, a energia de troca é dada por:

$$E_{Tr} = \frac{C}{2} \int (\vec{\nabla} \cdot \vec{m})^2 dV. \quad (2.4)$$

A energia de troca tem um papel importante nas interações magnéticas em arranjos de nanofios. Esta contribuição pode ser notada em nanofios magnéticos em contato um com os outros ou separados por uma fina camada que permita interação. Em nanofios policristalinos este efeito também pode ser notado entre os grãos que formam os fios. Contudo, este efeito é muito pequeno quando comparado com outros e na maioria das vezes é desprezado [34].

### 2.2.3 Energia Magnetocristalina

A organização estrutural de um material está relacionada diretamente à dificuldade ou facilidade em magnetizá-lo. Esta é uma propriedade intrínseca do material. Neste estudo, os arranjos cristalinos desempenham um papel muito importante, pois cada material se organiza de forma diferente, impondo uma direção cristalina preferencial para a magnetização. Essa dependência angular que gera orientações preferenciais da magnetização é conhecida como anisotropia cristalina ou magnetocristalina. A origem da energia magnetocristalina está envolvida principalmente ao acoplamento entre o spin do elétron e o orbital eletrônico, isto é, ao acoplamento spin-órbita [35]. Além disso, esse tipo de energia também sofre influência localmente do campo cristalino do material. Isso ocorre porque a nuvem eletrônica ao redor dos íons de um determinado material tende a se alinhar com os seus eixos cristalinos. Então, os spins dos elétrons por sua vez, não são afetados pelos campos cristalinos. Todavia, como os spins estão acoplados aos orbitais dos íons do material devido ao acoplamento spin-órbita, a simetria da estrutura cristalina acaba os afetando. Assim, existe uma forte ligação entre as orientações das orbitas e os eixos cristalinos.

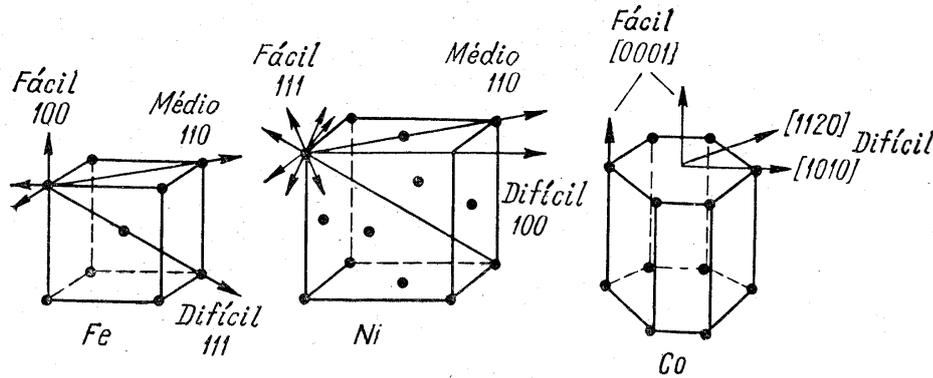
A forma como um único íon na rede cristalina se comporta magneticamente, depende da mudança no potencial elétrico gerado no íon pelos átomos vizinhos, devido ao campo cristalino dos átomos vizinhos e ao acoplamento spin-órbita. O campo cristalino é responsável pelo acoplamento do orbital à rede e o acoplamento spin-órbita pelo acoplamento do orbital à magnetização [30]. Quanticamente é bastante difícil descrever as predições quantitativas dos valores da anisotropia magnetocristalina. Usualmente a energia associada à anisotropia cristalina é estudada não por valores teóricos para a anisotropia, e sim, por valores experimentais.

A estrutura cristalina dos materiais se organiza em arranjos de átomos. A menor organização estrutural desses arranjos de átomos é conhecida como célula unitária [36]. A classificação das células unitárias de materiais cristalinos ocorre de acordo com as redes de Bravais. Para o estudo de materiais como o ferro, níquel e cobalto são abordados três tipos de redes de Bravais: cúbica de corpo centrado (CCC), cúbica de face centrada (CFC) e hexagonal (h). Na **Tabela 1** encontram-se as classificações desses três materiais, segundo a temperatura de transição de uma fase para outra. Na **Figura 1** estão representadas as estruturas cristalinas do níquel, do ferro e do cobalto à temperatura ambiente.

**Tabela 1:** Temperaturas de transições das estruturas cristalinas do níquel, do ferro e do cobalto [35].

	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Estrutura Cristalina</i>
Níquel	0 - 1455	CFC
	> 1455	Líquida
Ferro	0 - 911	CCC
	912 - 1392	CFC
	1393 - 1536	CCC
	> 1536	Líquida
Cobalto	0 - 450	h
	451 - 1115	CFC
	> 1115	Líquida

Matematicamente pode-se expressar a energia magnetocristalina em função de uma expressão dos cossenos diretores da magnetização relativos aos eixos cristalinos do material. Tanto para estruturas cúbicas (para materiais como o níquel e o ferro) como para estruturas hexagonais (como o cobalto), onde a magnetização não apresenta dependência espacial, a energia magnetocristalina é dada por [29],  $E_{MC}^{c,h} = VE^{c,h}$ , com  $V$  representando o volume da amostra,  $E^c = [K_0 + K_1(\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \cos^2\theta_3\cos^2\theta_1) + K_2(\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2\dots)]$  a densidade de energia magnetocristalina para um material cúbico e



**Figura 1:** Direções de magnetização fácil, média e difícil para os cristais de ferro, níquel e cobalto.

$E^h = [K_0 + K_1 \text{sen}^2\theta + K_2 \text{sen}^4\theta + \dots]$  a densidade de energia magnetocristalina para uma estrutura hexagonal. Os termos,  $K_0, K_1, K_2, \dots$  representam as constantes magnetocristalinas dadas em  $\text{erg}/\text{cm}^3$ ,  $\theta_1, \theta_2$  e  $\theta_3$  são os ângulos entre a direção da magnetização e os eixos cristalinos para a estrutura cúbica e  $\theta$  é o ângulo entre o vetor magnetização e o eixo perpendicular ao plano da base da estrutura hexagonal. Para amostras de estruturas cristalina cúbica e hexagonal, onde a magnetização apresenta dependência espacial, a energia de anisotropia cristalina é escrita como:

$$E_{MC}^{c,h} = \int E^{c,h} dV. \quad (2.5)$$

Em muitos trabalhos sobre arranjos de nanofios magnéticos de materiais como o níquel e o ferro, a energia magnetocristalina é desconsiderada quando comparadas com outros tipos de energias [18, 27, 34]. Já para arranjos de nanofios de cobalto a energia magnetocristalina não pode ser desconsiderada como evidenciam muitos trabalhos [5, 37, 38, 39].

### 2.2.4 Energia Desmagnetizante

A forma geométrica da amostra induz uma anisotropia denominada de forma. Este tipo de anisotropia não pode ser desprezada, se a análise feita no material considera seu formato. Com essa intuição, pode-se dizer que em grãos com formas esféricas, por exemplo, quando se aplica um campo gera-se uma magnetização isotrópica. Agora se os grãos não são mais esféricos e sim alongados, certamente será mais fácil magnetizá-los na direção do seu eixo maior. Esse efeito é gerado devido a um campo desmagnetizante que

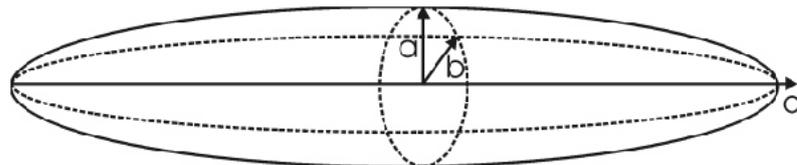
surge no material quando esse está sendo magnetizado. Uma forma simples de entender este efeito é quando se magnetiza um material finito polos magnéticos livres são formados nas regiões de extremidades do material.

De forma geral, quando o campo magnético é aplicado as linhas de campo fora do material se direcionam do pólo norte (negativo) para o pólo sul (positivo), onde se finalizam. Já dentro do material as linhas de campo saem do polo sul para o polo norte, constituindo um campo contrário ao da magnetização, de modo que o momento magnético total dentro do material aponta do pólo sul para o pólo norte. Assim, o campo magnético dentro do material tende a desmagnetizá-lo. Este campo é chamado de campo desmagnetizante e depende da distância entre as superfícies opostas, do formato da amostra e da densidade de momentos magnéticos do material.

O campo desmagnetizante de um material é proporcional a sua magnetização, podendo ser definido como,  $\vec{H}_d = -\bar{N}_d\vec{M}$ , onde  $\bar{N}_d$  é o tensor de forma, também conhecido como fator desmagnetizante. O tensor de forma depende somente da forma geométrica do material e pode ser representado na forma como uma matriz, dependendo para isso, somente da simetria do material (cúbica, cilíndrica, elipsoidal, etc). No sistema internacional a soma das componentes deste tensor são definidas como,  $\bar{N}_d = 1$ , já no sistema CGS são iguais a,  $\bar{N}_d = 4\pi$ .

A simetria dos materiais estudados é de fundamental importância para simplificar as componentes do tensor de forma, por exemplo: a esfera, apresenta todas as componentes do tensor de forma iguais ( $1/3$  ou  $4\pi/3$ ) e o cilindro infinito tem a componente ao longo do eixo de simetria nula e as outras iguais a  $1/2$  ou  $2\pi$ . De modo geral, o tensor de forma pode ser calculado exatamente para várias geometrias que possuem magnetização uniforme.

Para um elipsóide com  $c > b > a$ , sendo  $a$ ,  $b$  e  $c$  os semi-eixos do elipsóide (ver **Figura 2**), definem-se as componentes do tensor de forma ao longo de cada eixo como:  $N_a$ ,  $N_b$  e  $N_c$ , respectivamente.



**Figura 2:** Formato geral de um elipsóide com os eixos  $a$ ,  $b$  e  $c$  [35].

A definição do tensor de forma para o elipsóide é de fundamental importância para o estudo das propriedades magnéticas de nanofios e seus arranjos. Os fatores desmagnetizantes para as formas elipsoidais mais importantes no estudo de nanofios foram calculados por Stoner [22] e Osborn [41], são eles: o elipsóide prolato, o elipsóide slender e o elipsóide oblato.

O elipsóide prolato contém  $a = b \ll c$ . Esta estrutura é muito importante para se estudar nanofios constituídos de um único material que apresenta seção reta circular, tais como, nanofios eletrodepositados em nanoporos de alumina. Considerando  $q = c/a$ , escrevem-se as componentes do tensor de forma para esta estrutura:

$$N_a = N_b = \frac{q}{2(q^2 - 1)} \left[ q - \frac{1}{2(q^2 - 1)^{1/2}} \ln \left( \frac{q + (q^2 - 1)^{1/2}}{q - (q^2 - 1)^{1/2}} \right) \right] \quad (2.6)$$

e

$$N_c = \frac{1}{(q^2 - 1)} \left[ \frac{q}{2(q^2 - 1)^{1/2}} \ln \left( \frac{q + (q^2 - 1)^{1/2}}{q - (q^2 - 1)^{1/2}} \right) - 1 \right]. \quad (2.7)$$

No elipsóide slender tem-se  $a \leq b \ll c$ . Neste caso, esta estrutura serve como uma boa aproximação para nanofios depositados em substrato de seção reta não circular, como por exemplo, nanofios depositados em poros de cristais de mica que possuem por sua vez, seção reta em forma de diamante. Assim, considerando  $q = c/a$ ,  $m = a/b$  e  $mq = c/b$ , definem-se as componentes do tensor de forma do elipsóide slender, como:

$$N_a = \left\{ \frac{1}{(m + 1)} - \left( \frac{1}{2mq^2} \right) \left[ \ln \left( \frac{4mq}{m + 1} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{3m + 1}{m + 1} \right) \right] \right\}, \quad (2.8)$$

$$N_b = \left\{ \frac{m}{(m + 1)} - \left( \frac{1}{2mq^2} \right) \left[ \ln \left( \frac{4mq}{m + 1} \right) - \frac{1}{2} \left( \frac{m + 3}{m + 1} \right) \right] \right\} \quad (2.9)$$

e

$$N_c = \left( \frac{1}{mq^2} \right) \left[ \ln \left( \frac{4mq}{m + 1} \right) - 1 \right]. \quad (2.10)$$

Já o elipsóide oblato possui  $a < b = c$ . Este elipsóide é usado para fazer aproximações no estudo de nanofios, uma dessas aproximações é o estudo de segmentos magnéticos em forma de discos em nanofios de múltiplos segmentos. Usando novamente a definição  $m = a/b$ , escrevem-se as componentes do tensor de forma para este caso:

$$N_a = \left( \frac{m^2}{m^2 - 1} \right) \left[ 1 - \frac{1}{(m^2 - 1)^{1/2}} \operatorname{arcsen} \frac{(m^2 - 1)^{1/2}}{m} \right], \quad (2.11)$$

e

$$N_b = N_c = \left( \frac{1}{2(m^2 - 1)} \right) \left[ \frac{m^2}{(m^2 - 1)^{1/2}} \operatorname{arcsen} \frac{(m^2 - 1)^{1/2}}{m} - 1 \right]. \quad (2.12)$$

A energia referente ao campo desmagnetizante é definida como energia magnetoestática ou desmagnetizante ( $E_{Des}$ ) e pode ser escrita como,  $E_{Des} = -(\vec{M}\bar{N}_d\vec{M}V)/2$ , sendo  $\vec{M}$  o vetor magnetização do material,  $V$  o volume da amostra e  $\bar{N}_d$  o seu tensor desmagnetizante ao longo da direção de magnetização. Para a magnetização com dependência espacial, escreve-se a energia desmagnetizante da seguinte forma:

$$E_{Des} = -\frac{1}{2} \int \vec{M}\bar{N}_d\vec{M}dV. \quad (2.13)$$

### 2.2.5 Energia de Superfície

A anisotropia de superfície foi introduzida por Néel, que a estudou amplamente utilizando o modelo de interação de par de van Vleck [43]. O que Néel fez na verdade, foi usar o modelo proposto para o cálculo da anisotropia magnetocristalina de um material com volume definido e estendê-lo para o cálculo da energia de átomos na superfície do material. Estudando as interações dipolares e spin-órbita de um átomo com seus vizinhos localizados internamente ou na superfície de um material, Néel observou uma diferença de energia em ambos os casos, a qual ele denominou de anisotropia de superfície [44].

Segundo Néel, a anisotropia de superfície em sistemas, por exemplo, de multicamadas de filmes de  $Co/Y$ , onde  $Y$  é o átomo não magnético, depende de  $Y$  apenas por causa da sua interação com as camadas de  $Co$  [45]. Isso tem sido comprovado com relação à orientação dos átomos nas multicamadas em sistemas magnéticos como  $Co/Pt$ ,  $Co/Ni$  e  $Co/Cu$  [46]. Todavia, estudos com primeiros princípios, considerando a densidade local de spin (Local-Spin-Density Approximation - LSDA) e a estrutura eletrônica dos átomos, conduzem a afirmar que a energia de anisotropia de superfície depende do tipo de átomo ligado à camada magnética [47]. Assim, embora o modelo de interação de par de van Vleck seja fundamentalmente relevante para a compreensão da anisotropia magnética, sua utilização para determinação da energia de superfície pode ser, em determinadas situações, incorreta, conduzindo a afirmações inverídicas para a constante de anisotropia de superfície e seu sinal [48]. Isso permite afirmar que a teoria de Néel para a anisotropia de superfície é fonte de forte discussão na literatura.

Sequencialmente ao trabalho de Néel para a anisotropia de superfície surgiu um modelo baseado no estresse em multicamadas de filmes magnéticos, este estresse apesar de contribuir para a anisotropia magnetocristalina, pode também, em condições particulares, contribuir para a anisotropia de superfície [49]. A maioria dos modelos descritos na lite-

ratura considera a interface perfeitamente lisa [48, 49], isso não é uma boa aproximação, já que as interfaces apresentam rugosidades e interação entre os átomos constituintes, que podem influenciar à anisotropia magnética. Um dos poucos trabalhos que aborda as condições de rugosidade e de interface é apresentado por Bruno [50]. Ele considerou as interfaces dos filmes formadas por degraus ou crateras e determinou a contribuição deste efeito por interação dipolar, na anisotropia de forma. Todavia, não existe ainda uma abordagem na literatura que estude a anisotropia de superfície em nanofios magnéticos.

Considerando o modelo de Néel pode-se escrever a energia de superfície para sistemas com a magnetização uniforme, como,  $E_{Su} = -K_s \int (\hat{v} \cdot \hat{e})^2 dA_s$ , onde,  $K_s$  é a constante de anisotropia de superfície,  $\hat{v}$  é um vetor que está na direção da magnetização do material,  $\hat{e}$  é um vetor que está na direção do eixo de simetria da amostra e  $A_s$  é a área superficial da amostra. Para materiais onde a magnetização apresenta dependência espacial, tem-se:

$$E_{Su} = - \int K_s (\hat{v} \cdot \hat{e})^2 dA_s. \quad (2.14)$$

### 2.2.6 Energia de Interação Dipolar entre Grãos em um Nanofio Policristalino

Para determinar a energia de interação dipolar entre grãos em um nanofio magnético, considera-se a energia de interação  $E_{ij}$  entre dois dipolos magnéticos,  $\vec{m}_i$  e  $\vec{m}_j$  definida pela distância  $r_{ij}$  entre eles e pela orientação  $\theta_i$  e  $\theta_j$  dos momentos, sendo dada por:

$$E_{ij} = \frac{m_i m_j}{r_{ij}^3} [\cos(\theta_i - \theta_j) - 3\cos(\theta_i)\cos(\theta_j)]. \quad (2.15)$$

Nos modelos de Jacobs *et al.* [51] e de Padron *et al.* [18] encontra-se uma abordagem para escrever a energia de interação dipolar entre grãos usando a equação 2.15. Nestes modelos considera-se a magnetização homogênea dentro de cada grão, de modo que,  $m = m_i = m_j$ . Além disso,  $r_{ij} = r$ ,  $\theta_i = \theta_j = \theta$  e assume-se que os grãos são iguais. Deste modo, a energia de interação entre grãos em um nanofio com  $n$  grãos é dada por,  $E_{IDG} = nV_g^2 M_s^2 k_n (1 - 3\cos^2\theta)/r^3$ . Sendo,  $M_s$  a magnetização de saturação,  $V_g$  o volume de um grão e  $k_n$  uma constante resultante do somatório devido à interação entre dipolos na cadeia, dada por,  $k_n = \sum_{i=1}^n (n-i)/ni^3$ , sendo,  $n$  o número de elipsóides que formam o fio e  $i$  o número de interações entre elipsóides. Este tipo de abordagem é muito importante como mostraram Padron *et al.* [18]. Para nanofios onde existe dependência espacial da magnetização, a energia de interação dipolar entre grãos pode ser escrita em termos da magnetização, como:

$$E_{IDG} = \int \int \frac{M_i M_j}{r_{ij}^3} [\cos(\theta_i - \theta_j) - 3\cos(\theta_i)\cos(\theta_j)] dV_i dV_j. \quad (2.16)$$

### 2.2.7 Energia de Interação Dipolar entre Nanofios

Este tipo de energia tem efeitos a longo alcance. Estudos que consideram a anisotropia de fitas de gravação magnética [52] supõem que para sistemas de partículas que compõem as fitas, as interações dipolares entre partículas poderiam ser tratadas usando a aproximação de campo médio. Então, determinou-se a energia de interação dipolar entre partículas nas fitas como:

$$E^I = \frac{1}{2} V p (\vec{M} \bar{N}_d^t \vec{M} - \vec{M} \bar{N}_d \vec{M}). \quad (2.17)$$

onde,  $V$  o volume da amostra,  $p$  o empacotamento volumétrico das partículas nas fitas,  $\bar{N}_d^t$  o tensor de forma da amostra e  $\bar{N}_d$  o tensor de forma das partículas.

Para uma amostra composta por arranjos de nanofios, assume-se o fator de empacotamento como sendo  $P$  [53]. Este fator de empacotamento volumétrico de nanofios em membranas de alumina, por exemplo, representa a simetria topológica da membrana em um empacotamento transversal. Para ordenamento hexagonal de poros neste tipo de membranas, o fator de empacotamento é dado por,  $P = 2\pi R^2 / \sqrt{3} d^2$ , onde  $R$  é o raio do poro e  $d$  é a distância entre poro centro a centro. A energia de interação dipolar entre nanofios segundo esta abordagem é,  $E_{IDF} = P(\vec{M} \bar{N}_d^t \vec{M} - \vec{M} \bar{N}_d \vec{M}) V / 2$ . Deve-se observar que nesta expressão a magnetização é homogênea. De forma geral, pode-se escrever:

$$E_{IDF} = \frac{1}{2} \int P(\vec{M} \bar{N}_d^t \vec{M} - \vec{M} \bar{N}_d \vec{M}) dV. \quad (2.18)$$

## 2.3 Condição de Mínima Energia: Determinação de Curvas de Histerese e Modos de Reversão da Magnetização

As curvas de histereses de uma amostra podem ser determinadas de forma analítica pela condição de mínima energia livre total do sistema magnético ( $dE = 0$ ) e pela condição de energia livre que caracteriza o campo de nucleação da amostra ( $d^2 E = 0$ ). Um dos modelos mais precisos a esse respeito é o modelo de Stoner-Wohlfart [22] que determina pelas condições citadas os ângulos de equilíbrio da magnetização e conseqüentemente se

determina cada laço de histerese. A abordagem de Stoner-Wohlfart é feita para estudar o modo coerente de reversão da magnetização.

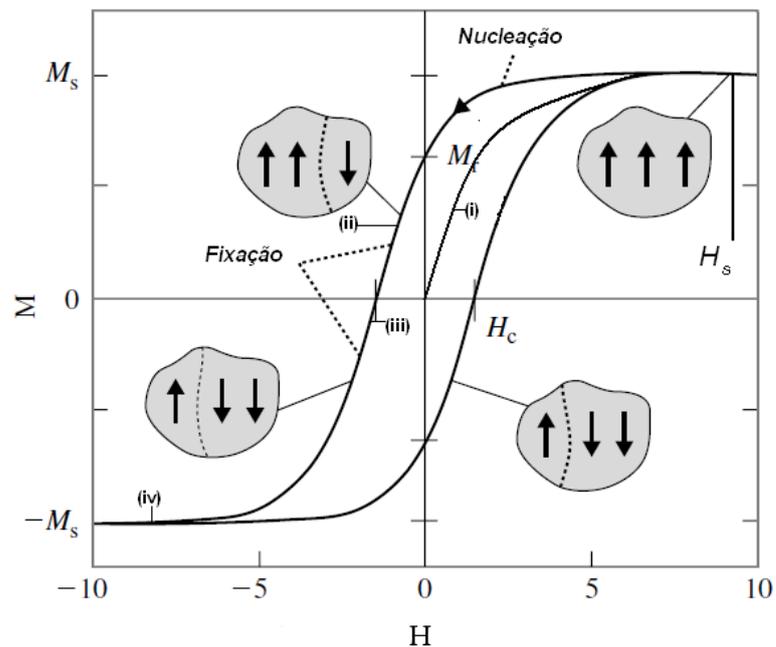
Outros modos idealizados de reversão da magnetização têm sido identificados e segundo os grupos que os propõem, possuem relação direta com a geometria das partículas [15, 27, 54, 55, 56, 57]. Entre esses modos, estão: o modo transversal, na qual os spins invertem-se progressivamente através da propagação de uma parede de domínio transversal, o modo curling, onde os spins invertem-se progressivamente via de propagação de uma parede de domínio tipo curling; o modo vortex que representa o modo curling localizado, entre outros.

Segundo Han e colaboradores [58] nanofios com diâmetros menores que 30 nm apresentam o modo de reversão coerente e para nanofios com diâmetros entre 50 e 80 nanômetros o modo predominante é o curling. Por outro lado, recentemente Daljit Kaur *et al.* [59] mostraram que para nanofios com diâmetros de 20 nm a 50 nm e para baixos ângulos ( $\theta_H \leq 45^\circ$ ) o modo responsável pela reversão é o curling e para altos ângulos ( $45^\circ \leq \theta_H \leq 90^\circ$ ) o modo é o coerente. Esta é uma das questões de maior discussão existente na literatura. Este é um dos motivos pelos quais se investiga a variação angular da coercividade e da remanência neste tipo de amostra. Contudo, os modos mais encontrados em trabalhos que estudam arranjos de nanofios, segundo a literatura são: o modo coerente e o modo curling.

O modo curling foi proposto pela primeira vez por Frei *et al.* [57] usando a teoria micromagnética de Brown [24]. Este modo também foi apresentado por Ritz com uma abordagem que não considera a teoria micromagnética de Brown. É bom enfatizar que todos os modos de reversão da magnetização são soluções das equações de Brown, obtidos pela condição de linearização das mesmas. Todavia, tanto o modelo de Stoner-Wohlfart como o modelo de aproximação de Ritz são bastante usados pela facilidade na sua descrição. De forma geral, no modelo de Stoner-Wohlfart a magnetização não apresenta dependência espacial e todos os momentos magnéticos das partículas constituintes do sistema ficam alinhados em uma mesma direção. Neste caso a energia de troca é constante e não contribui para a energia livre total do sistema. Já para o modo curling faz-se necessária uma abordagem em termos de energia de troca, já que a magnetização apresenta dependência espacial.

## 2.4 Curvas de Histerese em Arranjos de Nanofios

Para estudar arranjos de nanofios é importante o entendimento de quais são as informações adquiridas com os diversos laços de histerese obtidos nos processos de minimização da energia livre total. As principais informações que podem ser obtidas a partir das curvas de histereses de um material ferromagnético, no caso, arranjos de nanofios, são: magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ou remanência ( $M_r$ ), campo coercivo ou coercividade ( $H_c$ ), campo de saturação ( $H_s$ ) e campo de reversão magnética também conhecido como campo de nucleação ( $H_n$ ) (**Figura 3**).



**Figura 3:** Estrutura característica de uma curva de histerese de uma amostra de arranjos de nanofios ferromagnéticos. Esboça-se também a fixação das paredes de domínios durante o processo de magnetização. Neste gráfico  $H$  e  $M$  estão em unidades aleatórias.

A obtenção de uma curva de histerese obedece, os seguintes passos (ver **Figura 3**): (i) inicialmente o campo externo ( $H$ ) é aplicado na amostra que está previamente desmagnetizada. Então, começa-se o processo de magnetização com campos fracos que geram deslocamentos reversíveis das paredes de domínios e prossegue com saltos irreversíveis até atingir a magnetização de saturação, por processos de rotação da magnetização. (ii) Após o campo externo ser reduzido a zero a amostra permanece magnetizada com magnetização,  $M = M_r$ . (iii) A magnetização remanente torna-se zero para  $H = -H_c$ . (iv) Assim, o ramo superior do maior ciclo de histerese é completado em  $M = -M_s$ . O ramo inferior do ciclo de histerese é obtido por processo análogo.

De forma geral, a magnetização de saturação representa a máxima magnetização que se obtém de um material. Essa maximização ocorre quando todos os momentos magnéticos do material estão alinhados em um mesmo sentido e direção, logo, é uma característica intrínseca do material ferromagnético e independe da geometria ou da forma do material. Já a magnetização remanente ou remanência, representa a magnetização ainda presente na amostra quando o campo magnético externo é nulo ( $H = 0$ ). Por sua vez, o campo coercitivo ou coercividade ( $H_c$ ) refere-se ao campo necessário para zerar a magnetização da amostra. De forma complementar, tem-se o campo de saturação ( $H_s$ ) que representa o campo que satura a amostra e o campo de reversão ou nucleação ( $H_n$ ) que faz com que a magnetização da amostra mude de um sentido para outro. De forma característica, o campo de nucleação pode ser entendido como sendo o campo em que a inclinação da curva ( $M$  versus  $H$ ) é máxima. Contudo, como mostra a **Figura 3** o início do processo de nucleação ocorre no instante que a amostra começa a sair do seu estado saturado. Usualmente, tem-se adotado  $|H_n|$  igual a  $H_c$ , principalmente quando se estuda teoricamente a variação angular do campo coercivo de nanafios [15, 22, 27], entretanto, em geral  $|H_n| \geq H_c$ .

Na maioria das vezes, define-se outro parâmetro muito importante em termos dos já conhecidos (magnetização de saturação, magnetização remanente, etc), entre esses parâmetros está a remanência reduzida ( $m_r = M_r/M_s$ ). Isso é feito, porque em muitas medidas magnéticas de curvas de histereses, não se tem controle do volume de interação do campo aplicado com a amostra. Além disso, esse procedimento permite normalizar a magnetização, ou seja, obtê-la de forma adimensional.

Na maioria das amostras de materiais ferromagnéticos, não é possível dizer em qual direção a magnetização tem eixo fácil apenas inspecionando as curvas de histerese. Um parâmetro que facilita dizer o quão fácil é magnetizar uma amostra é a remanência reduzida. De forma que, quanto mais próximo a remanência reduzida estiver de 1 mais fácil será magnetizar a amostra naquela direção. De forma contrária, se diz que quanto mais distante a remanência reduzida estiver de 1 (se aproximando de zero), mais difícil será magnetizar o material. Uma forma de se estudar melhor o comportamento da magnetização de amostras de arranjos de nanofios é considerar a variação angular da remanência reduzida.

Os materiais ferromagnéticos exibem magnetização espontânea. Assim, quando se aplica um campo magnético em uma amostra, os volumes magnetizados uniformemente, com magnetização em uma direção fácil são limitados por paredes de domínios. Essas

paredes, assim como os domínios, têm energia associada as suas formações. Por sua vez, essa quantidade de energia gera um limite no tamanho do domínio. Os domínios magnéticos são regiões em que a magnitude da magnetização é constante, mas a direção da magnetização varia de um domínio para outro, de forma a reduzir o campo disperso dentro e fora de uma estrutura magnética. Esta redução de energia está associada com as interações magnéticas de longo alcance e com a energia gasta na formação das paredes de domínios que é de curto alcance.

De forma geral, estruturas de domínios e de paredes de domínios apresentam natureza simples, todavia, podem ter formação por interações complexas [60]. A nucleação e propagação de uma parede de domínios em arranjos de nanofios magnéticos têm influência direta com o processo de reversão da magnetização. Em materiais magneticamente mole, com dimensões da ordem de 100 nm e superfície rugosa com defeitos, podem existir fixação das paredes de domínios [61]. É provável encontrar este tipo de mecanismos de fixação de paredes de domínios em nanofios policristalinos, onde cada grão cristalino representa um monodomínio. Com isso, mesmo com a aplicação do campo magnético durante as medidas de curvas de histereses, as paredes de domínios não se propagam (**Figura 3**). Muitas vezes, esses defeitos, imperfeições ou impurezas são de fundamental importância para aplicações, já que são responsáveis por propriedades como maciez e dureza [60].

## 2.5 Interação Magnética em Arranjos de Nanofios

O tipo de interações predominantes em amostras magnéticas pode ser estudado qualitativamente através de plots de Henkel [22, 62, 63] e pelas curvas  $\Delta m$  [64, 65]. Os plots de Henkel e  $\Delta m$ , são comparações entre as curvas de Magnetização Remanente Isotérmica ( $MRI(H)$ ) e a Magnetização Remanente Desmagnetizante ( $MRD(H)$ ). As curvas  $MRI$  e  $MRD$  são medidas experimentalmente da mesma forma, diferindo apenas nos diferentes estados magnéticos que a amostra se encontra quando é iniciada cada tipo de medida.

Para medir a  $MRD(H)$ , a amostra é inicialmente saturada em uma direção e posteriormente remove-se o campo magnético. Aplicamos um pequeno campo magnético contrário ao anterior, remove-se este campo, e medimos a magnetização remanente. Então, repete-se o mesmo processo com um campo magnético contrário ligeiramente maior que o anterior e novamente medimos a magnetização remanente. Repetimos o processo até que alcancemos a magnetização de saturação (ou magnetização de campo máximo) na direção oposta. A curva  $MRI(H)$  é medida de uma forma similar à curva  $MRD(H)$ , porém se inicia de

um estado desmagnetizado. Com a mostra desmagnetizada, aplica-se um pequeno campo magnético em uma direção, retiramos o campo e medimos a magnetização remanente na amostra. O procedimento é também repetido aumentando-se ligeiramente o campo até que a amostra seja saturada. A teoria de Stoner [22, 63] demonstra que há uma relação entre  $MRI(H)$  e  $MRD(H)$  para partículas não interagentes:

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H). \tag{2.19}$$

onde,  $m_d(H) = MRD(H)/MRI(H_{max})$  e  $m_r(H) = MRI(H)/MRI(H_{max})$ . Por outro lado, Henkel [62] propôs que o desvio deste comportamento (equação 2.19) em sistemas reais era em decorrência das interações entre as partículas. Os plots de Henkel são definidos por  $m_d(H)$  versus  $m_r(H)$ . Para sistemas interagentes os dados experimentais se distanciam da curva feita com a equação 2.19. Isso é evidente, já que a equação 2.19 assume que os processos magnetizante e desmagnetizante são equivalentes. As medidas a respeito do tipo de interação foram definidas pelos trabalhos de Kelly et al. [64] e P. I Mayo et al. [65] que introduziram um termo  $\Delta m$  na equação 2.19, de modo que, tem-se:

$$\Delta m = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)]. \tag{2.20}$$

Sabe-se que para partículas não interagentes  $\Delta m$  deverá ser zero. Se  $\Delta m$  tem um valor diferente de zero, pode-se ter uma medida qualitativa do tipo e intensidade das interações entre os componentes de uma amostra. Então, se o valor de  $\Delta m < 0$ , sugere que as interações predominantes sejam desmagnetizantes, já que  $m_d(H)$  será maior que o valor  $[1 - 2m_r(H)]$ . Enquanto que para  $\Delta m > 0$ , sugere que as interações sejam magnetizantes, já que o termo  $[1 - 2m_r(H)]$  será maior que o termo desmagnetizante  $m_d(H)$ . Em arranjos de nanofios têm-se atribuído a  $\Delta m < 0$ , ao fato das interações nas amostras serem predominantemente dipolares e a  $\Delta m > 0$  têm-se associado as interações de troca. Isso ocorre pelo fato das interações dipolares serem associadas as interações que tentam alinhar os momentos magnéticos em direção oposta ao campo aplicado, portanto desmagnetizantes. Já as interações de troca estão ligadas a interações que tentam alinhar paralelamente os momentos magnéticos, facilitando a magnetização.

