



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

CECÍLIA LEITE DO AMARAL VERAS CAMPOS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ARRANJOS DE NANOFIOS DE NÍQUEL
ELETRODEPOSITADOS EM MEMBRANAS POROSAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

Recife
2016

CECÍLIA LEITE DO AMARAL VERAS CAMPOS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ARRANJOS DE NANOFIOS DE NÍQUEL
ELETRODEPOSITADOS EM MEMBRANAS POROSAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

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

Orientador:
Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández
Universidade Federal de Pernambuco

Recife
2016

Catálogo na fonte
Bibliotecária Joana D'Arc Leão Salvador CRB 4-572

C198p Campos, Cecília Leite do Amaral Veras.
Propriedades magnéticas de arranjos de nanofios de níquel eletrodepositados em membranas porosas de óxido de alumínio / Cecília Leite do Amaral Veras Campos. – 2016.
90 f.: fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.
Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Física, Recife, 2016.
Inclui referências.

1. Matéria condensada. 2. Magnetismo. I. Padrón Hernández, Eduardo (Orientador). II. Título.

530.41

CDD (22. ed.)

UFPE-FQ 2016-09

CECÍLIA LEITE DO AMARAL VERAS CAMPOS

**PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ARRANJOS DE NANOFIOS DE NÍQUEL
ELETRODEPOSITADOS EM MEMBRANAS POROSAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO**

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

Aprovada em: 22/01/2016.

BANCA EXAMINADORA

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

Prof. Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues (Examinador Interno)
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Dr. Adolfo Franco Junior (Examinador Externo)
Universidade Federal de Goiás

À minha família

AGRADECIMENTOS

Agradeço à minha família, em especial a Euzébio, pelo amor e suporte. Ao professor Eduardo Padrón Hernández, com quem desenvolvi o trabalho. Ao professor Alexandre Ricalde e a Davian, pela disponibilidade na caracterização magnética das amostras. Ao professor Sérgio Coutinho, pela sua contribuição na minha formação profissional. A Sérgio, Diego e Cristal, pelos trabalhos técnicos de microscopia. Aos meus amigos Fábio, Florentino, Kainã e André, pelo apoio e incentivo. Aos colegas de laboratório, em especial José Holanda e Henry, que contribuíram diretamente com o trabalho. À FINEP, à CAPES, à FACEPE, ao CETENE e ao CNPq por tornarem o trabalho possível.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo analisar propriedades magnéticas de arranjos ordenados de nanofios de níquel depositados em membranas porosas de alumina. Um estudo sobre a preparação das amostras, relatando as etapas de formação da membrana e posterior eletrodeposição dos fios via corrente alternada, é feito inicialmente. Na sequência, características morfológicas e estruturais são observadas via microscopia eletrônica de varredura e mapas de energia dispersiva, de onde foi possível constatar que os fios possuíam diâmetros entre 30 nm e 40 nm e comprimentos entre 100 nm e 550 nm. As análises das propriedades magnéticas das amostras são baseadas nas curvas de histerese obtidas via magnetometria de amostra vibrante para diferentes direções de campo aplicado e de temperatura. O caráter de anisotropia magnética uniaxial que esses sistemas de nanofios possuem é observado através destas curvas, bem como o efeito que a interação dipolar entre os fios causa nas propriedades magnéticas do sistema. O laço de histerese nos fornece parâmetros magnéticos como coercividade e remanência e uma análise sobre seus comportamentos em função de parâmetros geométricos e morfológicos dos fios, direção de campo aplicado e temperatura são realizadas e comparadas com os resultados reportados na literatura.

Palavras Chave: Nanofios de níquel. Membranas porosas. Propriedades magnéticas.

ABSTRACT

This work aims to analyze magnetic properties of nickel nanowires arrays electrodeposited on porous anodic alumina membrane. A study of sample preparation is reported initially and then morphological and structural features are observed via scanning electron microscopy, from which we observe wires with diameters between 30 nm and 40 nm and lengths between 100 nm and 550 nm. The analysis of the magnetic properties are based on the hysteresis curves for different directions of applied field and temperature. The uniaxial magnetic anisotropy is observed as well the effect of the dipolar interaction between the wires. These curves also provides the magnetic parameters such as coercivity and remanence and we analyze their behavior as a function of geometric and morphological parameters, applied field direction and temperature, comparing with the results reported in the literature.

Keywords: Nickel nanowires. Porous membranes. Magnetic properties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação do alinhamento dos momentos magnéticos para materiais (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos.....	18
Figura 2.2 – Esquema da formação de domínios magnéticos: (a) estado monodomínio, (b) – (c) compensação parcial dos polos magnéticos superficiais e (d) fechamento de domínio.....	19
Figura 2.3 – Representação esquemática da coercividade em função do diâmetro para nanopartícula isolada.....	20
Figura 2.4 – Representação do laço de histerese limite, de um laço menor e da curva virgem (pontilhada) para um ferromagneto. M_s é a magnetização de saturação; M_r é a magnetização remanente e H_c é o campo coercitivo.....	21
Figura 2.5 – Curvas de magnetização para uma mesma amostra ferromagnética, com campo aplicado em uma direção de fácil e em uma direção de difícil magnetização	26
Figura 2.6 – Representação esquemática dos cossenos diretores	26
Figura 2.7 – Esquema da magnetização e do campo desmagnetizante no interior do material, na presença de um campo externo aplicado.....	28
Figura 2.8 – Relações angulares entre H , M e o eixo de fácil magnetização.....	34
Figura 2.9 – Laço de histerese seguindo o modelo de Stoner-Wolhfarth para diferentes direções de campo aplicado. O referencial é o eixo fácil de magnetização [20].....	36
Figura 2.10 – Esquema dos modos de reversão: (a) coerente, (b) curling e (c) buckling.....	38
Figura 3.1 – Esquema da célula eletroquímica utilizada na preparação das amostras.	43
Figura 3.2 – Esquema da membrana porosa de alumina: (a) visão geral da membrana e (b) seção transversal.....	45
Figura 3.3 – Esquema de produção e dissolução de Al_2O_3	45
Figura 3.4 – Etapas de produção da membrana porosa de alumina: (a) superfície polida do substrato de alumínio, (b) camada porosa pouco ordenada resultante da primeira anodização, (c) topologia da superfície do substrato após a remoção da camada porosa obtida em (b) e (d) membrana porosa auto-ordenada resultante da segunda anodização.....	47

Figura 3.5 – Superfície metálica antes do polimento.....	48
Figura 3.6 – Superfície metálica após o polimento	49
Figura 3.7 – Paralelo entre placa de alumínio e sistema substrato de alumínio/membrana porosa.....	50
Figura 3.8 – Superfície após a segunda anodização.....	51
Figura 3.9 – Superfície da membrana porosa após o final do processo.....	52
Figura 3.10 – Plot de contraste de pequena região da superfície. O arranjo é hexagonal em pequena escala.....	52
Figura 3.11 – Perfil de contraste ao longo da linha de poros para uma determinada membrana.....	53
Figura 3.12 – Relação entre diâmetro de poros, distância entre poros e porosidade com a voltagem de anodização.....	54
Figura 3.13 - Visão lateral da estrutura. À direita, a membrana porosa. À esquerda, o substrato de Alumínio.....	54
Figura 3.14 – Relação entre espessura e tempo para diferentes voltagens.....	55
Figura 3.15 – Esquema de produção de fios (a) Membrana porosa formada pelo processo padrão de anodização em dois passos (b) Resultado de um tratamento químico, geralmente via banho em solução de H ₃ PO ₄ (c) Resultado de uma redução da voltagem nos momentos finais da segunda anodização (d) Membrana com material depositado.....	57
Figura 3.16 - (a)-(c) Seção transversal de uma região da amostra Ni_2 sob diferentes escalas, obtidas via MEV com elétrons retroespalhados. (d) Composição de sinais de elétrons secundários e retroespalhados, correspondentes à mesma região de (c).....	58
Figura 3.17 - Seção transversal do arranjo de nanofios dentro da membrana de Al ₂ O ₃	59
Figura 3.18 - Picos obtidos via EDS para amostra Ni_2.....	60
Figura 3.19 - Imagens via TEM dos fios (a) sem tratamento térmico e (b) com tratamento térmico de 3 horas.....	60
Figura 4.1 – Esquema de campo aplicado a 0° (H^{\parallel}) e a 90° (H^{\perp}) em relação ao eixo dos fios.....	64
Figura 4.2 - Histerese magnética da amostra Ni_2 para campos aplicados a 0° e 90°, à temperatura ambiente.....	65

Figura 4.3 – Laço de histerese magnética da amostra Ni_5, com campos aplicados a 0° e 90°, à temperatura ambiente.....	66
Figura 4.4 – Histerese magnética da amostra Ni_6, com campos aplicados a 0° e 90°, à temperatura ambiente.....	67
Figura 4.5 – Curvas de histerese magnética para as amostras Ni_4, Ni_4tt1 e Ni_4tt3, com campo aplicado à 0°, à temperatura ambiente.....	68
Figura 4.6 – Curvas de histerese magnética para as amostras Ni_2 e Ni_2tt3, com campo aplicado à 0°, à temperatura ambiente.....	69
Figura 4.7 – Curvas de histerese magnética para as amostras Ni_6 e Ni_6tt1, com campo aplicado à 0°, à temperatura ambiente.....	70
Figura 4.8 – Ciclos de histerese para as amostras Ni_2, Ni_4 e Ni_6, com campo aplicado a 0° e à temperatura ambiente.....	71
Figura 4.9 – $H_C \times L$ para campos aplicados ao longo dos fios.....	72
Figura 4.10 – Laço de histerese das amostras Ni_3tt3 e Ni_4tt3, com campo aplicado a 0° em relação ao eixo dos fios e à temperatura ambiente.....	73
Figura 4.11 – Curvas de histerese de Ni_7, com campo na direção do eixo dos fios...	74
Figura 4.12 – Curvas de histerese de Ni_7tt3, com campo na direção do eixo dos fios.....	75
Figura 4.13 – Dependência da coercividade com a temperatura para a amostra Ni_7 com campo aplicado na direção do eixo dos fios.....	75
Figura 4.14 – Dependência da coercividade com a temperatura para a amostra Ni_7tt3 com campo aplicado na direção do eixo dos fios.....	76
Figura 4.15 – Esquema das tensões induzidas nos nanofios de níquel devido à redução da temperatura.....	77
Figura 4.16 – Dependência da magnetização reduzida com a temperatura para campos aplicados na direção do eixo dos fios para a amostra Ni_7.....	78
Figura 4.17 – Dependência da magnetização reduzida com a temperatura para campos aplicados na direção do eixo dos fios para a amostra Ni_7tt3.....	78
Figura 4.18 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 50K.....	79
Figura 4.19 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 90K.....	79

Figura 4.20 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 130K.....	80
Figura 4.21 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 180K.....	80
Figura 4.22 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 230K.....	80
Figura 4.23 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 270K.....	80
Figura 4.24 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 300K.....	81
Figura 4.25 – Dependência angular da coercividade para a amostra Ni_2.....	82
Figura 4.26 – Dependência angular da coercividade para a amostra Ni_7.....	83
Figura 4.27 – Previsão teórica da dependência angular da coercividade para diferentes modos de reversão.....	83
Figura 4.28 – Dependência angular da coercividade para as amostras Ni_2 e Ni_2tt3.....	84
Figura 4.29 – Dependência da remanência reduzida com o ângulo para Ni_2.....	85
Figura 4.30 – Dependência da remanência reduzida com o ângulo para Ni_6.....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores das constantes de anisotropia magnetocristalina obtidas experimentalmente para o níquel (fcc).....	27
Tabela 4.1 – Parâmetros geométricos das amostras analisadas.....	64
Tabela 4.2 – Valores de coercividade, remanência reduzida e campo de saturação da amostra Ni_2, para campos aplicados a 0° e 90° em relação ao eixo dos fios e à temperatura ambiente.....	65
Tabela 4.3 – Valores de coercividade, remanência e campo de saturação das amostras Ni_5 e Ni_6, para campos aplicados a 0° e 90° em relação ao eixo dos fios e à temperatura ambiente.....	67
Tabela 4.4 - Valores de campo coercitivo para as amostras Ni_4, Ni_4tt1 e Ni_4tt3, à temperatura ambiente e com campo aplicado à 0° em relação ao eixo dos fios.....	68
Tabela 4.5 – Valores de comprimento, diâmetro e distância entre os fios para as amostras Ni_2, Ni_4 e Ni_6.....	71
Tabela 4.6 – Diâmetro, comprimento e distância entre os fios das amostras Ni_3tt3 e Ni_4tt3.....	73
Tabela 4.7 – Valores de coercividade das amostras Ni_7 e Ni_7tt3 a diferentes temperaturas.....	79

SUMÁRIO

1. Introdução.....	14
2. Fundamentação teórica.....	17
2.1 Ferromagnetismo.....	17
2.2 Domínios magnéticos.....	18
2.3 Histerese magnética.....	21
2.4 Magnetismo em arranjos de nanofios magnéticos.....	23
2.4.1 Energia Zeeman.....	24
2.4.2 Energia de troca.....	24
2.4.3 Energias associadas a anisotropias magnéticas.....	24
2.4.3.1 Anisotropia magnetocristalina.....	25
2.4.3.2 Anisotropia de forma.....	28
2.4.3.3 Anisotropia magnetoelástica	30
2.4.4 Interação dipolar entre nanofios.....	30
2.4.5 Mecanismos de reversão da magnetização.....	32
3. Metodologia experimental.....	42
3.1 Revisão bibliográfica sobre membranas porosas de alumina.....	42
3.2 Preparação e caracterização das membranas porosas de alumina.....	47
3.3 Eletrodeposição de nanofios de níquel.....	55
4. Resultados.....	63
4.1 Curvas de histerese magnéticas.....	65
4.2 Efeitos de tratamento térmico nas respostas magnéticas.....	67
4.3 Influência do comprimento e do diâmetro dos fios nas respostas magnéticas.....	70
4.4 Influência da temperatura nas respostas magnéticas.....	74
4.5 Dependência angular da coercividade e da remanência.....	81
5. Conclusões.....	89

1. Introdução

Nas últimas décadas, o desenvolvimento científico e tecnológico viabilizou a produção e a caracterização de amostras em escalas cada vez menores, consolidando o ramo da nanociência e da nanotecnologia. Potenciais aplicações de materiais em escala nanométrica nos mais diversos setores do conhecimento servem de estímulo para que o interesse nesta área seja crescente. Em especial, devido à combinação única entre suas propriedades magnéticas, estruturais e de transporte, arranjos de nanofios ferromagnéticos se tornaram o objeto de estudo de muitos grupos de pesquisa mundo afora. Seu caráter unidimensional propicia propriedades físicas bem distintas daquelas apresentadas por sistemas macroscópicos e viabiliza sua aplicação em setores emergentes como biotecnologia, semicondutores e dispositivos magnéticos de armazenamento [1, 2, 3].

Sistemas de nanofios se mostram relevantes não apenas do ponto de vista tecnológico, mas também acadêmico. Um maior entendimento da natureza desses arranjos é alcançado através das análises de suas propriedades físicas e da correlação entre estas e suas características estruturais. Particularmente, o estudo das propriedades magnéticas é fundamental para o entendimento do magnetismo dos materiais como um todo e o domínio intelectual desses sistemas permite a elaboração de novas aplicações e novos conceitos. Tais arranjos costumam apresentar anisotropia magnética efetiva decorrente de várias contribuições. Dentre elas, podemos destacar as anisotropias de forma, magnetocristalina e magnetoelástica [4]. Como consequência, eixos de fácil e de difícil magnetização surgem e esta característica fica bem evidenciada nas curvas de histerese das amostras. No entanto, divergências acerca das correlações entre parâmetros magnéticos e estruturais são recorrentes na literatura e muitas questões continuam em aberto, servindo de motivação para o estudo aqui apresentado. Os mecanismos de reversão da magnetização, por exemplo, ainda não estão devidamente esclarecidos e constituem uma das principais causas que impulsionam o estudo desta área [5].

Para a produção de arranjos de nanofios, costuma-se utilizar membranas porosas que servem de material hospedeiro para posterior crescimento dos fios via deposição. Há relatos na literatura sobre a utilização de diferentes tipos de membranas, obtidas através de diferentes técnicas e materiais, mas, desde o método proposto por Masuda et al. [6] para produção de membranas porosas de alumina via anodização em dois passos, estas se tornaram uma das mais utilizadas para este fim. O motivo é o atraente cenário que este método oferece: arranjo ordenado e denso de poros atrelado a baixo custo de confecção, além da possibilidade de se

controlarem os parâmetros geométricos finais da amostra. Também se utilizam diferentes processos para a deposição dos fios, dentre os quais se destacam a eletrodeposição (quando os fios são metálicos) e as rotas sol-gel [7, 8, 9]. Para o desenvolvimento deste trabalho, nanofios de níquel foram eletrodepositados em membranas porosas de alumina com o objetivo de analisar as propriedades magnéticas que esses sistemas apresentam em função de parâmetros geométricos, temperatura e direção de campo aplicado.

Assim, o texto desta dissertação está dividido em quatro outras partes, além desta introdução. No Capítulo 2, elaboramos uma fundamentação teórica, reportando os principais conceitos relacionados a materiais ferromagnéticos e sistemas de nanofios, servindo de suporte para a posterior análise dos resultados obtidos experimentalmente. O Capítulo 3 é o capítulo sobre a metodologia experimental adotada. Nele, fazemos uma breve revisão bibliográfica acerca da preparação das membranas de alumina e da eletrodeposição dos fios para, em seguida, apresentamos as rotinas que seguimos para confecção das nossas amostras. Nesta etapa, o passo a passo é reportado e as escolhas adotadas são justificadas. Também apresentamos imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura (MEV) para cada etapa da produção e para as amostras finais. Através destas, extraímos valores de parâmetros geométricos como diâmetro de poros, distância entre os poros, espessura da membrana e comprimento dos fios, sendo tais parâmetros importantes para posterior análise do comportamento magnético do arranjo. É importante salientar que os diâmetros dos fios são considerados iguais aos dos poros das membranas em que foram depositados, bem como a distância de um fio a outro é tida como a distância entre esses poros.

O capítulo de resultados é apresentado na sequência e nele reportamos e analisamos o comportamento magnético das nossas amostras em função de fatores como comprimento e diâmetro dos fios, temperatura e ângulo de campo aplicado. Para tanto, obtivemos laços de histerese via magnetometria de amostra vibrante (VSM), através dos quais pudemos extrair informações sobre coercividade, remanência, anisotropias magnéticas e interações dipolares entre fios. Também relatamos a influência que alterações morfológicas na estrutura dos fios proporcionam nas respostas magnéticas observadas e como o caráter policristalino dos fios é relevante para o entendimento dos comportamentos apresentados. Finalmente, o quinto capítulo apresenta as conclusões do trabalho desenvolvido, juntamente com as perspectivas que ele oferece.

Referências do Capítulo

- [1] M. S. Dresselhaus, Yu-Ming Lin, O. Rabin, M. R. Black, J. Kong, G. Dresselhaus. *Nanowires*, **119**, part A,4, Springer (2004).
- [2] J. Sarkar, G. G. Khan, A. Basumallick. *Bull. Mater. Sci.*, **30** (3), 271-290 (2007).
- [3] D. H. Reich, M. Tanase, A. Hultgren, L. A. Bauer, C. S. Chen, G. J. Meyer. *Journal of Applied Physics* **93**, 7275 (2003).
- [4] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*, Springer (2008).
- [5] E. Padrón Hernández. *Características microestruturais e propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos*. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco (2009).
- [6] H. Masuda, K. Fukuda. *Science*, **268**, 1466 (1995).
- [7] J. I. Martin, J. Nogues. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **256**, 449-501 (2003).
- [8] Guangbin Ji, Shaolong Tang, Baolong Xu, Benxi Gu, Youwei Du. *Chemical Physics Letters* **379**, 484–489 (2003).
- [9] P. Aranda, J.M. Garcia. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **249**, 214–219 (2002).

2. Fundamentação Teórica

2.1 Ferromagnetismo

Os materiais ferromagnéticos apresentam um forte acoplamento entre seus momentos atômicos devido à interação de troca, um efeito fundamentalmente quântico. Esta interação tende a alinhar os momentos magnéticos paralelamente, resultando numa magnetização espontânea não-nula. Isto significa que, mesmo na ausência de campos externos, o ferromagneto pode estar magnetizado. Em contrapartida, a agitação térmica desfavorece esse ordenamento, gerando uma competição energética. Disto resulta que, acima de uma determinada temperatura crítica (característica para cada material), a energia térmica torna-se suficientemente alta para vencer o acoplamento entre os momentos, fazendo desaparecer uma possível magnetização espontânea e passando o material a se comportar como um paramagneto. É importante ressaltar que este processo é reversível: uma vez atingido o estado paramagnético, reduzir a temperatura a valores abaixo do crítico repõe o material no estado ferromagnético. A esta temperatura de transição entre as fases ferromagnética e paramagnética dá-se o nome de temperatura de Curie.

A primeira formulação mais relevante no estudo do ferromagnetismo foi elaborada por Pierre Weiss, em 1907 [1]. Ele sugeriu a existência de um campo magnético interno ao sistema (o campo molecular) que seria proporcional à magnetização da amostra e interagiria com os momentos magnéticos atômicos. Porém, os valores de campo requeridos nessa formulação eram muito maiores do que aqueles associados a simples interações magnéticas dipolares e um sentido físico mais bem fundamentado era necessário para aperfeiçoar a teoria. Essa questão só foi sanada com o advento da mecânica quântica e a contribuição primordial de W. Heisenberg. Este inferiu que o acoplamento entre os constituintes do material se dava através de seus spins na chamada interação de troca, uma interação forte e de curto alcance, decorrente da sobreposição das funções de onda eletrônicas e dos princípios quânticos que regem esse fenômeno, como o princípio da exclusão de Pauli [2, 3].

O modelo de Heisenberg é descrito, de forma geral, pelo seguinte hamiltoniano:

$$\mathcal{H} = -2 \sum_{\substack{i,j \\ i>j}} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j , \quad (2.1)$$

no qual S_i diz respeito ao operador de spin do i -ésimo átomo e J_{ij} são as integrais de troca. Costuma-se embutir o termo \hbar^2 , resultante dos operadores de spin aplicados a seus respectivos estados, aos valores J_{ij} , fazendo estes possuírem unidade de energia. Como as interações de troca são de curto alcance, uma boa aproximação é considerar apenas a influência dos primeiros vizinhos, negligenciando-se as demais. Desse modo, $J_{ij} = J$ para primeiros vizinhos e $J_{ij} = 0$ para outros casos, sendo J a chamada constante de troca. Vale a pena ressaltar sobre a possibilidade de relacionar J ao termo de campo molecular introduzido por Weiss, sendo esta uma associação recorrente em livros de magnetismo, podendo ser verificado em [2], páginas 53 – 55.