# 3 TÉCNICAS E EXPERIMENTOS

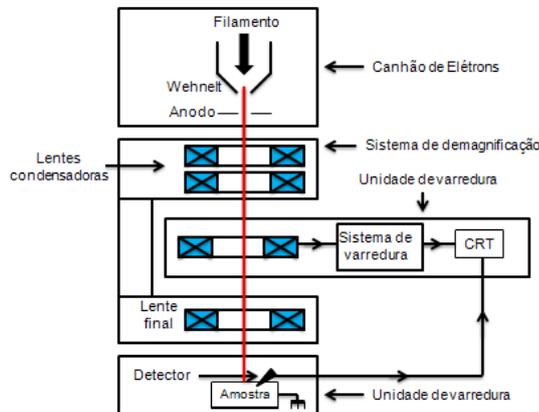
Neste capítulo descrevem-se as diversas técnicas e processos experimentais utilizados para caracterizar e definir parâmetros fundamentais para os estudos teóricos. As técnicas descritas serviram para caracterização morfológica, estrutural e magnética das amostras. Nos processos experimentais se expõem a produção das amostras e os procedimentos utilizados.

## 3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A idéia da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura iniciou-se em 1935 com o trabalho de M. Knoll [66]. Todavia, foi von Ardenne quem construiu em 1938 o primeiro Microscópio Eletrônico de Transmissão e de Varredura [67]. Para isso, von Ardenne adaptou bobinas de varredura ao Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET). O primeiro MEV propriamente dito, foi construído em 1942 nos laboratórios da RCA (Radio Corporation of America). Esse equipamento era capaz de analisar amostras espessas usando um detector de elétrons secundários [68]. Contudo, foi apenas em 1965 que se construiu o primeiro MEV comercial pela Cambridge Scientific Instrument. Depois deste feito, muitos avanços têm sido feitos, principalmente no que se refere às fontes de elétrons, à parte computacional e eletrônica.

O Microscópio Eletrônico de Varredura, consiste basicamente da coluna ótico-eletrônica (canhão de elétrons e sistema de demagnificação), da unidade de varredura, da câmara de amostra, do sistema de detectores e do sistema de visualização de imagens. Na **Figura 4** apresenta-se um esboço das partes do MEV. O funcionamento do MEV parte do canhão de elétrons que é usado para gerar o feixe de elétrons com quantidade e energia suficiente para ser detectados pelos detectores. Esse feixe de elétrons sofre um processo de demagnificação por várias lentes eletromagnéticas, até obter um feixe com um pequeno diâmetro

focalizado em uma região da amostra.



**Figura 4:** Representação esquemática dos componentes do Microscópio Eletrônico de Varredura.

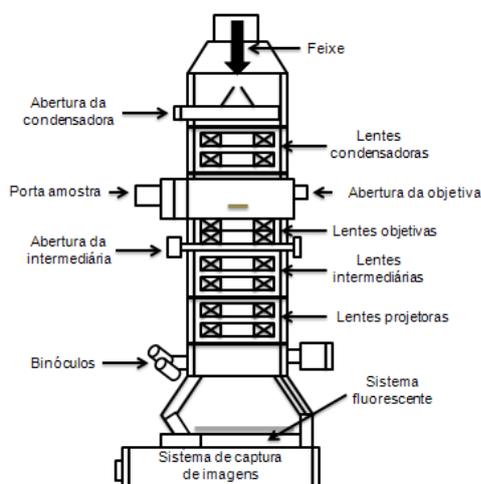
Para caracterização das amostras estudadas foram usados dois MEVs. Um deles é um JEOL JSM-5900 com filamento de tungstênio pertencente ao Departamento de Física da UFPE e o outro é um FEI Quanta 200F com emissor FEG (Field Emission Gun) pertencente ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (LAMM - CETENE).

### 3.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O primeiro Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) foi construído por Max Knoll e Ernst Ruska em 1931, eles conseguiram desenvolver o MET com um grande poder de resolução em relação ao ótico. Este equipamento foi lançado em 1933 e o primeiro vendido comercialmente em 1939. A Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) parte do mesmo princípio de funcionamento do MEV, só que no caso do MET o sinal coletado é o transmitido [69]. Por esse motivo, a amostra para ser analisada no TEM deve ser fina o bastante (usualmente menor que 100 nm), afim de que ocorra o menor número de colisões entre os elétrons do feixe e a amostra. Os sinais resultantes dessa interação feixe-amostra podem ser elásticos ou inelásticos. Essa técnica é muito utilizada para análise da estrutura cristalina do material, essa estrutura por sua vez, é definida a partir do padrão de difração gerado pelos elétrons transmitidos.

Na **Figura 5** esboça-se os principais componentes do TEM. Na parte superior encontra-

se o canhão de elétrons. Então, os elétrons são acelerados por um potencial elevado que pode variar entre 80 e 400 kV, dependendo do tipo de análise a ser realizada e do próprio equipamento. Depois disso, o feixe de elétrons é colimado e focalizado por um sistema composto de lentes condensadoras e uma abertura. Logo, abaixo dessas lentes encontra-se a amostra e as lentes objetivas que permitem a observação do plano onde se gera o padrão de difração ou o plano imagem da amostra através da abertura. E por último, existe uma tela de fósforo que permite observar tanto o padrão de difração como a imagem gerada.



**Figura 5:** Mostra as principais partes que compõem o Microscópio Eletrônico de Transmissão (TEM).

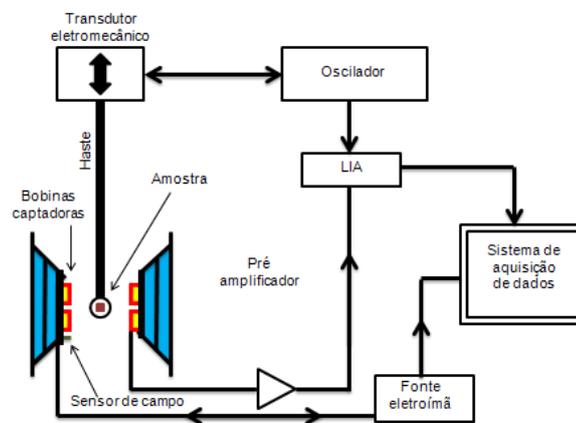
O microscópio eletrônico de transmissão pode ter alta resolução, sendo conhecido como HRTEM (do inglês, High Resolution Transmission Electron Microscopy). Essa resolução é alcançada por melhoramentos na parte estrutural do microscópio, por exemplo, usando corretores de aberrações esféricas. Um microscópio eletrônico típico pode alcançar uma resolução máxima de 0.2 nm enquanto um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução pode chegar a 0.08 nm. Para caracterização dos nanofios estudados utilizaram-se dois METs. Um desses microscópios pertence ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (LAMM - CETENE), esse é um MET FEI de 200kV, modelo Tecnai20. O outro equipamento é um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução de 300kV da JEOL, modelo JEM 3010 URP, pertencente ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia que se situa em Campinas/SP.

### 3.3 Magnetometria de Amostra Vibrante

O Magnetômetro de Amostra Vibrante foi desenvolvido por Simon Foner em 1955 e é conhecido como MAV (nacionalmente) ou VSM (do inglês, Vibrating Sample Magnetometer). O MAV é um dos equipamentos de caracterização magnética de maior uso e tem sido largamente utilizado nos mais diversos laboratórios de pesquisa na caracterização magnética de materiais, isso por causa da sua eficácia e sensibilidade [70].

Em um sistema como o MAV, uma amostra magnetizada por um campo uniforme está sujeita a uma vibração mecânica com amplitude constante em relação às bobinas captadoras. Neste caso, como a amostra se movimenta, sua magnetização altera o fluxo magnético nas bobinas de captação e, isto gera uma voltagem alternada diretamente proporcional à magnetização, que pode ser amplificada e detectada [71, 72].

O esboço de operação de um MAV típico está representado na **Figura 6**. O MAV é basicamente composto pelos seguintes subsistemas: um eletromagneto (ou uma bobina



**Figura 6:** Diagrama esquemático de um Magnetômetro de Amostra Vibrante.

supercondutora) com uma fonte de alimentação estável, um dispositivo vibrador (transdutor eletromecânico) com um circuito eletrônico associado, bobinas captadoras, dispositivo eletrônico de recuperação de sinal (LIA-amplificador “lock-in”) [73].

No MAV, a amostra magnetizada é fixada na extremidade de uma haste rígida e se move próximo à bobina de captação. Sendo que a outra extremidade da haste é fixada a um transdutor eletromecânico ou a outro tipo de mecanismo de vibração. O campo magnético pode ser aplicado perpendicularmente ou transversalmente ao movimento da

amostra. De forma usual a simetria axial é adotada quando a fonte de campo magnético é uma bobina supercondutora na configuração Helmholtz ou solenoidal. Já a simetria transversal é utilizada em sistema, cujo campo magnético é produzido por eletromagnetos convencionais.

Esta técnica é usada principalmente para obter curvas de histerese, com isso, permite determinar parâmetros como coercividade e remanência. O MAV utilizado para caracterizar as amostras de arranjos de nanofios ferromagnéticos pertence ao Departamento de Física da UFPE. Esse equipamento, modelo EV7 pode aplicar campo máximo de 1.8 T (18 kOe) e tem sensibilidade de  $10^{-6}$  emu.

## **3.4 Procedimento Experimental**

Para a compreensão do processo de produção das amostras estudadas neste trabalho, se fará um esboço nesta seção dos processos de preparação. As amostras são formadas por membranas porosas de alumina com nanofios depositados no interior dos poros. Como ponto de partida para a fabricação das membranas de alumina considerou-se um dos trabalhos de maior destaque neste processo, que é o trabalho de Madsuda e Fukuda [9] e então fazendo modificações neste processo obtivemos as membranas de alumina. Os nanofios foram depositados usando um processo de eletrodeposição AC. Esse procedimento é o mais utilizado para a deposição de nanofios magnéticos [16, 17, 18]. Para retirar os nanofios das membranas usou-se um protocolo similar ao descrito na referência [59].

As amostras fabricadas são membranas nanoporosas com ordenamento de poros e os nanofios depositados, referem-se a nanofios que apresentam uma relação diâmetro/comprimento muito menor que um, garantindo que fabricaram-se arranjos extensos de nanofios magnéticos longos. Também, limitou-se o estudo a fios, cujo diâmetro não favorece a formação de domínios magnéticos em nanofios monocristalinos e a não propagação de paredes de domínios em nanofios policristalinos [61].

### **3.4.1 Preparação das Membranas de Alumina**

Utilizando o método proposto por Madsuda e Fukuda [9] com algumas modificações, fabricaram-se as membranas de alumina. Agora será feita uma descrição dos materiais e dos processos utilizados. Os materiais utilizados foram: Folhas de Alumínio laminado 99,999 Aldrich; grafite como contra-eletrodo; potenciostato modelo IviumStat-Electrochemical Interface; solução para polimento de  $H_2O : H_3PO_4 : H_2SO_4$ (Merck)

com proporção 2: 4: 4 em peso; solução para anodização 0,3M  $C_2H_2O_4$  (Ácido Oxálico Aldrich); solução para limpeza 0,3M  $CrO_3$  (Ácido Crômico Merck) com 0,4M  $H_3PO_4$  (Ácido Fosfórico Merck); chapa aquecedora Quimis com agitador magnético Modelo 2612-22; lavadora ultra-sônica Fisher Scientific Modelo FS14. Independentemente do método usado, a formação destas membranas sofre a reação de oxidação do alumínio na solução eletrolítica citada a seguir:

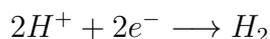
- Reações de oxidação no anodo (Al)



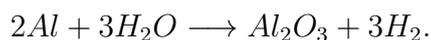
- Eletrólise da água na interface eletrólito/óxido de alumínio



- Reação de redução no catodo



- Reação eletroquímica geral

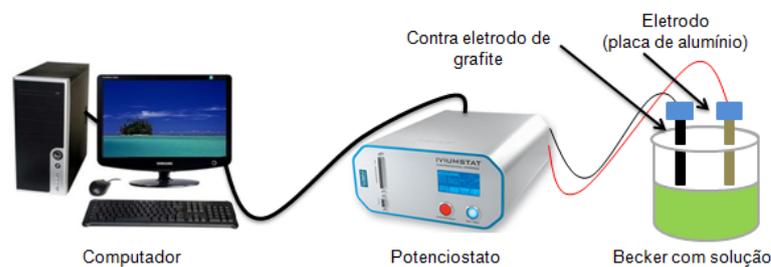


Para se fazer os processos de polimento e anodização, utilizou-se uma configuração de dois eletrodos, na qual, um é a placa de alumínio polarizada positivamente e o outro, o contra eletrodo representado pela placa de grafite. Na placa de alumínio utilizada como eletrodo se formará o filme poroso desejado. Na **Figura 7** apresentou-se um diagrama do processo.

Agora, de forma descritiva serão mostradas todas as etapas do processo utilizado na produção das membranas em estudo.

**1. Primeira lavagem:** coloca-se uma folha de alumínio de 2 cm × 0,5 cm × 0,5 mm em acetona em lavadora ultra-sônica por 20 minutos para desengordurar e eliminar outros tipos de impurezas que ficam na superfície da placa.

**2. Polimento eletroquímico:** neste processo usa-se o potenciostato em modo chronopotentiometry, onde aplica-se uma corrente e mede-se o potencial no tempo. O



**Figura 7:** O aparato utilizado nos processos de polimento e anodização das membranas.

processo de polimento eletroquímico ocorre com a aplicação de uma corrente de 0,1 A durante 10 minutos em solução de  $H_2O : H_3PO_4 : H_2SO_4$ . O processo deve ser repetido caso não obtenha-se uma superfície lisa e espelhada.

**3. Primeira anodização:** usou-se para a primeira anodização, uma solução de 0,3M  $C_2H_2O_4$  com voltagem de 20 V durante 10 minutos. Usualmente a voltagem de trabalho é entre 10 e 60 V durante poucos minutos. A voltagem aplicada depende do diâmetro de poro desejado, já que nota-se como citado na literatura uma quase proporção entre ambos. Outro fator importante nesta etapa é o pH que deve ser menor que 5, para que se forme a estrutura porosa. Neste processo usou-se o potenciostato em modo chronoamperometry que mede a corrente no tempo, isto é, aplica-se um potencial e mede-se a corrente.

**4. Segunda lavagem:** neste processo de limpeza usa-se uma solução de 0,3M  $CrO_3 + 0,4MH_3PO_4$  a 60 °C. Aqui é necessário usar um “banho Maria” para manter estável a temperatura da solução e então se introduz por 10 minutos a placa de alumínio na solução citada para remover totalmente a camada de óxido. Essa limpeza é uma das mais importantes, já que o material retirado deixa sobre a superfície do alumínio uma topografia necessária para a nucleação de poros ordenados quando ocorrer a segunda anodização.

**5. Segunda anodização:** usou-se as mesmas condições que na primeira anodização para um tempo agora de 2 horas.

**6. Terceira lavagem:** lavagem novamente por 3 minutos em solução 0,3M  $CrO_3 + 0,4MH_3PO_4$  a 60 °C para retirar o material amorfo de óxido de alumínio de dentro dos poros.

**7. Quarta lavagem:** para finalizar o processo de fabricação das membranas deve-se lavar a membrana com água destilada por 25 minutos em lavadora ultra-sônica. Depois

lava-se com acetona rapidamente e a deixa secando. Esta etapa do processo é importante porque deixa pronta a membrana para depositar o metal de transição desejado por meio do processo de eletrodeposição AC.

Um fator importante no processo de produção das membranas é a espessura da barreira ( $t$ ) criada no fundo dos poros entre o alumínio restante e a membrana. Essa camada é criada durante o aumento do volume de alumínio que se transforma em alumina, onde durante o processo de oxidação entra oxigênio na estrutura do alumínio e ocorre uma expansão volumétrica que gera a quebra nas regiões que possuem uma estrutura frágil na camada de óxido formada. Esse é um dos motivos pelos quais encontra-se óxido de alumínio amorfo dentro dos poros depois do processo de anodização. A espessura  $t$  da barreira no fundo dos poros também cresce quase proporcionalmente à voltagem aplicada. Todavia, com este processo conseguiu-se fabricar boas membranas de alumina.

### **3.4.2 Eletrodeposição de Nanofios Magnéticos**

Após a formação da membrana de alumina, observa-se na placa de alumínio os poros em ambos os lados, entre os poros de cada lado existe uma camada de alumínio que os separa. Na região entre os fundos dos poros e o alumínio existe a barreira  $t$ , que separa essas duas regiões e dificulta a deposição. Contudo, essa dificuldade é contornada com o uso da eletrodeposição AC. Além disso, passamos uma camada de material protetor transparente (composição: Nitrocelulose, acetato de n-butila e etila, álcool etílico, resina-aril e formaldeído-sulfonamida) em um dos lados da placa de alumínio, afim de que a deposição ocorra apenas em uma face da placa. Isso é feito, por que ambos os lados da membrana são submersos na solução de deposição. A eletrodeposição AC permitiu ainda uma diminuição no tempo de deposição, já que normalmente esse processo pode demorar horas. Para a eletrodeposição usou-se os seguintes materiais.

- Solução aquosa de 60 g/L  $XSO_4$  ( $X = Ni, Fe$  ou  $Co$ ) com 30 g/L de  $H_3BO_3$ .
- Ácido ascórbico para garantir o pH entre 3,5 e 4.
- Fonte de tensão com saída AC 50 Hz, para deposição eletroquímica.

Neste processo usou-se a mesma montagem descrita na **Figura 7**, substituindo o potenciostato pela fonte de saída de tensão AC 50 Hz. Para a eletrodeposição dos nanofios depositados aqui, utilizou-se tensão de 17 Vrms. A eletrodeposição ocorre da seguinte forma: usa-se o aparato da **Figura 7** e então aplica a tensão e marca o tempo de deposição,

que neste caso foi o mesmo para todas as amostras, de 22 minutos para cada material. O desligamento da tensão aplicada ocorre quando surge um aumento da corrente de deposição.

### **3.4.3 Tratamento Térmico das Amostras e Retirada dos Nanofios das Membranas**

O tratamento térmico que todas as amostras sofreram, ocorreu nas mesmas condições, a saber: atmosfera de argônio a 300 °C durante três horas. Esse tratamento térmico foi feito com o objetivo de analisar o comportamento da microestrutura das amostras com o aumento da temperatura. Para este tratamento utilizou-se um forno com controlador Eurotherm 2408CP da Carbolite que permite um controle eficiente da temperatura, pertencente ao Departamento de Física da UFPE.

O processo de desgarte da membrana obedece a descrição de [59] com algumas modificações. Para as amostras produzidas aqui, construiu-se o seguinte procedimento.

- Coloca-se 0,5 *cm* × 0,5 *cm* × 0,5 *mm* da membrana em solução de 2M NaOH por 40 minutos.
- Retira-se a parte de alumínio restante.
- Retira-se também o excesso de solução.
- Começa-se o processo de lavagem (diluição da solução com os nanofios) com álcool isopropílico.
- Após fazermos esta lavagem diversas vezes, podemos depositar os nanofios em grades de TEM para análises.

Considerando os procedimentos citados na descrição experimental para nomear as amostras usou-se o critério de material depositado (Ni, Fe ou Co), seguido da nomenclatura STT para amostras sem tratamento térmico e CTT para amostras com tratamento térmico. O tratamento térmico foi feito em todas as amostras ao mesmo tempo, para garantir as mesmas condições. A voltagem aplicada em todas as membranas durante o processo de anodização foi de 20 V, então espera-se que as membranas apresentem poros com diâmetro de 15 a 30 *nm*. De forma geral, todas as amostras foram produzidas nas mesmas condições e foram adotados os mesmos parâmetros experimentais nos processos

de produção das amostras. Um esboço das amostras produzidas e tratadas termicamente é apresentado na **Tabela 2**, juntamente com a nomenclatura usada daqui em diante.

**Tabela 2:** Tipos e nomenclaturas das amostras produzidas.

<i>Condição térmica</i>	<i>Nomenclatura das amostras</i>
Sem Tratamento Térmico	NiSTT
	FeSTT
	CoSTT
Com Tratamento Térmico	NiCTT
	FeCTT
	CoCTT

## 4 RESULTADOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo, mostramos a caracterização de nossas amostras tanto por técnicas de microscopia eletrônica como pela utilização da técnica de magnetometria. O intuito deste capítulo é determinar os parâmetros e propriedades das amostras para as análises teóricas. Começamos fazendo um estudo das características microestruturais das membranas e dos nanofios. Posteriormente, fazemos uma caracterização magnética.

### 4.1 Membranas

O estudo das membranas é muito importante, já que é dentro dos poros onde serão depositados os fios. Aqui, começaremos caracterizando todo o processo de fabricação das membranas nanoporosas de alumina. E em seguida, fazemos análise do diâmetro de poro e da distância entre poros centro a centro.

#### 4.1.1 Detalhamento do Processo de Fabricação

Para melhor compreender, analisamos por Microscopia Eletrônica de Varredura o resultado de cada etapa do processo de fabricação de nossas membranas. Essa análise foi feita através de imagens da superfície das membranas. Antes de qualquer processo eletroquímico a placa de alumínio apresenta riscos em sua superfície, esses riscos são devido ao processo de laminado para se obter as placas de alumínio. Assim, fica clara, a necessidade do processo de polimento antes da anodização para deixar a superfície da membrana sem arranhaduras.

A limpeza de desgorduramento no alumínio é feita antes do polimento para que a oleosidade na superfície do alumínio não venha interferir no processo de polimento. Nas **Figuras 8 e 9** apresentamos a imagem de uma placa de alumínio após o polimento eletroquímico e a primeira anodização, respectivamente. No polimento eletroquímico

(Figura 8) observa-se a formação de uma estrutura rugosa importante para formar os

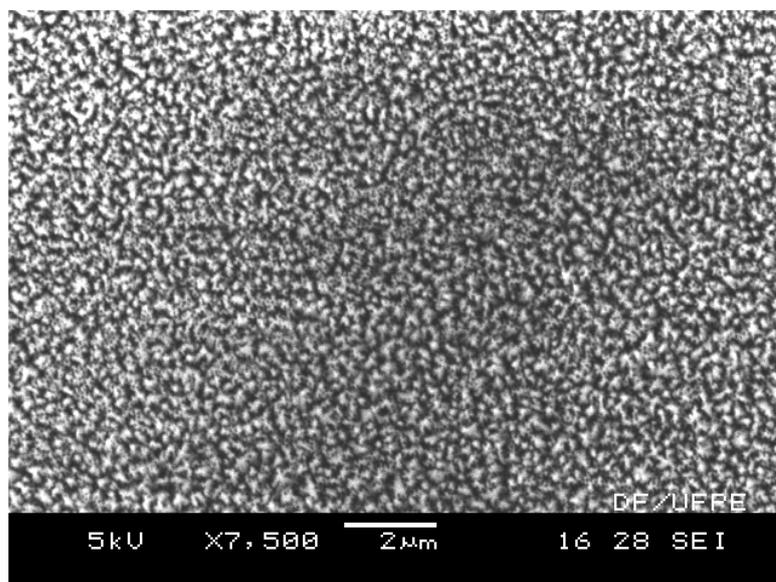


Figura 8: Placa de alumínio após o processo de polimento.

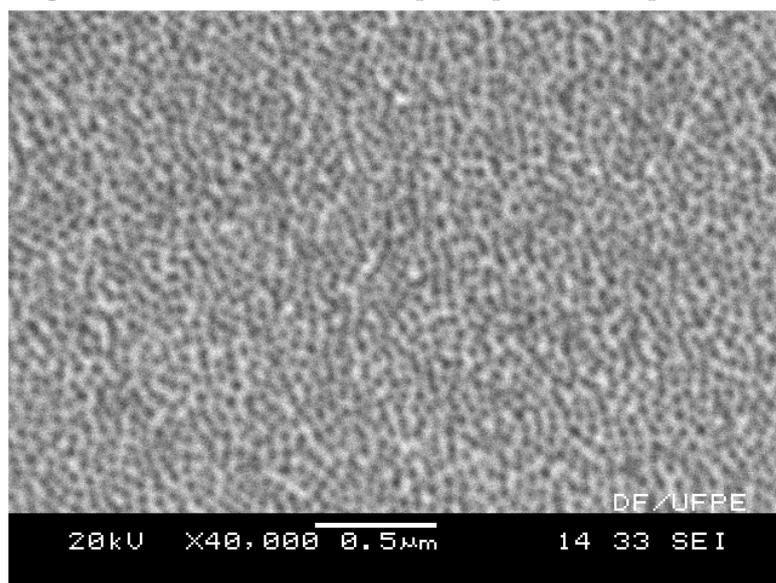


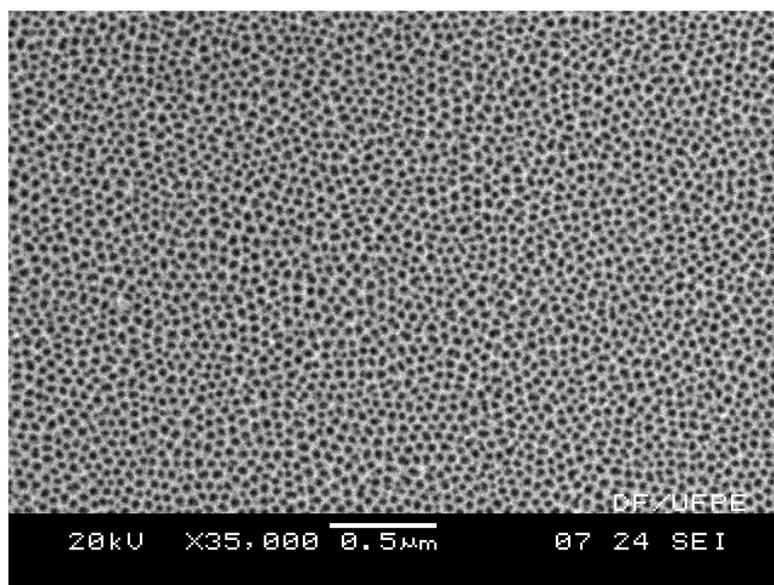
Figura 9: Placa de alumínio logo após o processo de anodização.

poros durante o processo de anodização. Deixamos claro aqui, que o processo de polimento contribui para a formação do filme poroso de óxido de alumínio, mas não forma a membrana porosa de alumina. A membrana após o processo de polimento é submetida a uma das mais importantes etapas, que é primeira anodização.

Na Figura 9, apresentamos uma placa de alumínio, logo após o primeiro processo de anodização. Notamos que ao contrário da superfície da placa de alumínio encontrada após o processo de polimento eletroquímico da Figura 8, a superfície oxidada agora possui

muitas irregularidades. Durante a anodização ocorre a quebra contínua, fazendo com que o óxido de alumínio em fase amorfa emerja do interior dos poros dando lugar à estrutura desejada.

Na **Figura 10** apresentamos uma imagem na membrana após limpeza com solução de

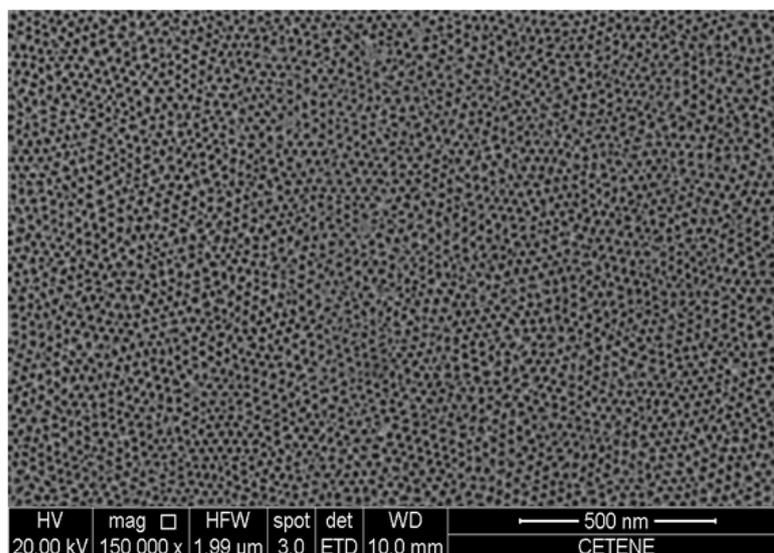


**Figura 10:** Imagem de uma placa de alumínio após a primeira anodização e a segunda limpeza (primeira limpeza com solução de  $0,3M CrO_3 + 0,4M H_3PO_4$  a  $60\text{ }^\circ C$ ).

$0,3M CrO_3 + 0,4M H_3PO_4$  a  $60\text{ }^\circ C$ . Observamos que essa etapa de limpeza tem uma função importante na eliminação do material amorfo contido dentro dos poros da membrana. O tempo ótimo que utilizamos nesta limpeza foi de 10 minutos à temperatura de  $60\text{ }^\circ C$ . A temperatura tem que permanecer constante para obter um bom resultado.

Após a limpeza a placa de alumínio é submetida ao segundo processo de anodização. O resultado é uma superfície porosa semelhante à da **Figura 9**, de modo que, quase não existe diferença nos resultados da primeira e segunda anodização. No entanto, a segunda anodização ocorre em um tempo maior que a primeira.

Com a finalidade de eliminar novamente a fase amorfa formada no interior dos poros durante a segunda anodização, submetemos novamente a membrana a mais um processo de limpeza com solução de  $0,3M CrO_3 + 0,4M H_3PO_4$  a  $60\text{ }^\circ C$ . Neste caso, utilizamos um tempo menor (3 minutos), já que a quantidade de material amorfo é menor do que o encontrado após a primeira anodização. Como resultado deste processo de limpeza, temos uma membrana nanoporosa como mostra a **Figura 11**, onde se observa a vista superior da membrana pronta para eletrodeposição dos fios.



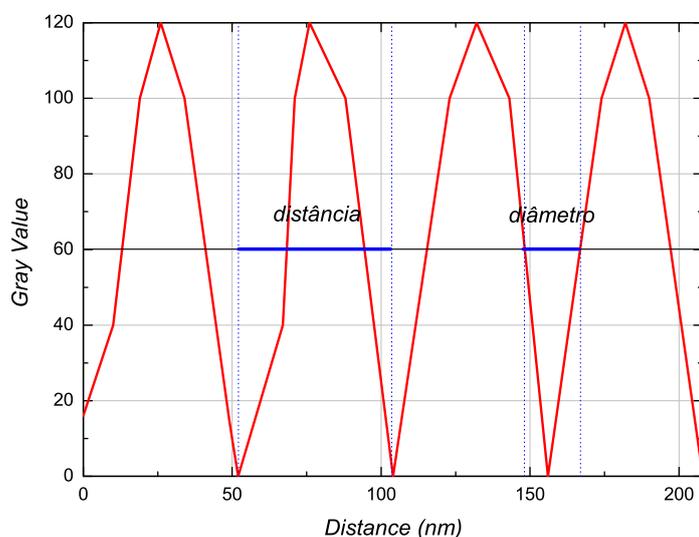
**Figura 11:** Membrana pronta para a eletrodeposição, mostrando os nanoporos em uma configuração superficial.

Uma das principais características destas membranas é o alto número de poros por unidade de área como podemos ver na **Figura 11**. Isto faz das membranas de alumina, um excelente molde para eletrodeposição de nanofios.

#### 4.1.2 Análise do Diâmetro e da Distância entre Poros

Produzimos membranas sem variação de potencial durante o processo de anodização, a voltagem foi de 20 V. Assim, estimamos antes de serem obtidos, que os nanoporos das nossas membranas tivessem diâmetro entre 15 e 30 nm. Para saber realmente qual o diâmetro de poros de nossas membranas fizemos uma análise por amostragem das membranas usando o programa IMAGEJ [74]. Então, traçamos linhas de perfil na membrana e usando o modo de perfil de contraste, vemos o número e o diâmetro de poros em uma linha reta como apresentado na **Figura 12**. O critério adotado para medir o diâmetro de poro foi a intersecção entre metade do vale que caracteriza o contraste de um poro (linha que corta o gráfico da **Figura 12** em 60) e as duas linhas que define as laterais opostas do poro. Com este procedimento medimos o diâmetro de poros para uma amostragem de 500 poros e encontramos uma média de diâmetros de poros de 25 nm com desvio padrão amostral de 2,9 %.

A análise da distribuição de distâncias entre poros determinada centro a centro, também foi realizada por meio do procedimento de amostragem de 500 poros da **Figura**



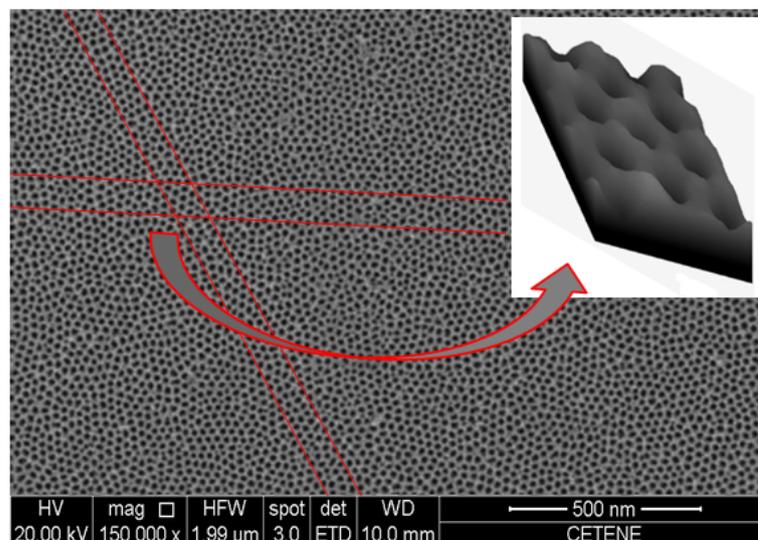
**Figura 12:** Membrana de óxido de alumínio apresentando um estudo da distribuição da distância de poros medida de centro a centro em uma linha de perfil.

12. Neste caso, deve-se adotar um critério de localização do centro de poro. Nós adotamos como centro de cada poro, a posição onde as duas linhas que define as laterais do poro se tocam. Com a finalidade de diminuir os erros nesta medida fizemos uma análise com amostragem de 600 distâncias entre poros. Como resultado obtivemos uma média de 52 nm para a distância entre poros. O desvio padrão amostral para este caso foi de 3,1 %.

### 4.1.3 Análise do Ordenamento de Poros

Observamos na literatura que o ordenamento de poros decresce à medida que o diâmetro de poros diminui. Todavia, conseguimos um bom ordenamento de poros mesmo com nossas membranas apresentando diâmetro de poros de 25 nm. Claro, que para grandes extensões o ordenamento é prejudicado. Isso ocorre devido a efeitos de bordas da placa de alumínio original. Na **Figura 13** mostramos uma membrana com um plot de contraste da região marcada, enfatizando o tipo de ordenamento de poros que temos.

Notamos nitidamente que os poros de nossas membranas se distribuem em uma configuração hexagonal em pequenas regiões. Este estudo é importante pelo fato de recentemente Guiduk Yu [75] ter mostrado que é possível produzir membranas de aluminas com ordenamento triangular de poros, como vemos em alguns locais da imagem da **Figura**



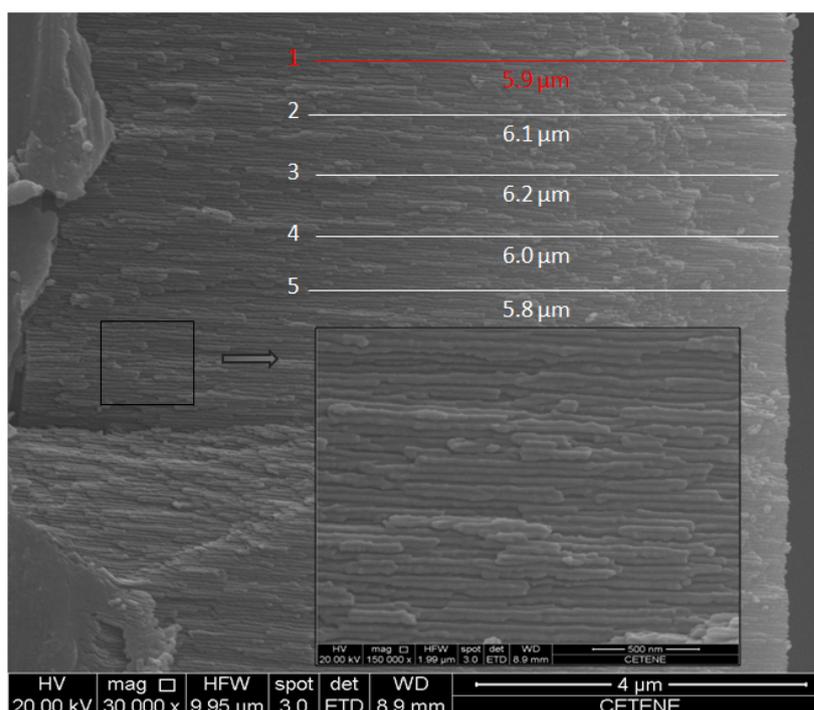
**Figura 13:** Membrana de alumina delimitando uma região de ordenamento hexagonal de poros, onde o plot de contraste representa um aumento da região delimitada.

13. Como as propriedades magnéticas estão diretamente relacionadas a estrutura das amostras, o tipo de arranjo formado nas membranas de alumina é muito importante. Esta relevância pode ser percebida principalmente na hora de determinar a interação dipolar entre fios.

## 4.2 Caracterização da Microestrutura dos Nanofios

Para compreender como os nanofios estão depositados dentro dos poros das membranas, fizemos imagens laterais das membranas. Na **Figura 14** mostramos o perfil lateral de uma membrana com nanofios (amostra *FeSTT*). Fizemos também um estudo nesta membrana por amostragem para poder ter uma noção concreta de qual o tamanho dos nanofios depositados em nossas membranas. A amostragem como podemos ver na **Figura 14** foi feita usando a técnica de Espectroscopia de Energia Dispersiva (EDS). Este espectrômetro está acoplado ao MEV do CETENE, onde foram feitas as medidas.

Segundo apresentado na **Figura 14**, fizemos a análise da distribuição de tamanho dos nanofios depositados, por medidas sucessivas de EDS em linha (dentro dos poros cortados longitudinalmente). Após cada medida de EDS ao longo do poro é possível dizer até onde se estende o fio dentro do poro. A distribuição de tamanhos dos nanofios converge para uma média de tamanho de fio de  $6 \mu m$ . Com esse comprimento ( $l$ ) nossos nanofios podem ser considerados como longos, isso porque, sendo o diâmetro das membranas de

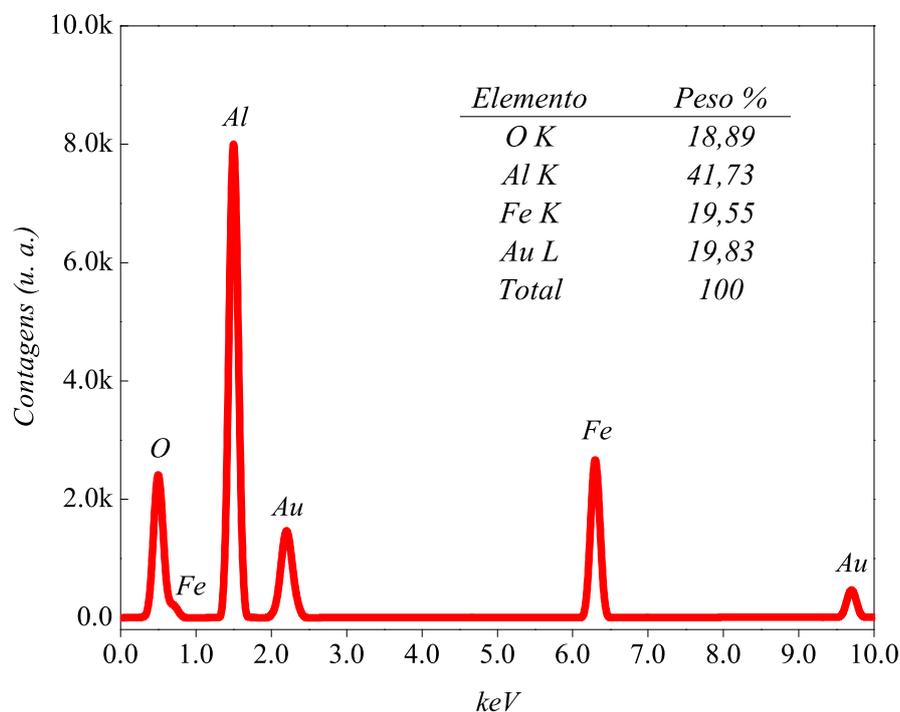


**Figura 14:** Imagem lateral de uma membrana com nanofios depositados (amostra FeSTT), as linhas são medidas sucessivas de EDS.

25 nm, temos a razão entre diâmetro e comprimento muito menor que 1. A **Figura 14** revela ainda a alta profundidade dos poros dessas membranas. Outro fator importante é o alinhamento dos fios depositados, mostrado pelo aumento da região selecionada.

Uma medida de EDS da linha em vermelho da **Figura 14** é mostrado na **Figura 15**. Nesta figura é possível ver a proporção de material magnético no poro em questão. Vemos a existência de oxigênio (O) e de alumínio (Al) na região analisada, isso se deve ao fato da membrana ser de óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ). Obtemos ainda um sinal do ouro (Au) devido à camada de ouro depositada na amostra para uso do Microscópio Eletrônico de Varredura. A quantidade de ferro encontrada (19,55 % em peso) garante que tivemos uma boa eletrodeposição dos nossos nanofios.

Os nanofios foram retirados de parte de cada membrana por meio da metodologia descrita no procedimento experimental para desgaste da membrana. Na **Figura 16** apresentamos uma imagem depois da membrana ter sido inserida na solução de 2 M NaOH por 30 minutos, onde vemos que os nanofios ainda estão envolvidos pela alumina. Assim, o processo de retirada dos nanofios obedece um tempo superior a 30 minutos. Para nossas amostras o tempo ótimo foi de 40 minutos acompanhado de lavagem sucessivas com álcool isopropílico. Percebemos também que a lavagem em álcool isopropílico deve ser feita até

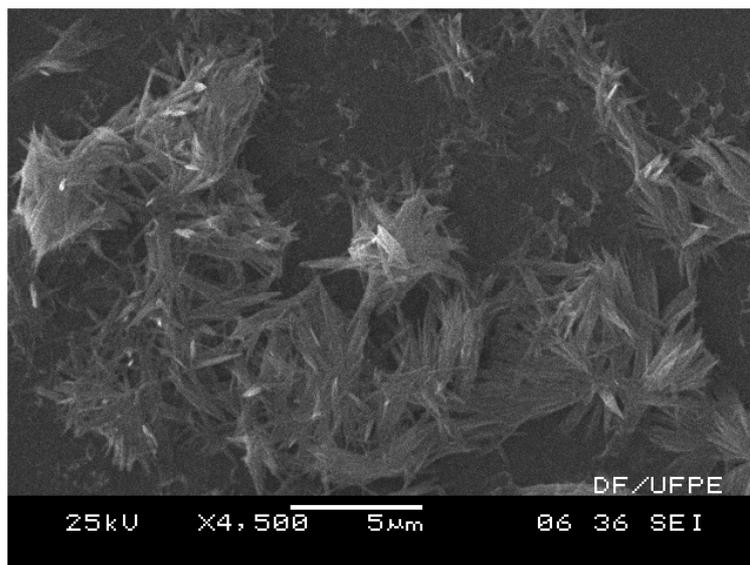


**Figura 15:** Medida de EDS referente à linha vermelha da **Figura 14**.

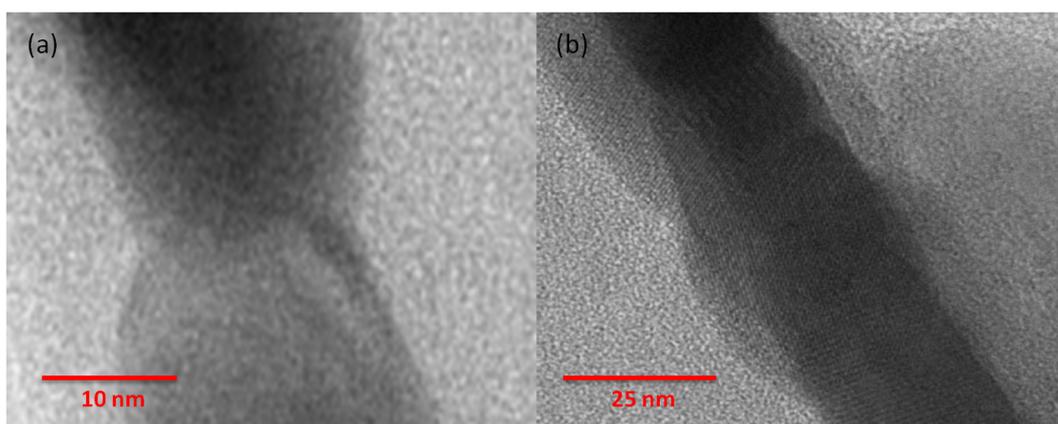
obter uma diminuição considerável da densidade da solução, isso evita que os nanofios fiquem em aglomerados.

A obtenção dos nanofios sem a membrana possibilita o uso de outras técnicas como a de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Com essa técnica percebemos que apesar de todo o cuidado, encontramos aglomerados de nanofios. As imagens das **Figura 17 (a)** e **(b)** mostram imagens de TEM da microestrutura dos nanofios de níquel.

Na **Figura 17 (a)** temos uma imagem da região entre grãos cristalinos de níquel para a amostra *NiSTT*. Notamos a existência de muito material aparentemente amorfo na região entre grãos. Vemos ainda que esses grãos são aproximadamente elipsóides prolatos. Já a **Figura 17 (b)** representa um nanofio de níquel após o tratamento térmico por três horas a 300°C em atmosfera de argônio, onde percebemos que o material depositado está bem cristalizado formando o nanofio aproximadamente cilíndrico. Neste caso foi possível observar planos cristalinos diretamente. Acreditamos que este fato está fortemente relacionado com a possibilidade dos grãos cristalinos estarem bem alinhados dentro dos poros. Isso porque como veremos mais adiante este fato só ocorreu para a



**Figura 16:** Imagem de nanofios de níquel enrolados por alumina durante o processo de desgarte das membranas.

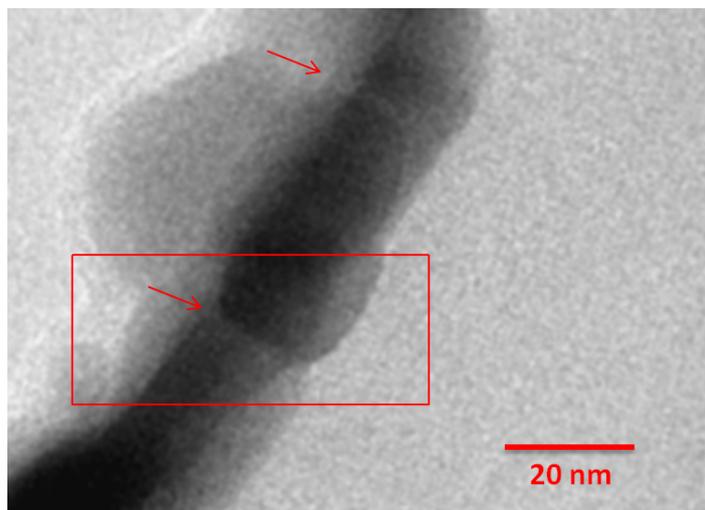


**Figura 17:** Imagens de TEM de nanofios de níquel: (a) amostra *NiSTT* e (b) amostra *NiCTT*.

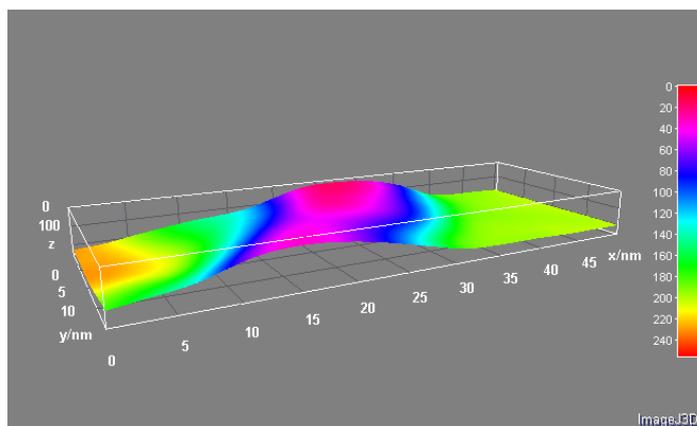
amostra de níquel.

Uma análise na região entre grãos dentro do fio é mostrada nas **Figuras 18 e 19** para a amostra *FeSTT*, mostrando mais uma vez que os nossos fios são policristalinos. Fato este que será utilizado nos modelos propostos em capítulos posteriores.

Neste estudo sobre a microestrutura dos nanofios percebemos que na região entre grãos existem aglomerados de material depositado não cristalizado, isso é decorrente do mau crescimento dos grãos cristalinos durante o processo de deposição dos fios como mostra a **Figura 18**. Esse foi um dos motivos pelos quais se fez um tratamento térmico em parte de cada amostra estudada, já que a literatura nos diz que é possível diminuir ou até eliminar o material entre esses grãos através do aumento da temperatura em atmosfera de



**Figura 18:** Imagem de TEM de nanofios de ferro sem tratamento térmico, enfatizando a região de contorno de grãos cristalinos.



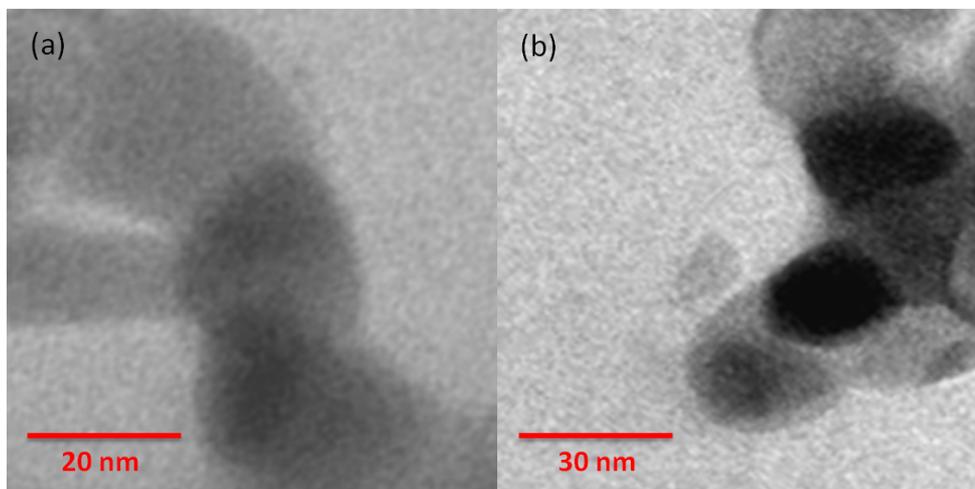
**Figura 19:** Plot da região delimitada na **Figura 18**, explicitando o contorno de grão.

gás inerte. Outra característica importante a observar é o fato destes defeitos entre grãos, impedirem a propagação de paredes de domínios, motivo pelo qual é possível considerar que cada grão represente um monodomínio.

A **Figura 19** é um plot da região selecionada da **Figura 18**, isso foi feito com o objetivo de mostrar que a região de contorno de grão possui muito material não cristalizado. Esta região é representada pela cor azul, que vai perdendo sua intensidade à medida que vai se distanciando do contorno do nanofio.

Os grãos cristalinos das amostras de cobalto mostram que ocorreu um crescimento um pouco diferente em relação aos grãos cristalinos dos nanofios de níquel. Isso está representado nas **Figuras 20 (a)** e **(b)**, onde vemos que os grãos do cobalto não mudaram muito com o tratamento térmico (**Figuras 20 (b)**). Assim, os grãos elipsoidais continuaram

formando os nanofios de ferro e de cobalto mesmo após o tratamento térmico. O que mudou segundo nossa análise foram as dimensões desses grãos.



**Figura 20:** Imagens de TEM dos grãos cristalinos de cobalto: (a) amostra CoSTT e (b) amostra CoCTT.

Na **Tabela 3** apresentamos um estudo das médias das dimensões e da quantidade de grãos elipsoidais em um nanofio de cada material, isso foi feito para as amostras sem

**Tabela 3:** Dimensões médias e a quantidade média de grãos para um nanofio de cada material.

	$a$ (nm)	$c$ (nm)	$q=c/a$	$n=l/2c$
NiSTT	10	22	2,2	136
FeSTT	11	22	2,0	136
CoSTT	12	16	1,33	176
NiCTT	12,5	3000	240	1
FeCTT	11,5	22	1,91	136
CoCTT	12	17	1,41	176

e com tratamento térmico, já que elas evidenciam nanofios policristalinos. A excessão para esta abordagem ocorreu para a amostra *NiCTT*, pois o formato dos nanofios é aproximadamente cilíndrico, de modo que, podem ser tratados como monocristalinos. Essa abordagem é possível devido à eliminação de parte do material não cristalizado entre grãos. Aqui vemos um dos motivos pelos quais a maioria dos autores que estudam arranjos de nanofios consideram seus fios como monocristalinos. Deve-se observar ainda que a eliminação do material não cristalizado ocorre mais intensamente na região da ponta dos grãos, isso porque nestas regiões os cristais tendem a crescer mais pelo espaço

existente entre grãos. Todavia, com base em todas as amostras analisadas, percebemos que este crescimento muda de material para material.

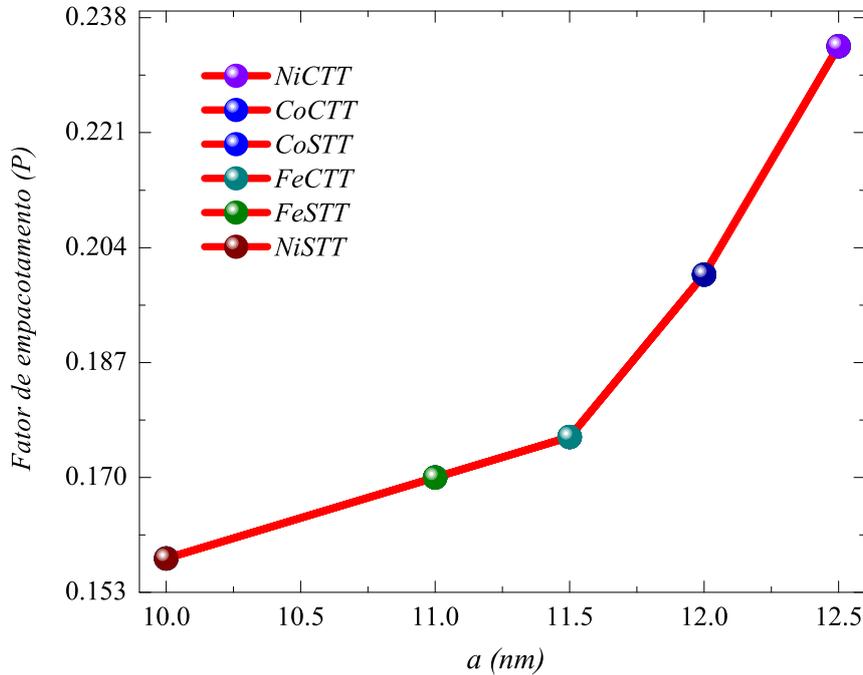
Acreditamos que o crescimento dos grãos cristalinos sejam próprios do tipo de material usado e somente uma análise por Microscopia Eletrônica de Transmissão é capaz de dar resultados satisfatórios sobre a microestrutura dos nanofios. Esse crescimento próprio de cada material foi evidenciado por nós pelo fato de adotarmos o mesmo processo de produção das membranas e deposição dos nanofios. Inclusive o tratamento térmico das amostras foi feito ao mesmo tempo para todas os materiais depositados. Com isso, afirmamos que o crescimento dos grãos possui uma forte dependência do material usado na deposição dos nanofios.

Um parâmetro importante na análise da microestrutura dos nanofios em arranjos é o fator de empacotamento. Como foi evidenciado anteriormente o ordenamento de poros em nossas membranas é hexagonal, com isso, analisamos o comportamento do fator de empacotamento ( $P = 2\pi a^2/\sqrt{3}d^2$ ) em função do parâmetro  $a$  para todas as amostras como observado na **Figura 21**. Lembrando que a distância entre poros medida de centro a centro é igual para todas as amostras, ou seja,  $d = 52nm$ . Além disso, para a amostra *NiCTT*, temos  $a \approx R$ , onde  $R$  é o raio de um poro.

Percebe-se pela **Figura 21** que as amostras de níquel estão nos limites do fator de empacotamento em função do termo microestrutural  $a$  (semi-eixo menor do elipsóide prolato). Isso mostra que temos a maior quantidade de material cristalizado (os cristais cresceram mais) para os nanofios de níquel.

Outro termo que merece destaque agora, já que temos os parâmetros principais da microestrutura dos nanofios, é o fator de forma,  $N_c(q) = N_{//}(q)$ . Esta é a componente do tensor desmagnetizante que é paralela ao eixo maior dos grãos elipsoidais. A importância em determinar este termo está no fato dele nos dá o quão sua forma se distancia de uma esfera. Lembramos que em uma esfera todas as componentes do tensor de forma são iguais, ou seja, iguais a  $1/3$  (Sistema Internacional) ou  $4\pi/3$  (Sistema CGS). Como os grãos em nossos nanofios são elipsóides prolatos,  $N_c(q) = N_{//}(q)$  é dado pela expressão 2.7.

Como em uma esfera não temos uma direção de fácil magnetização preferencial, qualquer outra forma que se distancia da esférica nos dar uma direção preferencial de magnetização, de modo que, o fator de forma pode nos dá uma idéia de qual direção podemos magnetizar nossos arranjos de nanofios mais facilmente. Com isso, este estudo sobre  $N_{//}(q)$  representado na **Figura 22** para todas as amostras é fundamental para o entendi-

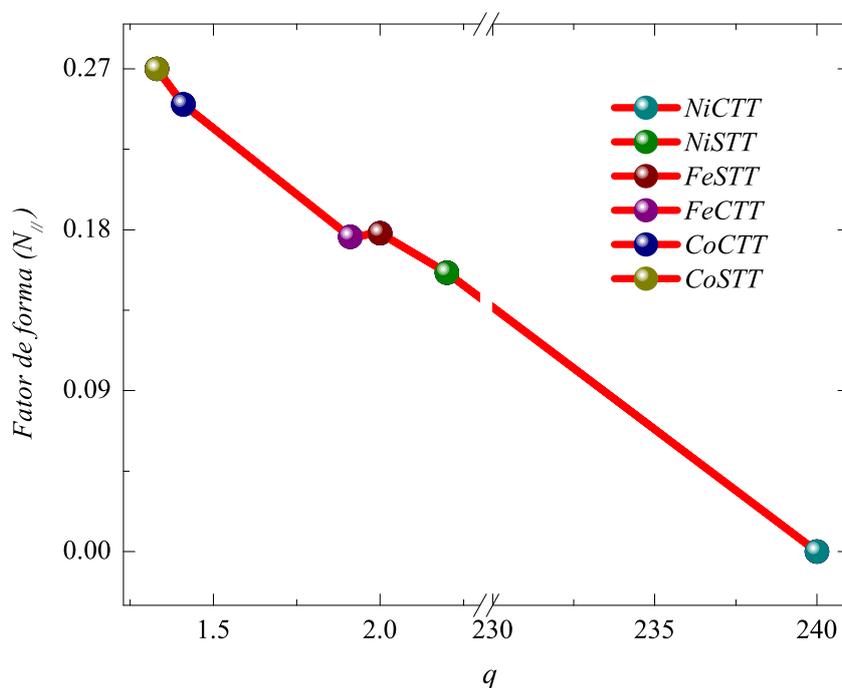


**Figura 21:** Fator de empacotamento  $P$  em função do semi-eixo menor do elipsóide ( $a$ ) para todas as amostras. A linha em vermelho indica a evolução de  $P$  à medida que  $a$  cresce.

mento do processo de magnetização dos nossos arranjos de nanofios.

A **Figura 22** mostra para todas as amostras que o fator de forma ao longo do eixo dos nanofios condiciona a existência de um eixo de fácil magnetização nesta direção, pois  $q > 1$ . Isso comprova a análise feita por TEM. Fizemos o estudo do fator de forma para todas as amostras, inclusive para a amostra *NiCTT*, onde  $N_{//}(240) \approx 0$ , o que era esperado, já que para um cilindro longo  $N_{//}(q \rightarrow \infty) \approx 0$ , este é o menor valor encontrado para  $N_{//}(q)$ . Como maior valor encontrado tivemos  $N_{//}(1, 33) = 0,27$  para a amostra *CoSTT*.

Deixamos claro, que todas as medidas microestruturais feitas tiveram erros menores do que 5% e que foram feitas amostragens de vários fios para determinar os valores aqui reportados. Os cálculos dos erros foram feitos considerando as imagens de microscopia eletrônica de diversos grãos. Nesta abordagem tomamos sempre o cuidado de considerar como ponto de partida para se determinar as dimensões dos grãos, as médias calculadas para cada nanofio analisado. O fato dos erros serem menores que 5%, significa que as médias tiveram erros menores que 5% uma em relação as outras.



**Figura 22:** Fator de forma  $N_{//}(q)$  em função da elipsidade do elipsóide prolato ( $q=c/a$ ) para todas as amostras. A linha em vermelho indica a evolução de  $N_{//}(q)$  à medida que  $q$  cresce.

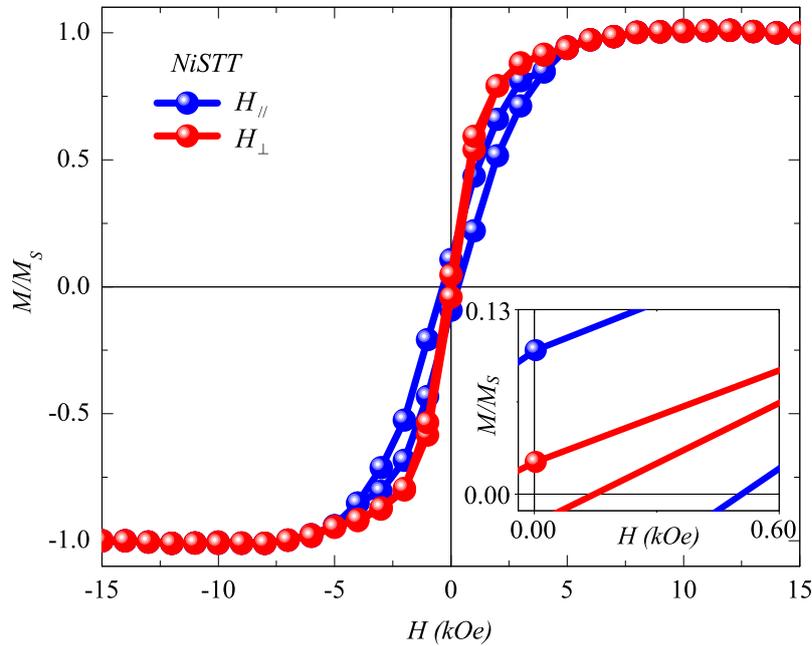
### 4.3 Caracterização Magnética

Nesta seção faremos a caracterização magnética de todas as nossas amostras, através de medidas de magnetização usando o Magnetômetro de Amostra Vibrante.

#### 4.3.1 Curvas de Magnetização

As medidas de histerese foram importantes para estudar como se deram os processos de magnetização em nossas amostras. Começaremos mostrando um estudo de campo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo dos nanofios, afim de analisar o comportamento de parâmetros como, coercividade e remanência reduzida de nossas amostras. Nas **Figuras 23** e **24** apresentamos as curvas de magnetização com campo aplicado paralelamente e perpendicularmente para arranjos de nanofios de níquel.

A **Figura 23** mostra o resultado das curvas de histerese para a amostra de níquel sem tratamento térmico e a **Figura 24** para a amostra tratada termicamente por três horas à temperatura de 300°C em atmosfera de argônio. Observamos que as áreas dos laços

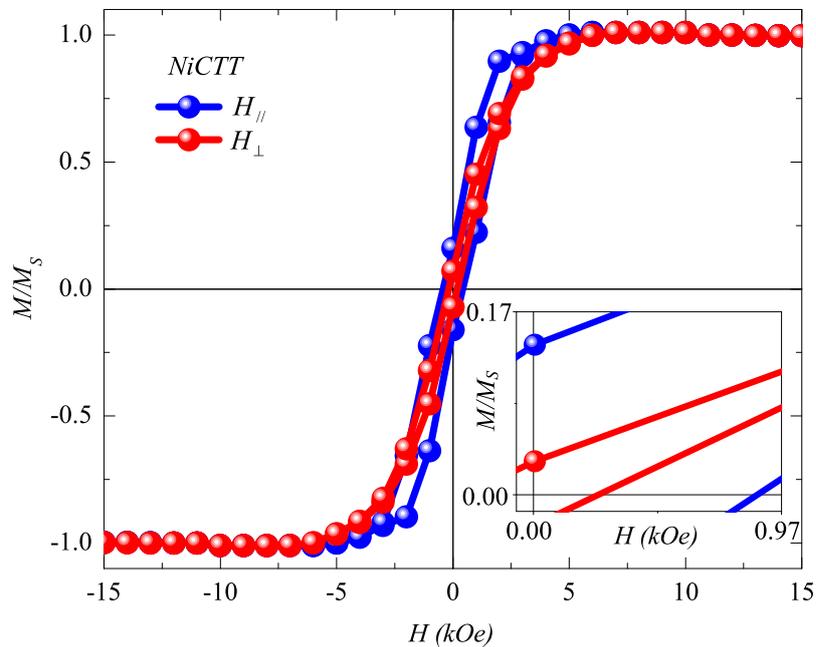


**Figura 23:** Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra *NiSTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

de histereses para as amostras *NiSTT* e *NiCTT* são bem pequenas, o que caracteriza nanofios magneticamente moles. Isso ocorre até mesmo para campo aplicado paralelo ao eixo dos fios, onde se esperava um laço do histerese mais largo.

O fato da remanência aumentar para o níquel da amostra *NiSTT* para a *NiCTT*, mostra que a microestrutura dos nanofios é modificada com o tratamento térmico. Isso é fundamental para se afirmar que os grãos que formam os fios deixam o formato elipsoidal para grãos mais alongados semelhantes a uma única estrutura cilíndrica. Esse aumento também é evidenciado para a coercividade. De forma geral, percebemos que o tratamento térmico, faz com que as regiões de contorno de grãos dos nanofios níquel diminuam, dando origem ao crescimento dos cristais dentro dos fios.