Em sistemas ferromagnéticos, a constante de troca assume valores positivos. Valores negativos surgem em sistemas antiferromagnéticos. Isto decorre diretamente do princípio de mínima energia, que afirma que um sistema tende a se arranjar de modo que sua energia seja a menor possível. Aplicando-se o operador \mathcal{H} ao estado em questão, a minimização da energia ocorrerá para spins vizinhos orientados paralelamente (sistema ferromagnético) se $J > 0$, ao passo que o mínimo energético estará atrelado a um arranjo antiparalelo de spins (sistema antiferromagnético) se $J < 0$ [1, 2].

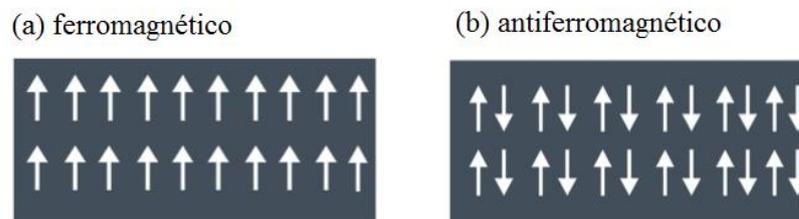


Figura 2.1 – Representação do alinhamento dos momentos magnéticos para materiais (a) ferromagnéticos e (b) antiferromagnéticos.

2.2 Domínios magnéticos

Conforme citado, a natureza sempre busca estados em que a energia seja a menor possível. Nos materiais ferromagnéticos, isto é capaz levar ao surgimento de domínios magnéticos [3], ilustrado através da Figura 2.2 e do conceito de polos magnéticos superficiais. A existência de “polos magnéticos livres” em sistemas de domínio único está associada a altos valores de energia magnetostática, podendo esta configuração ser energeticamente desfavorável. Em

consequência, é possível que o estado de equilíbrio seja atingido através do surgimento de outros domínios magnéticos, com eventual fechamento de fluxo nas extremidades da amostra [1].

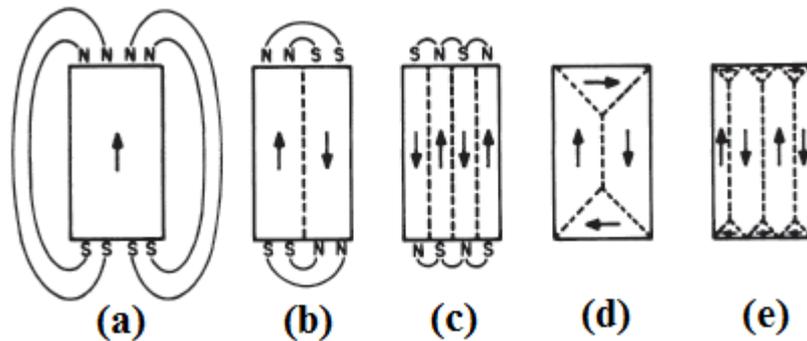


Figura 2.2 – Esquema da formação de domínios magnéticos: (a) estado monodomínio, (b)-(c) compensação parcial dos polos magnéticos superficiais e (d)-(e) fechamento de domínio [4].

Dentro de um determinado domínio magnético, os momentos atômicos encontram-se alinhados paralelamente e a magnetização resultante no material é a soma vetorial da magnetização dos domínios que o compõem. Assim, é perfeitamente possível que, mesmo abaixo da temperatura de Curie, um material ferromagnético apresente magnetização nula: basta que as componentes da magnetização de cada domínio se compensem. A região de interface entre esses domínios é denominada parede de domínio e sua espessura depende, basicamente, de um balanço energético entre as energias de troca e de anisotropia magnética: em termos da interação de troca, o sistema tende a aumentar a espessura da parede para que o ângulo entre momentos vizinhos seja o mais próximo de zero possível, enquanto que os fatores anisotrópicos tendem a estreitar esta espessura, já que a energia a qual estão associados atinge seu mínimo se todos os momentos estiverem alinhados na direção de um dos eixos de fácil magnetização [4], como será abordado mais adiante. Vale ainda frisar que, nestas paredes, a direção da magnetização varia suavemente até alcançar a direção do domínio vizinho.

Apesar de sistemas de domínio único possuírem uma configuração que favorece altos valores de energia magnetostática, nem sempre o surgimento de novos domínios atua na redução da energia total do sistema. Isso ocorre porque, principalmente em materiais de dimensões pequenas (na escala de alguns nanômetros), o surgimento de paredes de domínio implica num incremento da energia de troca superior à própria energia magnetostática. Existe

um diâmetro crítico (D_{crit}) acima do qual o sistema se ajusta em domínios múltiplos e abaixo do qual o domínio é único. Este diâmetro varia de material para material e manifesta-se nas medidas de coercividade em função do tamanho da partícula conforme a Figura 2.3, onde pode-se ver um máximo de campo coercitivo para D_{crit} . A diminuição de H_c para valores maiores que D_{crit} está associada, principalmente, à maior facilidade em se desmagnetizar uma amostra que apresenta múltiplos domínios já que nem todos os momentos estão alinhados, enquanto a diminuição da coercividade para valores abaixo de D_{crit} está relacionada à maior influência de efeitos térmicos quanto menor for a partícula. Existe ainda um valor de diâmetro (D_S) abaixo do qual o sistema apresenta-se num estado superparamagnético. Neste caso, os efeitos térmicos são intensos o suficiente para que H_c seja nulo e o material não apresente histerese magnética.

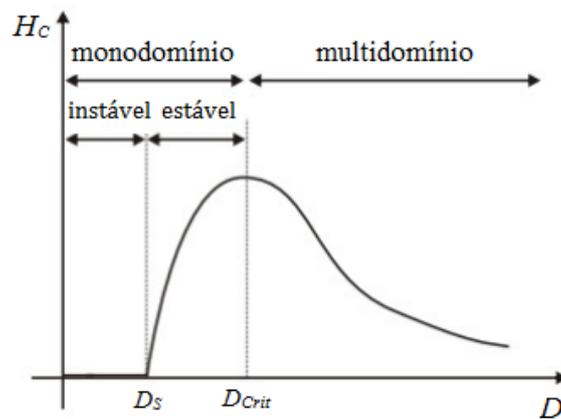


Figura 2.3 – Representação esquemática da coercividade em função do diâmetro para nanopartícula isolada [6 – adaptada].

O diâmetro crítico abaixo do qual o material exibe configuração monodomínio pode ser expressado como:

$$D_{crit} = \frac{18\sqrt{AK_1}}{\pi M_S^2}. \quad (2.2)$$

Para o níquel, ele vale aproximadamente 55 nm [1, 24]. Valores para outros materiais podem ser consultados em [5].

2.3 Histerese magnética

A histerese magnética é uma das características mais conhecidas dos materiais ferromagnéticos e, certamente, uma das mais relevantes no estudo de suas propriedades. Nestes materiais, a magnetização não varia linearmente com o campo aplicado, não é unívoca e seus valores dependem da história magnética do material. Isto significa que qualquer tratamento (térmico, magnético, etc.) ao qual a amostra tenha sido submetida é refletido de alguma forma em sua magnetização. Por isso, costuma-se dizer que esses materiais possuem memória [7].

À representação gráfica da dependência da magnetização com o campo aplicado é dado o nome de laço de histerese. A curva que parte da origem até que a amostra sature é chamada de curva virgem. Já ao ciclo máximo, ou seja, aquele em que a magnetização de saturação é alcançada em ambos os sentidos, dá-se o nome de ciclo de histerese limite. Laços menores também podem ser obtidos se o procedimento for realizado sem que a saturação seja alcançada, como ilustra a Figura 2.4 [8].

Nosso interesse maior para este trabalho está no laço de histerese limite e, a menos que seja dito o contrário, sempre que falarmos em laço ou curva de histerese estaremos nos referindo a ele. Vale a pena ressaltar que o formato do laço está relacionado aos mecanismos que oferecem resistência ao processo de reversão da magnetização, como o movimento de paredes de domínio ou a rotação de domínios magnéticos

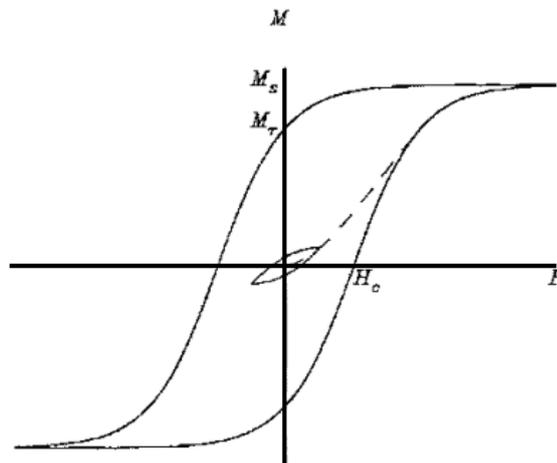


Figura 2.4 – Representação do laço de histerese limite, de um laço menor e da curva virgem (pontilhada) para um ferromagneto. M_s é a magnetização de saturação; M_r é a magnetização remanente e H_c é o campo coercitivo. [9 – adaptada].

Algumas informações relevantes podem ser extraídas deste gráfico. Como já foi abordado, a presença de um campo externo faz com que os momentos do material ferromagnético tendam a se alinhar ao longo de sua direção. Se esse campo for aumentado até valores suficientemente altos, todos os momentos se alinharão e a magnetização de saturação, M_s , será atingida. No gráfico, este é o valor do semi-eixo $M > 0$ para o qual, aumentando-se H , M mantém-se constante. Saturada a amostra, a redução gradual do campo magnético até zero não implica num estado de magnetização nula no ferromagneto: haverá uma magnetização remanente também chamada de remanência, M_r . O seu valor é aquele em que a curva superior do laço intercepta o eixo M . Esta é uma característica importante que permite ao material manter-se magnetizado mesmo na ausência de campos externos.

Partindo deste ponto e aplicando o campo em sentido oposto ao inicial, aumentando-o gradualmente, a amostra atingirá um estado de magnetização nula. O campo externo associado a este estado é dito campo coercitivo ou coercividade, H_c , e seu valor no gráfico é obtido pela intersecção da curva superior com o eixo H . Continuando com o aumento gradual da intensidade do campo externo, a amostra atingirá novo estado de saturação, na direção oposta à saturação inicial. A esta configuração, corresponde o valor do semi-eixo $M < 0$ para o qual, aumentando-se a intensidade de H , M permanece constante. O ramo inferior do laço é obtido de modo semelhante, invertendo-se a direção do campo aplicado.

Através dos valores de coercividade, os ferromagnetos podem ser classificados como moles ou duros. Os moles possuem baixa coercividade e os duros, alta. Não existe um limite bem estabelecido nos valores de H_c que determinem essa classificação, mas é costume assumir que para $H_c < 10$ Oe o material é mole (ou doce) e para $H_c > 100$ Oe ele é duro [9]. Essa coercividade está relacionada à dificuldade de desmagnetização do material. Isto porque altos valores de H_c implicam na necessidade da presença de altos campos para que a magnetização possa ser anulada. Valores baixos de H_c vão na contramão deste raciocínio.

Já a remanência está relacionada à magnetização residual de uma amostra que foi submetida a um campo externo. Altos valores implicam que, na ausência do campo externo, o material se mantém bem magnetizado enquanto que baixos valores indicam uma magnetização pouco intensa.

Magnetos permanentes devem possuir alta remanência associada a uma alta coercividade. A alta remanência garante um estado de alta magnetização e o alto campo coercitivo permite que a amostra não seja facilmente desmagnetizada, mantendo sua característica de ímã. Já para

um dispositivo de gravação magnética, como um disco rígido, por exemplo, deve-se esperar uma coercividade alta, mas que esteja dentro dos limites necessários para que o sistema consiga reverter o estado de magnetização. Isto porque o princípio de funcionamento desses dispositivos é baseado nessa possibilidade de alteração do seu estado de magnetização, visto que é desta forma que eles armazenam a informação obtida através de um sinal elétrico para posterior decodificação [9].

Fatores como anisotropia magnética, ângulo do campo externo aplicado, temperatura e forma dos materiais exercem forte influência na curva de histerese, alterando seu formato e seus valores característicos de remanência e coercividade. Falaremos mais sobre esses efeitos no decorrer do texto.

2.4 Magnetismo em arranjos de nanofios ferromagnéticos

A magnetização de um material pode ser definida através da seguinte equação:

$$\mathbf{M} = \frac{1}{V} \sum_i \boldsymbol{\mu}_i, \quad (2.3)$$

onde V é o volume da amostra e $\boldsymbol{\mu}_i$ diz respeito ao momento magnético do i -ésimo constituinte do material. A soma é realizada sobre todo o volume. Em termos termodinâmicos, esta magnetização é determinada pelos estados de equilíbrio da energia livre do sistema, $E_{sistema}$. As contribuições energéticas podem advir de diferentes aspectos e características do material. Para um arranjo de nanofios ferromagnéticos, as principais contribuições se devem à energia Zeeman (E_Z), energia de troca ou de *exchange* (E_T), energia associada às anisotropias magnéticas (E_A) e energia de interação dipolar entre fios (E_{int}):

$$E_{sistema} = E_Z + E_T + E_A + E_{int}. \quad (2.4)$$

Dentre as energias associadas às anisotropias magnéticas, daremos relevância a três delas: a energia magnetocristalina (E_{MC}), a energia auto-desmagnetizante (E_D) e a energia magnetoelástica (E_{ME}). A primeira provém da anisotropia magnetocristalina, a segunda está relacionada à anisotropia de forma e a terceira, a efeitos que distensões e compressões provocam na magnetização de uma amostra. Ficamos então com:

$$E_A = E_{MC} + E_D + E_{ME}, \quad (2.5)$$

de modo que:

$$E_{sistema} = E_Z + E_T + E_{MC} + E_D + E_{ME} + E_{int} . \quad (2.6)$$

Maiores detalhes sobre cada uma dessas parcelas serão expostos a seguir.

2.4.1 Energia Zeeman

Denomina-se energia Zeeman a energia associada à interação magnética do material com um campo magnético aplicado. Esta interação ocorre entre este campo e os momentos magnéticos da amostra e pode ser definida como:

$$E_Z = - \int (\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) dV, \quad (2.7)$$

integrada sobre o volume da amostra. Desde que o campo externo seja constante e a magnetização do material seja uniforme, a energia Zeeman pode ser escrita de forma mais simples como:

$$E_Z = -V(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) . \quad (2.8)$$

Como o valor mínimo de E_Z é atingido para \mathbf{M} e \mathbf{H} paralelos, a interação magnética do material com o campo externo tende a alinhar os momentos magnéticos na direção do campo.

2.4.2 Energia de troca

Esta energia está associada à interação de troca e, para sistemas contínuos, a equação 2.1 pode ser aproximada a uma integral sobre todo o volume da amostra, com contribuições originadas nas regiões que apresentam inhomogeneidade da magnetização [8]:

$$E_T = \int A [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] dV, \quad (2.9)$$

sendo A a constante de rigidez para o intercâmbio (que possui relação com \mathcal{J}) e $m_i = M_i/M_S$ as componentes cartesianas da magnetização reduzida.

2.4.3 Energias associadas a anisotropias magnéticas

O termo anisotropia magnética refere-se à dependência que as propriedades magnéticas de um material podem apresentar com relação à direção. A magnitude e o tipo de anisotropia conferem características à amostra de forma tal que sistemas não isotrópicos (como é o caso do

arranjo de nanofios que estudamos neste trabalho) apresentem diferentes curvas de magnetização quando campos são aplicados em diferentes direções. A origem desse efeito recai sobre o fato de que, na presença dessas anisotropias, os momentos magnéticos do material “elegem” eixos nos quais preferem se orientar [1].

Há diversas contribuições para a anisotropia magnética. Em particular, trataremos de duas que se mostram relevantes para arranjos de nanofios ferromagnéticos: anisotropia de forma e magnetocristalina.

2.4.3.1 Anisotropia magnetocristalina

Cristais ferromagnéticos são mais facilmente magnetizados ao longo de determinadas direções cristalográficas. Isto significa que, se um campo externo for aplicado ao longo desses eixos de fácil magnetização, haverá uma maior facilidade em levar o material ao estado de saturação. Quando um campo é aplicado em outra direção, a amostra também poderá atingir a saturação, mas, nesse caso, o estado saturado apenas será alcançado para valores bem mais intensos de campo. Em termos energéticos, a magnetização ao longo dos eixos preferenciais está associada a um mínimo de energia magnetocristalina [10].

Esta anisotropia tem origem na interação spin-orbita entre os *spins* dos elétrons desemparelhados e o campo gerado pelo movimento orbital dos elétrons no material. Como os orbitais eletrônicos estão atrelados à estrutura cristalográfica da amostra, essas direções cristalográficas preferenciais para o alinhamento dos *spins* surgem naturalmente. A energia magnetocristalina costuma ser menos intensa que a energia de troca, mas esta última não exerce influência na anisotropia magnética porque ela apenas age na tentativa de alinhar os momentos, não importando em que direção [2].

A interação spin-órbita pode ser matematicamente descrita a partir de princípios fundamentais. Porém, é mais usual na descrição da energia magnetocristalina a utilização de expressões fenomenológicas que fazem uso de expansão em séries de potência e que levam em conta a simetria cristalina do material.

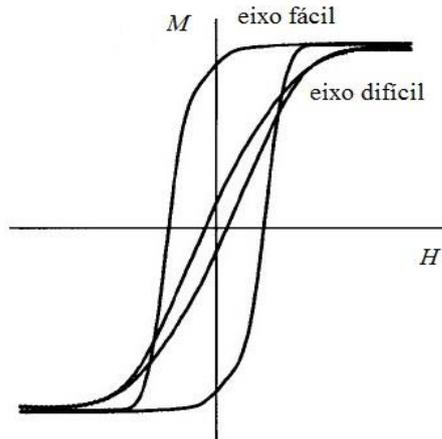


Figura 2.5 – Curvas de magnetização para uma mesma amostra ferromagnética, com campo aplicado em uma direção de fácil e em uma direção de difícil magnetização.

A direção da magnetização em relação aos eixos cristalinos, $\mathbf{m} = \mathbf{M} / M_s$, pode ser dada a partir dos cossenos diretores, que no sistema esférico de coordenadas valem:

$$\alpha_1 = \sin \theta \cos \varphi \quad (2.10)$$

$$\alpha_2 = \sin \theta \sin \varphi \quad (2.11)$$

$$\alpha_3 = \cos \theta \quad (2.12)$$

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 \quad (2.13)$$

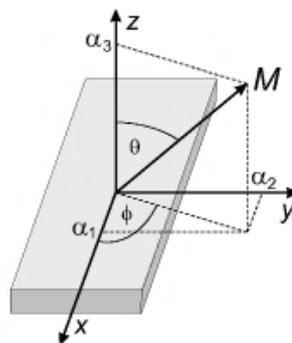


Figura 2.6 – Representação esquemática dos cossenos diretores [2].

Para amostras que possuem simetria de rede cúbica (como é o caso do níquel), a expressão fenomenológica em termos dos cossenos diretores, já levando-se em conta operações de simetria, pode ser escrita (até sexta ordem) como:

$$E_{MC}^{cub} = K_0V + K_1V(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2V\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2, \quad (2.14)$$

onde K_i são as constantes de anisotropia magnetocristalina, que costumam ser obtidas experimentalmente, e V é o volume da amostra. Os eixos de fácil magnetização serão aqueles nos quais o valor de E_{MC} seja mínimo. Na Tabela 2.1, seguem alguns valores de K_1 e K_2 para o níquel.

Valores das constantes de anisotropia magnetocristalina K_1 e K_2 para Ni (fcc)			
T = 4.2 K		T = 300 K	
K_1 (erg/cm ³)	K_2 (erg/cm ³)	K_1 (erg/cm ³)	K_2 (erg/cm ³)
- 12,6 x 10 ⁵	5,8 x 10 ⁵	- 4,5 x 10 ⁴	- 2,3 x 10 ⁴

Tabela 2.1 – Valores das constantes de anisotropia magnetocristalina obtidas experimentalmente para o níquel (fcc) [2, 11].

Para sistemas que apresentem outra simetria cristalina que não a cúbica, a expressão para E_{MC} assume formas distintas. Isso ocorre porque a geometria da rede exerce importante influência nas operações de simetria que determinam os parâmetros da expansão em série de potência. É natural, portanto, que as particularidades de cada sistema sejam refletidas nas suas equações de energia magnetocristalina. Para estruturas hexagonais, por exemplo, o termo energético associado a esta anisotropia (até sexta ordem) apresenta caráter uniaxial:

$$E_{MC}^{hex} = K_0 + K_1(\sin \theta)^2 + K_2(\sin \theta)^4 + K_3(\sin \theta)^6 . \quad (2.15)$$

O passo a passo detalhado para obtenção destas expressões pode ser acompanhado na referência [2], páginas 91-96.

2.4.3.2 Anisotropia de forma

Amostras policristalinas sem orientação preferencial de seus cristais não apresentam anisotropia magnetocristalina. No entanto, apenas se a amostra for esférica é que a aplicação de um campo em diferentes direções resultará em curvas de magnetização equivalentes. Em qualquer outro caso, haverá uma maior facilidade em magnetizá-la ao longo de determinados eixos, em geral o mais alongado. A este fenômeno dá-se o nome de anisotropia de forma [10], que é decorrente de interações magnetostáticas dipolares.

Como já exposto, um campo externo aplicado a um material ferromagnético o magnetizará em sua direção. Consigo, surgirão “polos magnéticos” superficiais arranjados de forma tal que o vetor magnetização aponte do polo sul para o polo norte, como convenicionado. No entanto, um campo magnético surgirá no interior da amostra, na direção norte-sul. Esta direção é oposta à direção da magnetização e, portanto, esse campo tende a desmagnetizar o material. Por tal motivo, costuma-se denomina-lo campo desmagnetizante, H_D . É importante salientar que essas cargas superficiais não são cargas física, mas uma ferramenta conveniente na determinação do campo desmagnetizante [26].