Para campo aplicado paralelamente temos coercividade de 558(Oe) e 947(Oe) para as amostras *NiSTT* e *NiCTT*, respectivamente. Já para campo aplicado perpendicularmente os valores são de 158(Oe) para a amostra *NiSTT* e de 222(Oe) para *NiCTT*. Os valores para a remanência reduzida obedecem o mesmo comportamento, de forma que, para campo aplicado paralelamente encontramos remanência reduzida de 0,099 para a amostra *NiSTT* e de 0,153 para *NiCTT*. Esses valores diminuíram para campo aplicado

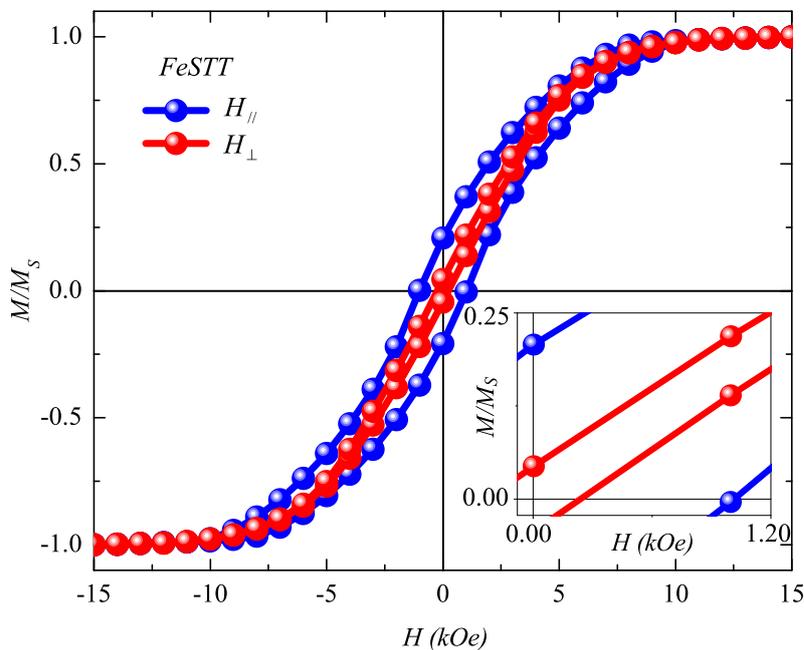


**Figura 24:** Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra *NiCTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

perpendicularmente, ou seja, temos remanência reduzida de 0,028 e 0,036 para as amostra *NiSTT* e *NiCTT*, respectivamente.

Os grãos dos nanofios de níquel sofreram mudanças drásticas em sua microestrutura com o tratamento térmico, esse fato se evidencia nas curvas de magnetização encontradas, pois como os grãos sofreram modificações em todas as dimensões. Tanto a coercividade como a remanência aumentaram gradativamente da amostra *NiSTT* para a *NiCTT* para campo paralelo e perpendicular aos nanofios.

Na **Figura 25** temos os gráficos para campo aplicado paralelamente e perpendicularmente para a amostra de ferro sem tratamento térmico (*FeSTT*), observamos que a curvatura dos laços de histerese é muito alta em comparação com a dos laços da amostra de níquel sem tratamento térmico. Isso mostra que cada tipo de amostra tem sua curva de histerese característica. Aqui se repete o laço característico de nanofios magneticamente moles. A coercividade da amostra *FeSTT* para campo paralelo é de 1011(Oe) e para campo perpendicular é de 226(Oe). Para a remanência reduzida temos valores de 0,206 e 0,042 para campo paralelo e perpendicular, respectivamente.



**Figura 25:** Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra *FeSTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

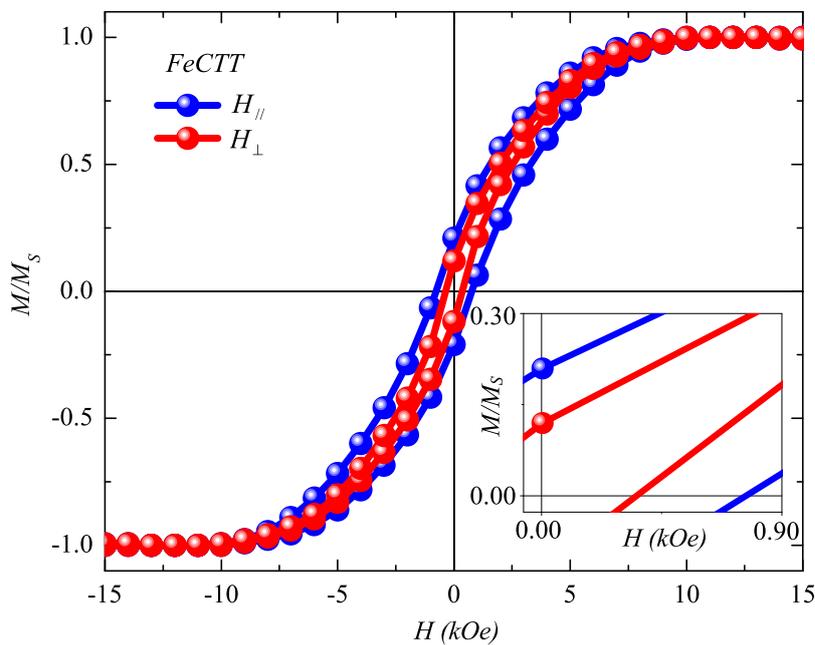
A **Figura 26** mostra o gráfico para as curvas de histerese da amostra de ferro com tratamento térmico (amostra *FeSTT*), onde percebemos por comparação com a **Figura 25** um pequeno aumento da coercividade (em torno de 250 (Oe)) para campo aplicado paralelamente aos nanofios. Isso se justifica pelo fato dos grãos da amostra de ferro não terem sofrido alongamento na direção do eixo dos nanofios, ou seja, os grãos apenas ficaram mais largos. Encontramos coercividade para campo aplicado paralelo e perpendicular aos nanofios de 767(Oe) e 383(Oe), respectivamente. Para a remanência reduzida, os valores foram de 0,206 para campo paralelo e 0,118 para campo perpendicular.

Mais um motivo para justificar o crescimento dos grãos cristalinos apenas na direção do semi-eixo menor dos grãos elipsoidais ( $a$ ), é o fato da remanência reduzida não ter variado para campo aplicado paralelo aos nanofios. Esse comportamento mostra que o tratamento térmico não modificou muito os grãos cristalinos dos nanofios de ferro.

Podemos notar que os nanofios de níquel sofreram mais mudanças em sua microestrutura do que os nanofios de ferro. Com isso, os valores da coercividade e da remanência dos arranjos de nanofios de ferro não sofreram as mesmas proporções de crescimento dos arranjos de nanofios de níquel. Este fato pode estar relacionado à questão do ferro

apresentar valências +2 e +3 enquanto o níquel possui valência +2.

Outro fato importante dos nanofios de ferro é a questão da magnetização de saturação, isso porque a magnetização de saturação do ferro é quase quatro vezes a do níquel. Vemos ainda como possibilidade para essas mudanças o fato do ferro ter sofrido oxidação durante o processo de eletrodeposição, causando uma dificuldade maior para o crescimento dos grãos durante o tratamento térmico.

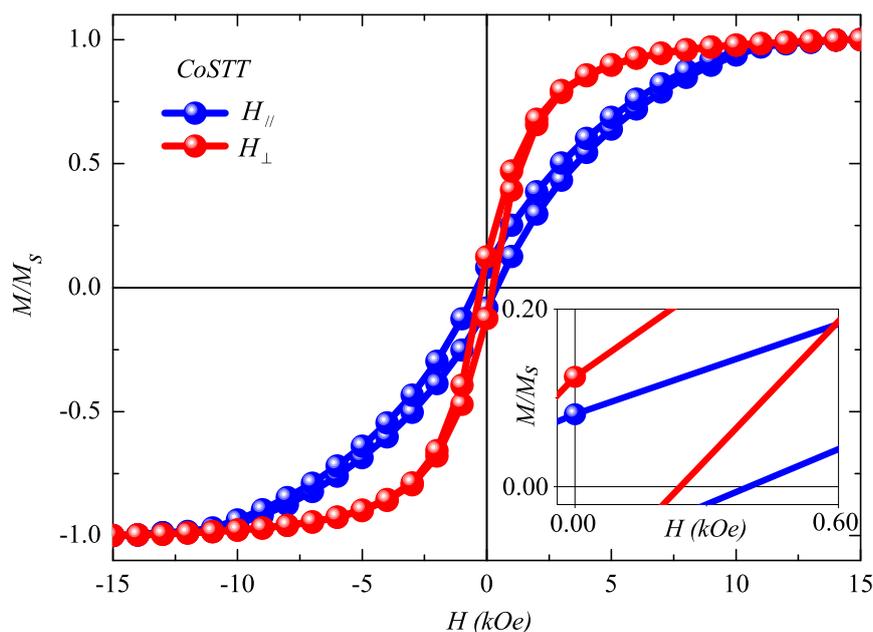


**Figura 26:** Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra *FeSTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

As curvas de magnetização dos arranjos de nanofios de cobalto se diferenciam das curvas encontradas para os nanofios de níquel e de ferro. Isso era esperado, já que o cobalto é um material com alta anisotropia magnetocristalina em comparação ao níquel e ao ferro. Além disso, durante a análise da microestrutura dos nanofios desse material observamos mudanças consideráveis na microestrutura dos grãos. Nas dimensões dos nanofios de cobalto estudados, costuma-se encontrar uma inversão das medidas de magnetização no que se refere à remanência. Sendo que a remanência do campo aplicado paralelo ao eixo do fio é menor do que a encontrada quando o campo aplicado está perpendicular.

Na **Figura 27** mostramos o resultado das medidas de magnetização para campo aplicado paralelo e perpendicular aos fios para a amostra *CoSTT*. Nota-se que temos valores

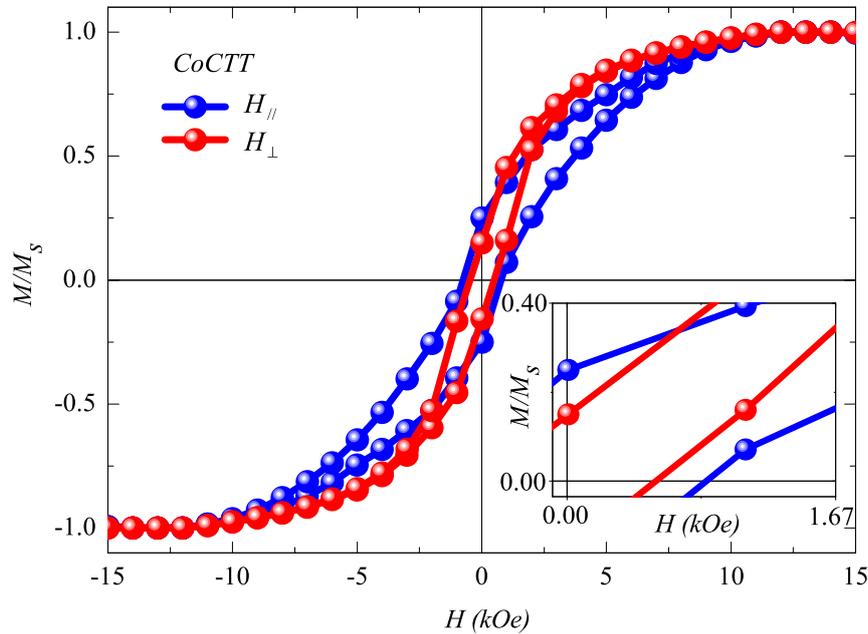
de remanência para campo aplicado paralelo ao eixo dos nanofios menor do que o campo aplicado perpendicularmente. Acreditamos que este fato está relacionado principalmente com dois fatores: a anisotropia magnetocristalina e a forma microestrutural dos grãos desses nanofios.



**Figura 27:** Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra *CoSTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

A **Figura 28** representa as curvas de magnetização para campo aplicado paralelo e perpendicular aos nanofios da amostra *CoCTT*. Aqui se observa que a inversão de valores máximos e mínimos da remanência é desfeita, o que nos faz pensar que o tratamento térmico causou mudanças na direção de fácil magnetização dos nanofios. Não encontramos trabalhos na literatura que mostrem este fato, pois não existem trabalhos que façam tratamento térmico sem campo aplicado e mostrem este tipo de inversão nos valores da remanência. Ainda com a mudança nos valores podemos ver que o ciclo de histerese para campo paralelo tenta uma saturação mais rápido do que aquele com campo aplicado perpendicular aos fios.

Notamos que para a remanência reduzida da amostra *CoSTT* o valor máximo é encontrado para o ângulo do campo aplicado em  $90^\circ$ , esse valor de máximo se transforma em mínimo na amostra tratada termicamente (*CoCTT*). Esse fato é interessante, pois



**Figura 28:** Curvas de histereses com campo aplicado paralelo e perpendicularmente aos nanofios para amostra *CoCTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

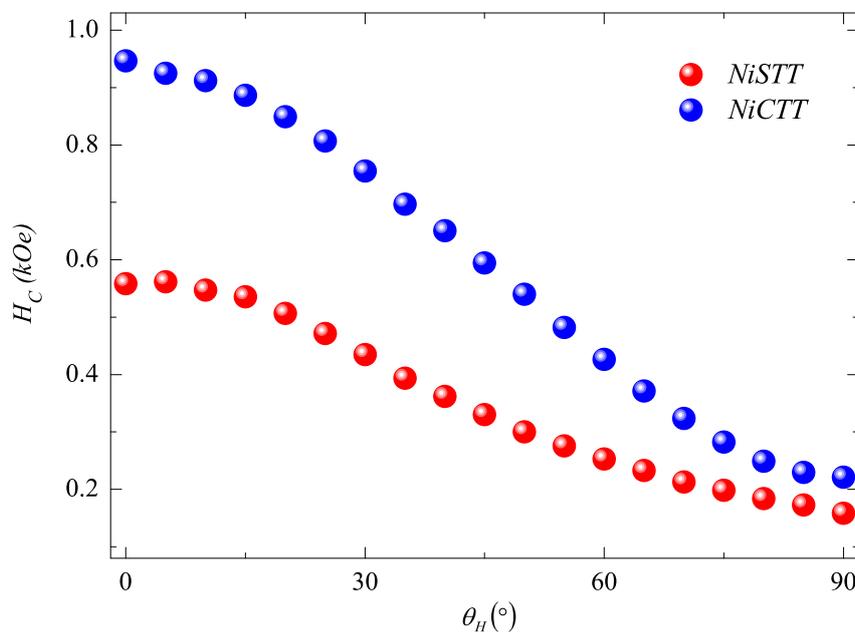
os grãos dos nanofios de cobalto sofreram mudanças na sua microestrutura apenas na direção ao longo do eixo dos nanofios, o que justifica essa mudança de valores de máximos e mínimos da remanência reduzida.

A coercividade para campo aplicado paralelamente aos nanofios é de 383(Oe) e 848(Oe) para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*, respectivamente. E para campo aplicado perpendicularmente a coercividade assume valores de 195(Oe) para a amostra *CoSTT* e de 733(Oe) para a amostra *CoCTT*. Ainda com a diferença nos valores de coercividade podemos observar um comportamento global da curva, semelhante ao esperado para fios cilíndricos ideais quando a rotação dos momentos ocorre em forma uniforme. Os valores para a remanência reduzida obedecem o mesmo comportamento, só que de modo crescente para a amostra *CoSTT* e de forma decrescente para a amostra *CoCTT*. Dito isso, encontramos para campo aplicado paralelamente aos nanofios valores de remanência reduzida de 0,080 para a amostra *CoSTT* e de 0,257 para a amostra *CoCTT*. Já para campo aplicado perpendicularmente aos nanofios, os valores para a remanência reduzida foram de 0,124 e 0,156, para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*, respectivamente. Mostrando o decrescimento e o crescimento da remanência para a amostra tratada e não tratada termicamente.

A análise feita para as amostras de níquel não pode ser aplicada para as amostras de ferro e cobalto, isso porque os nanofios de ferro mantém o semi-eixo maior ( $c$ ) de seus grãos elipsoidais constante depois do tratamento térmico. Os nanofios de cobalto por sua vez, mantém o semi-eixo menor ( $a$ ) de seus grãos constante. Isto nos permite dizer que há uma descompensação de crescimento dos grãos em determinadas direções. Com isso, acreditamos que os arranjos de nanofios de ferro e cobalto devem possuir mais de um modo de reversão da magnetização dependendo do ângulo de aplicação do campo externo.

Com o intuito de analisar melhor quais são os modos de reversão da magnetização em nossos arranjos de nanofios, fizemos um estudo mediante medidas de magnetização com variação angular com um passo de 5 graus. Além disso, este estudo permitirá compreender melhor quais tipos de energias estão envolvidas durante o processo de magnetização.

Começamos esta discussão mostrando na **Figura 29** a variação angular da coercividade dos nanofios de níquel em função do ângulo do campo aplicado (o ângulo é medido em relação ao eixo de simetria dos fios). Nesta figura notamos que a distribuição da

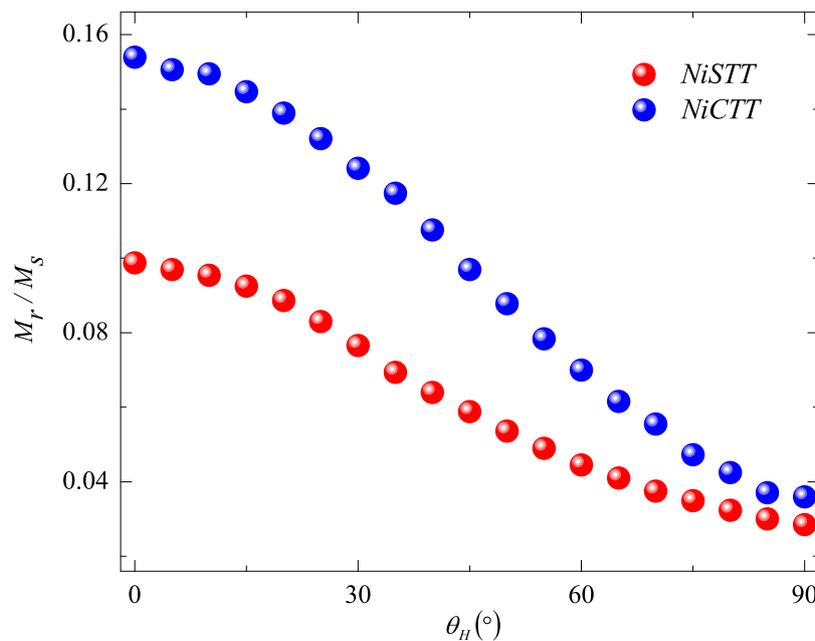


**Figura 29:** Variação angular da coercividade para as amostras  $NiSTT$  e  $NiCTT$ .

coercividade obedece um crescimento acentuado para ambas as amostras de níquel. Vemos que temos valor máximo em  $0^\circ$  e valor mínimo em  $90^\circ$  para ambas as amostras. Percebe-se no entanto, que a amostra não tratada termicamente possui um comporta-

mento da coercividade mais acentuado do que a amostra com tratamento. Esse resultado justifica a questão de que os cristais da amostra *NiSTT* perderam totalmente sua forma elipsoidal e deram origem a forma cilíndrica. Esse comportamento reforça o fato dos momentos magnéticos dos nanofios de níquel estarem em rotação uníssono, isso porque não encontramos nenhuma região que apresentasse valor máximo para a coercividade, além de,  $\theta_H = 0^\circ$ .

A **Figura 30** mostra a remanência reduzida em função do ângulo do campo aplicado ( $\theta_H$ ), onde se percebe visualmente a mesma estrutura das curvas da coercividade em função do ângulo. Isso é um dos fatores que ajudam a confirmar a possibilidade dos momentos magnéticos dessas amostras estarem em rotação uníssono. Aqui levantamos a



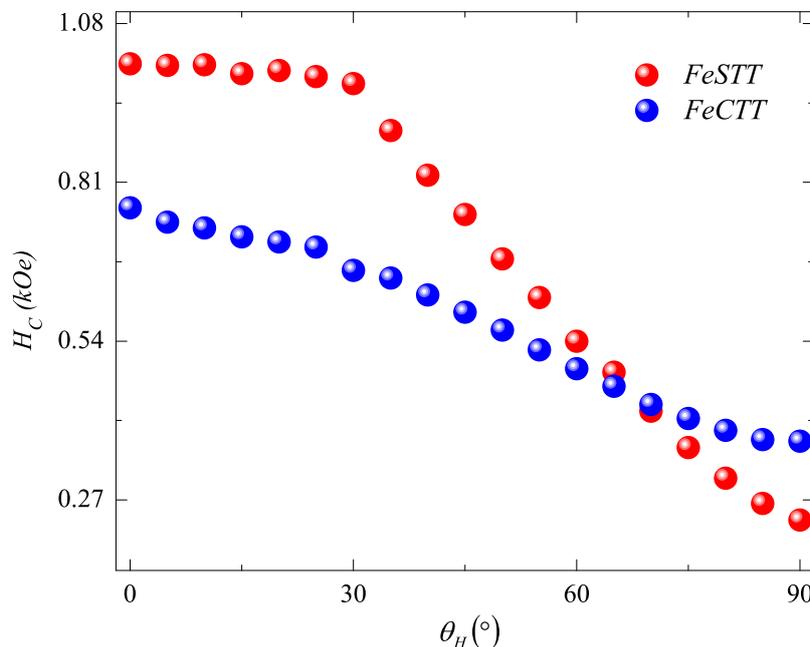
**Figura 30:** Variação angular da remanência reduzida para as amostras *NiSTT* e *NiCTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

questão de que essas duas amostras (*NiSTT* e *NiCTT*) apesar de serem do mesmo material, possuem microestruturas diferentes, o que justificaria este comportamento magnético das curvas da coercividade e da remanência reduzida em função do ângulo. Todavia, como mostramos por imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, os grãos da amostra *NiSTT* estão bem orientados na direção do eixo do nanofio, de modo que, a rotação uníssono está fortemente ligada a esta organização microestrutural dos grãos. O fato da

amostra sem tratamento apresentar valores de coercividade e de remanência mais baixos, sugere que existe um número grande de átomos que não fazem parte do cristal.

As principais energias envolvidas neste processo de magnetização das amostras de níquel segundo nossa análise são: a energia Zeeman, a energia de interação dipolar entre grãos (para a amostra *NiSTT*), a energia de interação dipolar entre nanofios e a energia desmagnetizante. Neste tipo de processo ocorre um balanço entre essas energias de tal forma que a reversão da magnetização encontra valores críticos que a define. Na maioria dos estudos feitos com nanofios de níquel é desconsiderada a contribuição da energia magnetocristalina em comparação com as outras energias, aqui também respeitamos este critério.

A variação angular da coercividade dos arranjos de nanofios de ferro são bem diferentes da dos nanofios de níquel. Isso era em princípio esperado, já que a microestrutura dos nanofios desses materiais são bem diferentes. Na **Figura 31** mostramos a variação

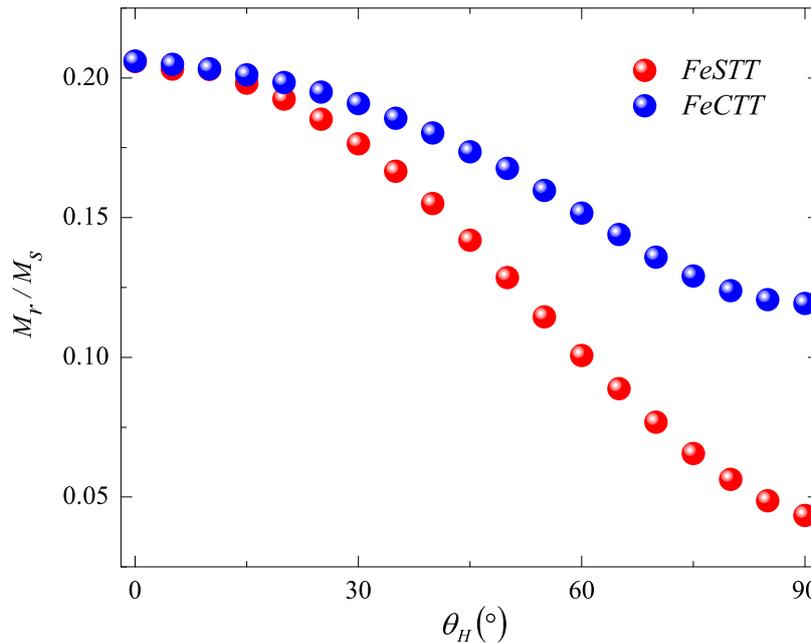


**Figura 31:** Variação angular da coercividade para as amostras *FeSTT* e *FeCTT*.

angular da coercividade das amostras *FeSTT* e *FeCTT*, onde vemos nitidamente um comportamento pouco similar entre as curvas das amostras tratada e não tratada termicamente. A não similaridade está na região entre os ângulos de 0° a 30°, de modo que

supomos que estas amostras apresentam mais de um modo de reversão da magnetização. Outro fato que reforça isso, é a questão das imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão mostrarem que em algumas regiões dos nanofios os grãos estarem praticamente interliados e outras não.

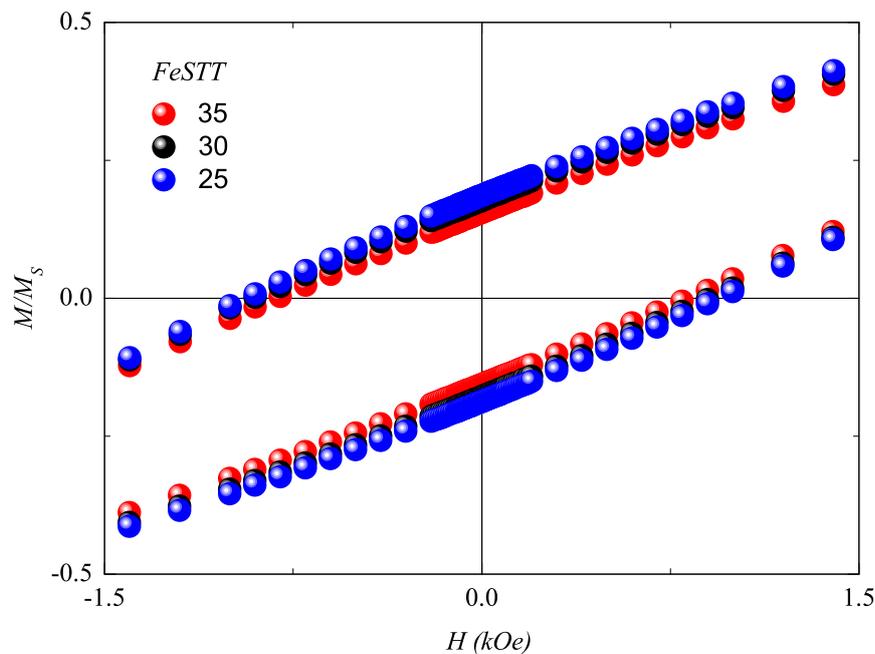
As curvas geradas pelos dados da variação angular da remanência reduzida mostram um comportamento acentuado como as curvas da remanência do níquel. Contudo, neste caso existe uma região de pouca variação como na variação angular da coercividade dessas amostras. Na **Figura 32** mostramos que essa pouca variação existe para  $\theta_H < 25^\circ$ . Essa discussão justifica a possibilidade de termos mais de um modo de reversão da magnetização. Segundo a literatura e as nossas amostras de níquel podemos dizer em princípio que na região, onde  $\theta_H > 25^\circ$  temos o modo coerente de reversão da magnetização.



**Figura 32:** Variação angular da remanência reduzida para as amostras *FeSTT* e *FeCTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

É possível perceber que existe em  $\theta_H \approx 30^\circ$  um ponto de separação entre duas regiões com comportamento de coercividade e remanência bem diferentes. Com o intuito de entender melhor o que ocorreu nesta região durante o processo de magnetização, mostramos na **Figura 33** de forma ampliada as curvas de magnetização para os ângulos de  $25^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $35^\circ$ . Segundo esta figura, fica claro, que na região onde  $\theta_H \geq 30^\circ$ , a coercividade

e a remanência apresentam uma maior variação de seus valores. Já para valores onde  $\theta_H \leq 30^\circ$  ocorre uma pequena e gradativa variação tanto para os valores da coercividade como o da remanência.

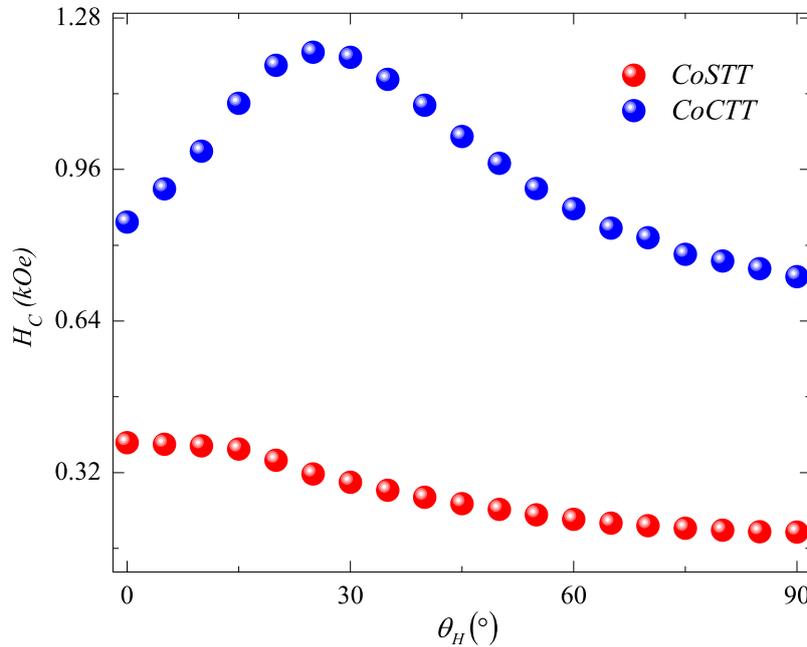


**Figura 33:** Curvas de histereses com campo aplicado em  $\theta_H = 25^\circ, 30^\circ$  e  $35^\circ$ . A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

Através da análise feita para as amostras de nanofios de ferro podemos dizer que as energias envolvidas no processo de magnetização das amostras deste material, são as energias citadas para as amostras de níquel em uma determinada faixa angular e para as outras regiões deve ser incluída a energia de troca.

Como foi discutido durante a análise da microestrutura e na discussão das curvas de magnetização para campo aplicado paralelo e perpendicular aos nanofios, os grãos cristalinos desses nanofios foram os únicos que só apresentaram crescimento apreciável ao longo do eixo dos nanofios. Um entendimento melhor do que ocorreu com estes nanofios antes e depois do tratamento térmico é mostrado na **Figura 34**.

O comportamento da coercividade em função do ângulo do campo aplicado para as amostras de arranjos de nanofios de cobalto é visualmente diferente. Contudo, analisando os dados com muito cuidado percebemos que a mesma estrutura da curva formada pelos dados da amostra  $CoSTT$  para  $\theta_H \geq 25^\circ$  foi encontrada na amostra  $CoCTT$ , porém,

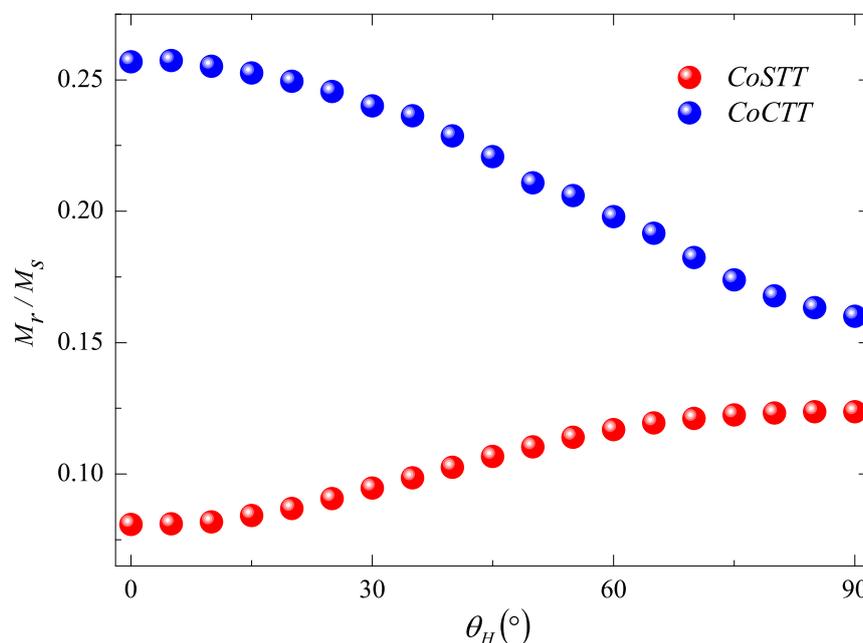


**Figura 34:** Variação angular da coercividade para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*.

com variações menores. Esse fato, mostra a possibilidade de termos novamente dois ou mais modos de reversão da magnetização nestas amostras de cobalto. O que percebemos foi que a região de 25° a 90° apresenta a mesma forma das curvas encontradas para os nanofios de níquel. Isso permite supor que nesta região o modo coerente de reversão da magnetização prevalece.

Na **Figura 35** apresentamos a variação angular da remanência reduzida para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*. Para a amostra sem tratamento térmico, temos uma curva bem acentuada, porém os valores da remanência crescem à medida que  $\theta_H$  aumenta. Isto não é evidenciado para nenhuma outra amostra estudada. Esse formato de curva se inverte para a amostra *CoCTT*, de modo que, os valores da remanência diminuem à medida que  $\theta_H$  aumenta. Acreditamos que os principais fatos desta inversão de valores para a remanência, estão relacionados com a mudança da microestrutura dos grãos e com a anisotropia magnetocristalina que pode ter mudado o eixo de fácil magnetização.

Com as curvas para a remanência das amostras de cobalto, não é possível dizer se existe mais de um modo de reversão da magnetização. Com isso, o estudo das curvas da coercividade em função do ângulo é mais apropriado para este tipo de análise. As energias



**Figura 35:** Variação angular da remanência reduzida para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

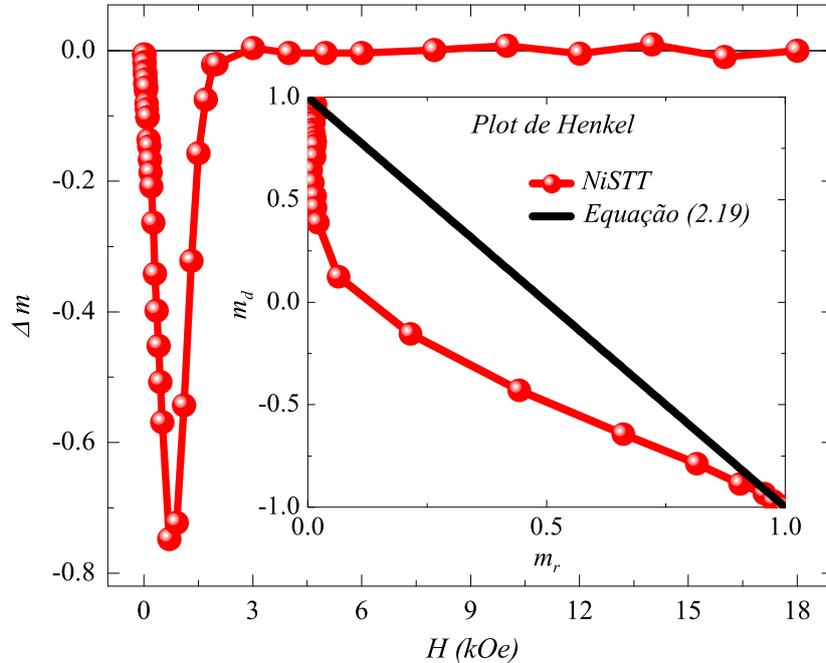
predominantes envolvidas no processo de reversão da magnetização para as amostras de cobalto, são as energias descritas no processo de magnetização das amostras de nanofios de ferro, juntamente com a energia magnetocristalina. Para os arranjos de nanofios de cobalto não se pode desprezar a energia magnetocristalina, já que esta apresenta valores relevantes em relação as outras energias envolvidas.