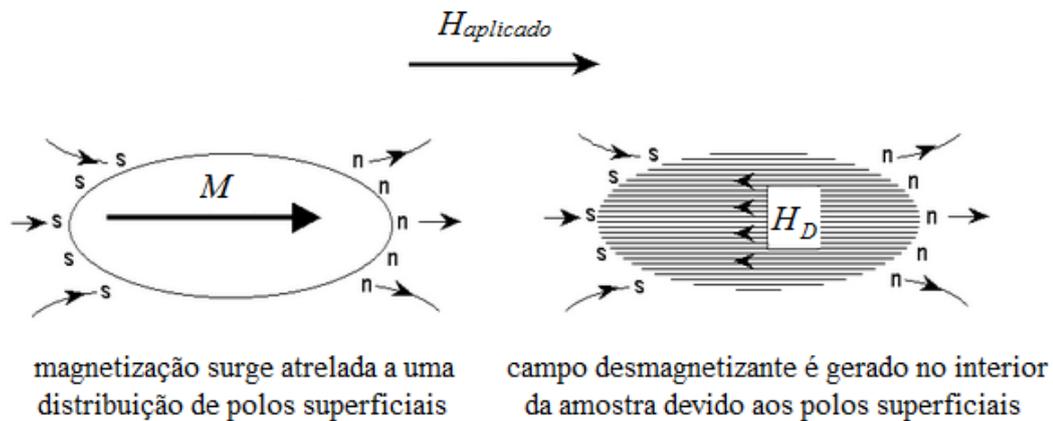


Figura 2.7 – Esquema da magnetização e do campo desmagnetizante no interior do material na presença de um campo externo [12].

Como a magnetização do material é responsável pela distribuição superficial de polos que dá origem ao campo desmagnetizante, H_D é diretamente proporcional a esta magnetização:

$$H_D = -NM. \quad (2.16)$$

Nesta equação, \mathcal{N} é o tensor de forma, cujas componentes dependem da geometria da amostra e dos eixos de referência adotados. Este tensor pode ser diagonalizado no caso de amostras que apresentem simetria (esférica, cilíndrica, cúbica, etc.), mas é necessário que esteja representado nos eixos apropriados. Para partículas bem alongadas, a componente de \mathcal{N} relativa ao eixo maior é menor que as componentes associadas a eixos menores. Num cilindro infinito, por exemplo, a componente \mathcal{N}_{33} (associada à direção do eixo do cilindro) é nula [13].

Em termos do campo aplicado e do campo desmagnetizante, pode-se entender a maior ou menor dificuldade em se magnetizar uma amostra em determinadas direções levando-se em conta o campo magnético efetivo. Podemos escrever esse campo efetivo como:

$$\mathbf{H}_{efetivo} = \mathbf{H}_{aplicado} + \mathbf{H}_D, \quad (2.17)$$

Para uma direção particular, a equação se resume a:

$$H_{i\ efetivo} = H_{i\ aplicado} - \mathcal{N}_{ii}M_i, \quad (2.18)$$

onde \mathcal{N}_{ii} é o i -ésimo elemento do tensor. Quanto menor \mathcal{N}_{ii} , maior o campo efetivo e, por conseguinte, mais facilmente se dará a magnetização. Como \mathcal{N}_{ii} associado aos eixos mais alongados possui menores valores, é mais fácil magnetizar o material nessas direções.

A energia de anisotropia de forma (também chamada de energia desmagnetizante ou auto-desmagnetizante) pode ser descrita como:

$$E_D = -\frac{1}{2}V(\mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_D) = \frac{1}{2}V(\mathbf{M}\mathcal{N}\mathbf{M}). \quad (2.19)$$

Uma propriedade de \mathcal{N} , em sua representação matricial, é ter o traço igual a 4π (no CGS) [13]. Para estruturas esferóides prolatas, as componentes do tensor desmagnetizante assumem a seguinte relação: $\mathcal{N}_{11} = \mathcal{N}_{22}$ e $\mathcal{N}_{33} = 4\pi - 2\mathcal{N}_{11}$. Neste caso, a energia desmagnetizante em coordenadas esféricas é:

$$E_D = \frac{1}{2}VM^2(\sin\theta\cos\varphi \quad \sin\theta\sin\varphi \quad \cos\theta) \begin{pmatrix} \mathcal{N}_{11} & 0 & 0 \\ 0 & \mathcal{N}_{11} & 0 \\ 0 & 0 & 4\pi - 2\mathcal{N}_{11} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin\theta\cos\varphi \\ \sin\theta\sin\varphi \\ \cos\theta \end{pmatrix}$$

$$E_D = \frac{1}{2}M^2V(N_{11} + (4\pi - 3N_{11})\cos^2\theta). \quad (2.20)$$

Se tais estruturas forem muito alongadas (protótipo de nanofios), $\mathcal{N}_{33} \rightarrow 0$, de modo que $\mathcal{N}_{11} \cong \mathcal{N}_{22} \cong 2\pi$. Assim, a equação 2.20 se reduz à:

$$E_D = \pi M^2 V \sin^2 \theta. \quad (2.21)$$

O fato da energia desmagnetizante depender apenas do ângulo polar θ (ângulo entre a magnetização e o eixo de maior alongamento) reflete o caráter uniaxial que a anisotropia de forma apresenta para essas geometrias.

2.4.3.3 Anisotropia magnetoelástica

A presença de campos magnéticos pode alterar as dimensões de um material magnético e, conseqüentemente, suas propriedades. Este fenômeno é regido pela interação spin-órbita e a energia associada a ele é chamada de energia magnetoelástica (E_{ME}) [1]. A quantificação desta energia é feita a partir das constantes de magnetostricção, λ_i , definidas em termos da variação relativa dos comprimentos da amostra em determinadas direções:

$$\lambda_i = \frac{\Delta L_i}{L_i}, \quad (2.22)$$

onde ΔL_i é a variação do comprimento na direção analisada e L_i é o seu valor inicial. Assim, as constantes de magnetostricção podem assumir valores positivos ou negativos, a depender se há compressão ou distensão do comprimento em uma dada direção.

Analogamente, a presença de tensões mecânicas (σ) também podem vir a alterar as propriedades magnéticas de amostras, gerando contribuições na anisotropia magnética efetiva do sistema. O modo com que o material responde a estas tensões depende unicamente dos sinais entre as constantes de magnetostricção e as tensões aplicadas [11, 26]. Se λ_i e σ_i possuem mesmo sinal, há um favorecimento da magnetização nesta direção; se os sinais forem opostos, a magnetização é favorecida na direção perpendicular. Nesta análise, tensões negativas correspondem a compressões, ao passo que tensões positivas dizem respeito a distensões.

2.4.4 Interação dipolar entre nanofios

Em arranjos de nanofios, uma parcela relevante da energia total do sistema se deve à interação dipolar entre os fios. Esta interação apresenta uma dependência com a distância e é de longo alcance se comparada à interação de troca. Obter uma expressão em termos fundamentais para essa energia é um trabalho complexo visto a necessidade de uma descrição precisa da microestrutura de cada um dos fios e de como eles estão distribuídos. Partindo dessas

limitações, simulações computacionais para o problema surgem na literatura. Porém, há limitações envolvidas, principalmente no tocante à viabilidade de cálculo computacional: o tempo de cálculo aumenta muito rapidamente com o número de fios colocados no arranjo. Isto impossibilita que um sistema com características semelhantes ao real seja simulado visto que, arranjos hospedados em membrana porosa de alumina, por exemplo, apresentam densidade de fios da ordem de 10^9 a 10^{11} cm^{-2} [14]. Ademais, esta técnica não retorna uma expressão analítica para a energia.

Neste quadro, modelos fenomenológicos que descrevam o problema ganham atenção especial. U. Netzelmann [15], através de estudos de campo de anisotropia em fitas de gravação magnética, propôs que para o sistema de partículas que compõe as fitas, as interações dipolares poderiam ser descritas, numa aproximação de campo médio, pela seguinte energia:

$$E'_{Dip} = \frac{1}{2}V[(1-p)\mathbf{M}\mathcal{N}\mathbf{M} + p\mathbf{M}\mathcal{N}^t\mathbf{M}], \quad (2.23)$$

sendo p o empacotamento volumétrico das partículas na fita, \mathcal{N} o tensor desmagnetizante para uma partícula e \mathcal{N}^t o tensor desmagnetizante do arranjo, que nesse caso faria referência a um filme fino. Encinas-Oropesa et al. [16] observaram experimentalmente que a interação dipolar em sistemas de nanofios de níquel (refletida no empacotamento P do arranjo) poderia ser descrita através da inclusão de um termo linear em P na expressão do campo de anisotropia efetivo. Esta dependência linear pode ser obtida do modelo proposto por Netzelmann et al. se os limites de partículas magnéticas forem extrapolados para o de arranjos de nanofios. Considerando os fios cilíndricos, a amostra como um filme fino e o estado saturado de magnetização, temos que:

$$\mathcal{N} = \begin{pmatrix} 2\pi & 0 & 0 \\ 0 & 2\pi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix}$$

$$\mathcal{N}^t = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4\pi \end{pmatrix}$$

$$\mathbf{M} = (M_S \sin \theta \cos \varphi \quad M_S \sin \theta \sin \varphi \quad M_S \cos \theta).$$

Supondo a amostra saturada e calculando a energia dipolar através da equação 2.23 (substituindo p por P) obtém-se:

$$E'_{Dip} = 2\pi VM_S^2 P + \pi VM_S^2 (1 - 3P) \sin^2 \theta, \quad (2.24)$$

na qual a dependência angular apenas em θ evidencia o caráter de anisotropia uniaxial que a interação dipolar impõe sobre o arranjo de fios. Segue diretamente desta expressão que, para valores de empacotamento menores que $1/3$, a energia será mínima para $\theta = 0^\circ$, ou seja, a fácil magnetização se dará ao longo do eixo dos fios. Já quando P é maior que $1/3$, o mínimo é alcançado para $\theta = 90^\circ$, implicando que a direção de fácil magnetização é perpendicular ao seu eixo.

É importante salientar que, nesse modelo fenomenológico, o termo de energia dipolar inclui as interações dipolares presentes na amostra como um todo. Isto significa que não apenas a parcela energética decorrente da interação entre fios propriamente ditos está embutida na expressão. A energia de anisotropia de forma para cada fio, por exemplo, que tem esta mesma origem, também está inclusa na equação.

Um menor empacotamento significa fios mais afastados e, portanto, é razoável assumir que, neste caso, suas características individuais devam ser mais destacadas. De fato, valores baixos de P estão associados a uma direção de fácil magnetização ao longo do eixo dos fios, como ocorre em fios isolados: a anisotropia de forma leva a isso, como visto na seção anterior. Em contrapartida, valores maiores de empacotamento implicam em fios mais próximos uns dos outros. As interações dipolares são mais intensas quando a distância entre os dipolos interagentes é menor. Pode-se inferir, portanto, que a interação dipolar entre os fios (o efeito de um sobre o outro) tende a tornar a direção perpendicular aos seus eixos como a de fácil magnetização.

2.4.5 Mecanismos de reversão da magnetização

A magnetização de uma amostra é determinada pelos estados de equilíbrio da energia livre. Eles podem ser obtidos através da minimização desta energia e não precisa estar atrelada, necessariamente, a um valor de mínimo global: existem barreiras de potencial que separam mínimos vizinhos e, eventualmente, é energeticamente menos custoso se estabelecer numa configuração de mínimo local. Essa energia livre possui dependência com diversas propriedades do material como geometria, cristalografia, interações dipolares e de troca. Além

disso, a temperatura exerce influência através de alguns parâmetros como, por exemplo, as constantes de anisotropia K_i . Outro fator relevante para a energia do sistema é a presença de um campo externo (H) e, conforme exposto em 2.4.1, sua contribuição depende da intensidade e da direção em que esse campo é aplicado.

A ação do campo pode levar a um processo denominado de reversão da magnetização. Todo o mecanismo de reversão é regido pelo princípio de mínima energia, pelas propriedades estruturais da amostra e pelo campo aplicado. Dentre os modelos que descrevem esse fenômeno, o mais simples foi desenvolvido por Stoner-Wohlfarth [17] e está relacionado à reversão coerente da magnetização. A premissa básica, neste caso, é uma magnetização uniforme através do material, resultado de uma forte interação de troca capaz de manter todos os momentos paralelos entre si (monodomínio). Isso resulta numa energia de troca que permanece inalterada durante a reversão. Também assume que o material é formado por partículas não-interagentes, de modo que qualquer parcela energética devido à interação dipolar entre os constituintes do material seja ignorada. O comportamento macroscópico do material é, então, descrito pela superposição das respostas individuais e apenas termos de energia relacionados à anisotropia magnética e à interação com campo externo são relevantes nessa descrição [18].

Em teoria, apenas objetos de forma elipsoidal, a $T = 0$ K, são capazes de manter uma magnetização uniforme [19]. Estruturas desse tipo apresentam anisotropia uniaxial, resultante de efeitos magnetocristalinos e, principalmente, de forma. No entanto, com a finalidade de se fazer uso do modelo proposto por Stoner-Wohlfarth, pode-se extrapolar essa situação e inferir, em primeira aproximação, uma magnetização uniforme em outros sistemas que apresentem uma simetria adequada, como cilindros longos e filmes finos [20].

Considerando as relações angulares entre magnetização, campo aplicado e eixo fácil conforme a Figura 2.8, a energia para esses sistemas pode ser descrita como:

$$E = E_A + E_Z = K_{ef}V(\sin \theta)^2 - HM_S V \cos(\theta - \varphi), \quad (2.25)$$

onde K_{ef} é uma constante de anisotropia efetiva. Nela, contribuições magnetocristalinas e de forma estão embutidas e cada uma dessas contribuições pode ser tratada conforme exposto em 2.4.3.1 e 2.4.3.2.

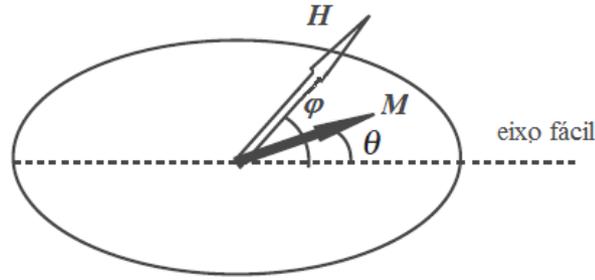


Figura 2.8 – Relações angulares entre \mathbf{H} , \mathbf{M} e o eixo de fácil magnetização.

No equilíbrio, a magnetização apontará em uma direção (definida por θ^*) que satisfaça a condição de mínima energia para o sistema. Matematicamente, isto é expresso por:

$$\left(\frac{\partial E}{\partial \theta}\right)_{\theta=\theta^*} = 0 \quad , \quad \left(\frac{\partial^2 E}{\partial \theta^2}\right)_{\theta=\theta^*} > 0. \quad (2.26)$$

Aplicando essas condições à equação 2.25, torna-se necessário que:

$$(2K_{ef} \sin \theta \cos \theta + HM_S \sin(\theta - \varphi))\big|_{\theta=\theta^*} = 0 \quad (2.27)$$

$$(2K_{ef} \cos(2\theta) + HM_S \cos(\theta - \varphi))\big|_{\theta=\theta^*} > 0. \quad (2.28)$$

Podemos definir um campo de anisotropia H_K e um campo normalizado h a fim de reescrever as condições acima de forma adimensional. Esses campos podem ser expressos da seguinte maneira:

$$H_K = \frac{2K_{ef}}{M_S} \quad , \quad h = \frac{H}{H_K}, \quad (2.29)$$

levando as equações 2.26 e 2.27 a serem reescritas como:

$$(\sin \theta \cos \theta + h \sin(\theta - \varphi))\big|_{\theta=\theta^*} = 0 \quad (2.30)$$

$$(\cos(2\theta) + h \cos(\theta - \varphi))\big|_{\theta=\theta^*} > 0. \quad (2.31)$$

Este sistema só possui solução analítica para valores de φ iguais a 0° , 45° e 90° [20]. As soluções para os demais ângulos têm que ser resolvidas computacionalmente. Através dessas equações, pode-se encontrar, para cada direção e intensidade de campo aplicado, o estado de magnetização que estabiliza o sistema. Em decorrência, pode-se gerar o laço de histerese para cada situação. Analisemos os casos em que o campo é aplicado a 0° e 90° com relação ao eixo

fácil, levando em conta que a componente reduzida da magnetização na direção desse campo é expressa por:

$$m_{\parallel} = \frac{M_{\parallel}}{M_S} = \cos(\theta - \varphi), \quad (2.32)$$

- $\varphi = 0$: as condições expressas em 2.25 reduzem-se a:

$$\sin \theta^* (\cos \theta^* + h) = 0 \quad (2.33)$$

$$\cos 2\theta^* + h \cos \theta^* > 0. \quad (2.34)$$

Uma solução possível para a equação 2.33 é $\cos \theta^* = -h$, válida se $|h| \leq 1$. Porém, esta solução não satisfaz a condição de mínimo expressa em 2.34: ela representa um máximo na energia e não possui significado físico para o caso em questão. A outra solução possível para 2.33 é $\sin \theta^* = 0$, que, combinada com a equação 2.34, implica em $\theta^* = 0^\circ$ para $h > -1$ e $\theta^* = 180^\circ$ para $h < 1$. Neste cenário, portanto, a solução não é única quando $|h| < 1$, evidenciando a histerese magnética que o sistema apresenta. O laço de histerese é quadrado, como pode ser visto na Figura 2.9 ($m_{\parallel} = 1$, para valores de $h > -1$ e $m_{\parallel} = -1$, para $h < 1$).

- $\varphi = 90^\circ$: as condições expressas em 2.26 reduzem-se a:

$$\cos \theta^* (\sin \theta^* - h) = 0 \quad (2.35)$$

$$\cos 2\theta^* + h \sin \theta^* > 0. \quad (2.36)$$

Uma solução possível para a equação 2.35 é $\sin \theta^* = h$. Combinada com a condição expressa em 2.36, esta solução é de fato um mínimo de energia para valores de h que satisfaçam $|h| < 1$. Assim, neste intervalo, $m_{\parallel} = \cos(\theta - 90^\circ) = \sin \theta = h$, explicitando uma relação linear entre a componente paralela da magnetização e a intensidade do campo aplicado. A outra solução possível para a equação 2.35 é $\cos \theta^* = 0$, que combinada com a condição 2.36 resulta em $m_{\parallel} = 1$ se $h > 1$ e $m_{\parallel} = -1$ se $h < -1$. A representação gráfica para esta situação também pode ser vista na Figura 2.9.

O modelo proposto por Stoner e Wolhfarth é uma aproximação simples, porém útil como ponto de partida para descrição de amostras constituídas de partículas monodomínio fracamente interagentes. No entanto, ao considerar que a magnetização é uniforme através do material, ela deixa de levar em conta efeitos que, em amostras reais, são muito relevantes. Por isso, as predições de histerese que o modelo oferece são pobres para sistemas em geral, só tendo de fato relevância em casos bem específicos.

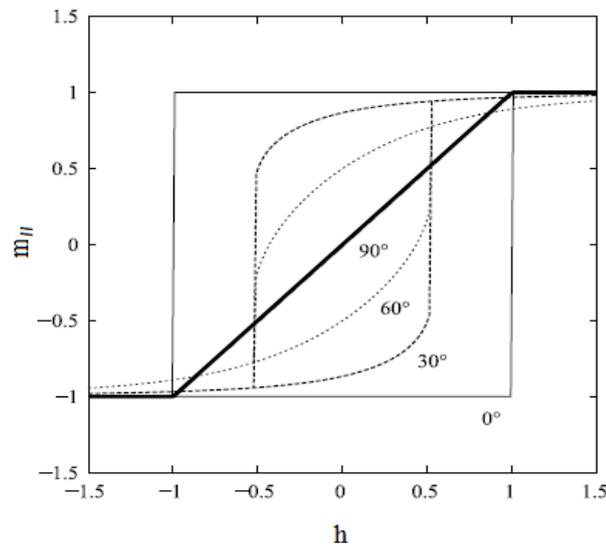


Figura 2.9 – Laço de histerese seguindo o modelo de Stoner-Wolhfarth para diferentes direções de campo aplicado. O referencial é o eixo de fácil magnetização [20].

Neste cenário, surgem outras teorias que tentam decifrar os mecanismos por trás da reversão da magnetização e dos estados de equilíbrio do sistema. Dentre elas, a teoria micromagnética proposta por Brown merece algum destaque. Ela está estruturada em uma minimização de energia mais rigorosa, na qual leva-se em conta, além das energias de anisotropia e Zeeman, parcelas referentes à energia de troca e à magnetostática. A magnetização do material é definido como uma função da posição $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ e a energia livre do sistema é definido como um funcional desta. Sua minimização, através de cálculo variacional, leva a um sistema de equações não-lineares (as chamadas equações de Brown), cujas soluções descrevem o estado magnético assumido pelo sistema em equilíbrio. Mas, em geral, essas soluções são de difícil acesso devido à complexidade do sistema não-linear.

Neste ponto, surge o conceito de nucleação e a possibilidade de se trabalhar com um sistema de equações linearizadas. Suponha uma amostra ferromagnética na presença de um campo externo intenso o suficiente para saturá-la em sua direção. Uma redução gradual deste campo levará a alterações no estado magnético do material e o campo no qual o estado de saturação se torna instável é denominado campo de nucleação, H_N . É precisamente neste ponto que o processo de reversão da magnetização tem início. Acontece que, se a magnetização está saturada ao longo do campo, sua componente perpendicular a esta direção é nula. Mas, assim que a saturação se torna instável, essa componente passa a não mais ser zero. A linearização das equações de Brown se dá em cima dessa componente perpendicular e, uma vez obtidas as autofunções que descrevam o início do processo de reversão, voltar ao problema não-linear fazendo uso delas acarreta numa maior possibilidade de sucesso na resolução do problema [8]. Em geral, haverá mais de uma solução para o sistema de equações linearizadas, mas só aquela que estiver associada a um maior campo de nucleação terá significado físico. Isto porque, reduzindo-se gradualmente o campo, quando o primeiro dos possíveis H_N for alcançado, o processo de reversão tem início e, invariavelmente, isso está atrelado ao maior valor de nucleação.

Por questões geométricas, é razoável que sistemas de nanofios sejam tratados com base em estruturas elipsoidais ou, numa situação limite, cilíndricas. Em amostras que possuam essas características, um dos modos de reversão da magnetização que a teoria de Brown prevê é o modo coerente (conforme proposto pelo modelo de Stoner-Wolhfarth) [18]. No entanto, também são previstos outros dois modos (não-coerentes): *curling* e *buckling*. O mecanismo que se fará presente será aquele associado ao maior campo de nucleação e parâmetros estruturais do material agem nessa determinação.

O *curling*, possível solução ao se abordarem elipsoides de revolução, está esquematizado na Figura 2.10(b). Supondo que a amostra está inicialmente saturada na direção z , durante a reversão regida por esse modo, as projeções dos momentos no plano x - y agrupam-se em uma espécie de vórtice. Como os momentos não mais se mantêm paralelos uns aos outros, há um incremento na energia de *exchange* se comparado à reversão coerente, mas, em contraponto, há uma diminuição na energia magnetostática decorrente dessa tendência de fechamento de fluxo magnético. É a competição entre essas parcelas energéticas que determina por qual mecanismo o sistema reverterá sua magnetização. Surge, então, uma dimensão crítica chamada de diâmetro

de coerência (D_{coe}), acima do qual a reversão é do tipo *curling* e abaixo do qual é coerente. Para fios perfeitos (cilindros infinitos), tem-se que:

$$D_{coe} = 7,31 \sqrt{\frac{A}{4\pi M_S^2}}, \quad (2.37)$$

que para o níquel vale aproximadamente 40 nm [24, 25].

Se a amostra possui valores de diâmetro próximos a D_{coe} , a direção em que o campo é aplicado passa a ter papel importante na determinação do mecanismo de reversão. Neste caso, o modo *curling* tem lugar quando o campo externo faz ângulos pequenos com o eixo de fácil magnetização, ao passo que o modo coerente surge para ângulos maiores [21].

Para elipsoides prolatos, um terceiro modo de reversão também é possível: o *buckling*. Ele é caracterizado pela ondulação da magnetização durante a reversão e pode ser encarado como um meio termo entre a rotação coerente e o *curling*. Isto porque cada secção transversal reverteria sua magnetização coerentemente enquanto haveria uma variação sinusoidal da amplitude através do eixo do fio [22]. Um esquema pode ser visto na Figura 2.10. Neste processo, o aumento na energia de troca é compensado por uma redução na energia magnetostática imposta pela alternância de cargas magnéticas na superfície do material. Este modo se fará presente se estiver associado ao maior campo de nucleação, conforme estabelecido pela teoria, e, como sempre, características estruturais agem nesta determinação.

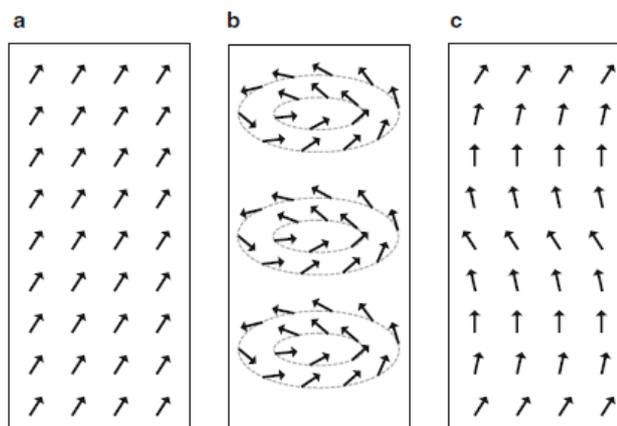


Figura 2.10 – Esquema dos modos de reversão: (a) coerente, (b) *curling* e (c) *buckling*.

É importante salientar que todo esse tratamento se aplica a sistemas monodomínio e que, mesmo para amostras deste tipo, pode haver desacordo entre os valores previstos teoricamente

e os obtidos por vias experimentais. Para os campos coercitivos, por exemplo, é comum que surjam discrepâncias de até três ordens de grandeza entre os valores previstos e os experimentais, o que motivou o surgimento de um termo conhecido na literatura como *paradoxo de Brown* [8]. Acontece que os modos previstos pela teoria de nucleação são do tipo deslocalizados, ou seja, a reversão descrita por eles se dá por inteiro ao longo do material. Mas, a despeito do aumento da energia de troca na vizinhança de inhomogeneidades e imperfeições estruturais, o decréscimo energético associado à redução local de efeitos anisotrópicos e magnetostáticos costuma ser preponderante para que a reversão se inicie mais facilmente no entorno dessas localidades [23]. Isto desvenda o *paradoxo* na medida em que a coercividade, de fato, diminui com a existência dessas “falhas” [18] e, assim, não é razoável negligenciar tais efeitos em grande parte das amostras reais.

Materiais com estruturas muito maiores que o diâmetro crítico apresentam-se no estado de domínios múltiplos. Neste quadro, a presença de um campo externo gera um crescimento dos domínios orientados em sua direção e a reversão da magnetização ocorre pelo movimento das paredes de domínio. Como produzimos nanofios de níquel policristalinos, com diâmetros entre 30 nm e 40 nm, eles estão dentro dos limites de domínio único e, por isso, não entraremos em maiores detalhes quanto a este mecanismo de reversão.

A seguir, relataremos a metodologia experimental.

Referências do Capítulo

- [1] A. P. Guimarães. NanoScience and Technology: Principles of Nanomagnetism, Springer (2009).
- [2] M. Getzlaff. Fundamentals of Magnetism, Springer (2008).
- [3] J. M. D. Coey. Magnetism and Magnetic Materials, Cambridge University Press (2009).
- [4] D. Jiles. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials, Springer (1991).
- [5] B. A. Liley. The London, Edinburgh and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science: Series 7, **41**, 319 (1950).
- [6] A. P. Robinson. Squid Magnetometry of magnetic nanoparticle systems. Tese de doutorado, University of Bristol (2005).
- [7] G. A. P. Ribeiro. Revista Brasileira de Ensino de Física, **22** (3) (2000).
- [8] A. Aharoni. Introduction to the Theory of Ferromagnetism, Oxford University Press, 2a. ed (2007).
- [9] M. Novak. Introdução ao magnetismo – notas de aula, IF/UFRJ (1999).
- [10] N. A. Spaldin. Magnetic Materials: Fundamentals and Applications. Cambridge University Press, 2a. ed (2011).
- [11] R. C. O’Handley. Modern Magnetic Materials: Principles and Applications, Wiley (1999).
- [12] http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_c/hg2m_c.html.
- [13] B. D. Cullity, C. D. Graham. Introduction to Magnetic Materials, IEEE Press, 2a. ed (2009).
- [14] D. Borissov, S. Isik-Uppenkamp, M. Rohwerder. Journal of Physics and Chemistry, **113**, 3133-3138 (2009).

- [15] U. Netzelmann. *Journal of Applied Physics*, **68**, 1800-1807 (1990).
- [16] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, and L. Piraux, I. Huynen, U. Ebels. *Physical Review B*, **63**, 105515 (2001).
- [17] E. C. Stoner, E. P. Wohlfarth. *Philosophical Transactions of Royal Society A*, **240**, (1948).
- [18] D. J. Sellmyer, M. Zheng, R. Skomski. *Journal of Physics: Condensed Matter*, **13**, 433-460 (2001).
- [19] L. D. Landau, E. M. Lifshitz. *Electrodynamics of Continuous Media*, Oxford: Pergamon, pag. 195 (1975).
- [20] C. Tannous, J. Gieraltowski. *European Journal of Physics*, **29**, 475–487 (2008).
- [21] G. C. Han, B. Y. Zong, P. Luo, Y. H. Wu. *Journal of Applied Physics*, **93**, 9202 (2003).
- [22] G. J. Long, F. Grandjean. *Supermagnets, Hard Magnetic Materials*, NATO ASI Series (1990).
- [23] R. Skomski. *Simple Models of Magnetism*, Oxford University Press (2008).
- [24] K. Nielsch, R. B. Wehsponhn, J. Barthel, J. Kischner, U. Gösele, S. F. Fischer, H. Kronmüller. *Applied Physics Letters*, vol. 79, n. 9 (2001).
- [25] S. Pignard, G. Goglio, a. Radulescu, L. Piraux, S. Dubois, A. Declémy, J. L. Duvail. *Journal of Applied Physics* 87, 824 (2000).
- [26] F. Beck. *Dinâmica de paredes de domínios em microfios amorfos recobertos por vidro*. Dissertação de mestrado. Universidade Federal de Santa Maria (2010).

3. Metodologia Experimental

3.1 Revisão bibliográfica sobre membranas porosas de alumina

Setores industriais e acadêmicos têm demonstrado grande interesse no desenvolvimento de materiais em escala nanométrica devido aos benefícios científicos e tecnológicos que podem ser alcançados, com potencial aplicação em diversas áreas. Por apresentarem aplicações fundamentais em optoeletrônica, memórias magnéticas de alta densidade, sensores e outros, a fabricação e a caracterização de estruturas altamente ordenadas estão entre os principais desafios da área [1].

Uma das bases para confecção de amostras nesta escala são as membranas porosas, que podem servir tanto de modelo para posterior síntese de nanoestruturas como de material hospedeiro para a produção de nanofios, nanotubos e nanopontos [2]. Existem diversas técnicas que permitem a confecção dessas membranas, com o envolvimento de diferentes processos físicos e químicos e um rol relativamente extenso de materiais utilizados como substrato.

Dentre as mais destacadas para fabricação de nanofios estão as membranas porosas de policarbonato e as de alumina. A preparação de cada uma delas é bem distinta, assim como suas características finais. A estrutura porosa das membranas de policarbonato é obtida pelo bombardeio de íons pesados, que criam canais ao se chocarem com o substrato do polímero. O ordenamento dos poros é aleatório, com valores de diâmetro entre 5 nm e 5000 nm e canais com espessura entre 5 μm e 50 μm . Já as membranas porosas de alumina apresentam, habitualmente, um arranjo hexagonal ordenado, além de uma densidade de poros maior que a apresentada pelas membranas poliméricas. Os valores de diâmetro ficam no intervalo entre 5 nm e 300 nm, com espessura de canais de até algumas centenas de micrômetros [3]. Como um dos objetivos deste trabalho era analisar alterações que a interação dipolar entre os fios acarreta nas respostas magnéticas dos arranjos, o caráter aleatório oferecido pelas membranas de policarbonato não era o mais recomendado, enquanto o arranjo ordenado encontrado nas membranas de alumina oferecia um cenário favorável para o estudo requerido. Optamos, portanto, pelo uso destas.

Existem diferentes métodos de preparação de membranas porosas de alumina, dentre os quais dois se destacam: i) pré-moldagem do substrato de alumínio para posterior anodização e ii) anodização em dois passos, gerando auto-ordenação dos poros [2]. No primeiro caso, como

o nome sugere, o ordenamento é induzido por uma moldagem prévia da superfície da amostra e uma alta regularidade na distribuição dos poros é obtido via anodização. Para isso, técnicas de litografia costumam ser utilizadas, demandando um tempo considerável no preparo inicial do material e um alto custo financeiro se comparado às outras alternativas de produção. Em contraponto, a outra técnica citada, a de anodização em dois passos [4], apresenta baixo custo e fácil execução. Há algumas desvantagens evidentes neste processo, dentre as quais podemos destacar o domínio organizacional em menor escala e a necessidade de se regular bem os parâmetros de anodização sob risco de não se obter regularidade alguma na distribuição dos poros, no diâmetro dos poros ou na retidão dos canais [2, 5]. Contudo, as facilidades no preparo permitiram que ele fosse reproduzido e estudado exaustivamente no meio científico, propiciando um domínio crescente das técnicas de produção e possibilitando a confecção de membranas de alumina bem estruturadas.

A anodização do alumínio é obtida através de um processo eletroquímico, mergulhando-se uma fina placa deste material em uma solução eletrolítica apropriada e impondo que ela seja o anodo da reação. O esquema geral pode ser visto na Figura 3.1.

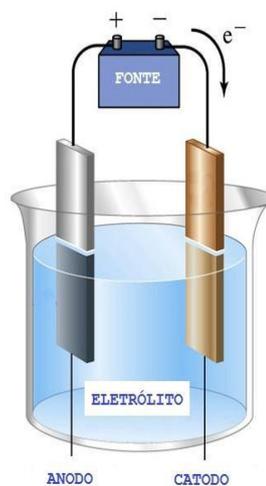


Figura 3.1 – Esquema da célula eletroquímica utilizada na preparação das amostras.

Esse procedimento pode dar origem ao crescimento de uma camada de óxido porosa, mas, a depender de alguns fatores, uma camada de óxido não-porosa pode emergir. É amplamente aceito que a natureza da solução eletrolítica desempenha papel fundamental no tocante ao tipo de camada que surgirá. A membrana não-porosa cresce em soluções com pH entre 5 e 8,

enquanto que a porosa surge quando a solução possui pH abaixo de 5 [6]. Esses poros apresentam-se ordenados, cilíndricos e retos se produzidos nas condições adequadas.

Para produzir membranas porosas de óxido de alumínio, os eletrólitos mais utilizados são ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido oxálico. Para cada um deles, existem intervalos característicos de voltagem, de concentração da solução e de outros parâmetros de reação, fora dos quais as membranas não crescerão com os requisitos desejados, se é que crescerão [2, 3, 7]. Demolir ou queimar a placa de Alumínio é muito comum quando a voltagem, por exemplo, está fora do intervalo aceitável para uma determinada solução eletrolítica. Valores típicos para os diâmetros de poros são da ordem de 5 nm a 30 nm para membranas produzidas em solução de ácido sulfúrico; 10 nm a 70 nm para membranas produzidas em ácido oxálico e 100 nm a 300 nm quando a produção é realizada em ácido fosfórico. A densidade de poros costuma ser da ordem de $10^9/\text{cm}^2$ a $10^{11}/\text{cm}^2$.

Nestas membranas, os poros formam-se com uma distribuição estreita de diâmetro (D) e arranjam-se hexagonalmente, com a distância entre eles podendo ser caracterizada por d , o chamado tamanho da célula. Surge, também, uma pequena barreira separadora de espessura t entre o substrato e o fundo dos canais, como esquematizado na Figura 3.2.

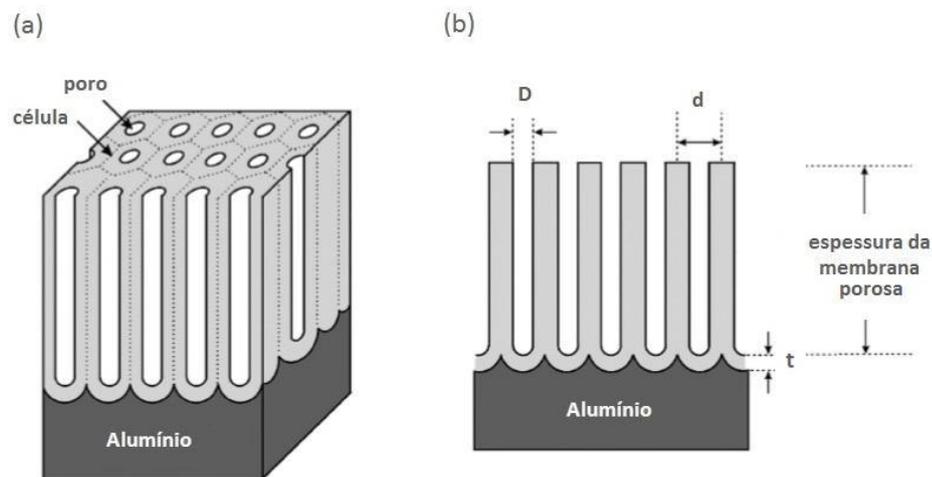
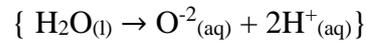


Figura 3.2 – Esquema da membrana porosa de alumina: (a) visão geral da membrana e (b) seção transversal [6].

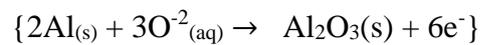
O crescimento da camada porosa envolve duas reações químicas principais: a formação de óxido de alumínio e a dissolução do mesmo. Elas são dadas a seguir:

i. Formação de óxido de alumínio

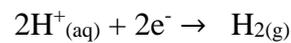
- Eletrólise da água na interface eletrólito/óxido de alumínio



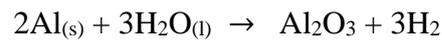
- Reação de oxidação no anodo



- Reação de redução no catodo



- Reação eletroquímica geral de formação do óxido



ii. Dissolução do óxido de alumínio

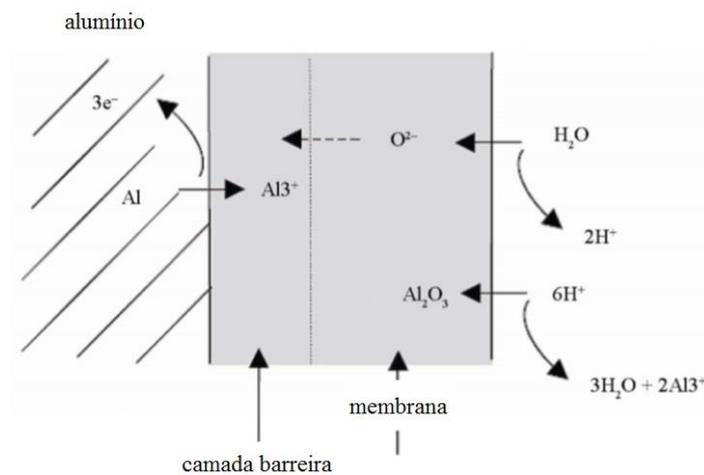
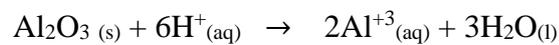


Figura 3.3 – Esquema de produção e dissolução de Al_2O_3 [6].

Quando o circuito eletroquímico é fechado, um campo elétrico surge e suas linhas de campo apontam na direção do catodo. Sob influência deste campo, os íons de oxigênio que se encontram na solução eletrolítica movem-se em direção ao anodo, atravessando a camada de óxido preestabelecida. Lá, encontram os cátions Al^{+3} , com os quais reagem para produzir Al_2O_3 . Portanto, a produção contínua do óxido depende diretamente da habilidade de migração dos íons através das barreiras encontradas [8]. Devido à ação do campo elétrico citado, também existe a possibilidade de alguns íons Al^{+3} se deslocarem em direção ao eletrólito, onde encontrariam ânions O^{2-} para posterior formação de Al_2O_3 . No entanto, em eletrólitos típicos como ácido sulfúrico, ácido fosfórico e ácido oxálico, o surgimento do óxido de alumínio aparenta ocorrer fundamentalmente na interface substrato metálico/camada barreira [6]. Também vale frisar que o caráter poroso da estrutura de alumina é possibilitado pela dissolução localizada de Al_2O_3 concomitante à sua produção e que a presença de campos elétricos não-uniformes parece desempenhar um importante papel neste processo. Todavia, a dinâmica completa ainda não é bem estabelecida [6].

A depender dos parâmetros utilizados na anodização, diferentes valores de diâmetro, tamanho de célula, espessura de barreira, espessura de camada porosa, regiões de domínios organizacionais e retidão de poros poder ser obtidos [2, 4, 7]. Os principais fatores reguladores dessas características são voltagem de anodização, tempo de anodização, temperatura, concentração e tipo de solução eletrolítica, além das condições iniciais da placa de alumínio utilizada. É importante ressaltar um fator fundamental para que o auto ordenamento ocorra: as duas etapas de anodização. A primeira anodização, com posterior remoção da camada porosa que surge nesta etapa, provoca alterações topológicas na superfície do substrato, favorecendo o crescimento auto ordenado que ocorre durante a anodização seguinte. Isso está esquematizado na Figura 3.4. Os detalhes experimentais de todos os passos e a influência dos parâmetros citados na estrutura final da membrana serão expostos e justificados na sequência.

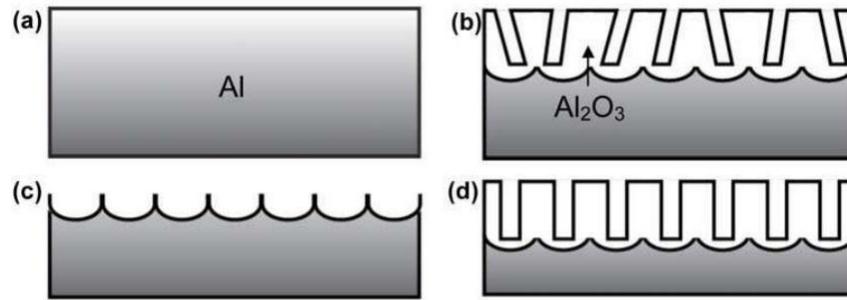


Figura 3.4 – Etapas de produção da membrana porosa de alumina: (a) superfície polida do substrato de alumínio, (b) camada porosa pouco ordenada resultante da primeira anodização, (c) topologia da superfície do substrato após a remoção da camada porosa obtida em (b) e (d) membrana porosa auto-ordenada resultante da segunda anodização.

3.2 Preparação e caracterização das membranas porosas de alumina

Nossas membranas de alumina foram produzidas seguindo o método proposto por Masuda et al. [4], com algumas modificações. Para tanto, utilizamos os seguintes materiais e dispositivos:

- Folhas de alumínio laminado 99,999% puro (Aldrich)
- Grafite
- Água destilada
- Acetona (Aldrich)
- Solução para polimento de $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$, com proporção em peso de 2:4:4 (Merck)
- Solução 0,3 M de $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ para as duas etapas de anodização (Aldrich)
- Solução 0,3 M de CrO_3 + 0,4 M H_3PO_4 para remoção (também chamada limpeza) da camada formada na primeira anodização
- Duas fontes de tensão HP Modelo 6215A para os processos de anodização e de polimento
- Chapa aquecedora Quimis com agitador magnético Modelo 2612-22
- Multímetro Agilent Modelo 34401A
- Lavadora ultrassônica Fischer Scientific Modelo FS14

A rotina estabelecida na confecção das amostras é descrita abaixo. O resultado de algumas fases foi observado via Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e os microscópios

utilizados foram o do Departamento de Física da UFPE (JEOL JSM 5900, com filamento de tungstênio) e o do CETENE (FEI Quanta 200F com emissor FEG).

- I. Preparação inicial:** Cortamos lâminas de alumínio de dimensões 2 cm x 0,5 cm x 0,5 mm, lavamos com água destilada e, em seguida, realizamos uma lavagem em acetona no ultrassom. Esse passo é importante para desengordurar e retirar possíveis impurezas presentes na superfície da lâmina. Sem essa limpeza prévia, as membranas formadas tendem a não apresentar domínio ordenado de poros[7].

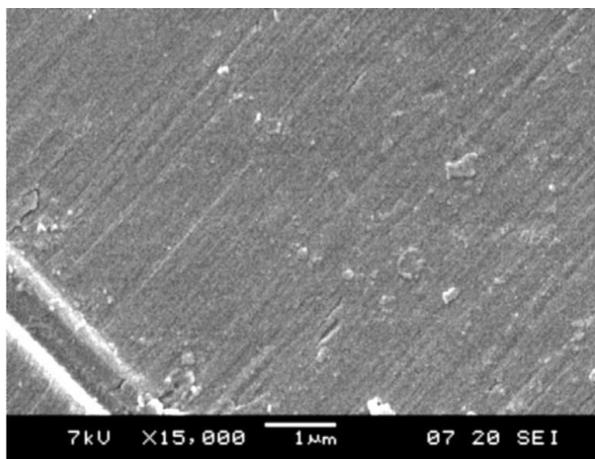


Figura 3.5 – Superfície metálica antes do polimento [18].

- II. Polimento da superfície:** Esta etapa também é importante para a regularidade da estrutura auto organizada. Para realizá-la, montamos uma célula eletroquímica conforme a Figura 3.1, na qual a placa de alumínio é o anodo e uma placa de grafite é o contra-eletrodo. O eletrólito utilizado foi uma solução $\text{H}_2\text{O}:\text{H}_3\text{PO}_4:\text{H}_2\text{SO}_4$ na proporção 2:4:4 em peso. Aplicamos uma corrente constante de 0,1 A durante 10 minutos e o resultado foi uma superfície espelhada. Microscopicamente, obtivemos uma superfície com rugosidade. Isto é fator chave para posterior formação de poros [6].