### 4.3.2 Avaliação das Interações Magnéticas

As interações que ocorrem entre nanofios e entre grãos em um nanofio, influenciam seu comportamento magnético. Com o intuito de analisar que tipo de interação temos em nossas amostras, realizamos medidas de curvas de Magnetização Remanente Isotérmica ( $MRI(H)$ ) e Magnetização Remanente Desmagnetizante (MRD(H)) em função do campo aplicado para todas as amostras sem tratamento térmico. Com essas medidas foi possível caracterizar qualitativamente as interações magnéticas existentes em nossas amostras. Isso foi feito através de curvas de Henkel ( $\Delta m_d \times \Delta m_r$ ) e de  $\Delta m$ .

Na **Figura 36** mostramos tanto a curva  $\Delta m$  como o plot de Henkel para a amostra

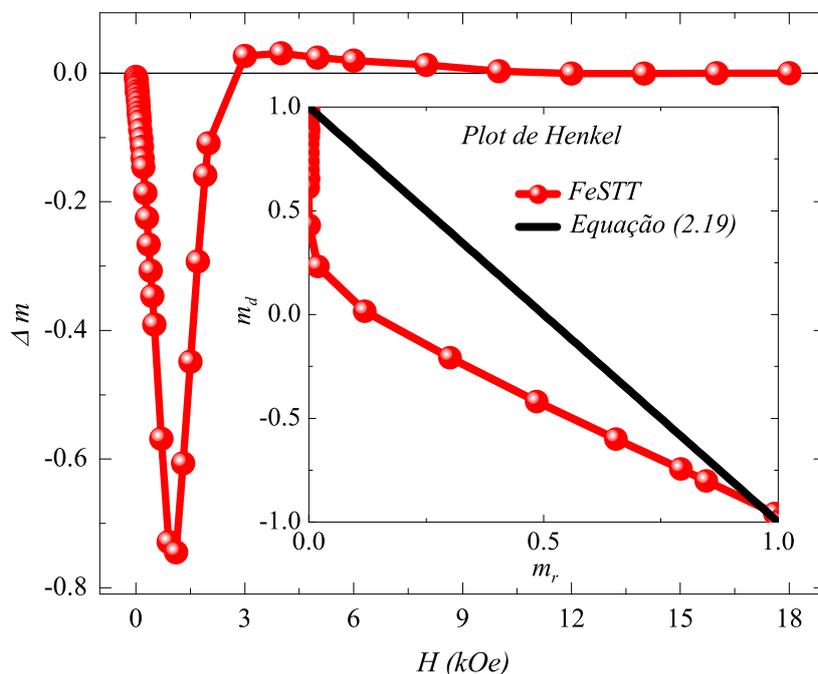
*NiSTT*. Esses gráficos nos revelam mais uma vez que as amostras de arranjos de nano-



**Figura 36:** Curva  $\Delta m$  e plot de Henkel para a amostra *NiSTT*.

fios de níquel apresentam interações predominantemente desmagnetizantes. Nota-se que temos em toda a região do gráfico de  $\Delta m$  a condição de que,  $\Delta m < 0$ , isto é associado ao fato de termos predominância das interações dipolares. Essas medidas ajudam a confirmar que nestes fios as regiões de contorno de grão impedem a propagação das paredes de domínio e assim cada grão se comporta como um único domínio.

As interações magnéticas evidenciadas para a amostra de ferro não tratada termicamente são uma composição de interações magnetizantes e desmagnetizantes, como mostra a **Figura 37**. É possível ver que existem pontos que ultrapassam a parte positiva da região  $\Delta m = 0$ . Esses pontos cumprem com  $\Delta m > 0$ , ou seja, as interações predominantes são magnetizantes. Isso justifica a possibilidade de termos mais de um modo de reversão da magnetização nas amostras de ferro. Pelo gráfico de Henkel, fica um pouco menos nítida esta região, onde as interações de troca são mais intensas. Contudo, observado com cuidado a região onde  $m_r \approx 1$ , vemos que existem pontos que ultrapassam a reta definida pela equação 2.19 (curva de Stoner). Nota-se também que as curvas  $\Delta m$  do níquel (*NiSTT*) e do ferro (*FeSTT*) apresentam mínimos de  $\Delta m$  praticamente iguais.



**Figura 37:** Curva  $\Delta m$  e plot de Henkel para a amostra *FeSTT*.

Isso evidencia o fato dos grãos desses materiais apresentarem o mesmo comprimento.

O comportamento das interações dos arranjos de nanofios de cobalto é o mesmo das amostras de ferro, como vemos na **Figuras 38**. Aqui destacamos o fato de ambas as interações da amostra *CoSTT* serem menos intensas do que na amostra de ferro. Com o intuito de entender melhor esse comportamento, verificamos na literatura que o mínimo das curvas  $\Delta m$  aumenta à medida que aumentamos o comprimento dos nanofios, de forma que, quanto maior o comprimento dos nanofios maior a intensidade das interações dipolares. Isto se justifica em decorrência da diminuição do fator desmagnetizante ao longo do fio. Esse resultado também confirma o fato dos grãos dos nanofios do cobalto possuírem o comprimento (semi-eixo  $c$ ) menor do que os do níquel e do ferro.

De forma geral, a análise das interações magnéticas nos ajuda a entender o comportamento magnético das interações de uma forma qualitativa sem nos dar elementos para quantificar a intensidade das interações magnéticas. Essa é uma questão em aberto na literatura.

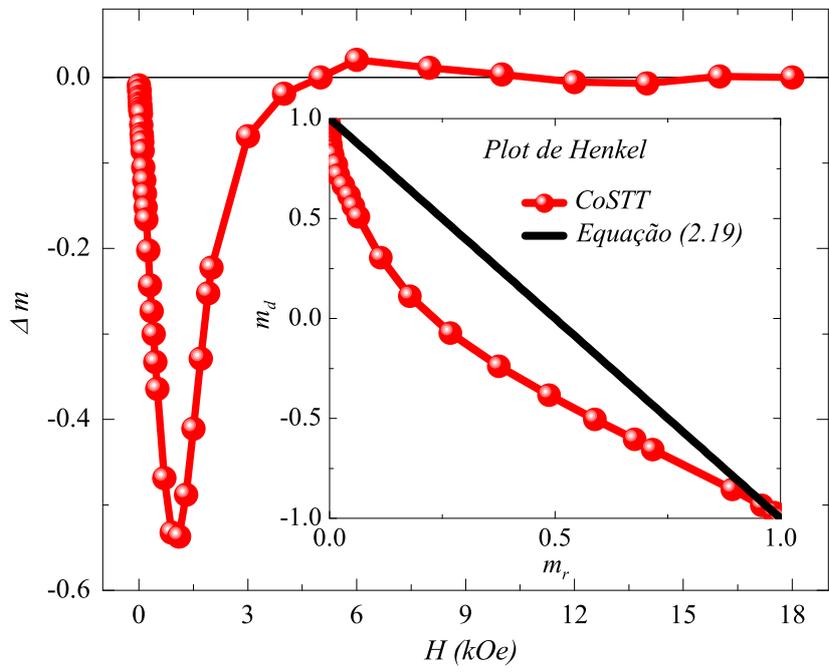


Figura 38: Curva  $\Delta m$  e plot de Henkel para a amostra *CoSTT*.

## 5 MODELOS

Neste capítulo apresentamos alguns modelos que nos permitirão analisar os modos de reversão da magnetização de nossas amostras e determinar o campo de anisotropia através de parâmetros experimentais. Em particular, para o modo de reversão da magnetização coerente foi possível determinar os laços de histerese através da minimização de energia livre total. Apresentaremos também um modelo para o cálculo da intensidade das interações magnéticas. Este modelo pode ser usado para quantificar as interações existentes em qualquer amostra magnética. E por fim, discutiremos um modelo para determinação da constante de anisotropia de superfície para nanofios isolados.

### 5.1 Modo Coerente de Reversão da Magnetização para Estudo do Campo de Anisotropia

Para a construção deste modelo nos baseamos nas seguintes proposições:

1. Os nossos nanofios são policristalinos, formados por cadeias de grãos cristalinos.
2. Observamos que nossas amostras apresentam evidências marcantes de que não temos propagação de paredes de domínio.
3. Considerando as dimensões dos nanofios, a literatura mostra que o modo de reversão da magnetização predominante é o coerente.
4. A baixa coercividade e remanência evidenciam que nossas amostras são magneticamente moles.
5. Não existe na literatura um modelo que estude a dependência angular da coercividade e da remanência como ponto de partida para se determinar parâmetros como campo de anisotropia.

5. Modelos ..... 81

6. Medidas de curvas de magnetização mostram que a anisotropia uniaxial é evidente em nossas amostras.
7. As interações dipolares estão presente em nossas amostras.
8. Não existe modelo que relacione parâmetros microestruturais com dependência angular de grandezas magnéticas.
9. Imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão mostram que os grãos cristalinos estão orientados em forma de cadeias.
10. As curvas de coercividade e de remanência em função do ângulo das amostras tratadas e não tratadas supõem uma distribuição unissona dos momentos magnéticos, já que os dados dos gráficos variam gradativamente.
11. Os grãos cristalinos que formam nossos nanofios apresentam formato de elipsóides prolatos.
12. A energia de troca não influencia no cálculo da energia livre total, pois neste caso, é constante.

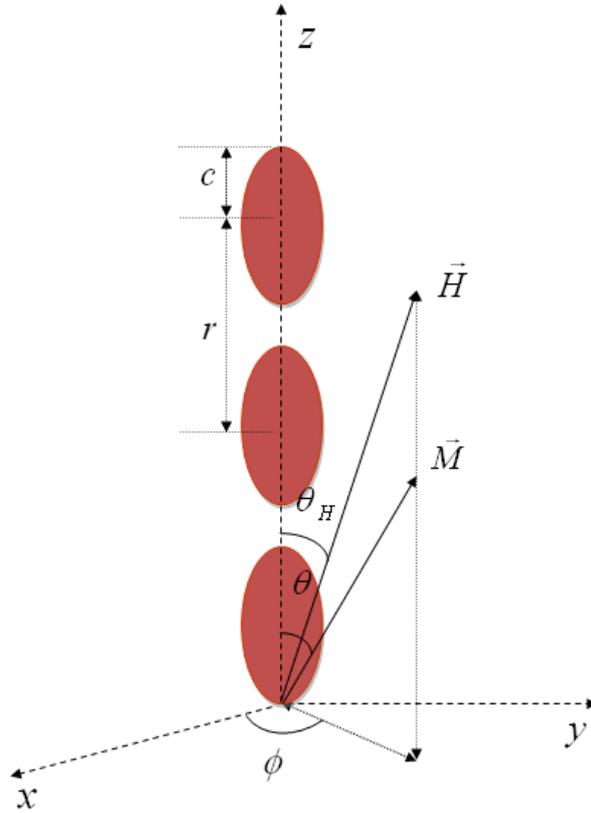
Após apresentarmos todos esses aspectos, tomaremos como base para iniciar nosso estudo as energias predominantes. Assumiremos como ponto de partida que os grãos alongados são elipsóides iguais. Adotaremos o sistema de coordenadas esférico para expressar o campo aplicado e a magnetização e assumiremos como é de conhecimento que em sistemas formados por partículas elipsoidais como, elipsóides prolatos e oblatos, as direções de equilíbrio da magnetização são definidas no plano polar, de modo que, em coordenadas esféricas temos  $\phi = \phi_H$ , como representado na **Figura 39** para elipsóides prolatos.

Analisando os critérios, podemos dizer que as energias predominantes em nossas amostras são: Zeeman, desmagnetizante, interação dipolar entre grãos e entre nanofios. Começaremos descrevendo cada energia e adaptando à realidade de nossas amostras.

• **Energia Zeeman**

A energia Zeeman é dada por:

$$E_{Zee} = -V\vec{M}\cdot\vec{H}, \quad (5.1)$$



**Figura 39:** Cadeia de elipsóides prolato, supondo um nanofio policristalino.

onde  $V$  é o volume da amostra,  $\vec{H}$  é o campo magnético externo e  $\vec{M}$  é a magnetização do material. Considerando a **Figura 39** podemos escrever,  $\vec{M} = M_S(\text{sen}\theta\text{cos}\phi\hat{x} + \text{sen}\theta\text{sen}\phi\hat{y} + \text{cos}\theta\hat{z})$  e  $\vec{H} = H(\text{sen}\theta_H\text{cos}\phi\hat{x} + \text{sen}\theta_H\text{sen}\phi\hat{y} + \text{cos}\theta_H\hat{z})$  de modo que,

$$E_{Zee} = -V_{fio}M_S H \text{cos}\varphi, \tag{5.2}$$

sendo,  $\varphi = \theta - \theta_H$  e  $V_{fio} = nV_e$ . Sendo  $V_e$  o volume de um elipsóide prolato e  $n$  o número de elipsóides em um fio.

• **Energia Magnetocristalina**

Em muitos trabalhos sobre arranjos de nanofios magnéticos de materiais como o níquel e o ferro que apresentam estrutura cristalina cúbica, a energia magnetocristalina é desconsiderada quando comparadas com outros tipos de energias [18, 27, 34]. Agora, se a estrutura cristalina estudada é hexagonal, como o cobalto por exemplo, a energia magnetocristalina apresenta relevância e não pode ser desprezada. A magnetização para este sistema faz um ângulo  $\theta$  com o eixo maior da estrutura hexagonal. Com isso, a energia

magnetocristalina para uma nanofio é,

$$E_{MC}^h = V[K_0 + K_1 \cos^2\theta + K_2 \cos^4\theta + \dots]. \quad (5.3)$$

Todavia, desejamos definir a equação para energia cristalina para esse sistema na forma de potências de seno. Assim, substituindo a expressão  $\cos^2\theta$  por  $1 - \sin^2\theta$  na equação 5.3, temos:

$$E_{MC}^h = V_{fio}[K_0 + K_1 \sin^2\theta + K_2 \sin^4\theta + \dots]. \quad (5.4)$$

onde  $K_0$ ,  $K_1$  e  $K_2$  são constantes magnetocristalinas dadas em  $erg/cm^3$ . Como  $K_0$  não depende do ângulo pode ser desconsiderado. Para muitos casos  $K_2$  pode ser desprezado também, inclusive amostras formadas por arranjos de nanofios. Então, a análise da energia anisotrópica fica em termos da constante  $K_1$  do material e pode ser reescrita como:

$$E_{MC}^h = V_{fio}K_1 \sin^2\theta. \quad (5.5)$$

Assim, se  $K_1 > 0$ , a energia mínima será quando  $\theta = 0$ , ou seja, na direção [0001], sendo, portanto, esta a direção do eixo fácil de magnetização. Já se  $K_1 < 0$ , o plano da base será de fácil magnetização. Para o estudo de arranjos de nanofios de cobalto a energia magnetocristalina não pode ser desconsiderada como evidenciam muitos trabalhos [5, 37, 38, 39].

### • Energia Desmagnetizante

A energia desmagnetizante é dada por:

$$E_{Des} = -\frac{1}{2}V\vec{M}\vec{N}_d\vec{M}, \quad (5.6)$$

Considerando uma partícula na forma de um elipsóide prolato, podemos escrever o tensor de forma como:

$$\vec{N}_d = \begin{bmatrix} N_a & 0 & 0 \\ 0 & N_b & 0 \\ 0 & 0 & N_c \end{bmatrix}. \quad (5.7)$$

onde neste caso,  $N_a = N_b$  e o vetor magnetização é expresso como,  $\vec{M} = M_s(\sin\theta\cos\phi\hat{x} + \sin\theta\sin\phi\hat{y} + \cos\theta\hat{z})$ . Substituindo  $\vec{N}_d$  e  $\vec{M}$  na expressão 5.6, encontramos a energia desmagnetizante para um elipsóide prolato.

$$E_{Des}^e = 2\pi V_e M_s^2 [\cos^2\theta N_c + \sin^2\theta N_a], \quad (5.8)$$

sendo,  $M_s$  a magnetização de saturação,  $V_e$  o volume de um esferóide prolato e  $N_a$  e  $N_c$  são dadas pelas equações 2.6 e 2.7, respectivamente. Para  $n$  elipsóides ficamos com,

$$E_{Des} = 2\pi n V_e M_s^2 [\cos^2\theta N_c + \sin^2\theta N_a], \quad (5.9)$$

Usando a relação trigonométrica,  $1 - \sin^2\theta$ , e desconsiderando o termo sem dependência angular, reescreve-se a equação 5.9 na forma:

$$E_{Des} = 2\pi n V_e M_s^2 (N_a - N_c) \sin^2\theta, \quad (5.10)$$

Por outro lado, como  $V_{fio} = nV_e$ ,  $N_c = N_{//}$  e  $N_a = (1 - N_{//})/2$ , temos a energia desmagnetizante para um nanofio formado por  $n$  elipsóides,

$$E_{Des} = \pi V_{fio} M_s^2 (1 - 3N_{//}) \sin^2\theta. \quad (5.11)$$

#### • Energia de Interação Dipolar entre Grãos

A energia de interação dipolar entre partículas elipsoidais (neste caso, elipsóides prolatos) em um nanofio é dada por:

$$E_{IDP} = n \frac{V_e^2 M_s^2}{r^3} k_n (1 - 3\cos^2\theta), \quad (5.12)$$

onde,  $M_s$  é a magnetização de saturação e  $k_n$  é uma constante resultante do somatório devido à interação entre dipolos na cadeia, dada por:

$$k_n = \sum_{i=1}^n \frac{(n-i)}{ni^3}, \quad (5.13)$$

sendo,  $n$  o número de elipsóides que formam o fio e  $i$  o número de interações entre elipsóides. Usando a relação  $1 - \sin^2\theta$  em 5.12 e desprezando o termo sem dependência angular, obtemos:

$$E_{IDP} = V_{fio} \frac{3V_e M_s^2}{r^3} k_n \sin^2\theta. \quad (5.14)$$

#### • Energia de Interação Dipolar entre Nanofios

Considerando a aproximação de campo médio feita por Encinas-Oropesa [23], podemos escrever a energia de interação dipolar entre fios para uma amostra formada por

arranjos de nanofios como:

$$E_{IDF} = \frac{1}{2}V_a P(\vec{M}\bar{N}_d^t\vec{M} - \vec{M}\bar{N}_d\vec{M}). \quad (5.15)$$

onde  $V_a$  é o volume da amostra e  $P$  o fator de empacotamento. Para a interação entre fios em termos do fator de empacotamento, considera-se que os nanofios possuem geometria cilíndrica e que a razão diâmetro/comprimento  $\ll 1$ . Neste caso, não existe componente do tensor de forma na direção dos eixos dos nanofios. Então, tomando o eixo do nanofio na direção  $z$ ,  $\bar{N}_d$  o tensor de forma dos fios e  $\bar{N}_d^t$  o tensor de forma da amostra, em uma representação matricial temos,

$$\bar{N}_d = \begin{bmatrix} 2\pi & 0 & 0 \\ 0 & 2\pi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad \text{e} \quad \bar{N}_d^t = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4\pi \end{bmatrix}. \quad (5.16)$$

A magnetização em coordenadas esféricas será,

$$\vec{M} = M_s(\text{sen}\theta\text{cos}\phi\hat{x} + \text{sen}\theta\text{sen}\phi\hat{y} + \text{cos}\theta\hat{z}). \quad (5.17)$$

Substituindo as expressões 5.16 e 5.17 na equação 5.15, encontra-se a energia de interação dipolar entre fios.

$$E_{IDF} = 2\pi M_s^2 V_a P \frac{(2 - 3\text{sen}^2\theta)}{2}. \quad (5.18)$$

Desprezando o termo sem dependência angular, tem-se uma expressão explícita de um sistema com anisotropia uniaxial.

$$E_{IDF} = -3\pi M_s^2 V_a P \text{sen}^2\theta. \quad (5.19)$$

A fim de determinarmos o campo de anisotropia por parâmetros microestruturais e através da dependência angular da coercividade e da remanência reduzida propomos um modelo que obedece inicialmente os critérios de Stoner-Wohlfart [22]. A **Figura 39** mostra que nossos nanofios são formados por pequenas partículas elipsoidais, de modo que assumiremos que cada partícula apresenta configuração magnética de monodomínio, onde o modo predominantemente de reversão da magnetização é o modo coerente. Partindo das expressões encontradas para as energias predominantes em nanofios, escrevemos a expressão para a energia livre total de um nanofio como:

$$E_{fio} = \left\{ \pi M_S^2 \left[ \frac{3V_e k_n}{\pi r^3} + (1 - 3N_{//}) + \frac{K_1}{\pi M_S^2} \right] \text{sen}^2(\varphi + \theta_H) - M_S H \cos(\varphi) \right\} V_{fio}. \quad (5.20)$$

Afim de termos a energia livre total para um nanofio como uma densidade de energia, dividimos  $E_{fio}$  por  $V_{fio}$ . Com isso, escrevemos

$$E_{fio}^d = \pi M_S^2 \left[ \frac{3V_e k_n}{\pi r^3} + (1 - 3N_{//}) + \frac{K_1}{\pi M_S^2} \right] \text{sen}^2(\varphi + \theta_H) - M_S H \cos(\varphi). \quad (5.21)$$

Agora considerando a energia de interação dipolar entre fios para uma amostra formada por arranjos de nanofios, ( $E_{IDF} = -3\pi V_a P \text{sen}^2\theta$ ) e dividindo-a pelo volume da amostra ( $V_a$ ), encontramos a densidade de energia de interação dipolar entre fios,  $E_{IDF}^d = -3\pi P \text{sen}^2\theta$ . Somando  $E_{IDF}^d$  com a  $E_{fio}^d$ , determinamos a expressão da densidade de energia livre total para amostras formadas por arranjos de nanofios.

$$E^d = \pi M_S^2 \left[ \frac{3V_e k_n}{\pi r^3} + (1 - 3N_{//}) + \frac{K_1}{\pi M_S^2} - 3P \right] \text{sen}^2(\varphi + \theta_H) - M_S H \cos(\varphi). \quad (5.22)$$

Podemos escrever a energia livre total de forma adimensional,

$$\eta = \frac{1}{2} \text{sen}^2(\varphi + \theta_H) - f \cos(\varphi), \quad (5.23)$$

onde,  $\eta = E^d / K_{efe}$ ,  $f = H / H_A$  e  $H_A = K_{efe} / M_S$  [22]. O termo  $K_{efe}$  é a constante efetiva da amostra. Com isso, o campo de anisotropia da amostra é dado por:

$$H_A = 2\pi M_S^2 \left[ 1 + \frac{K_1}{\pi M_S^2} + 3 \left( \frac{V_e k_n}{\pi r^3} - N_{//} - P \right) \right], \quad (5.24)$$

O campo de anisotropia é o campo efetivo devido à todas as energias que contribuem para a densidade de energia livre total da amostra.

### 5.1.1 Determinação do Campo de Anisotropia usando a Dependência Angular da Coercividade

Afim de encontrar o campo de anisotropia para sistemas interagentes, partimos da metodologia usada no modelo de Stoner-Wohlfart. Tomando a expressão para a densidade de energia livre total para amostras compostas por arranjos de nanofios, temos:

$$E^d = \pi M_S^2 \left[ \frac{3V_e k_n}{\pi r^3} + (1 - 3N_{//}) + \frac{K_1}{\pi M_S^2} - 3P \right] \text{sen}^2(\varphi + \theta_H) - M_S H \cos(\varphi). \quad (5.25)$$

escrevemos novamente a expressão para  $E^d$  de forma adimensional, tal que,

$$\eta = \frac{1}{2} \text{sen}^2(\varphi + \theta_H) - f \cos(\varphi), \quad (5.26)$$

sendo,  $\eta = E^d/K_{efe}$ ,  $f = H/H_A$  e  $H_A = K_{efe}/M_S$ . Pelas condições de mínimos da densidade de energia livre adimensional, escrevemos:

$$\left. \frac{d\eta}{d\varphi} \right|_{\varphi=\varphi_0} = \frac{1}{2} \text{sen}2(\varphi_0 + \theta_H) + f \text{sen}(\varphi_0) = 0, \quad (5.27)$$

$$\left. \frac{d^2\eta}{d\varphi^2} \right|_{\varphi=\varphi_0} = \cos2(\varphi_0 + \theta_H) + f \cos(\varphi_0) > 0. \quad (5.28)$$

Podemos calcular analiticamente a dependência angular do campo de nucleação em termos do ângulo do campo aplicado. O campo de nucleação é aquele em que ocorre uma mudança abrupta da posição de equilíbrio estável da magnetização. Neste caso, o sinal de desigualdade usado na equação 5.28 é substituído pelo sinal de igualdade, isso porque o ponto de inflexão que corresponde ao campo de nucleação exige a segunda derivada nula. Com isso, no equilíbrio as equações 5.27 e 5.28 formam o seguinte sistema:

$$\begin{cases} \frac{1}{2} \text{sen}2(\varphi_0 + \theta_H) + f \text{sen}(\varphi_0) = 0, \\ \cos2(\varphi_0 + \theta_H) + f \cos(\varphi_0) = 0. \end{cases} \quad (5.29)$$

Isolando  $f$  nas expressão do sistema 5.29 e resolvendo o sistema encontramos a seguinte relação,  $2 \tan(\varphi_0) = \tan2(\varphi_0 + \theta_H)$ . Como  $\theta_0 = \varphi_0 + \theta_H$ , obtemos as seguintes relações:  $\tan(\theta_0) = \tan(-\theta_H)^{1/3} = \kappa$  e  $\tan(\varphi_0) = \kappa/(1 - \kappa^2)$ . Usando a segunda expressão do sistema 5.29 encontramos

$$f = - \frac{\cos2(\varphi_0 + \theta_H)}{\cos(\varphi_0)}. \quad (5.30)$$

Usando as relações entre  $\theta_0$ ,  $\theta_H$  e  $\varphi_0$  descritas anteriormente, reescrevemos a equação 5.30 como

$$f = -\frac{\sqrt{1 - \kappa^2 + \kappa^4}}{1 + \kappa^2}. \quad (5.31)$$

Substituindo  $\kappa$  por  $\tan(-\theta_H)^{1/3}$  e usando o fato de que  $\kappa^2 = \tan(\theta_H)^{2/3}$ , temos

$$f(\theta_H) = -\frac{1}{[\cos^{2/3}(\theta_H) + \sen^{2/3}(\theta_H)]^{3/2}} = \frac{1}{g_0}. \quad (5.32)$$

Esta expressão para  $g_0 = -[\cos^{2/3}(\theta_H) + \sen^{2/3}(\theta_H)]^{3/2}$  define o campo de nucleação para o modo coerente de reversão da magnetização de arranjos de nanofios policristalinos,  $H_n^i = H_A/g_0$ . É necessário observar que quando o campo magnético externo ( $\vec{H} = \vec{B} - 4\pi\vec{M}$ ) tende ao campo de nucleação  $H_n^i$ , a magnetização  $M$  é aproximadamente igual à magnetização remanente  $M_r$  que por sua vez é aproximadamente igual a zero no momento que o campo externo atinge o campo de nucleação, que é agora igual a  $B$ .

A expressão encontrada para o campo de nucleação ( $H_n^i$ ) apresenta a mesma dependência angular encontrada por Stoner-Wohlfarth [22]. Este campo de nucleação também não determina a coercividade ( $H_C$ ) em todos os pontos. É sabido que a coercividade é menor do que o campo de nucleação para a maioria dos pontos, de modo que,  $|H_n^i| \geq H_C$ . Por outro lado, também é sabido que o intervalo de estudo da dependência angular da coercividade pode ser restringido a  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$ . De modo que podemos supor duas condições limite: em  $\theta_H = 0$  e em  $\theta_H = \pi/2$ .

O campo de anisotropia em termos do campo de nucleação é escrito como:

$$H_A = -H_n^i(\cos^{2/3}(\theta_H) + \sen^{2/3}(\theta_H))^{3/2}, \quad (5.33)$$

onde  $H_A = |H_A|$ . Em  $\theta_H = 0$ , é conhecido que  $H_A = |H_n^i| = H_C$ , pois o laço de histerese é quadrado. Assumiremos aqui que somente para  $\theta_H = 0$ , temos  $H_A^0 = |H_n^i| = H_C$ , pois somente neste valor de campo podemos ter a garantia de que  $H_A = |H_n^i| = H_C = H_S$ . O campo de anisotropia  $H_A^0$  (campo  $H_A$  em  $\theta_H = 0$ ) não representa  $H_A$  de forma geral, apesar de  $H_A^0$  representar o campo de anisotropia em  $\theta_H = 0$ . Isso ocorre, por que o campo de anisotropia é um campo determinado pelo processo de reversão da magnetização em um intervalo e não somente em um ponto. Para  $\theta_H = \pi/2$  temos a diferença máxima de  $|H_n^i|$  em relação à  $H_C$ , pois a inclinação do laço de histerese é máxima em relação aos outros laços no intervalo de  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$ .

Como,  $H_C(\theta_H = 0) = |H_n^i(\theta_H = 0)| = |H_A^0/g_0(\theta_H = 0)| = H_A^0$ , para um  $\theta_H$  qualquer entre  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$  propomos,  $H_C(\theta_H = 0) = |H_A/y(\theta_H)|$ , onde  $|y(\theta_H = 0)| =$

$|g_0(\theta_H = 0)| = 1$ , esta é a única condição de contorno que podemos satisfazer, já que em  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$  temos,  $H_C \neq |H_n^i|$ . Sabemos que a variação da diferença do campo de nucleação para o campo coercitivo aumenta com o aumento de  $\theta_H$  no intervalo de  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$ . Propomos  $y(\theta_H)$  como,  $y(\theta_H) = 1 + \xi^{\pm\alpha}$ , onde,  $\xi = \theta_H/rad$  e  $\alpha > 0$  é um termo determinado experimentalmente em relação a um intervalo do campo coercitivo, ou seja, o intervalo onde as interações que prevalecem convergem para o modo coerente de reversão da magnetização. Com isso,  $\alpha$  é dado por:

$$\alpha = \left| \frac{1}{\ln \xi(\theta_H^f)} \left\{ \ln \left| \frac{H_C(\theta_H^i) - H_C(\theta_H^f)}{H_C(\theta_H^f)} \right| \right\} \right|, \quad (5.34)$$

onde  $\theta_H^i$  e  $\theta_H^f$  são os ângulos, inicial e final do intervalo  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$ . De forma geral,  $H_C(\theta_H^i)$  representa o maior valor da coercividade e  $H_C(\theta_H^f)$  o menor valor no intervalo onde o modo coerente de reversão da magnetização prevalece. Para se determinar  $\alpha$  temos que avaliar cada intervalo do campo coercitivo para o valor de  $\alpha$  que se ajusta à curva experimental, de modo que somente para um determinado intervalo ou para todo intervalo em  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$  a configuração do modo de reversão coerente da magnetização é predominante. Deixamos claro que a determinação de  $\alpha$  leva em consideração a condição de que para o maior valor  $H_C(\theta_H^i)$ , temos  $H_C(\theta_H^i) \approx H_A$  e então  $H_C(\theta_H^f)$  é o mínimo. Com isso, o novo campo de nucleação ( $H_n^f$ ) e a coercividade são dados agora por:  $|H_n^f| = |H_A/(1 + \xi^{\pm\alpha})| = H_C$ . Como,  $\alpha > 0$  e  $\xi \geq 0$ , temos  $|1 + \xi^{\pm\alpha}| > 0$ , logo,  $|1 + \xi^{\pm\alpha}| = 1 + \xi^{\pm\alpha}$ . Assim, escrevemos a expressão que define a dependência angular para a coercividade no intervalo  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$  como:

$$H_C = \frac{H_A}{1 + \xi^{\pm\alpha}}. \quad (5.35)$$

A análise a respeito do uso de  $H_C = H_A/(1 + \xi^{+\alpha})$  ou  $H_C = H_A/(1 + \xi^{-\alpha})$  é feita observando as condições de  $H_C(\theta_H = 0)$  máximo ou mínimo. Se  $H_C(\theta_H = 0)$  é máximo usa-se  $H_C = H_A/(1 + \xi^{+\alpha})$  e se  $H_C(\theta_H = 0)$  é mínimo usa-se  $H_C = H_A/(1 + \xi^{-\alpha})$ .