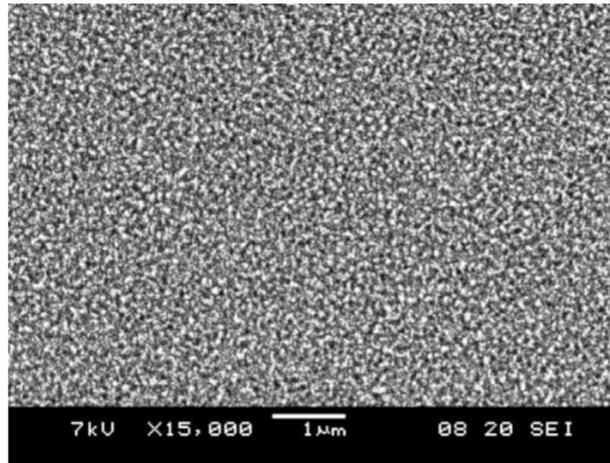


Figura 3.6 – Superfície metálica após o polimento [18].

- III. Primeira anodização:** nesta etapa, o eletrólito utilizado foi uma solução 0,3M de ácido oxálico. Escolhemos este ácido como solução eletrolítica porque estávamos interessados em estudar fios de níquel com diâmetros entre 30 nm e 40 nm, sendo o ácido oxálico o mais indicado para a produção de membranas com diâmetros neste intervalo. O esquema eletroquímico utilizado foi o mesmo apresentado na Figura 3.1, no qual a placa de alumínio seguiu como anodo e o grafite seguiu como contra-eletrodo. Esta é uma das etapas mais importantes de todo o processo, pois é nela que há a nucleação dos poros. Para a produção de cada membrana, o potencial aplicado foi mantido constante. Como o potencial também exerce influência direta nos diâmetros [10], utilizamos tensões distintas na confecção membranas distintas. Os valores adotados ficaram no intervalo de 10 V a 40 V. O tempo de anodização foi de 10 minutos e a reação ocorreu à temperatura ambiente.
- IV. Remoção da membrana:** neste passo, a amostra foi mergulhada em uma solução 0,3M de ácido crômico + 0,4M de ácido fosfórico, durante 10 minutos, para completa remoção da membrana formada na etapa anterior. A temperatura foi mantida via banho-maria em 60°C. Esta etapa é fundamental pois, após a remoção dessa membrana, o substrato de Al passa a apresentar topologia favorável ao crescimento ordenado que se dará na sequência.

V. **Segunda anodização:** aqui, as condições de reação foram as mesmas utilizadas na primeira anodização, mas com duração de 3 horas. O tempo de reação exerce influência direta na espessura da camada porosa bem como na retidão e na regularidade dos canais [7]. Isto porque durante o crescimento da membrana, há um aumento no volume da amostra (retratado na Figura 3.7) e este aumento de volume está correlacionado ao tamanho dos domínios de regularidade no arranjo final [10]. Adotamos 3 horas de reação devido a triagens anteriores realizadas por nosso grupo de laboratório, que revelaram estruturas satisfatórias em membranas submetidas a este tempo de anodização, para os mesmos parâmetros eletroquímicos utilizados. A Figura 3.8 é uma imagem da superfície após esta etapa e nela podemos perceber a presença de muito material amorfo, que será eliminado na etapa seguinte.

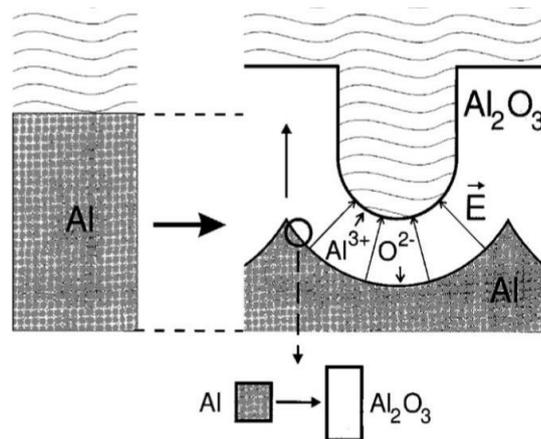


Figura 3.7 – Paralelo entre placa de alumínio e sistema substrato de alumínio/membrana porosa [7].

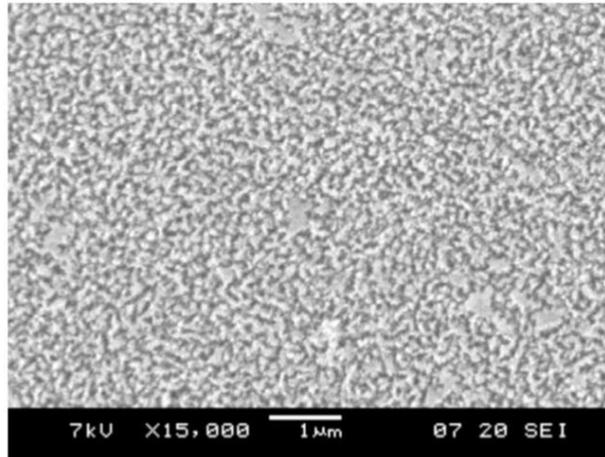


Figura 3.8 – Superfície da membrana logo após a segunda anodização [18].

- VI. Lavagem final:** Uma nova lavagem nas mesmas condições do passo IV é realizada, encerrando o processo de preparação das membranas. Vale salientar que, conforme difundido amplamente na literatura, o banho da membrana porosa em ácido fosfórico age no alargamento do diâmetro dos poros, sendo esta técnica muito utilizada, inclusive, para esses fins. Existe uma relação linear entre o tempo de banho e o diâmetro final [10], de modo que um banho muito demorado pode provocar a destruição da estrutura membranosa. Inclusive, fizemos uso desse recurso para remover completamente a camada formada na primeira etapa de anodização. Ciente disto, adotamos aqui um tempo mais curto (1 a 3 minutos) e pudemos observar via MEV que a estrutura final foi satisfatória. Outro fator que atribui relevância a esta lavagem é a ação que este mesmo ácido fosfórico tem sobre a camada barreira que existe entre o fundo dos poros e o substrato de alumínio. Ele age diminuindo a espessura desta camada [11], processo que irá facilitar a posterior eletrodeposição dos fios.

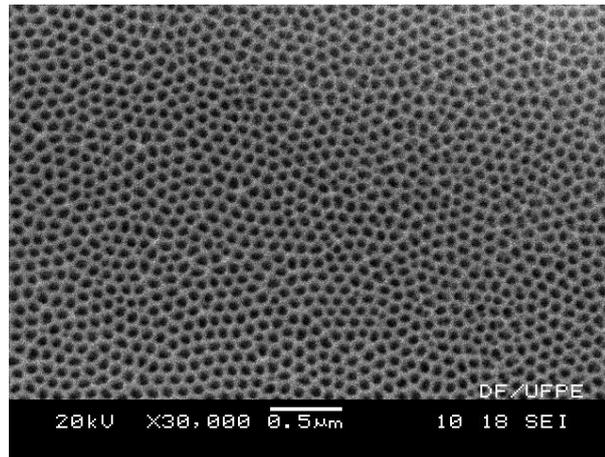


Figura 3.9 – Superfície da membrana porosa após o final do processo.

Da Figura 3.9, podemos ver que, pelo menos em pequena e média escala, os poros se organizam num arranjo hexagonal. Membranas fabricadas via anodização em dois passos que possuem este domínio de regularidade está de acordo com os relatos obtidos na literatura [7]. O arranjo hexagonal localizado pode ser observado através de um *plot* de contraste de uma pequena região superficial (Figura 3.10). O arranjo dos fios é relevante para seu estudo magnético, principalmente no tocante à interação dipolar entre eles.

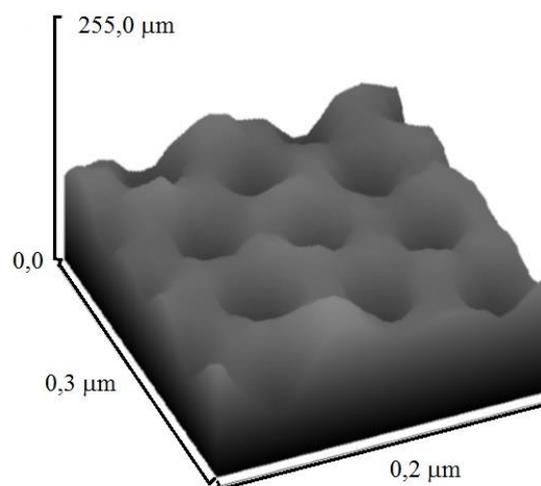


Figura 3.10 – *Plot* de contraste de pequena região da superfície. O arranjo é hexagonal em pequena escala [18].

Através de análises via micrografia de MEV, pudemos determinar o diâmetro e a distância entre poros traçando um perfil de contraste nos conformes da Figura 3.11. O período médio equivale à distância entre os poros e a largura média dos vales equivale ao diâmetro. As membranas que produzimos possuíam diâmetros entre 15 nm e 40 nm, mas no prosseguimento deste trabalho utilizamos basicamente as membranas que apresentavam diâmetros entre 30 nm a 40 nm. No capítulo de resultados ficará mais clara a escolha dos diâmetros dos fios estudados.

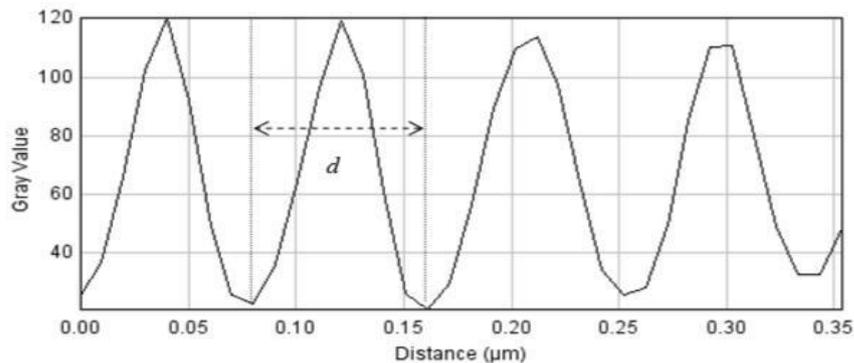


Figura 3.11 – Perfil de contraste ao longo da linha de poros de determinada membrana [18].

Como citado, a voltagem adotada durante as anodizações exerce severa influência no tamanho da célula e na estrutura final da membrana. Quanto maior o potencial aplicado, maiores são os poros e maior é a distância entre eles. A relação, em ambos os casos, é linear (se mantidos constantes os demais parâmetros) [6]. Zhu et al. [10] endossa a ideia de que é a voltagem da 1ª anodização que exerce essa correlação entre diâmetro dos poros e voltagem, não havendo influência significativa da voltagem da 2ª anodização. Em todo caso, sempre aplicávamos as mesmas tensões em ambos os passos e os valores obtidos em amostras produzidas por nosso grupo de laboratório sempre seguiam essa variação linear (Figura 3.12).

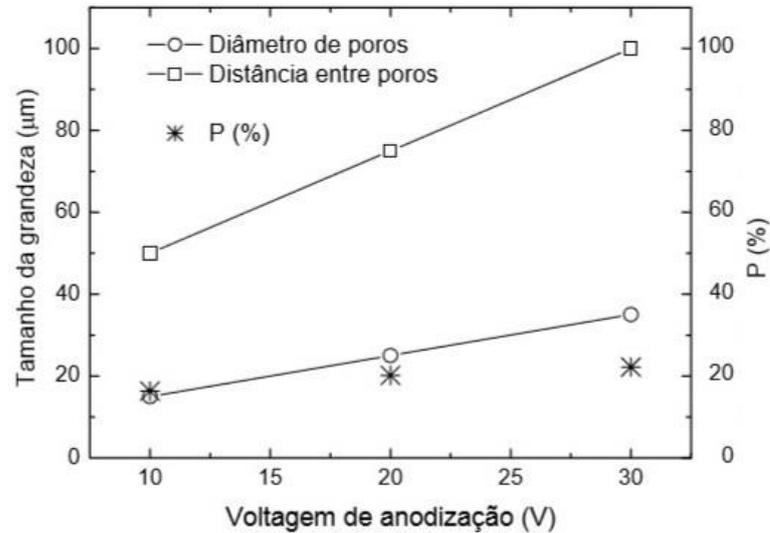


Figura 3.12 – Relação entre diâmetro de poros, distância entre poros e porosidade com a voltagem de anodização [18].

Como pode-se ver na Figura 3.13, há uma grande diferença entre os valores de diâmetro de poro e de comprimento dos canais, podendo-se observar também a retidão destes. Estas características possibilitam a deposição de fios retos e longos, características de considerável interesse tecnológico para fabricação de sensores e dispositivos de armazenamento magnético de informação [12].

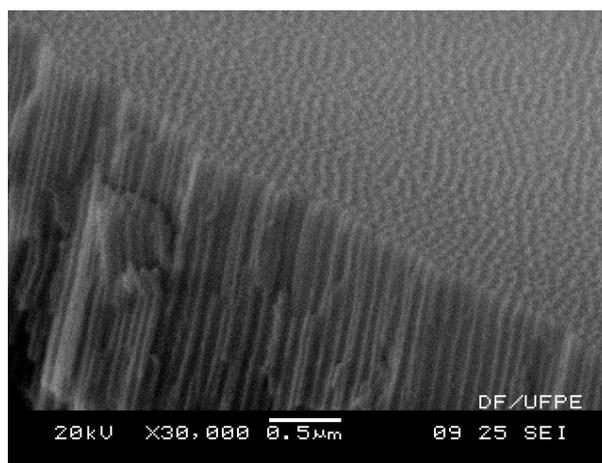


Figura 3.13 - Visão lateral da estrutura. À direita, a membrana porosa. À esquerda, o substrato de Alumínio.

Também já citamos que o tempo de anodização influencia consideravelmente a espessura da membrana porosa, o auto ordenamento dos poros e a retidão dos canais. Para amostras produzidas em nosso laboratório com diferentes voltagens aplicadas, a relação entre o tempo e a espessura da membrana sempre se apresentou linear, em conformidade com trabalhos reportados na literatura [6, 10]. No entanto, a velocidade de crescimento, que pode ser obtida através de um ajuste linear dos pontos experimentais, apresentou-se maior para voltagens mais altas. Como uma maior voltagem possibilita uma mobilidade maior de íons, é natural esperar este comportamento.

A temperatura em que ocorre a oxidação é outro aspecto que pode acelerar ou retardar o processo de produção da membrana porosa. Em geral, altas temperaturas favorecem a reação, aumentando sua velocidade. Porém, uma taxa de crescimento elevada pode dificultar a obtenção de regularidade, pois há uma redução no tempo de interação necessário para o auto ordenamento da estrutura [7].

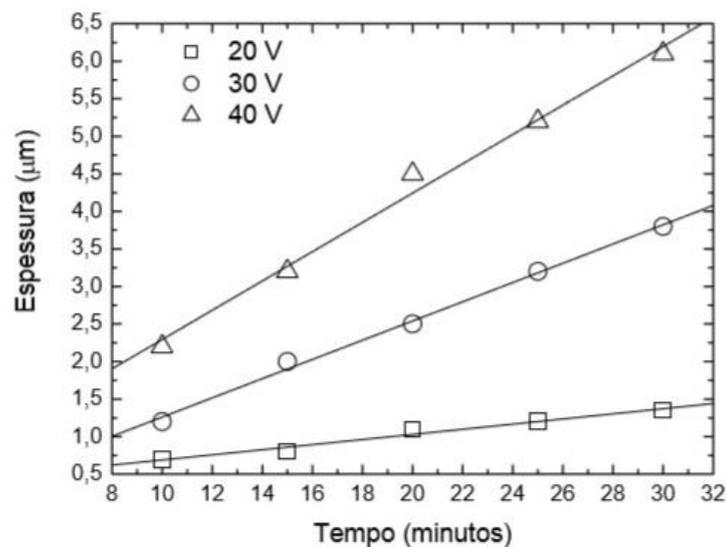


Figura 3.14 – Relação entre espessura e tempo para diferentes voltagens [18].

3.3 Eletrodeposição de nanofios de níquel

A fabricação de arranjos de nanofios tem atraído grande atenção devido à sua importante aplicação tecnológica [4, 11, 13]. Somado a isso, arranjos desse tipo podem servir de modelo para a investigação de processos de interação em estruturas magnéticas unidimensionais. Essas

propriedades magnéticas dependem fortemente da estrutura física da amostra e do mecanismo de deposição realizado. Uma variedade razoável de mecanismos de deposição tem sido reportada na literatura. Rotas sol-gel, deposição química em fase vapor, deposição autocatalítica e eletrodeposição são algumas delas. A eletrodeposição é a mais simples, eficiente, versátil e ainda apresenta o melhor custo benefício para a deposição de fios metálicos [12, 13, 14].

É intrínseco à preparação das membranas porosas de alumina o surgimento da camada barreira entre o fundo dos poros e o substrato metálico. Essa barreira possui propriedades isolantes que afetam a uniformidade e a qualidade da eletrodeposição. É preciso contornar essa dificuldade para conseguir um crescimento uniforme e estável de fios. Utilizar voltagens muito altas no processo eletrodepositório poderia ser uma alternativa se isso não comprometesse a estrutura da membrana. Costuma-se, então, utilizar técnicas que reduzam a espessura da barreira para só então realizar a deposição. Para tanto, uma das possibilidades é o banho da membrana porosa em solução ácida (em geral, H_3PO_4), embora este procedimento também gere alargamento do diâmetro dos poros, consequência nem sempre desejada. Reduzir a voltagem nos minutos finais da anodização surge como outra alternativa já que o diâmetro dos poros tem uma dependência linear com a voltagem e, portanto, a redução do potencial aplicado faz surgir poros com diâmetros bem reduzidos na camada barreira, enfraquecendo seu caráter isolante (Figura 3.15c). É comum que as duas técnicas sejam implementadas de forma complementar.

Existem diferentes tipos de eletrodeposição. As duas que consideramos utilizar para obtenção do nosso arranjo de nanofios foram a deposição via corrente contínua (DC) e a deposição via corrente alternada (AC). Escolhemos a deposição via AC porque, mesmo após a redução da camada barreira através das técnicas citadas, a deposição via DC costuma produzir fios não satisfatórios e com muitas irregularidades se um preparo anterior à eletrodeposição (que inclui a dissolução do substrato metálico numa solução saturada e altamente tóxica de $HgCl_2$ com posterior metalização de uma de suas superfícies) não for realizado [15, 16]. Em contrapartida, a eletrodeposição via AC habitualmente apresenta bons resultados além de ser mais prática e, desde que tenhamos o necessário para sua realização, optamos por ela. Os detalhes experimentais implementados serão expostos mais adiante.

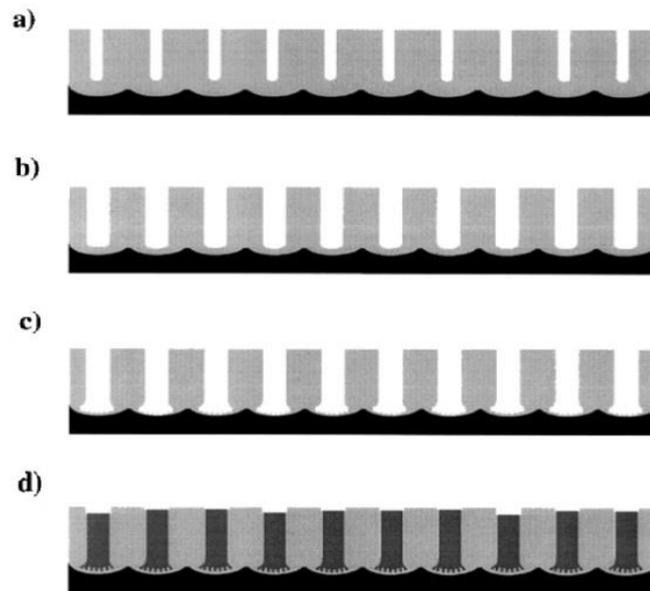


Figura 3.15 – Esquema de produção de fios (a) Membrana porosa formada pelo processo padrão de anodização em dois passos (b) Resultado de um tratamento químico, geralmente via banho em solução de H_3PO_4 (c) Resultado de uma redução da voltagem nos momentos finais da segunda anodização (d) Membrana com material depositado [16-adaptado].

É importante dar ênfase ao fato de que, mesmo para o crescimento de fios via AC, a redução da espessura da camada dielétrica continua sendo um fator imprescindível. Isto fará com que a barreira pela qual os elétrons precisam tunelar seja menor e com que o processo de redução dos íons do metal a ser depositado se dê numa taxa mais elevada e com maior regularidade. A propósito, vale a pena ressaltar que o crescimento dos fios ocorre de baixo para cima, ou seja, do fundo dos poros em direção à superfície da membrana porosa, e numa maior taxa próximo às paredes dos canais [17]. A Figura 3.15 esquematiza as etapas.

A eletrodeposição de materiais ferromagnéticos é feita através de soluções de sais do metal desejado, em geral sulfatos ou nitratos. Paralelamente, adicionam-se ácidos à solução, a fim de manter o pH entre 3 e 4 e evitar que o metal precipite. Intervalos típicos de frequência e voltagem utilizadas são de 50 a 300 Hz e de 10 e 20 V rms, respectivamente.

Utilizamos os seguintes materiais e dispositivos nesta etapa de preparação das amostras:

- $NiSO_4$
- Ácido ascórbico e ácido bórico
- Grafite

- Fonte de tensão com saída AC

A solução eletrolítica utilizada durante a eletrodeposição foi uma solução aquosa à base de 60 g/L de NiSO_4 , 30 g/L de H_3BO_3 e o suficiente de ácido ascórbico para manter o pH no intervalo desejado. A placa contendo o substrato de alumínio e a membrana porosa agiu como catodo da célula eletroquímica, enquanto, mais uma vez, o grafite foi escolhido como contra-eletrodo. O esquema é o mesmo da Figura 3.1. Valores de tensão e frequência utilizados foram 12 V_{rms} e 60 Hz. Como um dos objetivos deste trabalho era analisar a influência que o comprimento dos fios exerce nas respostas magnéticas de um arranjo de nanofios, precisávamos produzir amostras com comprimentos distintos. O tempo de deposição apresenta uma relação estreita com o tamanho dos fios que serão formados e, por isso, adotamos tempos distintos para conseguirmos amostras com comprimentos distintos. As deposições duraram de 5 a 15 minutos e fios obtidos apresentaram comprimentos médios de 100 nm a 600 nm.