### 5.1.2 Determinação do Campo de Anisotropia usando a Dependência Angular da Remanência Reduzida

Para analisarmos a dependência angular da remanência através da densidade de energia livre total para uma amostra formada por arranjos de nanofios, devemos lembrar que o campo externo é,  $(\vec{H} = \vec{B} - 4\pi\vec{M})$ , de modo que quando a magnetização ( $M$ ) tende a magnetização remanente ( $M_r$ ), o campo  $H$  tende a zero. Dito isso, reescrevemos a ex-

pressão 5.22, considerando que o campo presente na amostra é  $B = 4\pi M$ , de modo que, a densidade de energia livre total para uma amostra composta por arranjos de nanofios formados por cadeias de partículas elipsoidais interagentes é,

$$E^d = \frac{\pi M_S^2}{2} \left[ \frac{3V_e k_n}{\pi r^3} + (1 - 3N_{//}) \frac{K_1}{\pi M_S^2} - 3P \right] \text{sen}^2(\varphi - \theta_H) - 4\pi M_r M_S \cos(\varphi). \quad (5.36)$$

Isso é possível de ser feito somente no ponto onde o campo externo é zero, ou seja, na remanência. Dito isso, a energia livre total de forma adimensional para um arranjo de nanofios pode ser escrita,

$$\eta = \frac{1}{2} \text{sen}^2(\varphi - \theta_H) - \gamma \cos(\varphi), \quad (5.37)$$

onde,  $\gamma = 4\pi M_S m_r / H_A$  e  $m_r = M_r / M_S$  é a remanência reduzida. Usando novamente as condições definidas por Stoner-Wohlfarth [17], a saber,  $d\eta/d\varphi|_{\varphi=\varphi_0} = 0$  e  $d^2\eta/d\varphi^2|_{\varphi=\varphi_0} \geq 0$ , encontramos

$$\gamma(\theta_H) = -\frac{1}{[\cos^{2/3}(\theta_H) + \text{sen}^{2/3}(\theta_H)]^{3/2}} = \frac{1}{g_0}, \quad (5.38)$$

Dessa forma, a remanência reduzida, passa a se chamar remanência reduzida de nucleação,  $m_r^i = H_r / g_0$ , sendo,  $H_r = H_A / (4\pi M_S)$ . Assim, como para a coercividade esta expressão para a remanência reduzida de nucleação não determina a remanência reduzida em todos os pontos. Na verdade, apenas em  $\theta_H = 0$ , onde podemos ter  $M_r = M_S$  e  $|m_r^i| = m_r = 1$ , temos a possibilidade de falar em remanência reduzida de nucleação, pois apenas para este laço de histerese,  $H_A = |H_n^i| = H_C = H_S$ , de forma que,  $|m_r^i| \leq m_r$ . Chamamos a remanência reduzida de remanência reduzida de nucleação por que quando o campo de nucleação é atingido o material encontra-se ainda com o valor da remanência reduzida, todavia, isto só é válido em  $\theta_H = 0$ . Então, como  $m_r(\theta_H = 0) = |m_r^i(\theta_H = 0)| = |H_r^0 / g_0(\theta_H = 0)| = H_r^0$ , usando as mesmas condições propostas para descrever a coercividade, escrevemos  $m_r(\theta_H)$  de forma geral no intervalo de  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$ , como:  $m_r(\theta_H) = H_r / y(\theta_H)$ , ou seja,  $m_r = H_r / (1 + \xi^{\pm\alpha})$  onde,  $\alpha$  pode ser determinado também por:

$$\alpha = \left| \frac{1}{\ln \xi(\theta_H^f)} \left\{ \ln \left| \frac{m_r(\theta_H^i) - m_r(\theta_H^f)}{m_r(\theta_H^f)} \right| \right\} \right|. \quad (5.39)$$

Para determinar  $\alpha$  aqui, usou-se o mesmo procedimento da coercividade, de modo que, em  $\theta_H = 0$  temos,  $H_r = m_r$ . O campo  $H_r^0 = H_A^0 / (4\pi M_S)$  não determina  $H_r$  em todos os

pontos, já que para determinar  $H_r$  é preciso descrever a variação do campo aplicado, de modo a determinar o campo de nucleação para cada  $\theta_H$ . Quando  $m_r(\theta_H = 0)$  é máximo usa-se  $m_r = H_r/(1 + \xi^{+\alpha})$  e se  $m_r(\theta_H = 0)$  é mínimo usa-se  $m_r = H_r/(1 + \xi^{-\alpha})$ . Assim,

$$m_r = \frac{H_r}{1 + \xi^{\pm\alpha}}. \quad (5.40)$$

A magnetização remanente em um sistema com anisotropia uniaxial apresenta duas possíveis direções de mínimo e máximo. Usualmente temos valores de máximo em  $\theta_H = 0$  e de mínimo em  $\theta_H = \pi/2$ , todavia isso pode inverter, de forma que podemos ter máximo em  $\theta_H = 0$  e mínimo em  $\theta_H = \pi/2$ .

A análise do campo de anisotropia deve ser feita sempre considerando os dados da coercividade, pois é o campo que se aproxima do campo de nucleação. A dependência angular da remanência para esta finalidade é um complemento para ter mais certeza da determinação do campo de anisotropia determinado pelos dados da coercividade.

## 5.2 Intensidade das Interações Magnéticas

Segundo a teoria de Stoner [22, 63] para partículas não interagentes, temos a seguinte relação:

$$m_d(H) = 1 - 2m_r(H). \quad (5.41)$$

onde,  $m_d(H) = MRD(H)/MRI(H_{max})$  e  $m_r(H) = MRI(H)/MRI(H_{max})$ . Então, Henkel [62] propôs que o desvio deste comportamento em sistemas reais era devido as interações entre as partículas. Com isso, os plots de Henkel são definidos como,  $m_d(H)$  versus  $m_r(H)$ . Posteriormente, Kelly et al. [64] e P. I Mayo et al. [65] introduziram um termo  $\Delta m$  na equação 5.41, dando a possibilidade de um estudo qualitativo das interações presentes em uma amostra. Com isso, a equação 5.41 foi reescrita como:

$$\Delta m = m_d(H) - [1 - 2m_r(H)]. \quad (5.42)$$

Para  $\Delta m < 0$ , as interações predominantes são desmagnetizantes e se  $\Delta m > 0$ , as interações são magnetizantes. Todavia, não existe um modelo baseado nas interações magnéticas que seja capaz de dar um valor numérico para a intensidade das interações magnéticas.

Baseando-nos nisto, propomos uma forma de calcular a intensidade das interações de

uma amostra magnética, ou seja, medir o valor do desvio gerado pelos dados de  $\Delta m$  em relação a 5.41. Para isso, lembremo-nos do fato de que o gráfico de Henkel define uma região delimitada pelas expressões 5.41 e 5.42. Então, a área definida por essas curvas sugere um valor para as interações magnéticas.

A integral definida para cálculo da área entre duas funções segue o seguinte teorema: a área entre os dois gráficos das funções  $f(x)$  e  $g(x)$  no intervalo  $[B, C]$  é dada por,

$$A = \int_B^C |f(x) - g(x)| dx. \tag{5.43}$$

Para o caso em questão, notamos que o passo adotado (intervalo de campo aplicado) na medida do plot de Henkel corresponde ao intervalo definido pelos pontos que definem as curvas das equações 5.41 e 5.42. A expressão 5.43 em termos de  $m_r$  varia com  $\Delta m$  e  $m_r$ , assim, o procedimento adotado na equação 5.43 para o cálculo da área em um intervalo, deverá ser tomado para cada  $\Delta m$  encontrado. Tomando um  $\Delta m$  arbitrário ( $\Delta m_1$ ), calculamos a área delimita pelas curvas das equações 5.41 e 5.42. De forma que encontramos:

$$A_{ij} = \int_{B_i}^{C_j} |\Delta m_1| dm_r. \tag{5.44}$$

Com isso, escrevemos a área  $A_{ij}$  no intervalo  $[B_i, C_j]$  do intervalo total  $[0, 1]$  como,  $A_{ij} = \Delta m_1(C_j - B_i)$ . O intervalo total da variação de  $m_r$  se restringe sempre a  $[0, 1]$ . Assim, para o intervalo total, considerando todos os  $\Delta m$ , escrevemos:

$$I(\Delta m) = \sum_{i=1}^N |\Delta m_i|(1 - 0) = \sum_{i=1}^N |\Delta m_i|. \tag{5.45}$$

onde,  $I(\Delta m)$  fornece informação sobre o valor das interações magnéticas.

### 5.3 Constante de Anisotropia de Superfície

O estudo da anisotropia de superfície de nanofios ferromagnéticos é um assunto pouco frequente em artigos, isso porque não existem muitos modelos capazes de descrever um mecanismo eficaz para esta análise. Com isso, gera-se uma discussão sobre este tipo de anisotropia e alguns autores até citam o assunto em suas discussões, mas não tratam o problema de forma direta. Para esta abordagem propomos um modelo para estudar a

anisotropia de superfície de nanofios ferromagnéticos individuais. Partimos do fato da magnetização ser descrita no regime estático sem dependência espacial, de modo que, o campo de nucleação nos nanofios em questão define o modo coerente de reversão da magnetização. Esta discussão tem como base uma sugestão descrita por Padron e colaboradores [76].

Começaremos fazendo uma descrição das energias envolvidas para cada suposto nanofio. Esses nanofios são vistos de duas formas: primeiro consideramos o nanofio como uma cadeia de elipsóides prolatos e segundo a possibilidade do nanofio ser um cilindro.

- Primeiro ponto de vista

Os termos predominantes na expressão da energia livre total para um nanofio formado por uma cadeia de elipsóides prolatos são: a energia de interação dipolar entre grãos, a energia desmagnetizante, a energia magnetocristalina e a energia Zeeman. A expressão para a energia livre total para este caso já foi definida anteriormente pela expressão 5.20,

$$E_{fio} = \left\{ \pi M_S^2 \left[ \frac{3V_e k_n}{\pi r^3} + (1 - 3N_{//}) + \frac{K_1}{\pi M_S^2} \right] \text{sen}^2(\varphi + \theta_H) - M_S H \cos(\varphi) \right\} V_{fio}. \quad (5.46)$$

Com isso, escrevemos a densidade de energia como,

$$E_{fio}^d = \pi M_S^2 \left[ \frac{3V_e k_n}{\pi r^3} + (1 - 3N_{//}) + \frac{K_1}{\pi M_S^2} \right] \text{sen}^2(\varphi + \theta_H) - M_S H \cos(\varphi). \quad (5.47)$$

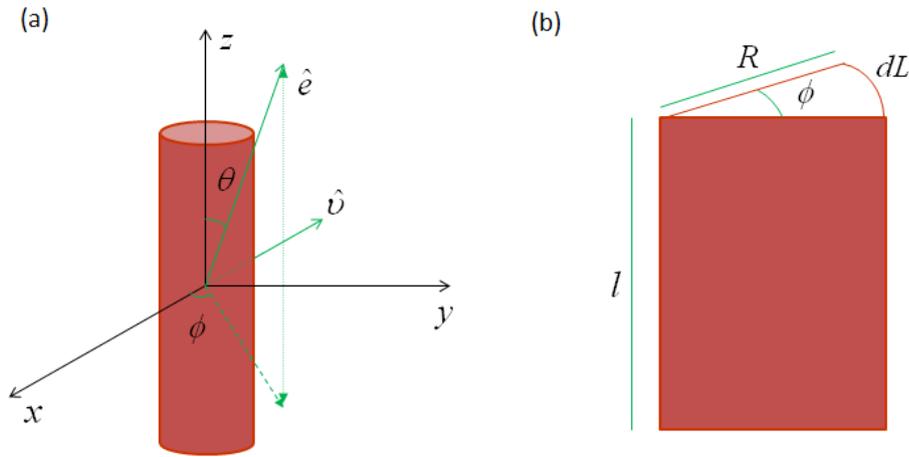
Lembramos que  $M_S$  é a magnetização de saturação,  $r$  é a distância entre elipsóides centro a centro,  $N_{//}$  é o fator desmagnetizante ao longo do eixo da cadeia de elipsóides e  $k_n = \sum_{i=1}^n (n - i)/ni^3$ . Em  $k_n$ ,  $n$  representa o número de elipsóides que formam o fio e  $i$  o número de interações entre elipsóides.

- Segundo ponto de vista

Para descrever a densidade de energia para este caso, onde o nanofio possui a forma cilíndrica, esboçaremos primeiro a densidade de energia de superfície para este tipo de nanofio. De acordo com as investigações de Néel, a expressão para a energia de superfície para o caso onde a magnetização é escrita no regime estático e sem dependência espacial, é dada por:

$$E_S = -K_S \int_S (\hat{v} \cdot \hat{e})^2 dA_S. \quad (5.48)$$

onde,  $\hat{e}$  é um vetor na direção da magnetização e  $\hat{v}$  à normal a superfície do cilindro. Considerando a **Figura 40 (a)**, escrevemos  $\hat{e}$  em coordenadas esféricas, ou seja,  $\hat{e} = \text{sen}\theta\text{cos}\phi\hat{i} + \text{sen}\theta\text{sen}\phi\hat{j} + \text{cos}\theta\hat{k}$  e tomando a normal como,  $\hat{v} = -\hat{i}$ , ficamos com,  $\hat{v} \cdot \hat{e} = -\text{sen}\theta\text{cos}\phi$ .



**Figura 40:** Cilindro: (a) sistema utilizado para determinar os vetores  $\hat{e}$  e  $\hat{v}$ , (b) corte transversal no cilindro mostrando suas dimensões e a relação entre,  $R$ ,  $\phi$  e o comprimento da base da circunferência do cilindro ( $L=2\pi R$ ).

Agora com auxílio da **Figura 40 (b)**, escrevemos as seguintes relações,  $dL = R d\phi$  e  $dA_S = l dL$ , com isso, escrevemos,  $dA_S = R l d\phi$ . Dito isso, reescrevemos a expressão 5.48 como,

$$E_S = -K_S R l \int_0^{2\pi} (-\text{sen}\theta\text{cos}\phi)^2 d\phi = -K_S R l \text{sen}^2\theta \int_0^{2\pi} \text{cos}^2\phi d\phi, \quad (5.49)$$

$$E_S = -\frac{K_S R l \text{sen}^2\theta}{2} \left[ \int_0^{2\pi} d\phi + \int_0^{2\pi} \text{cos}2\phi d\phi \right], \quad (5.50)$$

$$E_S = -\frac{K_S R l \text{sen}^2\theta}{2} \left[ 2\pi + \left( \frac{\text{sen}2\phi}{2} \right)_0^{2\pi} \right] = -\pi R l K_S \text{sen}^2\theta. \quad (5.51)$$

Como desejamos acrescentar a energia de superfície à expressão da energia livre total para um nanofio com formato cilíndrico, usamos a relação,  $E_S = E_S^V V_{fio} = E_S^V (\pi R^2 l)$ . Lembramos que  $l$  é o comprimento do cilindro (do nanofio),  $R$  é o raio do cilindro (de um poro da

membrana de alumina) e  $E_S^V$  a densidade de energia volumétrica, dada por:

$$E_S^V = -\frac{K_S}{R} \text{sen}^2\theta. \quad (5.52)$$

Agora vamos escrever a expressão geral para a densidade de energia livre total para esta abordagem. Para isso, consideraremos a expressão 5.47, onde,  $N_{//} = 0$  e  $k_n = 0$ . Dito isso e colocando a equação 5.52 na expressão da densidade de energia livre total, resulta

$$E_{fio}^d = \pi M_S^2 \left( 1 - \frac{K_S}{\pi R M_S^2} + \frac{K_1}{\pi M_S^2} \right) \text{sen}^2\theta - M_S H \cos(\theta - \theta_H). \quad (5.53)$$

Para determinarmos a constante de anisotropia de superfície igualamos as expressões 5.47 e 5.53. Com isso, encontramos

$$K_S = \pi R M_S^2 \left[ 3N_{//} - \frac{k_n}{2q^2} \left( \frac{2qa}{r} \right)^3 \right]. \quad (5.54)$$

## 6 RESULTADOS GERAIS

Neste capítulo discutimos todos os modelos apresentados e fazemos aplicações destes às nossas medidas experimentais. Pretendemos deixar claro aqui a importância de cada modelo proposto.

### 6.1 Determinação do Campo de Anisotropia usando o Modelo para o Modo Coerente de Reversão da Magnetização

Com base na discussão apresentada podemos encontrar as possíveis direções de estabilidade da magnetização em relação ao campo aplicado, para isso, é necessário determinar os mínimos da densidade de energia. Como é conhecido, os mínimos de uma função são determinados pelas condições de derivada primeira nula e derivada segunda positiva, ambas em uma posição de equilíbrio. Com isso, reescrevemos as relações 5.26, 5.27 e 5.28 em função de  $\theta$ , de modo que,

$$\eta = \frac{1}{2} \text{sen}^2(\theta) - f \cos(\theta - \theta_H), \quad (6.1)$$

$$\left. \frac{d\eta}{d\theta} \right|_{\theta=\theta_0} = \frac{1}{2} \text{sen}2(\theta) + f \text{sen}(\theta - \theta_H) = 0, \quad (6.2)$$

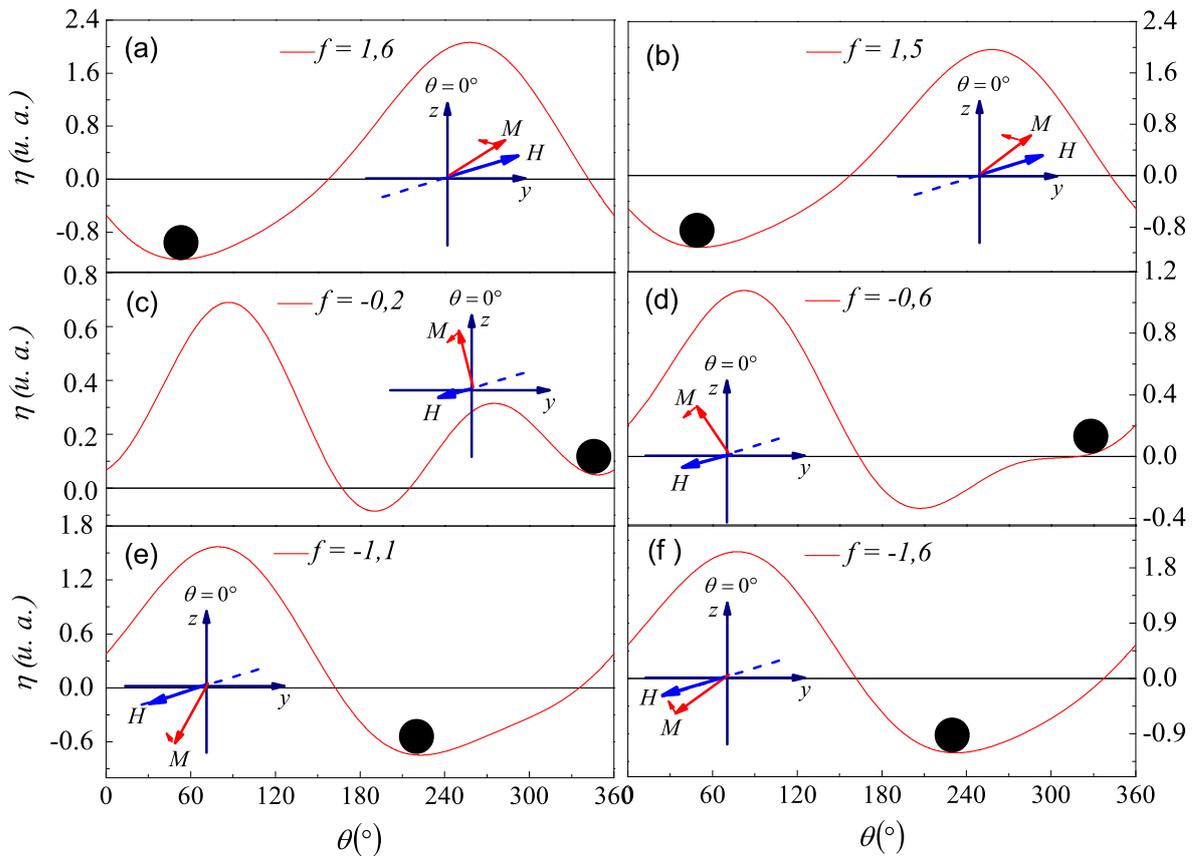
$$\left. \frac{d^2\eta}{d\theta^2} \right|_{\theta=\theta_0} = \cos2(\theta) + f \cos(\theta - \theta_H) > 0. \quad (6.3)$$

onde  $\theta = \varphi + \theta_H$ . Observamos que podemos encontrar soluções analíticas para a equação 6.2 para as situações onde,  $\theta_H = 0, 90^\circ$  e  $180^\circ$  [22], porém para outros valores de  $\theta_H$  necessitamos de métodos numéricos para encontrar as soluções. Notemos que as expressões 6.1, 6.2 e 6.3 envolvem funções trigonométricas o que nos permite dizer que dependendo

do valor do campo reduzido ( $f$ ), podemos encontrar mais de um mínimo como ponto de equilíbrio estável para a magnetização.

Afim de compreender a relação de equilíbrio da magnetização, estudamos a variação da densidade de energia em função do ângulo de equilíbrio da magnetização para o caso em que  $\theta_H = 70^\circ$  usando diferentes valores de  $f$ . Para isso, desenvolvemos um algoritmo para calcular as posições de equilíbrio. O algoritmo encontra-se no apêndice A. Com base nisso, esboçamos também as direções relativas entre campo aplicado e magnetização.

Observamos que a densidade de energia livre em função de  $\theta$  pode apresentar mais de um mínimo, de modo que, o estudo da direção de equilíbrio da magnetização depende de todo o processo de magnetização com a variação do campo aplicado como representado na **Figura 41**. Sabendo que a posição de equilíbrio que a magnetização assume depende do valor do campo aplicado, podemos tirar algumas conclusões em termos de  $f$ .



**Figura 41:** Variação da densidade de energia mostrando à posição de equilíbrio da magnetização.

Considerando  $f = 1,6$ , quase saturamos a amostra. Neste caso, o campo aplicado ( $H$ ) mantém a magnetização da amostra um pouco desviada da sua direção e sentido, como mostra a representação vetorial de  $H$  e  $M$ . Para esta curva notamos que temos apenas um mínimo em aproximadamente  $\theta = 50^\circ$  (**Figura 41 (a)**).

- 2<sup>a</sup>

Para  $f = 1,5$  ocorre um aumento do desvio da magnetização em relação ao campo aplicado. Isso mostra que a intensidade do campo é fundamental para se determinar a posição de equilíbrio estável da magnetização. É possível ver que na **Figura 41 (b)** temos também apenas um mínimo em aproximadamente  $\theta = 47^\circ$ . Notamos ainda que a diminuição do valor do campo, gera uma acentuação da curva da energia, isso é o início do processo de histerese.

- 3<sup>a</sup>

Em  $f = -0,2$ , vemos que o campo aplicado inverte o sentido da magnetização. Esse é o começo do processo de rotação da magnetização da amostra. A **Figura 41 (c)** apresenta duas posições de equilíbrio estável para a magnetização, ou seja, um mínimo global em aproximadamente  $\theta = 190^\circ$  e um mínimo local em  $\theta = 340^\circ$ . A análise da sequência destes gráficos é muito importante, isso porque poderíamos pensar que a magnetização se encontra na posição de equilíbrio estável em  $\theta = 190$ , já que este ponto é um mínimo global. No entanto, comparando os gráficos das **Figura 41 (a)** e **Figura 41 (c)** é possível perceber que as ramificações dos gráficos em torno de  $\theta = 330^\circ$  são iguais, o que nos permite concluir que a magnetização encontra-se nesta posição de equilíbrio, obedecendo assim, a todo o processo de magnetização da amostra. Mais uma vez percebemos a ocorrência do processo de histerese.

- 4<sup>a</sup>

Para  $f = -0,6$  temos a magnetização em uma posição de equilíbrio estável em  $\theta = 320^\circ$ , que se tornará a qualquer momento instável, isto é, o ponto de mínimo local em que a magnetização se encontrava se transformará em um ponto de inflexão. Nesta mudança ocorre um “salto” da magnetização para um mínimo mais próximo, de forma que a magnetização faz um movimento rotacional abrupto em  $\theta = 220^\circ$  como apresenta a **Figura 41 (d)**.

- 5<sup>a</sup>

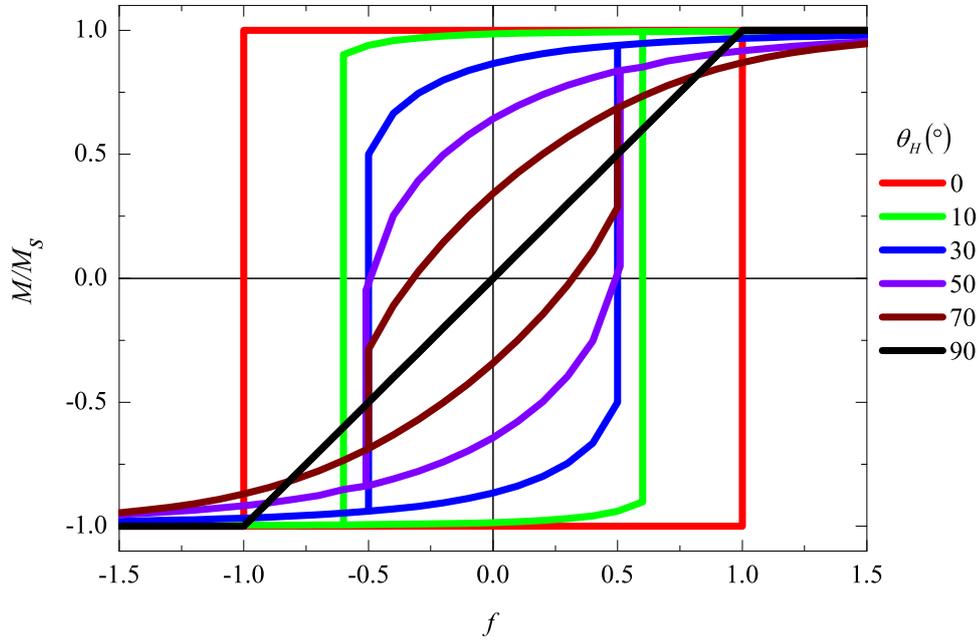
Em  $f = -1, 1$  é possível ver que ocorreu uma transição abrupta da magnetização de  $\theta = 320^\circ$  para  $\theta = 220^\circ$ , onde a energia livre apresenta um mínimo. Observamos que da **Figura 41 (d)** para **Figura 41 (e)** ocorre uma mudança no sentido de rotação da magnetização, ou seja, na **Figura 41 (d)** a rotação ocorre no anti-sentido horário, já na **Figura 41 (e)** ocorre em sentido horário. Todavia, na **Figura 41 (e)** a magnetização encontra-se mais próxima da saturação negativa do que na **Figura 41 (d)**, isto é,  $\theta^{(d)} - \theta_H = 320^\circ - 250^\circ = 70 > \theta_H - \theta^{(e)} = 250^\circ - 220^\circ = 30^\circ$ .

- 6<sup>a</sup>

Para finalizar em  $f = -1, 6$  a magnetização encontra-se próxima à posição de saturação, onde  $\theta = 230^\circ$ , ou seja, quase alinhada ao campo magnético no sentido negativo. Neste caso temos apenas um mínimo estável como mostrado pela **Figura 41 (f)**. As análises a respeito do processo de magnetização sempre devem levar em conta todo o processo, afim de evitar interpretações erradas, como no caso da **Figura 41 (c)**, que apresenta dois mínimos. Então, para saber qual mínimo define a posição de equilíbrio da magnetização é necessário conhecer toda a “história” do processo de magnetização.

Com o intuito de determinar numericamente os laços de histerese pela expressão obtida para a densidade de energia livre total, desenvolvemos um algoritmo [ver apêndice B]. Este algoritmo inicia-se pela fixação de  $\theta_H$  e pela condições de mínimos da expressão para a densidade de energia livre total, de modo que, é possível encontrar numericamente os ângulos de equilíbrio da magnetização. Dessa forma determinamos a componente da magnetização paralela ao campo aplicado ( $m = M/M_s = \cos(\theta - \theta_H)$ ) em função de  $f$ , ou seja, obtemos as curvas de histereses como no modelo de Stoner-Wohlfarth. A **Figura 42** mostra essas curvas para alguns valores de  $\theta_H$ .

Diversas são as propriedades obtidas do ciclo de histerese, de forma geral encontra-se: magnetização de saturação ( $M_S$ ), magnetização remanente ou remanência ( $M_r$ ), campo coercivo ou coercividade ( $H_C$ ), campo de saturação ( $H_S$ ) e campo de reversão magnética ou campo de nucleação. Na **Figura 43**, vemos que apesar dos campos coercivo e de nucleação terem natureza física diferente, a literatura fala e observamos aqui, que para valores onde  $\theta_H \leq 45^\circ$ , temos  $H_C \approx |H_n^i|$  e para valores onde  $\theta_H > 45^\circ$  temos  $H_C < |H_n^i|$ . Os campos coercivo e de nucleação possuem valores positivos e negativos devido à simetria do laço de histerese. No processo de nucleação, a magnetização sofre uma transição que

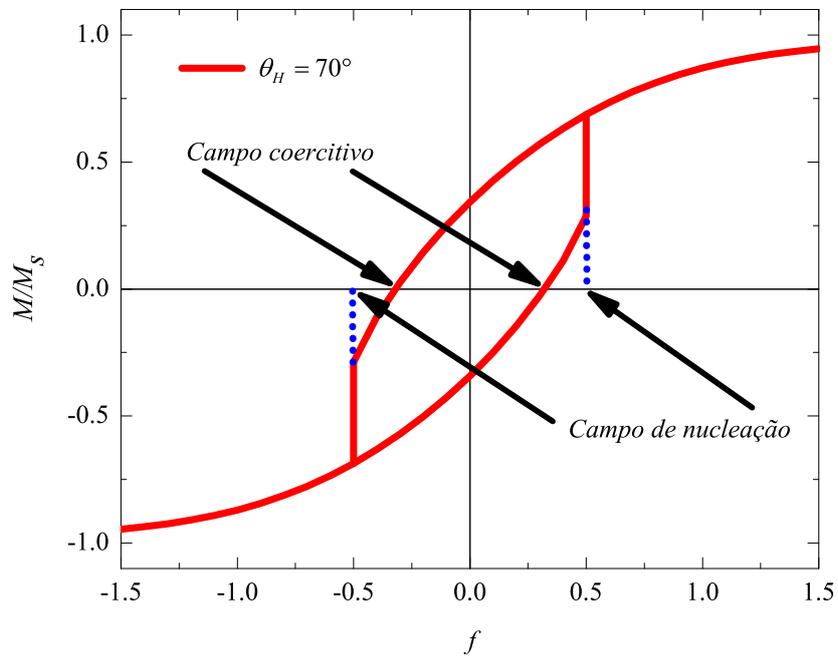


**Figura 42:** Curvas de histerese para diferentes direções do campo aplicado.

provoca um “salto” na curva de histerese, como mostrado pelos pontos azuis no laço para  $\theta_H = 70^\circ$  na **Figura 43**.

Esta discussão sobre a diferença entre  $H_C$  e  $|H_n^i|$  para todos os laços de histerese, nos deu suporte para desenvolvermos o modelo proposto para o estudo do campo de anisotropia de amostras que apresentem o modo coerente durante o processo de reversão da magnetização. Isso por que se  $H_C \leq |H_n^i|$ , o campo de anisotropia também é diferente da coercividade. De forma geral, esse fato mostra que o balanço entre as energias envolvidas durante a reversão da magnetização, só garante que os campos: coercitivos, de nucleação e de anisotropia sejam iguais em  $\theta_H = 0$ .

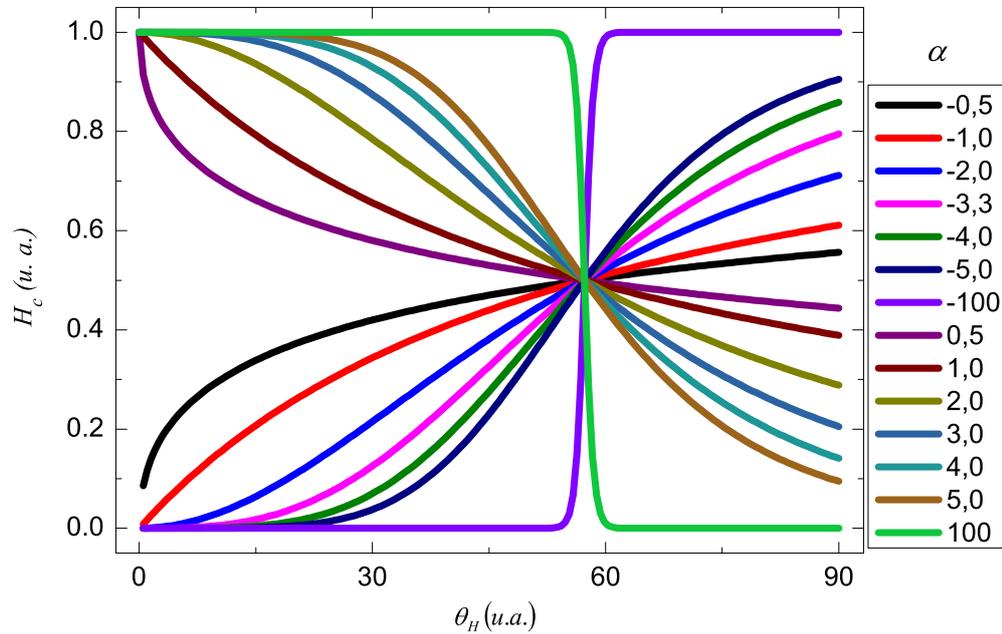
Agora vamos explicar o porque de ter utilizado a função  $y(\theta_H) = 1 + \xi^{\pm\alpha}$ , com  $\xi(\theta_H) = \theta_H/rad$ , para modelar a coercividade em termos do campo de nucleação. A proposta foi feita considerando o fato de que em  $\theta_H = 0$ , temos  $|y(\theta_H)| = |g_0(\theta_H)|=1$ . Isto porque  $|H_n^i|$  aumenta em relação a  $H_C$  à medida que  $\theta_H$  aumenta, logo essa variação da coercividade depende do intervalo definido por  $H(\theta_H^i)$  inicial e  $H(\theta_H^f)$  final. Com isso, o termo  $\xi^{\pm\alpha}$  se refere à variação angular de  $H_C$  e  $|H_n^f|$ . Os sinais em  $\pm\alpha$  indicam o fato de termos  $H(\theta_H^i)$  máximo (+) ou mínimo (-), como explicamos anteriormente.