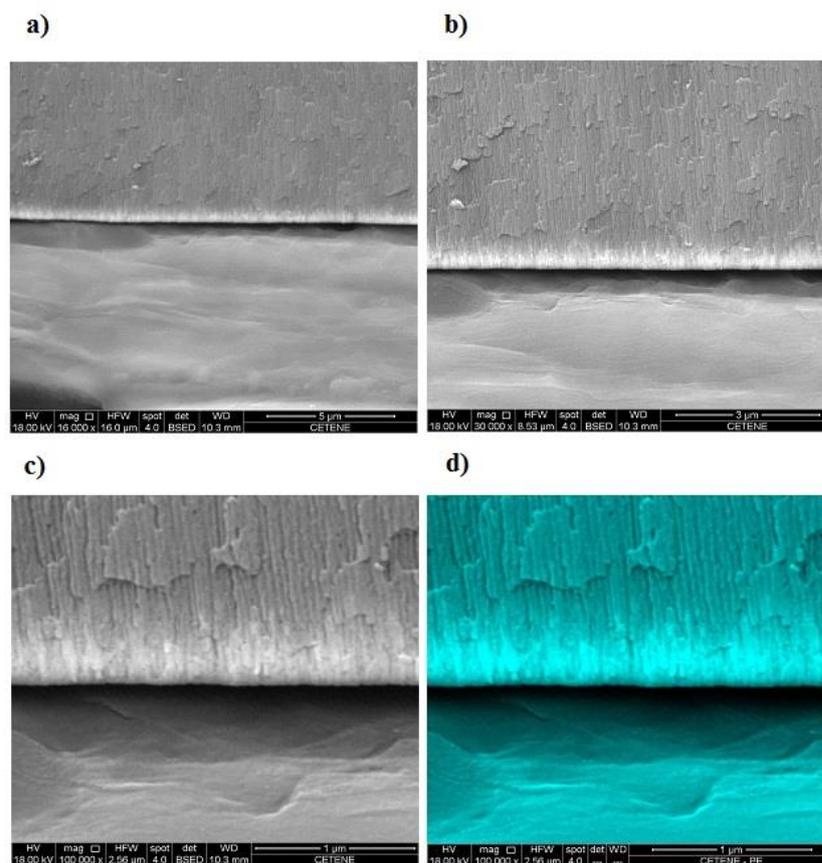


Figura 3.16 - (a)-(c) Seção transversal de uma região da amostra Ni_2 sob diferentes escalas, obtidas via MEV com elétrons retroespalhados. (d) Composição de sinais de elétrons secundários e retroespalhados, correspondentes à mesma região de (c).

Nessas imagens, podemos observar bem a estrutura do sistema, composto pelo substrato de alumínio e pela membrana porosa parcialmente depositada. A Figura 3.17 identifica cada camada:

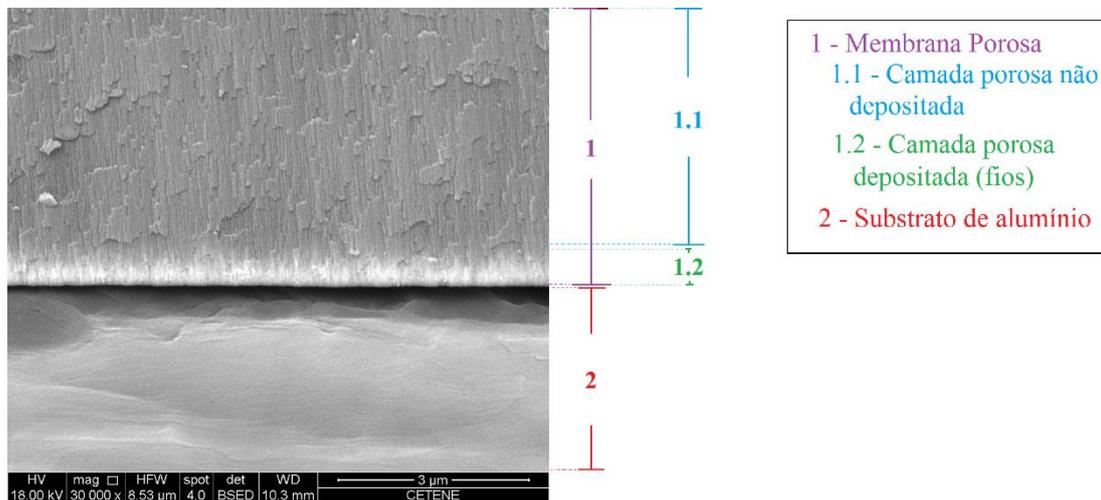


Figura 3.17 - Seção transversal do arranjo de nanofios dentro da membrana de Al_2O_3 .

A priori, não se poderia descartar a possibilidade de que essas estruturas observadas nas imagens fossem acúmulo de carga ou resíduos que se estabeleceram nas nossas membranas. A fim de certificar que de fato são nanofios de níquel, utilizamos algumas caracterizações em conjunto. A microscopia eletrônica de varredura com elétrons retroespalhados retorna imagens cada vez mais claras à medida em que o número atômico do alvo (e, portanto, a seção de choque) é maior. Obtivemos imagens bem claras. Para eliminar a possibilidade de que fosse carga acumulada, o EDS de linha ao longo do clarão apresentou um razoável teor de níquel, além dos já esperados picos de alumínio, oxigênio e ouro (que foi utilizado na metalização da amostra). Para não restar dúvidas se esta era uma característica apenas de uma região em particular, realizamos o mesmo procedimento em várias regiões da amostra, com resultados sempre semelhantes. As respostas magnéticas descartavam qualquer chance de que os fios fossem de óxido de níquel, pois o comportamento era típico de um ferromagnético, como está exposto no capítulo de resultados. E, por fim, a difração de raio-X em amostras produzidas pelo nosso grupo, seguindo as rotinas expostas neste capítulo, apontavam que os fios depositados eram, de fato, níquel metálico.

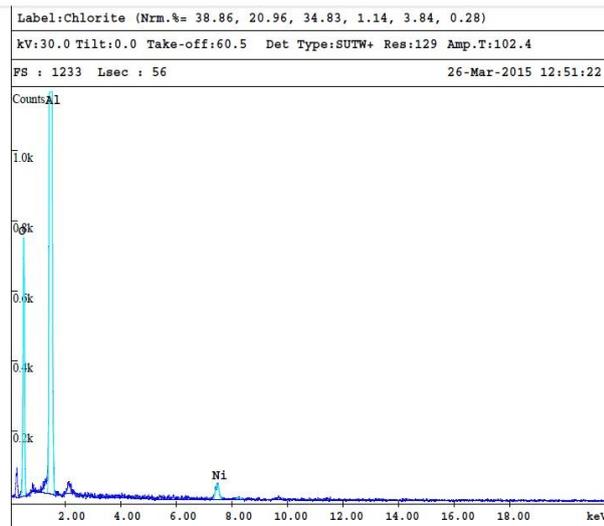


Figura 3.18 - Picos obtidos via EDS para amostra Ni_2.

Após preparadas, algumas amostras passaram por um tratamento térmico em atmosfera de argônio à 300°C. Algumas delas foram tratadas durante 1 hora; outras, durante 3 horas. Sempre que necessário, o tempo de tratamento de uma determinada amostra será explicitado. A importância deste tratamento está atrelada ao caráter policristalino que os fios produzidos para o desenvolvimento deste trabalho possuem. Tal tratamento promove um crescimento dos cristais, alterando as regiões de contorno dos grãos e promovendo uma diminuição da rugosidade dos fios. Assim, torna-se possível observar a influência que a morfologia dos fios exerce nas propriedades magnéticas do arranjo. Este e os demais resultados estão expostos e analisados no capítulo seguinte.

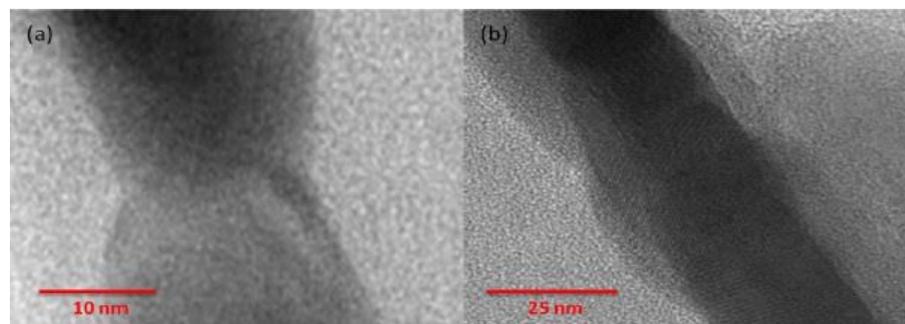


Figura 3.19 - Imagens via TEM dos fios (a) sem tratamento térmico (b) com tratamento térmico de 3 horas [19].

Referências do Capítulo

- [1] B. Bhushan. Handbook of Nanotechnology. Springer (2006).
- [2] X. Y. Han, W. Z. Shen. Journal of Electrochemical Chemistry, **655**, 56-64 (2011).
- [3] A. Ertan, S. N. Tewari, O. Talu. Journal of Experimental Nanoscience, **3**(4), 287-295 (2008).
- [4] H. Masuda, K. Fukuda. Science, **268**, 1466 (1995).
- [5] G. E. Thompson. Thin Solid Films, **297**, 192-201, (1997).
- [6] G. D. Sulka. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing, Nanostructured materials in Electrochemistry. Wiley-VCH (2008).
- [7] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele. Applied Physics Letters, **72** (10), (1998).
- [8] H. Rezazadeh, M. Ebrahimmzadeh, M. R. Z. Yam. World Academy of Science, Engineering and Technology, **6**, (2012).
- [9] F. Béron, L.P. Carignan, D. Ménard, A. Yelon. Electrodeposited Nanowires and their Applications, Nicoleta Lupu, Olajnica. : IN-TECH. 2010.p. 167-188. (2010).
- [10] Z. Zhu, L. Garcia-Gancedo, Q. Liu, A. Flewitt, W. I. Milne. Soft Nanoscience Letters, **1**, 55-60 (2011).
- [11] S. W. Lin, S. C. Chang, R. S. Liu, S. F. Hu, N. T. Jan. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **282**, 28-31 (2004).
- [12] I. Z. Rahman, K. M. Razeeb, M. A. Rahman, M. Kamruzzaman. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **262**, 166-169 (2003).
- [13] W. Schwarzacher, K. Attenborough, A. Michel, G. Nabiyouni, J. P. Meier. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, **165**, 23-29 (1997).
- [14] P. C. Searson, R. C. Cammarata, C. L. Chien. Journal of Electronic Materials, **24** (8) (1995).
- [15] G. Ali, M. Maqbool. Nanoscale Research Letters, **8**, 352 (2013).
- [16] K. Nielsch, F. Müller, A.P. Li, U. Gösele. Advanced Materials, **13** (8) (2000).
- [17] T. N. Narayanan, M. M. Shaijumon, L. Ci, P. M. Ajayan. Nano Research, **1**, 465-473 (2008).

[18] E. Padrón Hernández. Características microestruturais e propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco (2009).

[19] J. Holanda. O modo coerente na reversão da magnetização de arranjos de nanofios metálicos. Dissertação de mestrado, Universidade Federal de Pernambuco (2014).

4. Resultados

As propriedades magnéticas de arranjos de nanofios são influenciadas por três fatores principais: (i) a natureza magnética dos fios isolados (tipo de material, caráter cristalino, etc.), (ii) os parâmetros geométricos da amostra (comprimento, diâmetro e distância entre fios) e (iii) a temperatura em que as medidas são realizadas. Neste capítulo, expomos um estudo sobre as respostas magnéticas apresentadas por arranjos de nanofios de níquel eletrodepositados em membranas porosas de óxido de alumínio, levando-se em consideração estes fatores. Para tanto, amostras com diferenças estruturais e morfológicas decorrentes de diferentes parâmetros utilizados em suas preparações foram analisadas.

Inicialmente, relatamos o comportamento geral que a histerese magnética desses arranjos apresenta, interpretando os resultados à luz da anisotropia efetiva presente nestas amostras. Na sequência, observamos como alterações na morfologia dos fios, obtidas via tratamento térmico em atmosfera pouco reagente, refletem-se nas respostas magnéticas apresentadas. Também estudamos a influência que parâmetros geométricos, como comprimento e diâmetro dos fios, exercem em seus comportamentos magnéticos. Como cada parâmetro tem sua parcela de contribuição na resposta final, durante a análise de um deles, é fundamental que todos os outros se mantenham constantes. Por isso, ao estudarmos, por exemplo, o efeito do comprimento dos fios nas respostas magnéticas, utilizamos amostras com comprimentos distintos, mas com mesmos valores de diâmetro e com mesma distância entre eles. Desta forma, é possível individualizar o efeito decorrente de cada parâmetro e tornar a análise mais consistente.

As dependências angulares de alguns parâmetros magnéticos também foram analisadas. Nesta etapa, observamos as respostas apresentadas por uma mesma amostra para campos aplicados em diferentes direções. O fato de propriedades como, por exemplo, os mecanismos de reversão da magnetização, possuírem relação íntima com a dependência angular, motivou-nos a desenvolver esta análise. A Figura 4.1 retrata o referencial angular adotado. Por fim, observamos os efeitos de temperatura no comportamento magnético dos arranjos de nanofios de níquel.

Para que tivéssemos dados relevantes e suficientes para estas análises, geramos curvas de magnetização via magnetometria de amostra vibrante (VSM) com diferentes ângulos de campo aplicado e a diferentes temperaturas. A fim de possibilitar uma melhor comparação entre os

resultados de amostras distintas, os valores de momento magnético foram normalizados pelo valor de saturação em todos os casos. A Tabela 4.1 apresenta as amostras analisadas.

Amostra	L (nm)	D (nm)	d (nm)
Ni_4	100	30	80
Ni_3	100	40	80
Ni_2	400	30	80
Ni_6	550	30	80
Ni_5	600	40	80
Ni_7	600	30	80

Tabela 4.1 – Parâmetros geométricos das amostras analisadas.

. Ainda adotamos a seguinte notação para as amostras que passaram por um determinado tratamento térmico:

- **Ni_xtt1** – Amostra Ni_x tratada termicamente durante 1 hora;
- **Ni_xtt3** – Amostra Ni_x tratada termicamente durante 3 horas.

As medidas de comprimento, diâmetro e distância entre os fios foram determinadas através de imagens obtidas via microscopia eletrônica de varredura. Os valores assumidos para cada amostra são valores médios. A seguir, apresentamos os resultados propriamente ditos.

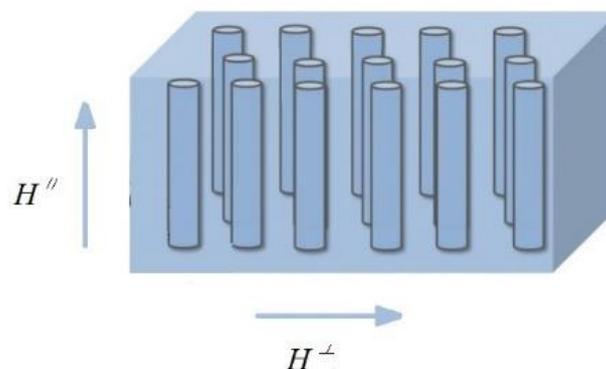


Figura 4.1 – Esquema de campo aplicado a 0° (H'') e a 90° (H^\perp) em relação ao eixo dos fios.

4.1 Curvas de histerese magnética

As curvas de histerese magnética da amostra Ni_2, geradas à temperatura ambiente e com campos aplicados a 0° e 90° em relação ao eixo dos fios (Figura 4.1), estão apresentadas na Figura 4.2. Esta amostra possui fios com diâmetro de 30 nm e comprimento médio de 400 nm. Mesmo o níquel sendo considerado um material magneticamente mole [1], os resultados revelam uma diferença sensível na largura dos laços a depender da direção em que o campo é aplicado. Laços mais abertos são obtidos para campo a 0° e, conseqüentemente, tanto a coercividade quanto a remanência possuem valores mais altos nesta situação.

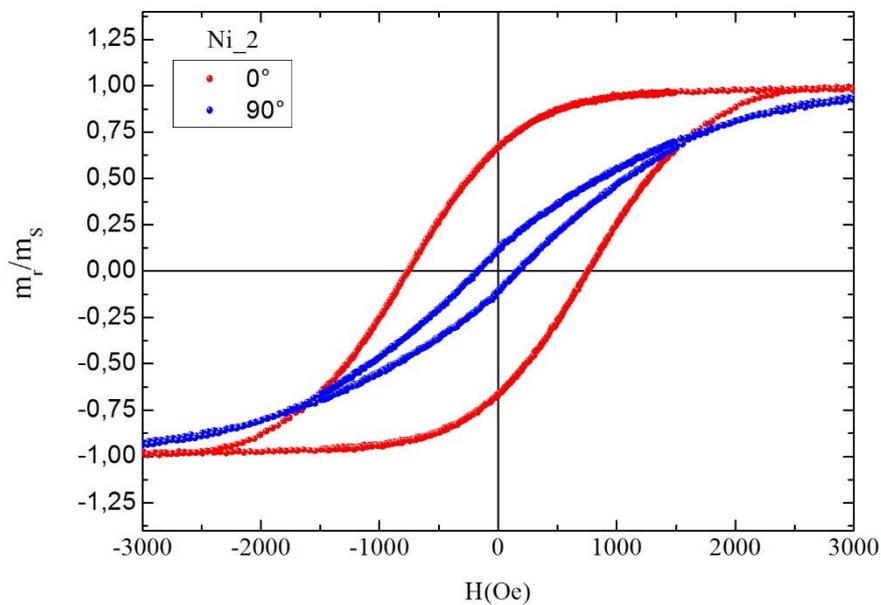


Figura 4.2 – Histerese magnética da amostra Ni_2 para campos aplicados a 0° e 90° , à temperatura ambiente.

Amostra	H_C^{\parallel} (Oe)	H_C^{\perp} (Oe)	m_r^{\parallel}/m_S	m_r^{\perp}/m_S	H_S^{\parallel} (Oe)	H_S^{\perp} (Oe)
Ni_2	760	150	0,67	0,11	2500	5000

Tabela 4.2 – Valores de coercividade, remanência reduzida e campo de saturação da amostra Ni_2, para campos aplicados a 0° e 90° em relação ao eixo dos fios e à temperatura ambiente.

Outra característica relevante é o menor campo de saturação (H_S) atrelado ao caso em que o campo é aplicado ao longo dos fios (Tabela 4.2). Este é o comportamento previsto para sistemas que possuem anisotropia uniaxial na direção do eixo dos fios [3, 4]. Conforme exposto no Capítulo 2, a geometria do arranjo favorece uma anisotropia de forma dominante na resposta magnética do material, facilitando a magnetização nesta direção. Por este motivo, H_S^{\parallel} é menor que H_S^{\perp} e os valores de coercividade e remanência são mais altos para campos aplicados a 0° .

O comportamento das amostras Ni_5 e Ni_6, que apenas diferiam da amostra Ni_2 no tocante ao comprimento dos fios, estão apresentadas nas Figuras 4.3 e 4.4 e seus valores de coercividade, remanência reduzida e campo de saturação a 0° e 90° estão expostos na Tabela 4.3. As respostas foram semelhantes às aquelas apresentadas pela amostra Ni_2, novamente sendo possível observar o comportamento típico de sistemas que apresentam anisotropia uniaxial na direção do eixo dos fios. As demais amostras analisadas neste trabalho também retornaram respostas magnéticas semelhante, sempre apresentando a direção axial como a de fácil magnetização.

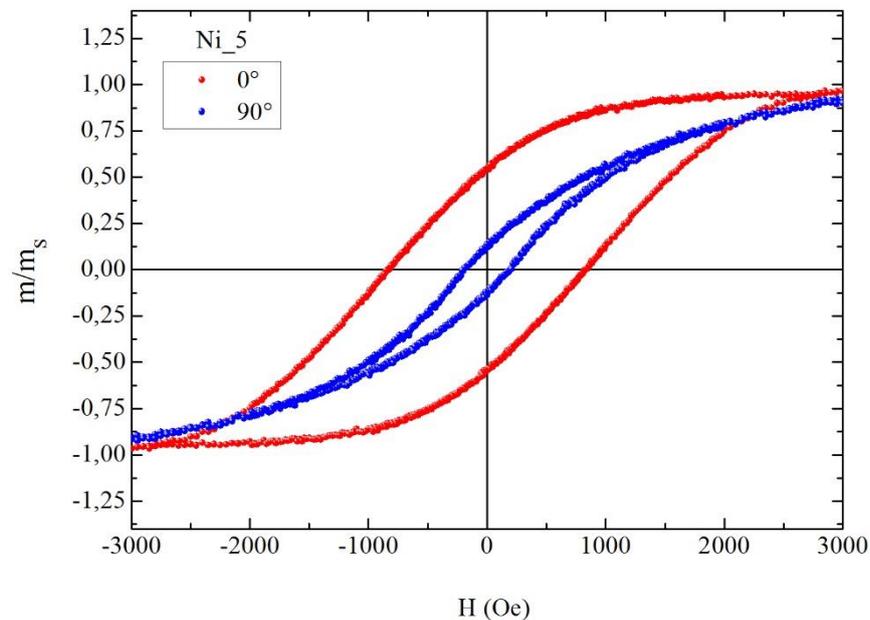


Figura 4.3 – Laço de histerese magnética da amostra Ni_5, com campos aplicados a 0° e 90° , à temperatura ambiente.

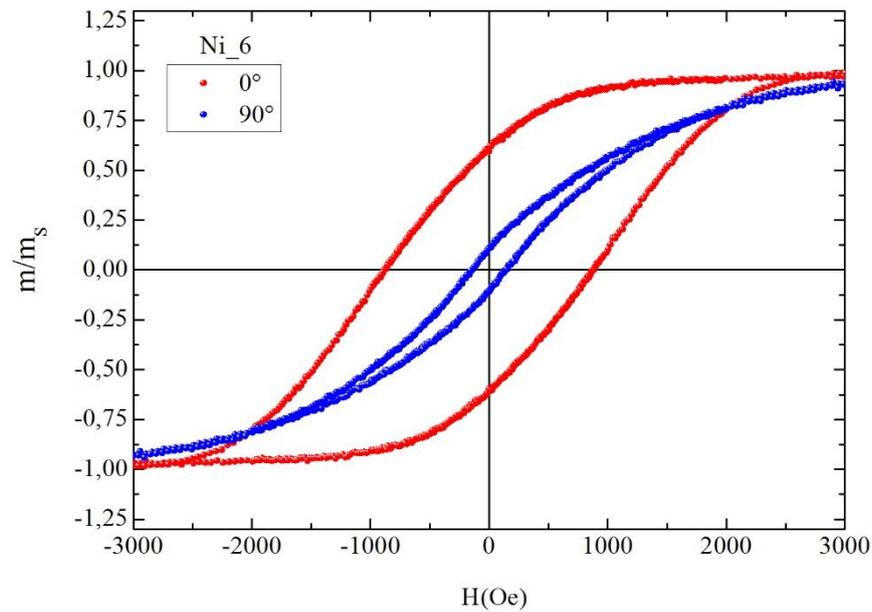


Figura 4.4 – Histerese magnética da amostra Ni_6, com campos aplicados a 0° e 90°, à temperatura ambiente.

Amostra	H_C^{\parallel} (Oe)	H_C^{\perp} (Oe)	m_r^{\parallel}/m_s	m_r^{\perp}/m_s	H_S^{\parallel} (Oe)	H_S^{\perp} (Oe)
Ni_5	833	191	0,54	0,12	2600	4500
Ni_6	879	141	0,61	0,10	2500	4000

Tabela 4.3 – Valores de coercividade, remanência e campo de saturação das amostras Ni_5 e Ni_6, para campos aplicados a 0° e 90° em relação ao eixo dos fios e à temperatura ambiente.

4.2 Influência do tratamento térmico nas respostas magnéticas

A fim de observar como mudanças na microestrutura dos nanofios afetam a resposta magnética do material, decidimos submeter algumas amostras a um tratamento térmico, conforme relatado no Capítulo 3. Este tratamento ocorreu em atmosfera de argônio à 300°C, com duração de 1 hora ou de 3 horas. Devido ao caráter policristalino dos nossos fios, as alterações estruturais promovidas por este tratamento ocorreram, principalmente, nas regiões

de contorno de grão, propiciando o crescimento dos cristais sem que, no entanto, o comprimento médio fosse alterado significativamente [8].

As amostras Ni_4tt1 e Ni_4tt3 correspondem à amostra Ni_4 após tratamento térmico de 1 h e 3 h, respectivamente. Suas curvas de magnetização para campos aplicados na direção do eixo dos fios estão retratadas na Figura 4.5. Através dela, é possível observar um incremento sensível no campo coercitivo da amostra Ni_4tt3 quando comparada à que não sofreu tratamento térmico algum (Ni_4). Sua coercividade vale 515 Oe, enquanto a da amostra original vale 179 Oe. Em contrapartida, a amostra que passou pelo tratamento de apenas 1 h (Ni_4tt1) não apresentou aumento significativo. Os valores estão expostos na Tabela 4.4.

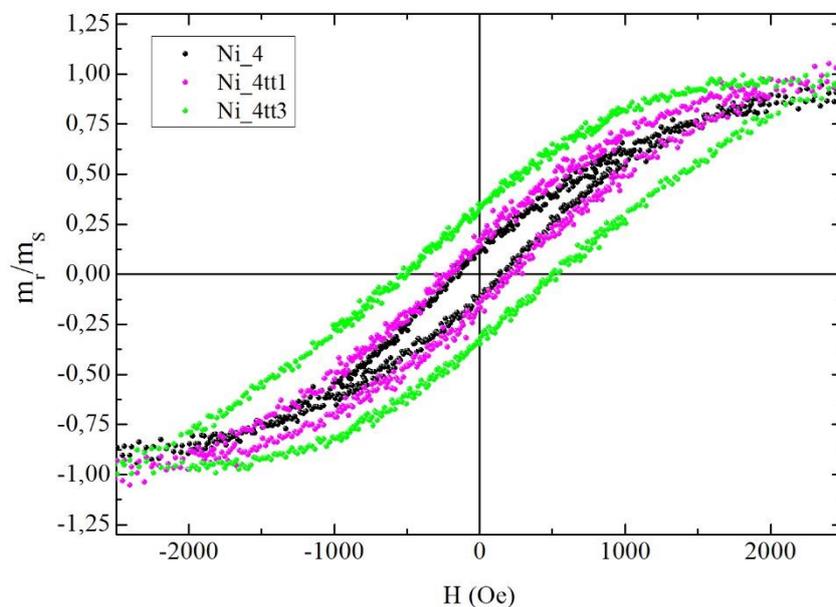


Figura 4.5 – Curvas de histerese magnética para as amostras Ni_4, Ni_4tt1 e Ni_4tt3, com campo aplicado à 0°, à temperatura ambiente.

Amostra	H_C (Oe)
Ni_4	179
Ni_4tt1	190
Ni_4tt3	515

Tabela 4.4 – Valores de campo coercitivo para as amostras Ni_4, Ni_4tt1 e Ni_4tt3, à temperatura ambiente e com campo aplicado à 0° em relação ao eixo dos fios.

As respostas magnéticas das amostras Ni_2 e Ni_2tt3, Ni_6 e Ni_6tt1 também foram analisadas e seus laços de histerese podem ser vistos nas Figuras 4.6 e 4.7. A amostra Ni_2tt3, que passou pelo tratamento térmico mais longo, apresentou coercividade de 872 Oe, um aumento sensível em relação à amostra Ni_2, cujo campo coercitivo foi de 760 Oe. Já Ni_6tt1, que foi tratada por apenas 1 h, apresentou coercividade de 860 Oe, praticamente o mesmo valor apresentado por Ni_6 (879 Oe). Estes comportamentos são semelhantes aos apresentados pela família Ni_4, nos levando a concluir que as alterações microestruturais propiciadas pelo tratamento térmico se refletem num incremento do campo coercitivo desde que o tratamento seja longo o suficiente. Isto se deve ao fato de que as alterações nas regiões de contorno dos grãos fazem os fios assumirem um caráter mais cilíndrico, favorecendo a anisotropia de forma. Desse modo, a anisotropia efetiva na direção do eixo dos fios é maior para amostras que sofrem tratamentos térmico longos, refletindo-se num incremento dos valores de coercividade [5, 6, 7].

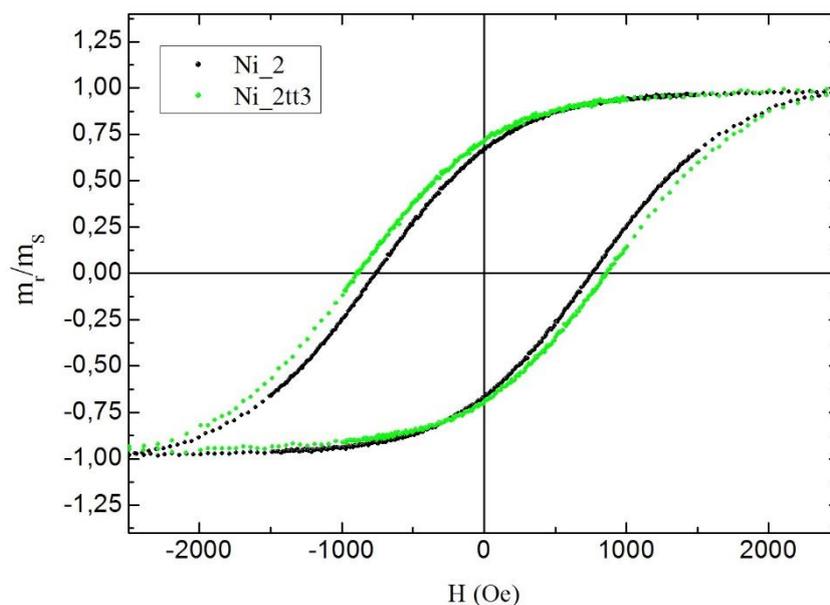


Figura 4.6 – Curvas de histerese magnética para as amostras Ni_2 e Ni_2tt3, com campo aplicado à 0°, à temperatura ambiente.

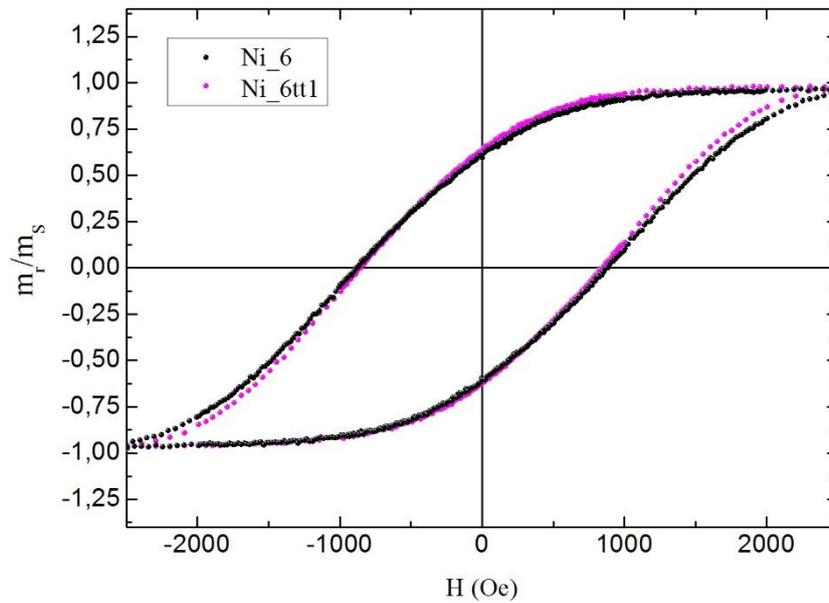


Figura 4.7 – Curvas de histerese magnética para as amostras Ni_6 e Ni_6tt1, com campo aplicado à 0°, à temperatura ambiente.

4.3 Influência do comprimento e do diâmetro dos fios nas respostas magnéticas

Parâmetros geométricos como diâmetro (D), comprimento (L) e distância entre nanofios (d) influenciam as propriedades magnéticas de uma amostra [9, 10]. A interação magnetostática, por exemplo, apresenta dependência com a distância entre os constituintes do sistema, enquanto a anisotropia de forma está totalmente relacionada à sua geometria. A fim de estudar o efeito desses parâmetros em arranjos de nanofios de níquel, analisamos curvas de histerese para amostras distintas e desenvolvemos um trabalho comparativo.

Inicialmente, vejamos como as respostas magnéticas são alteradas a depender do comprimento dos fios. Para isso, produzimos amostras com mesmo diâmetro e mesmo espaçamento, variando apenas L . Os parâmetros geométricos de cada uma delas estão expostos na Tabela 4.5.

Amostra	L (nm)	D (nm)	d (nm)
Ni_4	100	30	80
Ni_2	400	30	80
Ni_6	550	30	80

Tabela 4.5 – Valores de comprimento, diâmetro e distância entre os fios para as amostras Ni_2, Ni_4 e Ni_6.

A Figura 4.8 oferece o *plot* conjunto dos laços de histerese das amostras Ni_2, Ni_4 e Ni_6, com o campo aplicado a 0° e à temperatura ambiente. Pode-se ver que a amostra com nanofios de maior comprimento (Ni_6) possui também a maior coercividade (o laço é mais largo), enquanto aquela que possui menor comprimento (Ni_4) apresenta o menor valor de H_C (laço mais estreito). Desse modo, fica sugerido que, mantendo-se constantes o diâmetro dos fios e a distância entre eles, a coercividade aumenta se os fios forem mais longos.

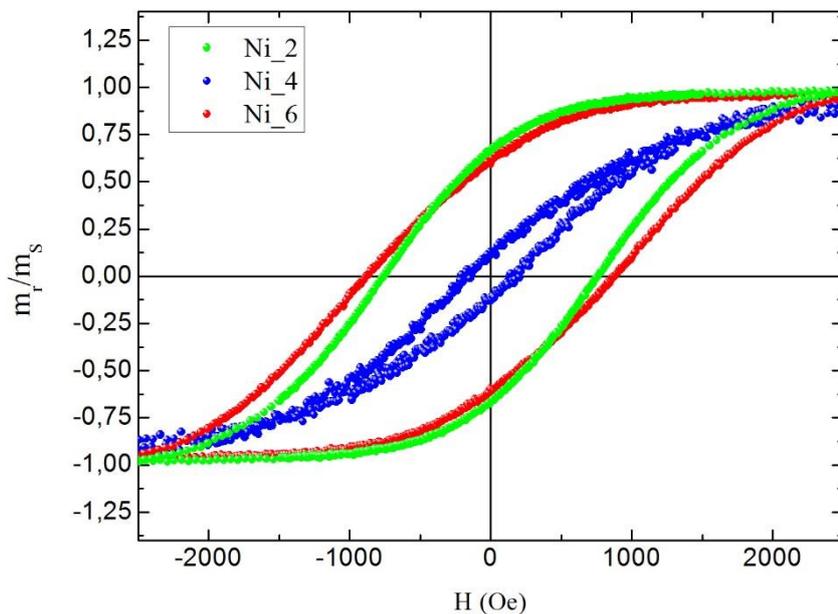


Figura 4.8 – Ciclos de histerese para as amostras Ni_2, Ni_4 e Ni_6, com campo aplicado a 0° e à temperatura ambiente.

Na literatura, muitos grupos investigam o efeito que a razão L/D exerce nos valores de coercividade para arranjos de nanofios ferromagnéticos [6, 11, 13]. Para campos aplicados ao longo de nanofios de níquel, Xue et al. [3] reporta um aumento íngreme na coercividade para baixos valores de L/D até que um máximo é atingido em torno de $L/D = 100$, com H_C praticamente constante a partir de então. A razão entre o comprimento e o diâmetro das amostras que utilizamos para analisar este efeito são da ordem de 13,3 (Ni_2), 18,3 (Ni_6) e 3,3 (Ni_4), se enquadrando, portanto, no intervalo em que a coercividade está aumentando. Foi exatamente este o comportamento que nossas amostras apresentaram, como pode ser visto na Figura 4.9, salientando que, como nossos diâmetros eram os mesmos (30 nm), L/D neste caso é função apenas de L .

Para entender como um aumento no comprimento dos fios age no incremento desta coercividade, podemos pensar em como a anisotropia efetiva de uma amostra está relacionada a esses fatores. Conforme exposto no Capítulo 2, fios mais longos acentuam os efeitos da anisotropia de forma que, por sua vez, favorece a magnetização na direção axial. Como esta anisotropia é predominante na determinação da anisotropia efetiva em arranjos de nanofios [6], um maior valor de L resulta em um maior valor de campo coercitivo. Portanto, fios mais longos apresentam histerese magnética mais acentuada.

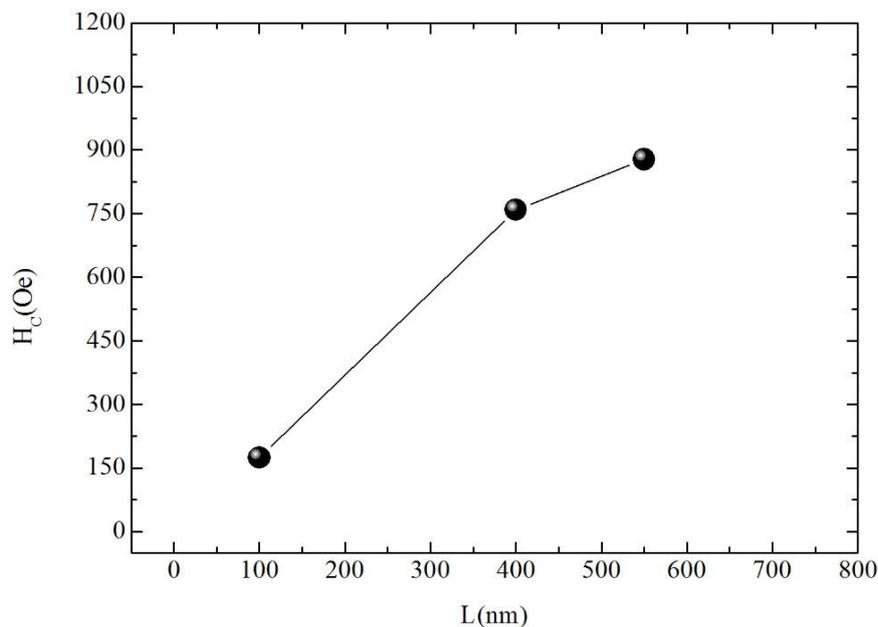


Figura 4.9 – $H_C \times L$ para campos aplicados ao longo dos fios.

Outro aspecto analisado foi o efeito do diâmetro dos fios nas respostas magnéticas. Para abordar essa situação, utilizamos as amostras expostas na Tabela 4.6. Suas curvas de histerese podem ser vistas na Figura 4.10.

Amostra	D (nm)	L (nm)	d (nm)
Ni_3tt3	40	100	80
Ni_4tt3	30	100	80

Tabela 4.6 – Diâmetro, comprimento e distância entre os fios das amostras Ni_3tt3 e Ni_4tt3.

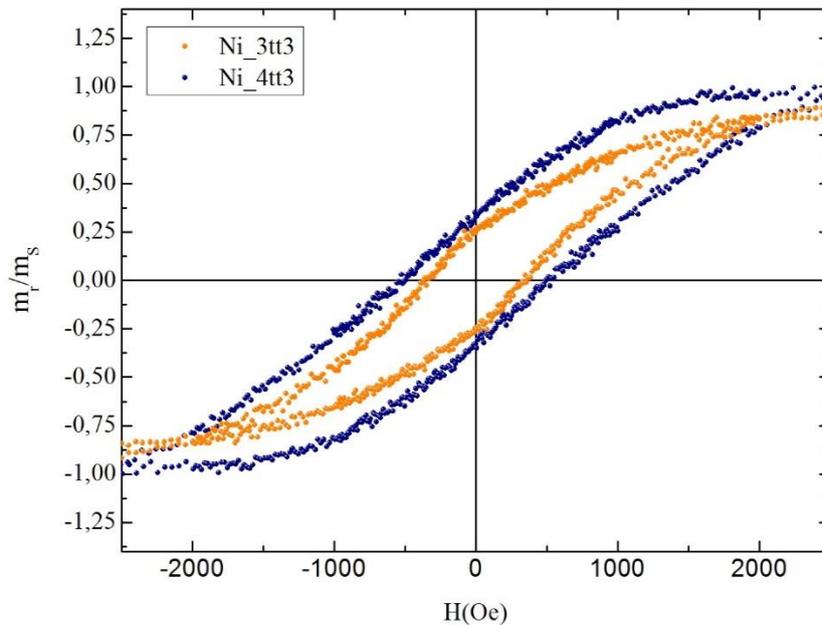


Figura 4.10 – Laço de histerese das amostras Ni_3tt3 e Ni_4tt3, com campo aplicado a 0° em relação ao eixo dos fios e à temperatura ambiente.

As amostras Ni_3tt3 e Ni_4tt3 apresentam fios com mesma distância, mesmo comprimento médio e diferentes diâmetros. Seus valores de campo coercitivo para campos aplicados ao longo dos fios valem, respectivamente, 350 Oe e 515 Oe, estando a menor coercividade atrelada à amostra de maior diâmetro. Como d é fixo, um maior diâmetro implica num arranjo de nanofios

mais próximos uns dos outros. Conseqüentemente, a interação magnetostática entre eles é mais acentuada. É bem aceito que a interação entre os fios favorece a magnetização na direção perpendicular ao eixo [2]. Se ela for forte o suficiente para superar os efeitos de anisotropia que favorecem a magnetização ao longo dos fios, esta direção será a preferencial, com evidências experimentais para isso [7]. Assim, para campos aplicados a 0° , um maior diâmetro age no estreitamento do laço de histerese, diminuindo os valores de coercividade. Os resultados que obtivemos retratam isso e estão de acordo com os encontrados na literatura [11, 12].

4.4 Influência da temperatura nas respostas magnéticas

Outro aspecto que analisamos foi a dependência da coercividade com a temperatura (T) para campos aplicados ao longo dos fios. Com esse intuito, obtivemos laços de histerese das amostras Ni_7 e Ni_7tt3, para temperaturas entre 50 K e 300 K. O *plot* conjunto de algumas dessas curvas é apresentado nas Figuras 4.11 e 4.12. Pode-se ver que tanto a amostra que não passou por tratamento térmico (Ni_7) quanto a que passou por tratamento térmico de 3 h (Ni_7tt3) possuem laços mais largos a temperaturas mais altas, o que sugere um aumento da coercividade com T , confirmado pelos gráficos $H_C \times T$ (Figuras 4.13 e 4.14).

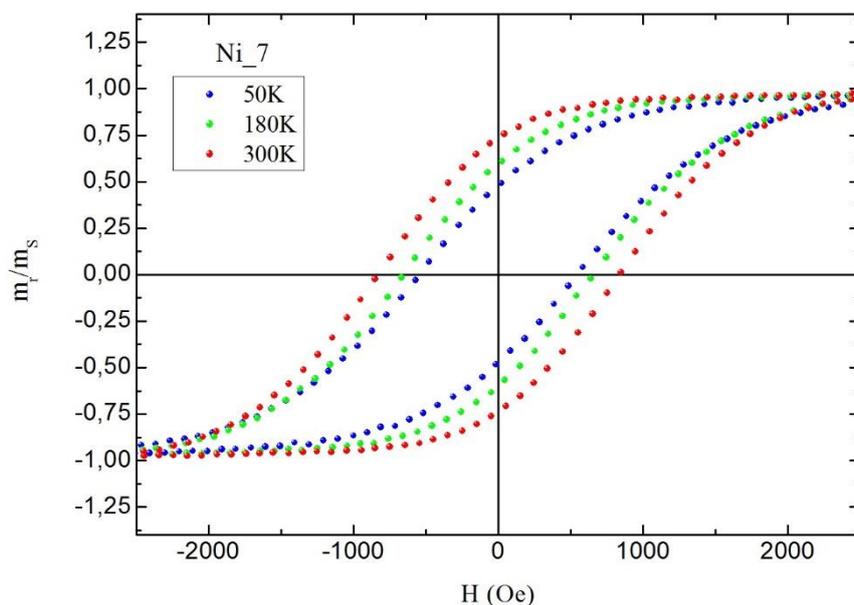


Figura 4.11 – Curvas de histerese de Ni_7, com campo na direção do eixo dos fios.

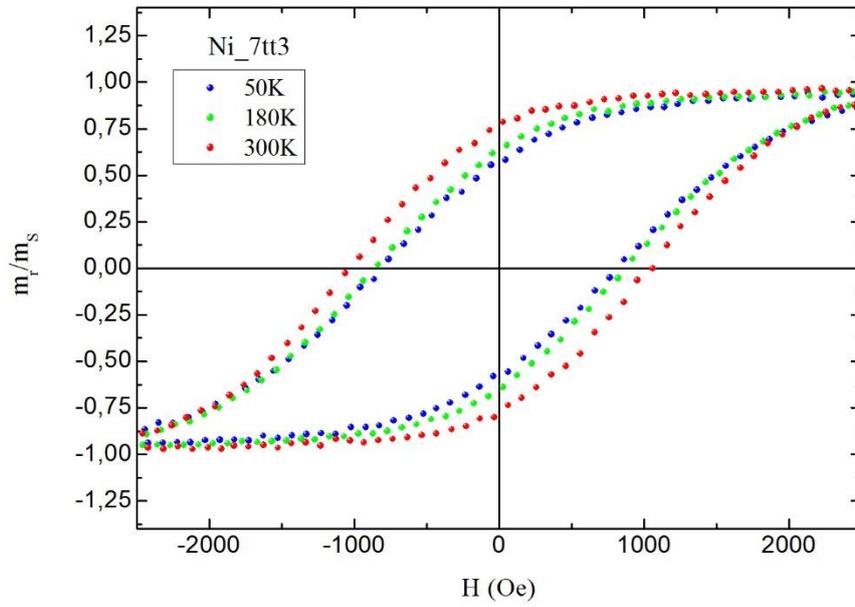


Figura 4.12 – Curvas de histerese de Ni_7tt3, com campo na direção do eixo dos fios.