**Figura 43:** Ciclo de histerese para o caso em que o campo magnético foi aplicado na direção  $\theta_H = 70^\circ$ , indicando a diferença entre campo coercitivo e de nucleação.

O parâmetro  $\alpha$  representa fisicamente uma relação de dispersão do intervalo de campo coercitivo, onde o modo coerente de reversão da magnetização prevalece. Este termo está diretamente relacionado à microestrutura dos nanofios. Quanto mais próximos do formato cilíndrico sejam os grãos maior será  $\alpha$ . Mostramos isso durante a análise de nossas amostras. De forma geral, quanto mais próximos os grãos cristalinos estirem de formar um nanofio cilíndrico, maior será a dispersão entre os valores dos campos coercitivos no intervalo considerado, isto é, maior será o valor de  $\alpha$  neste intervalo. Na **Figura 44** apresentamos um esboço das possíveis curvas para o campo coercivo em função de  $\theta_H$  para diferentes valores de  $\alpha$ , onde tomamos  $H_A = 1(\text{kOe})$ . Mostramos aqui que podemos variar  $\alpha$  desde valores muito próximos de zero até valores muito grandes.

A expressão para se estudar o campo de anisotropia usando a remanência reduzida em função de  $\theta_H$  apresenta a mesma dependência funcional  $y(\theta_H)$ , de modo que a discussão é similar à apresentada anteriormente. Agora vamos determinar o campo de anisotropia baseando-nos nos parâmetros microestruturais de cada amostra e na descrição apresentada em termos da variação angular da coercividade e da remanência reduzida.



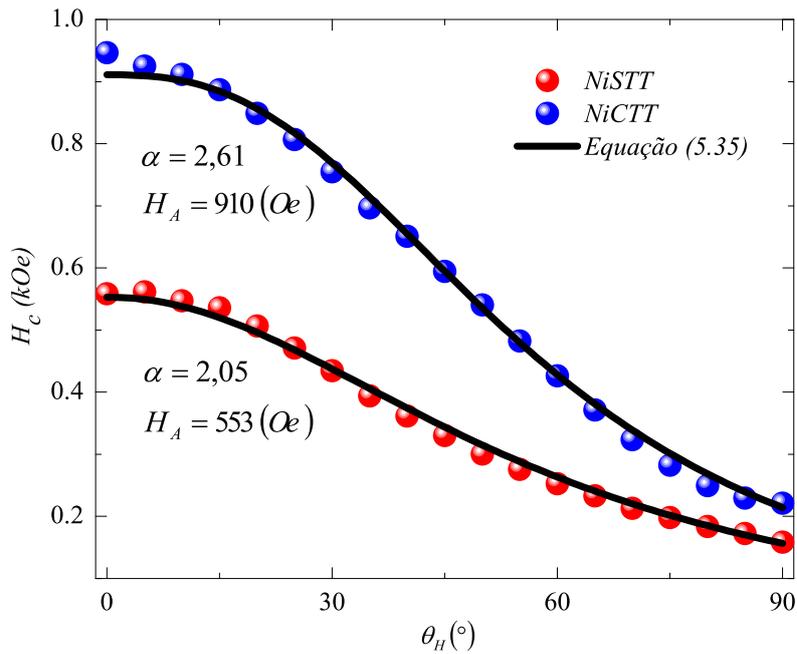
**Figura 44:** Esboço das possíveis curvas para o campo coercivo em função de  $\theta_H$  para diferentes valores de  $\alpha$ .

- Amostras *NiSTT* e *NiCTT*

Usando os parâmetros microestruturais da **Tabela 3**, os dados expostos nas **Figuras 21 e 22**, a magnetização de saturação do níquel ( $M_S = 485 \text{ emu/cm}^3$ ) e considerando o fato de que para os nanofios de níquel podemos tomar  $K_1 \approx 0$ , conseguimos determinar o campo de anisotropia para estas amostras mediante medidas de parâmetros microestruturais. Os valores de campo de anisotropia encontrados para estas amostras foram de aproximadamente, 553 (Oe) e 910 (Oe), para as amostras *NiSTT* e *NiCTT*, respectivamente.

O comportamento magnético em termos do campo de anisotropia para todas as amostras foi analisado com o uso deste modelo para o modo coerente de reversão da magnetização. Percebemos pelas discussões dos capítulos anteriores que a reversão coerente está presente em todo o intervalo de aplicação do campo magnético ( $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$ ) para essas amostras. Para a amostra *NiCTT* os grãos cristalinos cresceram em formato cilíndrico e assim a estrutura dos fios se aproxima de um cilindro. Com isso, a energia de interação dipolar entre grãos passa a não existir.

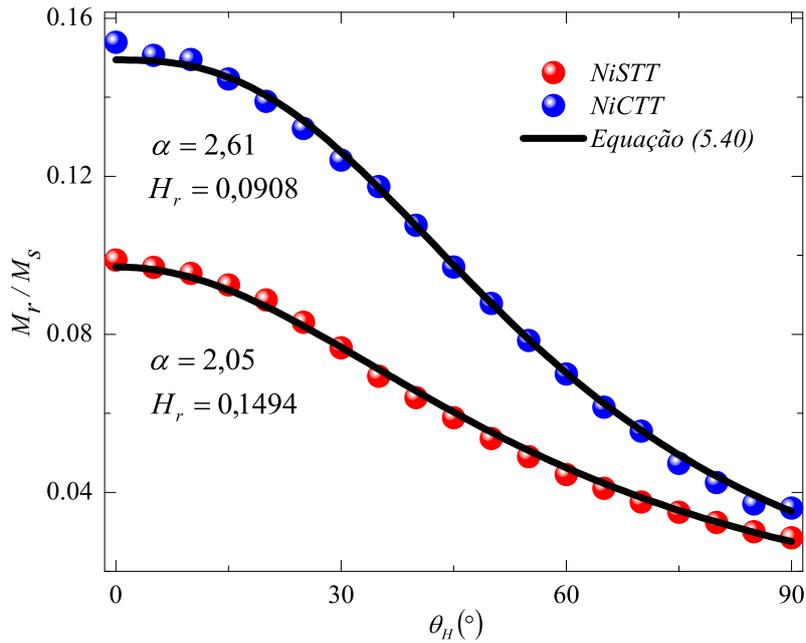
Nota-se que as coercividades da **Figura 45** apresentam máximo em  $H_C(\theta_H = 0)$  de forma que a equação 5.35 é usada com expoente positivo em  $\alpha$ , ou seja,  $H_C = H_A/(1 + \xi^{+\alpha})$ . Para o cálculo de  $\alpha$ , usamos a expressão 5.34. O procedimento computacional para encontrar o intervalo onde o modo coerente de reversão da magnetização se apresenta, é feito por tentativa para cada intervalo da coercividade. Determinamos  $\alpha$  para a amostra *NiSTT* considerando os valores para a coercividade para campo aplicado paralelo e perpendicular aos nanofios, ou seja,  $H_C(\theta_H = 0) = 558$  (Oe) e  $H_C(\theta_H = \pi/2) = 158$  (Oe), de modo que,  $\alpha=2,05$ . Para a amostra *NiCTT* tivemos os seguintes campos coercitivos limitantes,  $H_C(\theta_H = 0) = 947$  (Oe) e  $H_C(\theta_H = \pi/2) = 222$  (Oe), de modo que,  $\alpha=2,61$ . Na **Figura 45** apresentamos o ajuste dos dados experimentais da coercividade em função do ângulo nas amostras *NiSTT* e *NiCTT*.



**Figura 45:** Curvas de coercividade em função do ângulo do campo aplicado para as amostras *NiSTT* e *NiCTT*.

A variação da coercividade em função do ângulo permite a determinação do campo de anisotropia, já que o campo coercivo se aproxima do campo de nucleação. E por sua vez, o campo de nucleação define o tipo de modo de reversão que a amostra apresenta. Com a determinação de  $\alpha$  para cada amostra calculamos os campos de anisotropia, de forma que, tivemos campos de anisotropia de 553 (Oe) para a amostra *NiSTT* e 910 (Oe)

para a amostra *NiCTT*. Aqui vimos que os campos de anisotropia obtidos pelos parâmetros microestruturais são iguais aos obtidos por este procedimento. Na **Figura 46** apresentamos os dados da remanência reduzida em função do ângulo do campo aplicado para as amostra *NiSTT* e *NiCTT*.



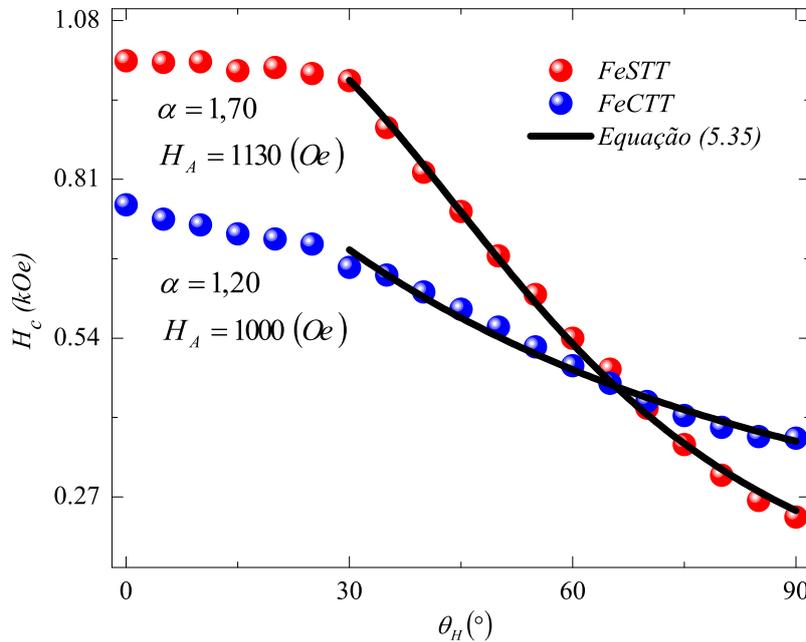
**Figura 46:** Variação angular das remanências reduzidas para as amostras *NiSTT* e *NiCTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

A análise da remanência reduzida em função do ângulo para determinação do campo de anisotropia é mais um argumento que permite fortalecer nossos resultados. No entanto, somente a remanência reduzida em função do ângulo não é um forte argumento para se determinar o campo de anisotropia, isso por que não conhecemos a remanência intrínseca da amostra em estudo. Como o intervalo de estudo para a coercividade destas amostras ocorreu para,  $0 \leq \theta_H \leq \pi/2$ , podemos tentar também determinar  $\alpha$  usando os valores extremos da remanência reduzida, para isso, consideramos a expressão 5.39. Dessa forma, usando os valores de remanência reduzida encontrados para a amostra *NiSTT*, a saber,  $m_r(\theta_H = 0) = 0,028$  e  $m_r(\theta_H = \pi/2) = 0,099$ . Determinamos novamente  $\alpha$ , que tem o mesmo valor encontrado com os dados da coercividade, 2,05. Do mesmo modo, considerando os valores limites obtidos para a amostra *NiCTT* a saber,  $m_r(\theta_H = 0) = 0,036$  e  $m_r(\theta_H = \pi/2) = 0,153$ , obtemos novamente  $\alpha = 2,61$ . Usando os valores de  $H_r$

expostos na **Figura 46** e a expressão  $H_r = H_A/(4\pi M_S)$ , encontramos novamente que o campo de anisotropia para amostra *NiSTT* é de 553 (Oe) e para amostra *NiCTT* é de 910 (Oe). Os resultados obtidos para essas duas amostras evidenciam que conseguimos determinar através desta abordagem o campo de anisotropia de amostras formadas por arranjos de nanofios.

- Amostras *FeSTT* e *FeCTT*

Através do mesmo procedimento usado para as amostras de nanofios de níquel conseguimos determinar o campo de anisotropia por parâmetros microestruturais, onde consideramos mais uma vez  $K_1 \approx 0$  e agora  $M_S = 1714 \text{ emu/cm}^3$ . Os resultados foram campos de 1130 (Oe) para a amostra *FeSTT* e de 1000 (Oe) para a amostra *FeCTT*. Observa-se que as coercividades da **Figura 47** mostram máximo em  $H_C(\theta_H = 0)$  de modo que a equação 5.35 é usada com expoente positivo em  $\alpha$ , ou seja,  $H_C = H_A/(1 + \xi^{+\alpha})$ .

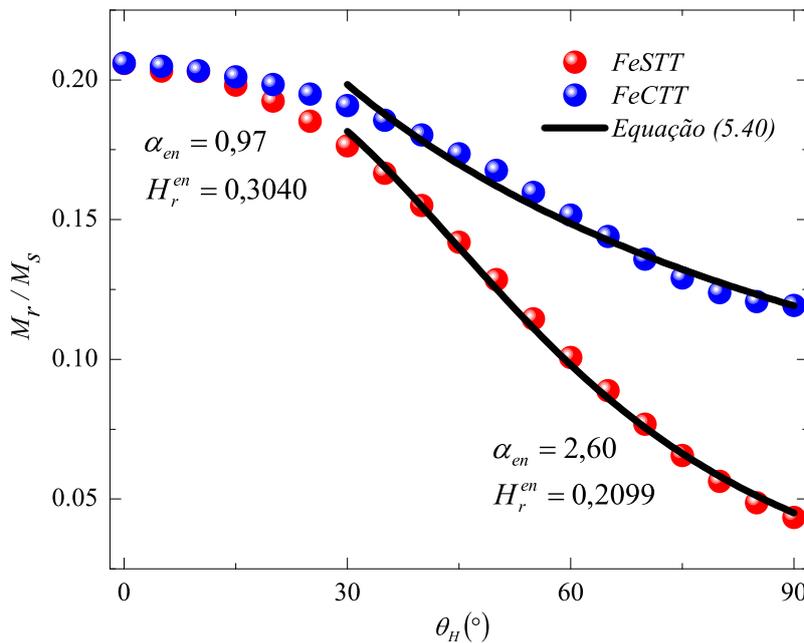


**Figura 47:** Variação angular das coercividades para as amostras *FeSTT* e *FeCTT*.

Para determinar  $\alpha$ , usamos a expressão 5.34. Analisando computacionalmente por tentativas cada intervalo da coercividade calculamos o  $\alpha$  que ajusta bem os dados experimentais. Todavia este  $\alpha$ , é adequado apenas para um intervalo da curva da coercividade,

ou seja, o intervalo onde o modo coerente de reversão da magnetização se apresenta. Com isso, o intervalo de estudo se restringiu a,  $\pi/6 \leq \theta_H \leq \pi/2$ , de modo que, para a amostra *FeSTT* tivemos,  $H_C(\theta_H = \pi/6) = 996$  (Oe) e  $H_C(\theta_H = \pi/2) = 226$  (Oe) com  $\alpha=1,70$  e para amostra *FeCTT*, obtivemos  $H_C(\theta_H = \pi/6) = 647$  (Oe) e  $H_C(\theta_H = \pi/2) = 383$  (Oe) o que resultou em  $\alpha=1,2$ . Na **Figura 47** mostramos o ajuste dos dados experimentais da coercividade em função do ângulo para as amostras *FeSTT* e *FeCTT* com os valores de  $\alpha$  obtidos.

Com a obtenção de  $\alpha$  para cada amostra foi possível calcular os campos de anisotropia, de modo que, tivemos campos de anisotropia de 1130 (Oe) para a amostra *FeSTT* e 1000 (Oe) para a amostra *FeCTT*. **Para o intervalo considerado os campos de anisotropia determinados pelos parâmetros microestruturais são iguais aos obtidos por este procedimento.** Na **Figura 48** mostramos os dados da remanência reduzida em função do ângulo do campo aplicado para as amostras *FeSTT* e *FeCTT*.



**Figura 48:** Curvas de remanência reduzida em função do ângulo do campo aplicado para as amostras *FeSTT* e *FeCTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

Aplicamos o mesmo procedimento anterior para encontrar  $\alpha$  usando os dados da remanência e o valor encontrado para  $\alpha$  da amostra *FeSTT* foi de 2,60 com  $m_r(\theta_H = \pi/6) = 0,178$  e  $m_r(\theta_H = \pi/2) = 0,042$ , de modo que o valor encontrado para  $H_r$  é de 0,2099.

Com isso, o campo de anisotropia encontrado para esta amostra é de 4520,85 (Oe). Essa discrepância entre os valores de  $\alpha$  e  $H_A$  encontrados para a amostra *FeSTT* se repetiu para a amostra *FeCTT*, de tal modo, que o valor de  $\alpha$  determinado usando,  $m_r(\theta_H = \pi/6) = 0,193$  e  $m_r(\theta_H = \pi/2) = 0,118$  foi de 0,97, o que nos devolve um valor de 0,3040 para  $H_r$  encontrado. E conseqüentemente um valor de 6547,60 (Oe) para o valor de campo de anisotropia encontrado ( $H_A^{en}$ ).

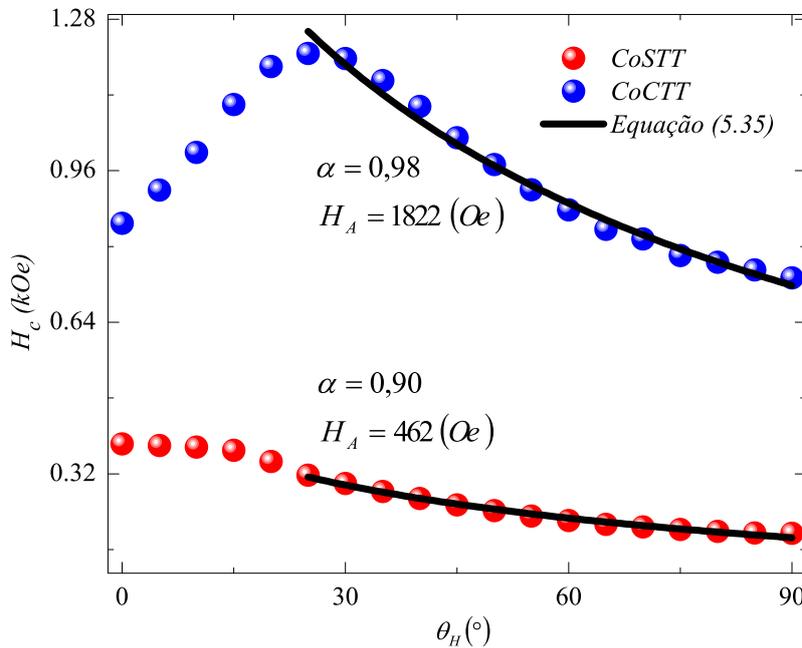
Esses resultados discrepantes encontrados com os dados da remanência comprovam que este tratamento para se determinar o campo de anisotropia por dados de curvas de magnetização não pode considerar apenas a variação angular da remanência. Todavia, a variação angular da coercividade se mostra como uma boa ferramenta.

- Amostras *CoSTT* e *CoCTT*

Para estas amostras, novamente adotamos os parâmetros microestruturais da **Tabela 3**, os dados obtidos nas **Figuras 21** e **22**, a magnetização de saturação do cobalto ( $M_S = 1422(emu/cm^3)$ ) e neste caso não podemos tomar  $K_1 \approx 0$ , de modo que,  $K_1 = 45 \times 10^5 (erg/cm^3)$ . Com isso, conseguimos determinar o campo de anisotropia para estas amostras por parâmetros microestruturais. Os valores de campo de anisotropia encontrados para estas amostras foram de, 462 (Oe) e 1822 (Oe), para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*, respectivamente.

O intervalo analisado por ajuste computacional realizando tentativas para se determinar o valor de  $\alpha$  em ambas as amostras foi de  $\theta_H = 5\pi/36$  a  $\theta_H = \pi/2$ . Observa-se que as coercividades da **Figura 49** mostram máximo em  $H_C(\theta_H = 0)$  de forma que a equação 5.35 deve ser usada com expoente positivo em  $\alpha$ , ou seja,  $H_C = H_A/(1 + \xi^{+\alpha})$ . Para o cálculo de  $\alpha$ , usamos a expressão 5.34. Determinamos  $\alpha$  para a amostra *CoSTT* considerando os valores para as coercividades limitantes ao intervalo considerado,  $H_C(\theta_H = 5\pi/36) = 317$  (Oe) e  $H_C(\theta_H = \pi/2) = 195$  (Oe), e obtivemos,  $\alpha=0,90$ . Para a amostra *CoCTT* utilizamos os campos coercitivos limitantes,  $H_C(\theta_H = \theta_H = 5\pi/36) = 1201$  (Oe) e  $H_C(\theta_H = \pi/2) = 733$  (Oe), de forma que,  $\alpha=0,98$ . O ajuste dos dados experimentais da coercividade em função do ângulo para as amostras *CoSTT* e *CoCTT* são apresentados na **Figura 49**.

Pelo ajuste dos dados experimentais da **Figura 49** com a expressão  $H_C = H_A/(1 + \xi^{+\alpha})$  para cada  $\alpha$  calculado, conseguimos campos de anisotropia de 462 (Oe) para a amostra *CoSTT* e 1822 (Oe) para a amostra *CoCTT*. **Para o intervalo aqui utilizado, os campos de anisotropia determinados pelos parâmetros microestruturais são**



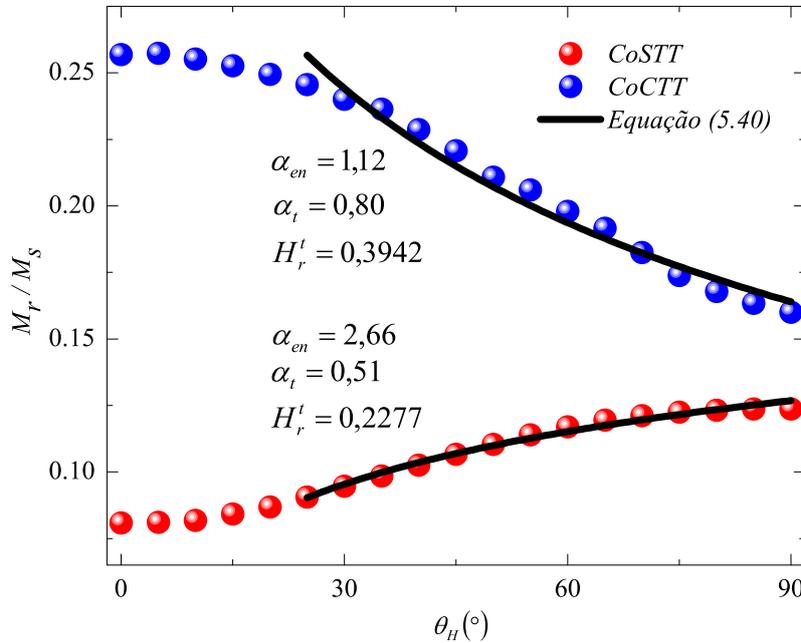
**Figura 49:** Mostra a variação angular da coercividade das amostras tratada e não tratada termicamente de arranjos de nanofios de cobalto.

iguais aos obtidos por este procedimento, assim como anteriormente.

Na **Figura 50** apresentamos os dados da remanência reduzida em função do ângulo do campo aplicado para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*. Adotamos o mesmo procedimento descrito anteriormente para obter  $\alpha$  usando os dados da remanência e o valor encontrado para  $\alpha$  na amostra *CoSTT* foi de 2,66 com  $m_r(\theta_H = 5\pi/36) = 0,088$  e  $m_r(\theta_H = \pi/2) = 0,240$ . Para a amostra *FeCTT*, o valor de  $\alpha$  determinado usando,  $m_r(\theta_H = 5\pi/36) = 0,248$  e  $m_r(\theta_H = \pi/2) = 0,156$  foi de 1,10. Devemos observar que para a amostra *CoSTT*  $m_r(\theta_H = 0)$  constitui um mínimo, com isso, devemos usar a expressão,  $m_r = H_r/(1 + \xi^{-\alpha})$  para ajustar os dados da remanência dessa amostra.

Os valores encontrados para  $\alpha$  diferem dos encontrados com os dados da coercividade dessas amostras. Além disso, os valores de  $\alpha$  encontrados com os dados da remanência não ajustam os dados experimentais neste intervalo, de modo que, calculamos  $\alpha$  variando-o. O objetivo disto, foi encontrar o valor de  $\alpha$  adequado para ajustar aos dados experimentais da remanência dessas amostras. O resultado deste procedimento foi  $\alpha_t=0,51$  e  $H_r^t=0,3942$  para a amostra *CoSTT* e  $\alpha_t=0,80$  com  $H_r^t=0,2277$  para a amostra *CoCTT*. Os valores obtidos para os campos de anisotropia usando os dados desta tentativa foram de 4068,74

(Oe) e 7043,90 (Oe) para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*, respectivamente.

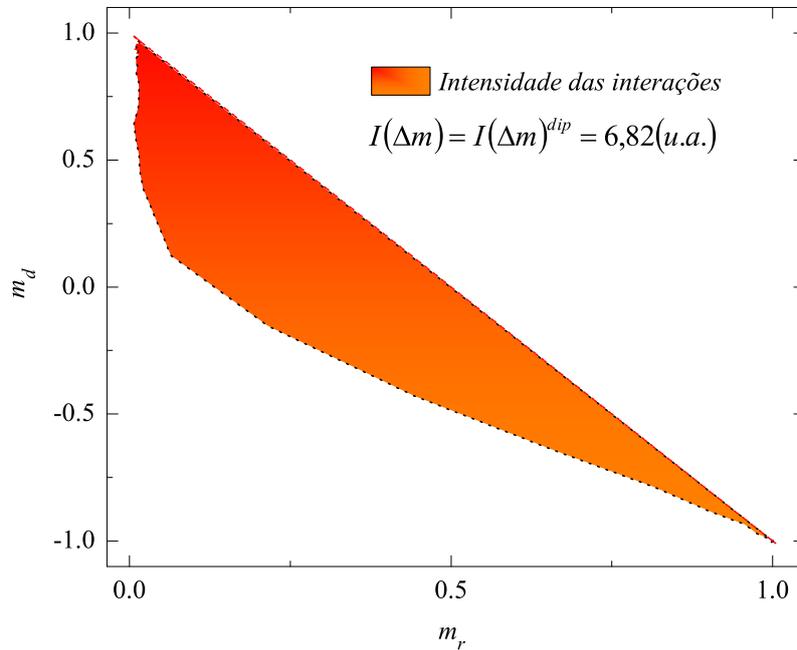


**Figura 50:** Variação angular das remanências reduzidas para as amostras *CoSTT* e *CoCTT*. A magnetização  $M_s$  é a magnetização de campo máximo.

## 6.2 Intensidade das Interações Magnéticas

A aplicação do modelo para calcular o valor da intensidade das interações magnéticas foi feito para todas as amostras não tratadas termicamente, pois nos restringimos às medidas das interações magnéticas apenas destas amostras. Este modelo pode ser usado para calcular a intensidade das interações de qualquer amostra magnética. Começaremos nossa discussão tomando como ponto de partida a amostra *NiSTT*. Na **Figura 51** apresentamos a área que determina a região onde as interação dipolares prevalecem. Vejamos que apesar das interações dipolares irem perdendo sua intensidade à medida que  $m_r$  se aproxima de 1, temos em todo o gráfico do plot de Henkel o domínio das interações dipolares.

Com o uso da expressão 5.45 podemos calcular o valor das interações magnéticas desta amostra. Notamos que o modelo se ajusta muito bem no cálculo deste valor, principalmente pelo fato de neste processo termos  $\Delta m < 0$  em toda a medida do plot de Henkel, mesmo assim, como a soma é do modulo de  $\Delta m$  não temos problema algum com o cálculo

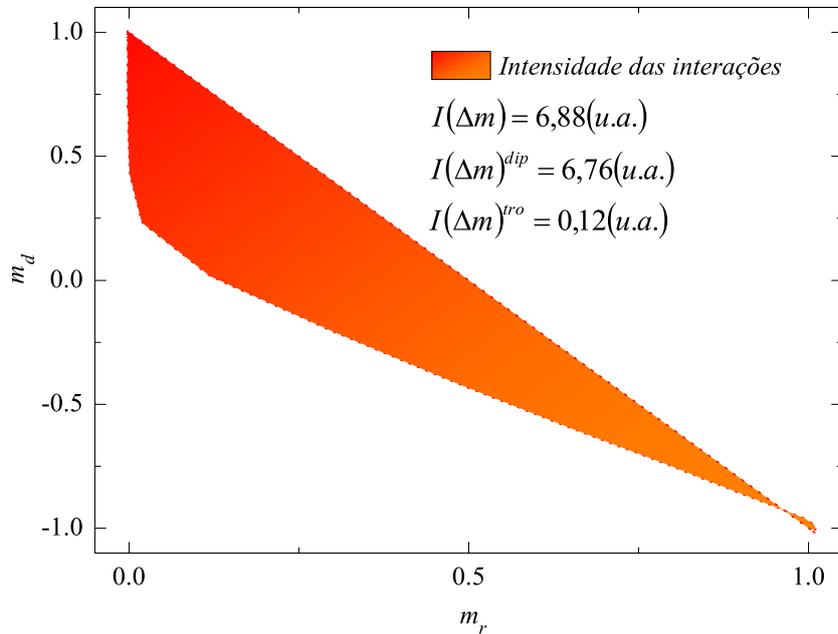


**Figura 51:** Mapeamento das interações magnéticas desmagnetizantes para a amostra *NiSTT*.

do valor das interações magnéticas. Com isso, o valor de  $I(\Delta m)$  é 6,82 (*u. a.*). Este valor representa a quantidade de interações magnéticas desmagnetizantes medida na amostra. Lembramos que aqui (*u. a.*) representa unidades adimensionais.

Na **Figura 52** mostramos o comportamento da medida das interações magnéticas da amostra de ferro, *FeSTT*. Percebemos nitidamente que as interações predominantes nesta amostra foram as dipolares, todavia, a medida mostra que as interações de troca dominaram as dipolares em alguns valores de campo. Isso mostra que durante a variação do campo magnético, houve um forte balanço energético, de modo que, tivemos interações magnetizantes com maior intensidade do que as interações desmagnetizantes em alguns momentos da medida.

O valor da intensidade das interações magnéticas para a amostra *FeSTT* revela outra questão muito importante, que é o fato de termos aparentemente mais de um modo de reversão da magnetização para esta amostra. Notemos que as interações de troca são mais de 2% das interações dipolares, de forma que o efeito dessas interações certamente influencia o processo de reversão da magnetização. Na **Figura 52**, a área maior representa as interações dipolares cujo valor é 6,76 (*u. a.*) e a área menor (próxima do ponto (1, 0))

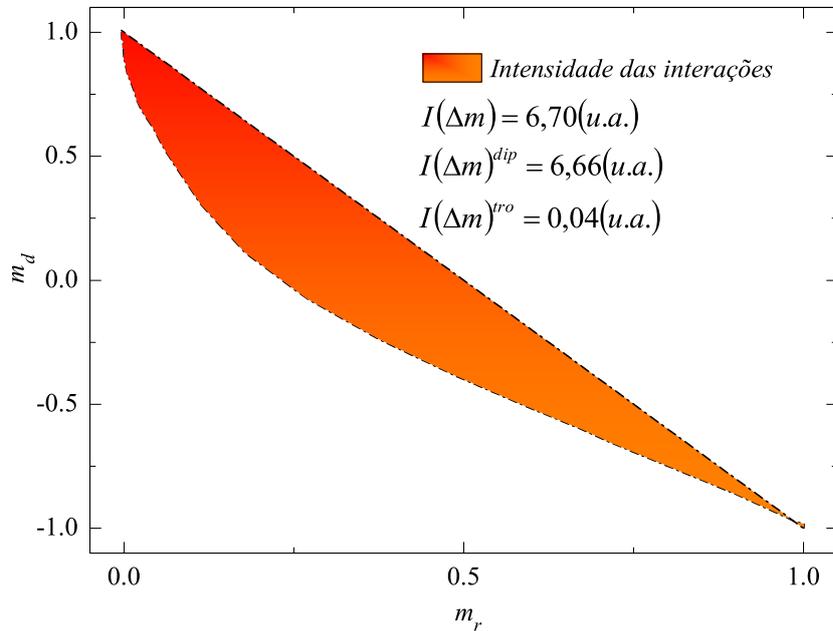


**Figura 52:** Mapa da região onde as interações magnéticas são magnetizantes e desmagnetizantes para a amostra *FeSTT*.

possui valor de 0,12 (*u. a.*). De forma que o valor total das interações foi de 6,88 (*u. a.*). Acreditamos que este resultado está ligado diretamente ao fato dos grãos cristalinos do ferro terem mostrado uma direção preferencial de crescimento. Isto foi comprovado por imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão das amostras tratadas e não tratadas termicamente.

As áreas das **Figuras 51 e 52** são bem parecidas, até mesmo os valores mínimos de  $\Delta m$  são aproximadamente iguais, todavia, a amostra de ferro apresentou predominância de interações magnetizantes. Sabendo que as amostras foram preparadas nas mesmas condições, esse é mais um indicativo de que as propriedades magnéticas dos nanofios estão diretamente relacionadas com a microestrutura.

O comportamento magnético na medida das interações da amostra de cobalto *CoSTT*, é similar à amostra de ferro *FeSTT* no que se refere a predominância de interações de troca e dipolares. Contudo, a intensidade dessas interações é bem menor do que na amostra de ferro. Esse comportamento era esperado, já que o tamanho de grão da amostra de cobalto é menor do que o da de ferro. Na **Figura 53** mostramos a área que compreende a intensidade das interações para a amostra de cobalto sem tratamento térmico.



**Figura 53:** Mapa da região onde as interações magnéticas são magnetizantes e desmagnetizantes para a amostra *CoSTT*.

A organização microestrutural dos grãos cristalinos para a amostra de cobalto não tratada termicamente é bastante aleatória como mostrado pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão. Isso em princípio poderia nos levar a pensar que aumentaria a intensidade das interações, contudo percebe-se que quanto maior a organização microestrutural e maiores os grãos cristalinos mais intenso é o sinal das interações.

A **Figura 53** revela que temos menos de 1% do valor da intensidade das interações magnéticas de troca do total das interações. Isso mostra que as interações dipolares são predominantes em quase todo o processo de medida. Obtemos valor de 6,66 (*u. a.*) para a intensidade das interações desmagnetizantes e 0,04 (*u. a.*) para as magnetizantes. De forma que, o total das interações magnéticas apresenta valor de 6,70 (*u. a.*). Relacionando as três amostras (*NiSTT*, *FeSTT* e *CoSTT*), podemos ver que a amostra que apresenta maior valor para as interações dipolares é a amostra de níquel. Vemos também que a amostra de ferro apresenta maior valor para as interações de troca. Acreditamos que se produzirmos mais amostras nas mesmas condições com variação da microestrutura dos nanofios, podemos produzir um mapa do valor da intensidade das interações em função da microestrutura dos nanofios de cada material. Isto poderá ser motivo de outros trabalhos

futuros neste assunto.

### 6.3 Constante de Anisotropia de Superfície

A partir da equação 5.51, podemos fazer análises em muitos aspectos, porque há três parâmetros microestruturais que variam em função das dimensões dos grãos cristalinos, são eles,  $r$ ,  $q$  e  $a$ . Com isso, assumiremos a condição de que,  $\mathfrak{S} = 4k_n(a/r)^3$ , logo reescrevemos a equação 5.51 como,

$$K_S = \pi R M_S^2 [3N_{//} - \mathfrak{S}q]. \quad (6.4)$$

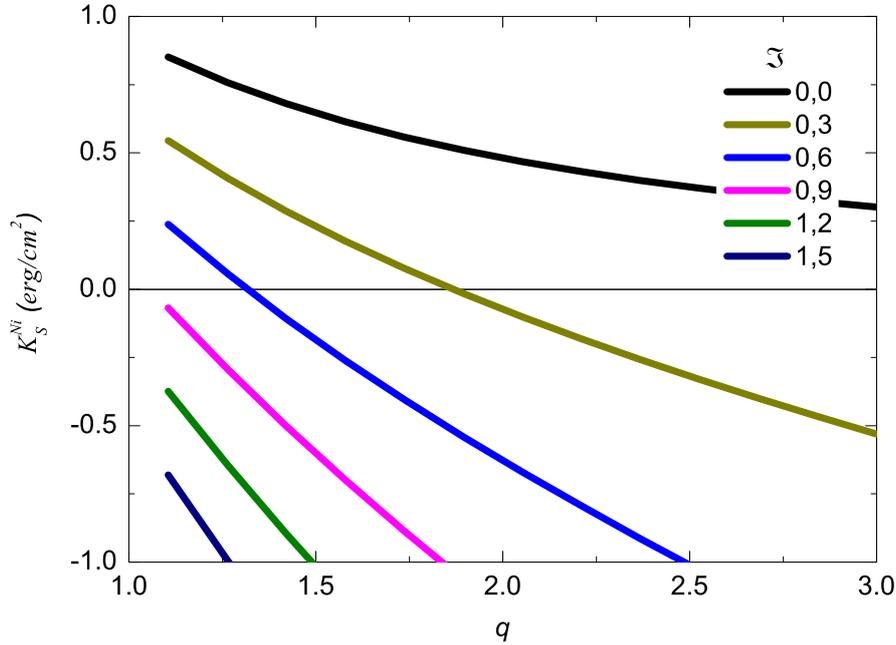
Com a expressão 6.4 podemos analisar  $K_S$  em função de  $q$ , onde assumimos os seguintes valores para  $\mathfrak{S}$ : 0; 0,3; 0,6; 0,9; 1,2; 1,5. Consideramos ainda para esta análise teórica  $K_S$  para os três tipos de nanofios que fabricamos experimentalmente, ou seja,

$$\left\{ \begin{array}{l} K_S^{Ni} = 0,924[3N_{//} - \mathfrak{S}q], \quad \text{com } (M_S = 485 \text{ emu/cm}^3 \text{ [33]}), \\ K_S^{Fe} = 11,537[3N_{//} - \mathfrak{S}q], \quad \text{com } (M_S = 1714 \text{ emu/cm}^3 \text{ [33]}), \\ K_S^{Co} = 7,941[3N_{//} - \mathfrak{S}q], \quad \text{com } (M_S = 1422 \text{ emu/cm}^3 \text{ [33]}). \end{array} \right. \quad (6.5)$$

onde,  $R$  para todos os nanofios é igual a 12,5 nm. Expomos no gráfico da **Figura 54** a análise para  $K_S^{Ni}$ , onde  $N_{//} = N_c(q)$  é dado pela expressão 2.7 e  $q > 1$ .

A **Figura 54** mostra que para cada curva temos uma condição de inversão de  $K_S$  para cada material, isso é percebido pela mudança do sinal de  $K_S$ . Esta inversão se deve à mudança do eixo fácil da magnetização em relação às dimensões dos elipsóides e da distância entre eles. Percebe-se que chega um momento (para  $\mathfrak{S} \approx 0,9$ ) em que a constante de anisotropia passa a assumir apenas valores negativos.

Afim de termos uma explicação mais concreta a este respeito vamos estudar as condições limites de  $\mathfrak{S}$  e depois aplicá-las a  $K_S$ . Começaremos considerando  $r \gg a$ , com  $r \rightarrow \infty$ , logo,  $\mathfrak{S} = 0$ . Este é o limite inferior para  $\mathfrak{S}$ . A outra condição extrema é obtida quando  $r = 2c = 2qR$  e  $a = R$ . Assim, o limite superior para  $\mathfrak{S}$  é encontrado quando,  $\mathfrak{S} = 4k_n(1/2q)^3$ . Devemos observar ainda que o valor de  $k_n$  não influencia nesta análise, já que o valor máximo de  $k_n$  é 1,2, isto é,  $k_n = \sum_{i=1}^{n \rightarrow \infty} (n-i)/ni^3 = 1,2$ . Com isso, aplicamos as relações limites encontradas na expressão 6.4, de forma que,

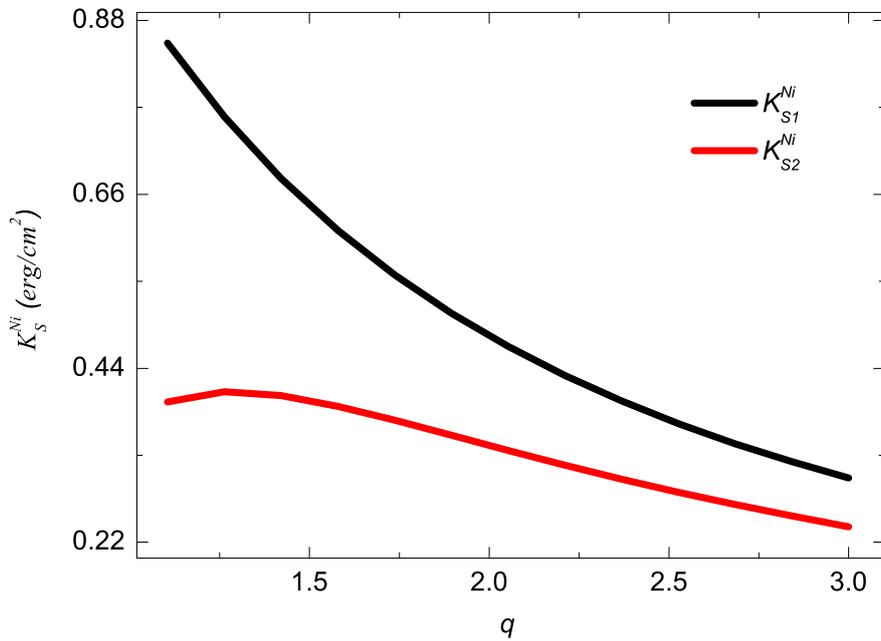


**Figura 54:** Gráficos para a constante de anisotropia de superfície para nanofios de níquel variando  $q$  e tomando alguns valores para  $\mathfrak{S}$ .

$$\begin{cases} K_{S1}^j = 3\pi M_S^2 R N_{//}, & \text{com } (\mathfrak{S} = 0), \\ K_{S2}^j = \pi M_S^2 R \left( 3N_{//} - \frac{0,6}{q^2} \right), & \text{com } (\mathfrak{S} = 0,6/q^3). \end{cases} \quad (6.6)$$

sendo  $j = Ni, Fe$  e  $Co$ . Estas expressões para  $K_{S1}^j$  e  $K_{S2}^j$  nos dão os limites possíveis para a constante de anisotropia de superfície de nanofios ferromagnéticos. Porém, deixamos claro, que  $K_{S1}^j$  representa os valores máximos possíveis que a constante de anisotropia pode assumir e  $K_{S2}^j$  os valores mínimos. Na **Figura 55** plotamos os gráficos dessas funções para os nanofios de níquel, considerando novamente  $R = 12,5 \text{ nm}$  e a magnetização de saturação do níquel.

Os resultados obtidos na **Figura 55**, nos sugere que quando  $r$  é muito grande a energia de interação dipolar entre grãos deixa de existir, de modo que, a constante de anisotropia de superfície assume valores apenas positivos. Já para o caso onde  $r = 2c$  e  $a = R$ , temos a condição de que  $K_S < 0$  quando  $N_{//} < 0,2/q^2$ . Com isso, fica clara a forte dependência que  $K_S$  tem com a microestrutura dos elipsóides e com a distância entre grãos. Além disso, devemos observar que  $K_{S2}^{Ni}$  toma esta forma, porque ela descreve



**Figura 55:** Gráficos para as constantes de anisotropia  $K_{S1}^{Ni}$  e  $K_{S2}^{Ni}$  em função de  $q$  para os nanofios de níquel.

com  $3N_{//} - 0, 6/q^2$  e as expressões 6.5 variam com  $3N_{//} - \Im q$ .

Pelas imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão, os grãos cristalinos dos nossos nanofios são aproximadamente colados uns aos outros ( $r \approx 2c$ ), com excessão da mostra de níquel tratada que é um nanofio aproximadamente cilíndrico e a amostra de cobalto não tratada, onde temos,  $r \approx 2(c + 1)$ . Aqui usamos  $r \approx 2(c + 1)$ , por termos o número de elipsóides menor que 176.

Devemos observar que o modelo apresentado só pode ser aplicado aos nanofios que sofreram modificação estrutural entre a amostra não tratada e a tratada termicamente, ou seja, espera-se que o tratamento térmico faça com que os grãos cristalinos que formam os nanofios não tratados cresçam de tal forma que assumam uma estrutura quase-cilíndrica.

Na **Tabela 4** apresentamos os parâmetros necessários e as contantes de anisotropia de superfície para os nanofios de cada material com o uso da expressão 6.5. Além disso, usamos para o cálculo dessas constantes, o fator de forma ( $N_{//}$ ) e a elipticidade ( $q$ ) descritos no gráfico da **Figura 22**. Fica claro, que para os nanofios de níquel o modelo se aplica muito bem, pois  $a = R$  para amostra *NiCTT*. Através da **Tabela 4** é possível observar os valores calculados com estes argumentos.

**Tabela 4:** Constante de anisotropia de superfície para os nanofios de níquel, ferro e cobalto.

<i>Amostras</i>	<i>NiSTT</i>	<i>FeSTT</i>	<i>CoSTT</i>	<i>FeCTT</i>	<i>CoCTT</i>
$K_S(erg/cm^2)$	$0,31 \pm 2\%$	$4,15 \pm 1\%$	$4,20 \pm 1\%$	-	-
$K_S^T(erg/cm^2)$	-	-	-	$4,33 \pm 1\%$	$3,55 \pm 1,5\%$

Os resultados deste modelo ainda estão sendo testados, pois devemos verificar com outras evidências a veracidade deste tratamento.

## 7 CONCLUSÃO

Este trabalho apresenta um estudo experimental e teórico de nanofios ferromagnéticos. Em particular, produzimos amostras que têm como molde membranas de alumina com poros de 25 *nm*. A finalidade de produzir essas membranas com este diâmetro, foi com o intuito de mostrar o comportamento da microestrutura e das propriedades magnéticas em nanofios, onde o modo coerente de reversão da magnetização é adotado como base para todos os estudos (segundo a literatura o modo coerente é evidenciado em nanofios longos com diâmetro menor que 50 *nm*).

A relação entre as propriedades microestruturais e magnéticas foi estudada por técnicas de microscopia eletrônica e medidas magnéticas, a saber: usamos para caracterização microestrutural as técnicas de microscopia eletrônica de varredura e de transmissão, onde fizemos um estudo sistemático de todo o processo de fabricação das membranas e dos nanofios. Já para caracterização magnética, como desejávamos compreender o processo de magnetização e os tipos de interações existentes em nossas amostras, fizemos medida de histerese e  $\Delta m$ . Com essas análises, percebemos que a microestrutura dos nanofios variou de material para material depositado, o que era de certa forma esperado.

O tratamento térmico que fizemos em nossas amostras para os três tipos de materiais depositados (níquel, ferro ou cobalto), foi sem campo aplicado e teve como objetivo estudar o comportamento da microestrutura dos nanofios com o aumento da temperatura. O resultado desse processo foi muito esclarecedor do ponto de vista da relação entre as propriedades magnéticas e microestruturais, isso porque com o aumento da temperatura (a saber, 300°C em atmosfera de argônio) percebemos que os grãos cristalinos de cada material depositado sofreram modificações microestruturais.

Acreditamos que os nanofios de níquel sem tratamento térmico apresentam grãos cristalinos bem orientados. Isto beneficiou o tratamento térmico, permitindo com que os grãos cristalinos crescessem de tal forma a assumirem uma estrutura quase-cilíndrica. Este fato não foi percebido nos nanofios de ferro e de cobalto tratados termicamente, de

modo que, o crescimento dos grãos só ocorreu em uma determinada direção. A explicação para este comportamento encontrado nos nanofios de ferro e cobalto, está na análise da microestrutura dos grãos cristalinos dos nanofios não tratados termicamente, onde o resultado das imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostra que os grãos que formam os nanofios não estão bem alinhados com o eixo da cadeia de grãos. Isso faz com que eles cresçam em uma direção preferencial.

O comportamento microestrutural dos nanofios justifica os resultados encontrados durante a caracterização magnética. Isso porque as amostras tratadas termicamente são mais fáceis de magnetizar do que as não tratadas. Deixamos claro, que as amostras de ferro para campo aplicado paralelo aos nanofios têm a mesma remanência para a amostra tratada e não tratada, isso mostra que o processo de magnetização nesta direção não mudou. Na verdade, esse fato era esperado porque a amostra de ferro não sofreu mudança microestrutural na direção do eixo dos nanofios.

Pelas medidas de magnetização com variação angular do campo aplicado tivemos melhores conclusões dos processos de magnetização de nossas amostras, de tal forma que, as curvas de coercividade e de remanência em função do ângulo mostraram que são características de cada material, como esperado. Nesta abordagem vimos que as curvas da coercividade em função do ângulo do campo aplicado apresenta valor máximo em  $H_C(\theta_H = 0)$ , com exceção da amostra de cobalto com tratamento térmico. As curvas da remanência apresentam máximo em  $m_r(\theta_H = 0)$ , tendo como exceção a amostra de cobalto sem tratamento térmico, onde ocorre o máximo em  $m_r(\theta_H = \pi/2)$ . Por questões de análises das curvas de coercividade e remanência em função do ângulo, concluímos que as amostras de ferro e de cobalto dão indícios de que apresentam mais um modo de reversão da magnetização.

As medidas para os plots de Henkel e  $\Delta m$  foram feitas, com o intuito de saber os tipos de interações presentes em nossas amostras. Essas medidas nos mostraram que as interações magnéticas para os nanofios de níquel são predominantemente dipolares e para os nanofios de ferro e de cobalto, temos regiões de predominância de interações de troca e dipolares. Essas medidas nos deram mais embasamento experimental para afirmarmos que os nanofios de níquel apresentam rotação coerente de seus momentos, de modo que, as interações de troca não prevalecem sobre as dipolares, o que não ocorreu para os nanofios de ferro e de cobalto.

Com base em todas as discussões experimentais trabalhamos com três modelos: o primeiro determina o campo de anisotropia de amostras formadas por arranjos de nanofios,

**7. Conclusão.....119**

na região onde o modo coerente de reversão da magnetização prevalece, o segundo estuda uma maneira de calcular o valor das interações de amostras magnéticas e o terceiro calcula usando a soma das energias presentes em um nanofio em modo coerente de reversão da magnetização a constante de anisotropia. Aplicamos nossos modelos aos dados encontrados experimentalmente e o resultado foi muito satisfatório, nos levando a conclusões importantes sobre o comportamento destes sistemas.

De forma geral, neste trabalho conseguimos fazer um estudo sistemático da produção das amostras e propormos modelos que podem ser usados de forma geral para análise deste tipo de sistema. Como resultados gerais, submetemos três artigos em revistas internacionais que estão em fase de análises. Além disso, submetemos dois trabalhos completos para anais de eventos nacionais.

## 8 PERSPECTIVAS DE TRABALHOS FUTUROS

Este trabalho nos deu direcionamento para novas pesquisas, entre elas:

- Produzir arranjos de nanofios variando o diâmetro, o comprimento e o tipo de material depositado e aplicar nossos modelos.
- Modelar utilizando outros modos de reversão da magnetização, de tal forma que, possamos determinar o campo de anisotropia das regiões definidas por esses modos.
- Fazer medidas de ressonância ferromanética para encontrar uma relação entre o campo de anisotropia de amostras que apresentem mais de um modo de reversão da magnetização.
- Produzir nanofios cada vez mais longos com a finalidade de estudar, além dos modos de reversão da magnetização, as propriedades de transporte nestes sistemas. Enfatizando a possibilidade de aplicação.
- Estudar o comportamento de ondas de spins em materiais depositados em membranas de alumina.

# REFERÊNCIAS

- [1] A. A. Kuznetsov, V. I. Filippov, O. A. Kuznetsov, V. G. Gerlivanov, E. K. Dobrinsky, S. I. Malashin. *J. Magn. Magn. Mater.* **194**, 22 (1997).
- [2] W. K. Hsu, J. Li, H. Terrones, M. Terrones, N. Grobert, Y. Q. Zhu, S. Trasobares, J. P. Hare, C. J. Pickett, H. W. Kroto, D. R. M. Walton. *Chem. Phys. Lett.* **301**, 159 (1999).
- [3] N. B. Chaure, P. Stamenov, F. M. F. Rhen, J. M. D. Coey. *J. Magn. Magn. Mater.* **290**, 1210 (2005).
- [4] V. Hehnel, S. Fhaler, P. Schaaf, M. Miglierini, C. Mickel, L. Shultz, H. Schlorb. *Acta Materialia* **58**, 2330 (2010).
- [5] L. Cattaneo, S. Franz, F. Albertini, P. Ranzieri, A. Vicenzo, M. Bestetti, P. L. Cavallotti. *Electrochimica Acta* **85**, 57 (2012).
- [6] B. Kalska-Szostko, V. Wykowska, K. Piekut, E. Zambrzycka. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* **416**, 66-72 (2013).
- [7] K. A. Bertness, A. Roshko, L. M. Mansfield, T. E. Harvey, N. A. Sanford. *J. Crystal Growth* **310**, 3154-3158 (2008).
- [8] J. B. Babu, K. Yoh. *J. Crystal Growth* **322**, 10 (2011).
- [9] H. Masuda and K. Fukuda. *Science* **268**, 1466 (1995).
- [10] H. Masuda and M. Satoh. *J. Appl. Phys.* **35**, L126 (1996).
- [11] H. Xu, D. H. Qin, Z. Yang, H. L. Li. *Mater. Chem. Phys.* **80**, 524 (2003).
- [12] C. Fu, W. Cai, L. Zhou, H. Chen, Z. Liu. *Appl. Surface Science* **255**, 9444 (2009).
- [13] Y. T. Pand, G. W. Meng, L. D. Zhang, W. J. Shan, C. Zhang, X. Y. Gao, A. W. Zhao. *Solid State Science* **5**, 1063 (2003).
- [14] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, U. Gosele, S. F. Fischer, H. Kronmuller. *Appl. Phys. Lett.* **78**, 1360 (2001).
- [15] R. Hertel. *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 251 (2002).
- [16] M. Vazquez, K. Pirota, M. Hernandez-Velez, V. M. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallan and J. Velazquez. *J. Appl. Phys.* **95**, 6642 (2004).
- [17] J. Escrig, R. Lavın, J. L. Palma, J. C. Denardin, D. Altbir, A. Cortes and H. Gomez. *Nanotechnology* **19**, 075713, (2008).

- [18] E. P. Hernández, S. M. Rezende and A. Azevedo. *J. Appl. Phys.* **103**, 07D506 (2008).
- [19] W. Wernsdorfer, B. Doubin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J. P. Ansermet and B. Barbara. *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1873 (1996).
- [20] H. Forster, T. Schrefl, W. Scholz, D. Suess, V. Tsiantos and J. Fidler. *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 187 (2002).
- [21] P. Landeros, S. Allende, J. Escrig, E. Salcedo, D. Altbir and E. E. Vogel. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102501 (2002).
- [22] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth. *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, **240**, 599 (1948).
- [23] A. Aharoni. *J. Appl. Phys.* **82**, 1281 (1997).
- [24] W. F. Brown Jr. *Phys. Rev.* **105**, 1479 (1957).
- [25] J. Escrig, M. Daub, P. Landeros, K. Nielsch and D. Altbir. *Nanotechnology* **18**, 445706 (2007).
- [26] Y. Ishii, S. Hasegawa, M. Saito, Y. Tabayashi, Y. Kasajima et al. *J. Appl. Phys.* **82**, 3593 (1997).
- [27] R. Lavín, J. C. Denardin, J. Escrig, D. Altbir, A. Cortés and H. Gómez. *J. Appl. Phys.* **106**, 103903 (2009).
- [28] G. Yu and K. Shin. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 021601 (2013).
- [29] L. Sun, Y. Hao, L. C. Chien, P. C. Searson. *I. B. M. J. Res. Dev.* **49**, 79 (2005).
- [30] G. Berton. “Hysteresis in Magnetism: For Physicists, Materials Scientists and Engineers”. *Academic Press. First edition* (1998).
- [31] P. E. Wigen. *Thin Solid Films* **144**, 135 (1984).
- [32] R. Skomski, A. Kashyap, J. Zhou, D. J. Sellmyer. *J. Appl. Phys.* **97**, 10B302 (2005).
- [33] A. Aharoni. “Introduction to the Theory of Ferromagnetism”. *Oxford University Press. Second edition* (2000).
- [34] S. L. Tang, W. Lu, S. G. Yang, F. M. Zhang, Y. W. Du. *Chem. Phys. Lett.* **384**, 1 (2004).
- [35] B. D. Cullity and C. D. Graham. “Introduction to Magnetic Materials”. *Wiley-IEEE Press. Second edition* (2008).
- [36] C. Kittel. “Introduction to Solid State Physics”. *Wiley. Octave edition* (2004).
- [37] X. Huang, L. Li, X. Luo, X. Zhu, G. Li. *J. Phys. Chem. C* **112**, 1468 (2008).
- [38] G. F. Huang, W. Q. Huang, L. L. Wang, B. S. Zou, A. Pan. *J. Magn. Magn. Mater.* **324**, 4043 (2012).
- [39] B. Das, K. Mandal, P. Sen, A. Bakshi, P. Das. *Physica B* **407**, 3767 (2012).

- [40] E. W. Lee. *Proc. Phys. Soc.* **72**, 249 (1958).
- [41] J. A. Osborn. *Phys. Rev.* **67**, 351 (1945).
- [42] S. Chikazumi. “Physics of Magnetism”. *John Wiley & Sons, New York* (1964).
- [43] J. H. van Vleck. *Phys. Rev.* **52**, 1178 (1937).
- [44] L. Néel. *J. Phys. Rad.* **15**, 225 (1954).
- [45] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly and M. F. H. Schuurmans. “Magnetic Anisotropy from First Principles”. In: *Ultrathin Magnetic Structures I*, ed. by J. A. C. Bland and B. Heinrich. *Springer-Berlin Heidelberg* (1994).
- [46] M. T. Johnson, R. Jungblut, P. J. Kelly, F. J. A. den Broeder. *J. Magn. Magn. Mater.* **148**, 118 (1995).
- [47] G. H. O. Daalderop, P. J. Kelly, M. F. H. Schuurmans. *Phys. Rev.* **B 42**, 7270 (1990).
- [48] W. J. M. de Jonge, P. J. H. Bloemen and F. J. A. den Broeder. “Experimental Investigations of Magnetic Anisotropy”. In: *Ultrathin Magnetic Structures I*, ed. by J. A. C. Bland and B. Heinrich. *Springer-Berlin Heidelberg* (1994).
- [49] C. Chappert, P. Bruno. *J. Appl. Phys.* **64**, 5736 (1988).
- [50] P. Bruno. *J. Appl. Phys.* **64**, 3153 (1988).
- [51] I. S. Jacobs, C. P. Bean. *Phys. Rev.* **100**, 1060 (1955).
- [52] U. Netzelmann. *J. Appl. Phys.* **68**, 1800 (1990).
- [53] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, U. Ebels. *Phys. Rev.* **B 63**, 105515 (2001).
- [54] A. Aharoni. *J. Appl. Phys.* **82**, 1281 (1997).
- [55] H. Forster, T. Schrefl, W. Scholz, D. Suess, V. Tsiantos, J. Fidler. *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 181 (2002).
- [56] P. Landeros, S. Allende, J. Escrig, E. Salcedo, D. Altbir, E. E. Vogel. *Appl. Phys. Lett.* **90**, 102501 (2007).
- [57] S. E. Frei, S. Shtrikman, D. Treves. *Phys. Rev.* **106**, 446 (1957).
- [58] G. C. Han, B. Y. Zong, P. Luo. *J. Appl. Phys.* **93**, 9202 (2003).
- [59] D. Kaur, S. Chaudhary, D. K. Pandya, R. Gupta, R. K. Kotnala. *J. Magn. Magn. Mater.* **344**, 72 (2013).
- [60] R. Schäfer, W. K. Ho, J. Yamasaki, A. Hubert, F. B. Humphrey. *IEEE Trans. Magn.* **27** 3678 (1991).
- [61] R. Skomki. “Simple Models of Magnetism”. *Oxford University Press, New York*. **First edition** (2008).

- [62] O. Henkel. *Status Solidi* **7**, 919 (1964).
- [63] E. P. Wohlfarth. *J. Appl. Phys.* **29**, 595 (1958).
- [64] P. E. Kelly, K. O'Gray, P. I. Mayo, R. W. Chantrell. *IEEE Trans. Magn.* **25**, 3881, (1989).
- [65] P. I. Mayo, K. O'Gray, P. E. Kelly, J. Cambridge, I. L. Sanders, T. Yogi, R. W. Chantrell. *J. Appl. Phys.* **69**, 4733 (1991).
- [66] M. Knoll. *Z. Tech. Phys.* **16**, 467-475 (1935).
- [67] M. von Ardenne. *Z. Tech. Phys.* **109**, 553-572 (1938).
- [68] V. K. Zworykin, J. Hiller, R. L. Snyder. *ASTM Bulletin n.* **15**, 117 (1942).
- [69] J. C. H. Spence. "High-Resolution Electron Microscopy". *Oxford University Press, New York. Third edition* (2003).
- [70] S. Foner. *J. Appl. Phys.* **79**, 4740 (1996).
- [71] L. C. Sampaio, F. Garcia, G. Cernicchiaro, A. Y. Takeuchi. *Rev. Bras. Ens. Fís.* **22**, 406 (2000).
- [72] J. B. C. Bernardes. *Rev. Sci Inst.* **64**, 1919 (1993).
- [73] A. Y. Takeuchi. "Técnicas de Medidas Magnéticas". *São Paulo: Editora Livraria da Física, Rio de Janeiro: CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisa Físicas. (Coleção Tópicos em Física). Primeira edição* (2010).
- [74] <http://imagej.nih.gov/ij/>. Acesso em 02/01/2014.
- [75] G. Yu, K. Shin. *Appl. Phys. Lett.* **102**, 021601 (2001).
- [76] E. P. Hernández. Características microestruturais e propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos (tese de doutorado). *Departamento de física da UFPE* (2009).

## APÊNDICE A

Apresentamos neste anexo um algoritmo para calcular a posição de equilíbrio da magnetização, considerando as expressões 6.1, 6.2 e 6.3 para a densidade de energia livre total e suas derivadas. Os dados que fornecemos ao algoritmo são o campo reduzido ( $f$ ) e o ângulo do campo aplicado ( $\theta_H$ ). Com isso, plotamos os gráficos da densidade de energia em função de  $\theta$  para cada  $f$ . Neste caso fixamos  $\theta_H$  em  $70^\circ$ . O programa usado para usar este algoritmo foi o Mathematica 9.0.

*Algoritmo para determinar a posição de equilíbrio da magnetização*

```
(*****Início do algoritmo*****)

Clear[En, teta, f, tetaH, dEn, d2En];

En[teta_, f_] := ((Sin[teta * Pi/180])^2)/2 - f * Cos[(teta - tetaH) * Pi/180];
dEn[teta_, f_] := (Sin[teta * Pi/90])/2 + f * Sin[(teta - tetaH) * Pi/180];
d2En[teta_, f_] := (Cos[teta * Pi/90]) + f * Cos[(teta - tetaH) * Pi/180];

tetaH = 70;

f = 1.6;

Plot[En[teta, f], {teta, 0, 360}];

(*****Fim do algoritmo*****)
```

## APÊNDICE B

Analicamente consideramos que os nossos nanofios são elipsóides prolatos perfeitos e interagentes. Com base nisto, produzimos um algoritmo para calcularmos as curvas de histerese considerando a expressão encontrada para a densidade de energia. Neste algoritmo encontramos os mínimos da densidade de energia em função de  $\theta$ , de modo que, os parâmetros de entrada que damos ao algoritmo são: o ângulo do campo aplicado ( $\theta_H$ ) e o intervalo de campo reduzido ( $f_{inic}$  até  $f_{fim}$ ). Com isso, para cada  $\theta_H$  dado, uma tabela com os valores do campo magnético reduzido, dos mínimos de  $\theta$  encontrados é gerada. Posteriormente todo o processo é analisado segundo a “história” magnética, observando as barreiras de energia que o sistema não pode ultrapassar. Com isso, determinamos o  $\theta$  que satisfaz o procedimento descrito no início da seção 6.1. Encontramos assim, uma tabela com duas colunas, a primeira é o campo aplicado e a segunda representa o ângulo de equilíbrio da magnetização para o  $\theta_H$  dado. O programa usado para este algoritmo foi o Mathematica 9.0.

*Algoritmo para determinar os laços de histerese*

(\*\*\*\*\*Início do algoritmo\*\*\*\*\*)

*Clear*[*En, dEn, d2En, teta, tetaH, f, minimo1, minimo2, limite1, limite2, tetamin1, tetamin2, teste, listateta, tam*];

*Clear*[*inc, finic, ffim, passos, df, listateta1, listateta2, lista f*];

*listateta* = {};

*listateta1* = {};

*listateta2* = {};

*lista f* = {};

```

(*****Energia reduzida*****)
En[teta_, f_] := ((Sin[teta * Pi/180])^2)/2 - f * Cos[(teta - tetaH) * Pi/180];
(*****Primeira derivada*****)
dEn[teta_, f_] := (Sin[teta * Pi/90])/2 + f * Sin[(teta - tetaH) * Pi/180];
(*****Segunda derivada*****)
d2En[teta_, f_] := (Cos[teta * Pi/90]) + f * Cos[(teta - tetaH) * Pi/180];

(*****Ângulo do campo aplicado*****)
tetaH = 70;

(*****Campo reduzido inicial*****)
finic = -3;

(*****Campo reduzido final*****)
ffim = 3;

passos = 1000;

(*****Incremento do campo*****)
df = (finic - ffim)/passos;

(*****variando f*****)
Do[
Plot[Evaluate[En[teta, f]], {teta, 0, 360}];

(*****Procura os mínimos*****)
tetamin1 = 0;
tetamin2 = 0;

Do[
Clear[limite1, limite2];

(*****Procura mínimo e máximo para -1° ≤ θ ≤ 181°*****)

```

```

limite1 = FindRoot[dEn[teta, f] == 0, {teta, dteta, -1, 181}][[1]][[2]];
limite1 = Chop[limite1, 10^-4];

(*****Procura mínimo e máximo para -179° ≤ θ ≤ 361°*****)
limite2 = FindRoot[dEn[teta, f] == 0, {teta, dteta + 179, 179, 361}][[1]][[2]];
limite2 = Chop[limite2, 10^-4];

(*****Seleciona os mínimos*****)
If[Chop[d2En[limite1, f], 10^-5] > 0, minimo1 = limite1, limite1 = limite1];
If[Chop[dEn[minimo1, f], 10^-5] != 0, minimo1 = -10, limite1 = limite1];
If[0 ≤ minimo1 < 360, AppendTo[listateta, minimo1], teste = teste];

If[Chop[d2En[limite2, f], 10^-5] > 0, minimo2 = limite2, limite2 = limite2];
If[Chop[dEn[minimo2, f], 10^-5] != 0, minimo2 = -10, limite2 = limite2];
If[0 ≤ minimo2 < 360, AppendTo[listateta, minimo2], teste = teste];

(*****)
, {dteta, 10, 170, 10}];

(*****)

Print[listateta];

(*****Analisando lista teta*****)
tetamin1 = N[Round[100 * listateta[[1]]/100, 4];
tetamin2 = N[Round[100 * listateta[[1]]/100, 4];

Clear[tam, k];

tam = Length[listateta];

Do[
If[N[Round[100 * listateta[[k]]/100, 4] != tetamin1, tetamin2 =
N[Round[100 * listateta[[k]]/100, 4], t = t];

```

```

, {k, 1, tam - 1}];

(*****)

AppendTo[listateta1, tetamin1];
AppendTo[listateta2, tetamin2];
AppendTo[lista f, f];

Print["f = ", N[Round[100 * f]/100, 4], " ", "h1 = ", tetamin1, " ",
      "h2 = ", tetamin2, " ", "dteta1 = ", dEn[tetamin1, f], " ", "dteta2 = ",
      dEn[tetamin2, f]];

Clear[listateta];
listateta = {};
, {f, finic, f fim, -df}];

Print[lista f, "\n", listateta1, "\n", listateta2];

(*****Fim do algoritmo*****)

```