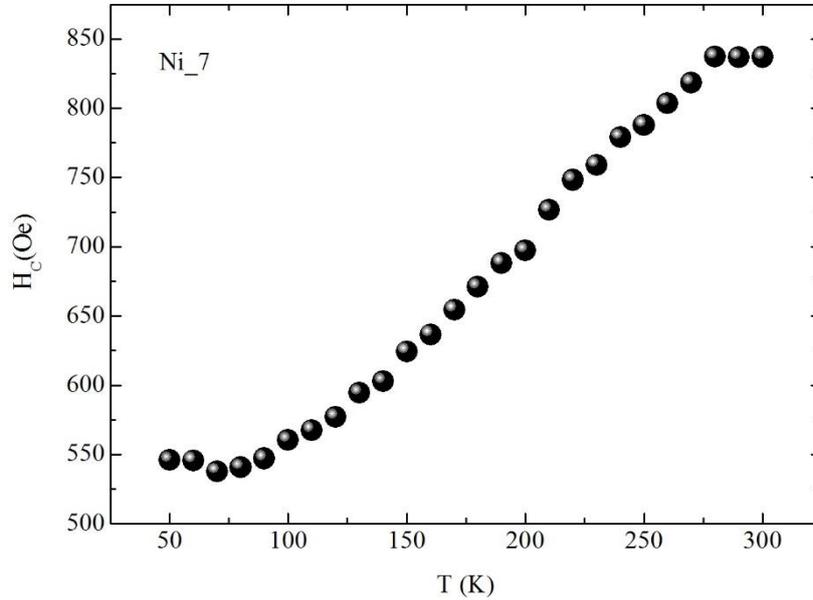


Figura 4.13 – Dependência da coercividade com a temperatura para a amostra Ni_7 com campo aplicado na direção do eixo dos fios.

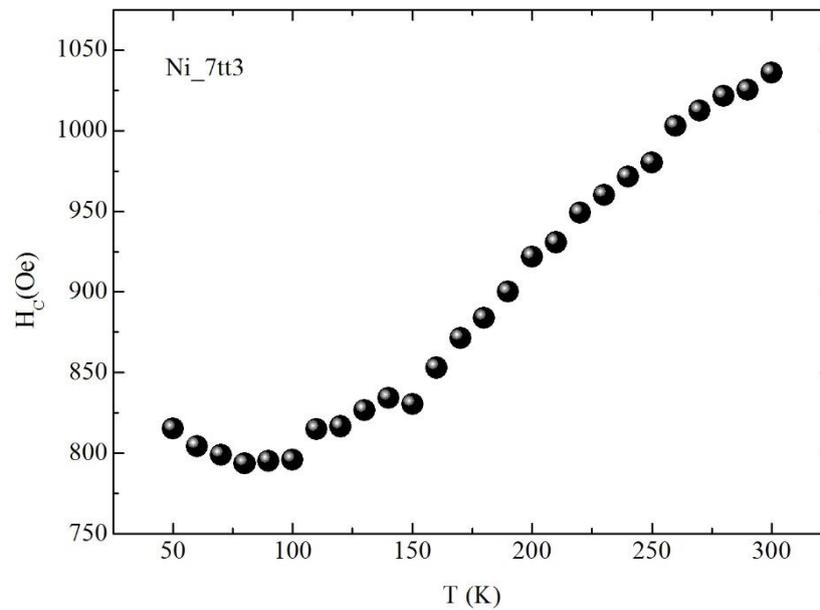


Figura 4.14 – Dependência da coercividade com a temperatura para a amostra Ni_7tt3 com campo aplicado na direção do eixo dos fios.

Como já citado ao longo de todo o texto, a anisotropia magnética é uma importante propriedade no controle do campo coercitivo e seu valor efetivo é decorrente da soma de diferentes contribuições. Para sistemas de nanofios, a principal parcela se deve à anisotropia de forma, e só eventualmente contribuições magnetocristalina e magnetoelástica são relevantes. Como a anisotropia de forma aumenta com a redução da temperatura [14], a depender dela, a coercividade também aumenta com a redução de T . Os próprios efeitos térmicos dificultam a magnetização de um material a temperaturas mais altas. Logo, seria de se esperar que parâmetros como coercividade e remanência diminuíssem com aumentos de temperatura e, de fato, vários estudos relatam este comportamento para arranjos de nanofios [7, 11, 15]. No entanto, nossas amostras apresentaram respostas que vão na contramão deste raciocínio, como pode ser observado nas Figuras 4.13 e 4.14.

Para o caso específico de nanofios de níquel, a anisotropia magnetocristalina é realmente pouco relevante, pois sua estrutura cúbica do tipo fcc está atrelada a constantes magnetocristalinas que possuem, em geral, uma ordem de grandeza inferior às demais [16] e, mesmo a temperaturas menores, quando essas constantes possuem valores mais elevados,

efeitos magnetocristalinos não se mostram responsáveis pelo comportamento observado em $H_C \times T$ [17]. Porém, a baixas temperaturas, a anisotropia magnetoelástica passa ser relevante devido aos altos valores negativos que as constantes magnetostrictivas associadas ao níquel possuem [27], passando a competir com a anisotropia de forma. Kumar et al. [17] realiza um estudo sobre esta competição em arranjos de nanofios de níquel eletrodepositados em alumina porosa e conclui que, devido às diferentes constantes de expansão térmica do alumínio, do níquel e da alumina ($\alpha_{Al} = 23,8 \times 10^{-6} K^{-1}$; $\alpha_{Ni} = 13,0 \times 10^{-6} K^{-1}$; $\alpha_{alumina} = 6,0 \times 10^{-6} K^{-1}$), as tensões que surgem nos nanofios são positivas na direção de seus eixos e negativas na direção perpendicular (Figura 4.15). Isto, combinado com a natureza negativa das constantes de magnetostricção do níquel, desfavorece a magnetização na direção do eixo dos fios, estabelecendo uma competição entre as anisotropias magnetoelásticas e de forma. Desse modo, a anisotropia efetiva ao longo dos fios é menor a baixas temperaturas e, por isso, observamos uma diminuição dos valores de H_C ao reduzir-se T .

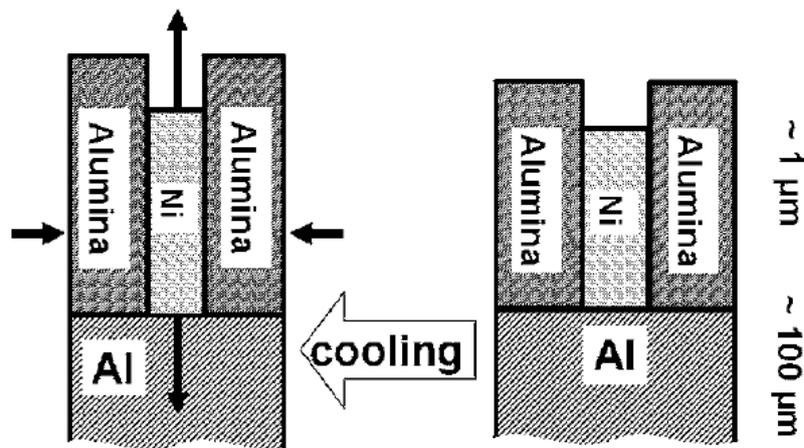


Figura 4.15 – Esquema das tensões induzidas nos nanofios de níquel devido à redução da temperatura [17].

A dependência da remanência com a temperatura para essas mesmas duas amostras estão apresentadas nas Figuras 4.16 e 4.17. Kumar et al. [17] também relata um aumento nos valores de magnetização (pelo menos até temperaturas de 300K) para arranjos de nanofios de níquel. A razão para este comportamento é, fundamentalmente, a mesma inferida no caso da coercividade.

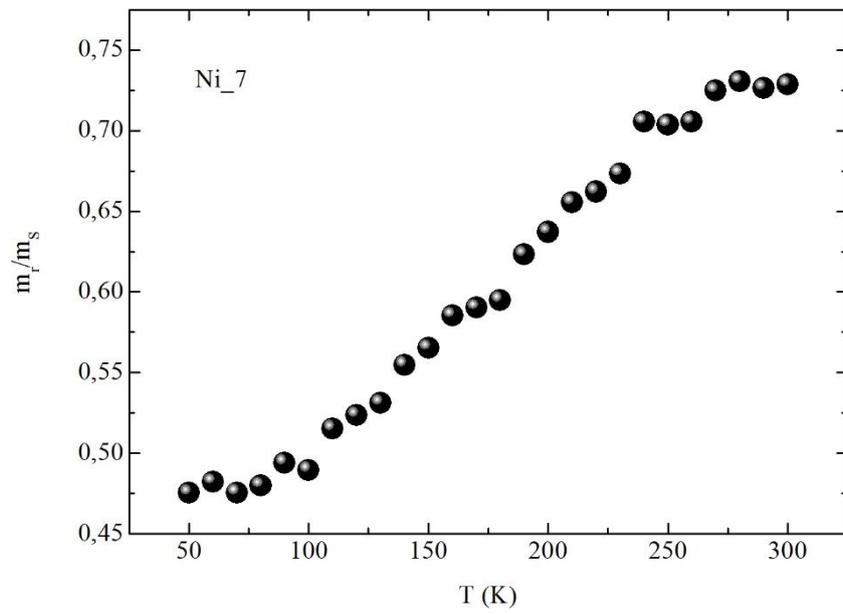


Figura 4.16 – Dependência da magnetização reduzida com a temperatura para campos aplicados na direção do eixo dos fios para a amostra Ni_7.

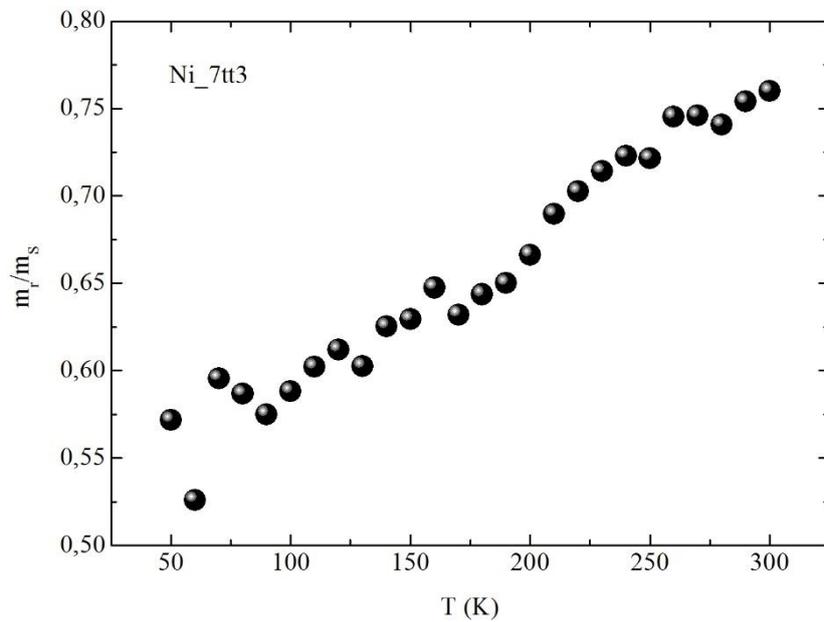


Figura 4.17 – Dependência da magnetização reduzida com a temperatura para campos aplicados na direção do eixo dos fios para a amostra Ni_7tt3.

No início do capítulo, observamos como as respostas magnéticas podem ser modificadas devido a alterações morfológicas que um tratamento térmico proporciona na estrutura dos fios. Amostras que passaram por tratamento de 3 h apresentaram uma coercividade mais elevada do as que não foram tratadas. Lá, apresentamos apenas curvas para a temperatura ambiente. A fim de observar se este comportamento se mantém em T menores, geramos laços para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3 a diferentes temperaturas e constatamos que H_C é sempre maior quando o tratamento térmico é realizado, corroborando com a ideia apresentada na secção 4.2. Os valores de coercividade estão expostos na Tabela 4.7 e um comparativo das curvas a cada temperatura pode ser visualizado nas Figuras 4.18 – 4.24.

T (K)	50	90	130	180	230	270	300
H_C de Ni_7 (Oe)	545	547	595	670	760	818	837
H_C de Ni_7tt3 (Oe)	815	795	827	884	960	1012	1035

Tabela 4.7 – Valores de coercividade das amostras Ni_7 e Ni_7tt3 a diferentes temperaturas.

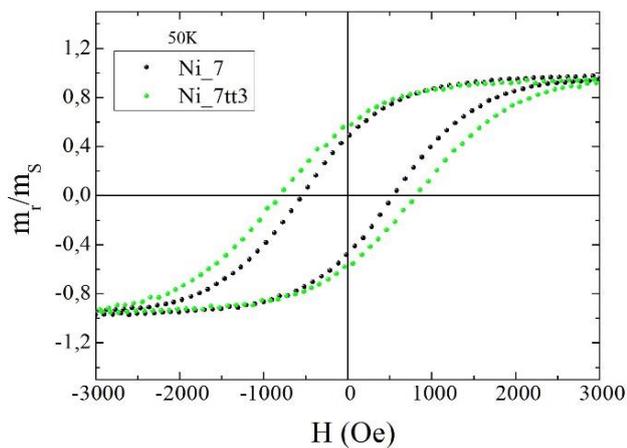


Figura 4.18 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0° , à 50K.

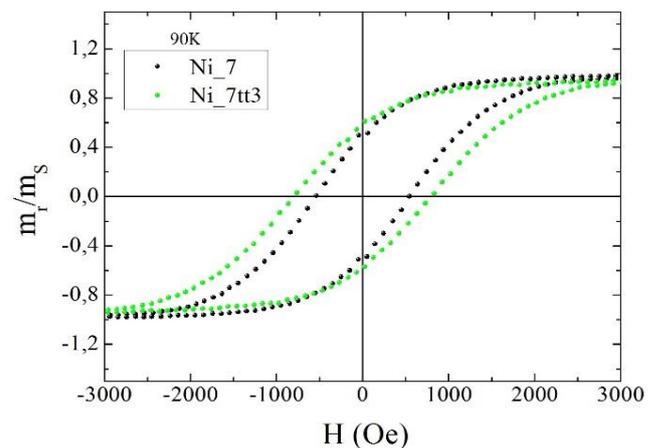


Figura 4.19 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0° , à 90K.

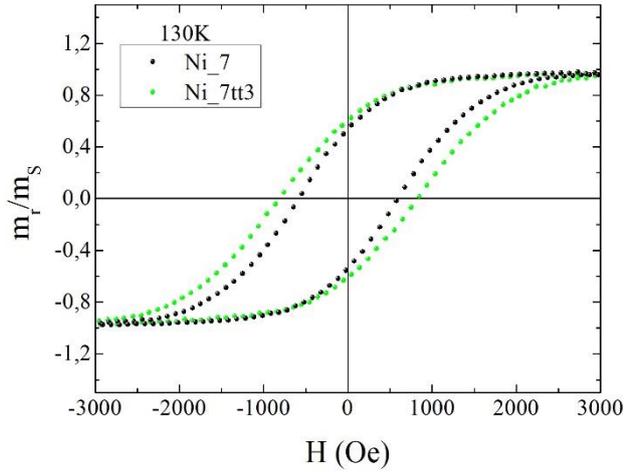


Figura 4.20 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 130K.

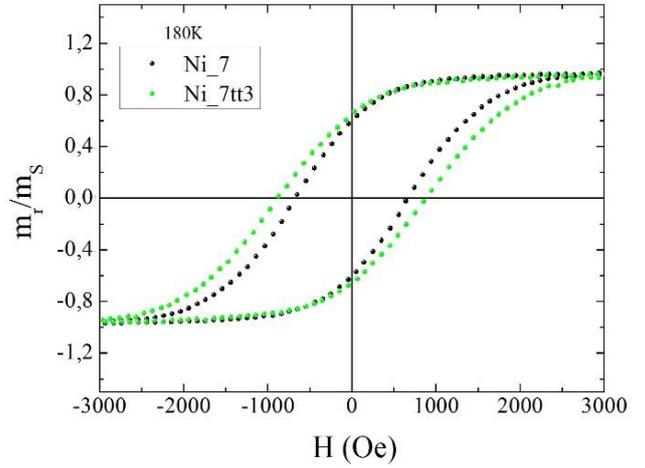


Figura 4.21 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 180K.

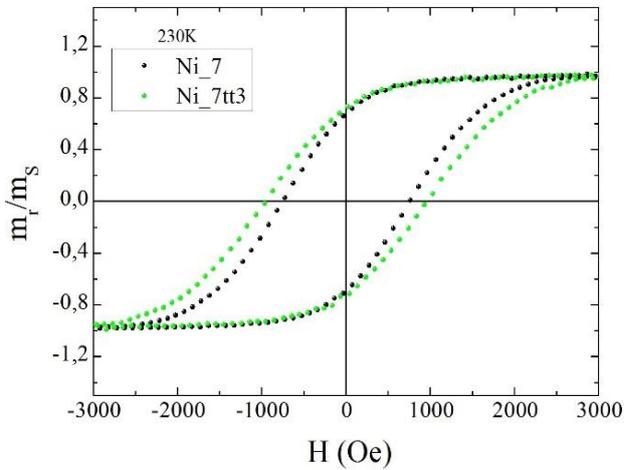


Figura 4.22 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 230K.

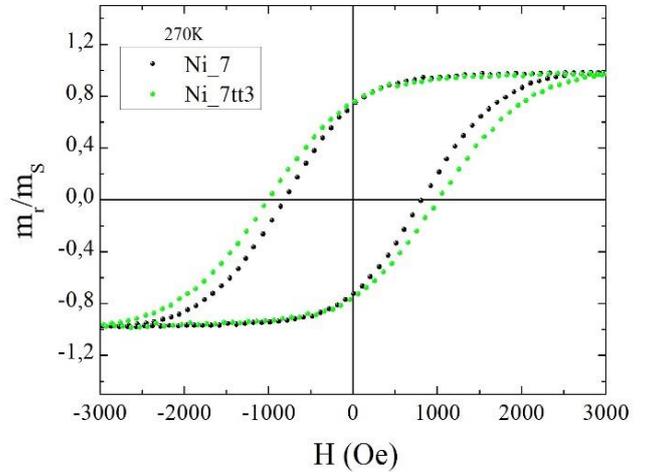


Figura 4.23 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0°, à 270K.

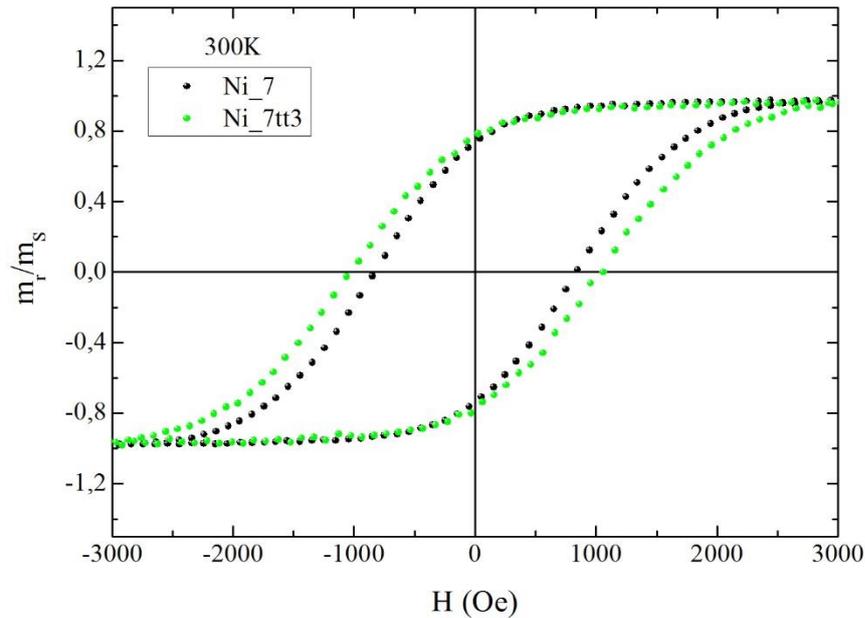


Figura 4.24 – Curvas de histerese para as amostras Ni_7 e Ni_7tt3, com campo aplicado à 0° , à 300K.

4.5 Dependência angular da coercividade e da remanência

Conforme exposto ao longo de todo o texto, fios individuais são magnetizados preferencialmente na direção de seus eixos em decorrência do papel dominante da anisotropia de forma. Em arranjos de nanofios, a interação magnetostática passa a influenciar as propriedades magnéticas da amostra, aumentando a complexidade do sistema e dificultando sua completa descrição. Questões como os mecanismos de reversão da magnetização, por exemplo, continuam em aberto e são objeto de estudo de vários grupos [18, 19, 20].

Vimos no Capítulo 2 que elipsóides prolatos (ou, no caso limite, cilindros infinitos) revertem sua magnetização através de dois modos principais a depender de seu diâmetro: o modo coerente e o *curling*. Estudos mais recentes baseados em simulação micromagnética [22, 23] propõem dois outros modos para cilindros ideais finitos: o modo transversal e a propagação de parede de vórtex. O primeiro ocorre em fios mais finos, nos quais as interações de troca forçam uma magnetização homogênea em qualquer seção radial, enquanto o segundo ocorre em fios de maiores diâmetros e se dá através da inversão progressiva dos momentos via propagação de um domínio de vórtex [24]. Normalmente, além das características estruturais

das amostras, a direção em que o campo é aplicado também influencia a dinâmica de reversão. Neste ponto, a dependência angular de parâmetros magnéticos como a coercividade, por exemplo, pode fornecer informações relevantes. Nas Figuras 4.25 e 4.26, apresentamos a dependência angular da coercividade para as amostras Ni_2 e Ni_6, à temperatura ambiente.

Segundo o modelo que aproxima os fios a elipsoides prolatos alongados, o diâmetro crítico entre rotação coerente e *curling* para o níquel é de 40 nm [25, 26]. Como as amostras analisadas possuem diâmetro de 30 nm (Tabela 4.1), elas se enquadrariam no modo coerente de reversão. Este modo está atrelado a maiores valores de H_C para campos aplicados a 0° e menores valores para campos a 90° , em concordância com o observado para as amostras Ni_2 e Ni_6. No entanto, a curva prevista teoricamente para este modo difere consideravelmente das obtidas experimentalmente para nossas amostras. Já o modelo que aproxima os fios a cilindros finitos prevê que, para o níquel, diâmetros inferiores a 40 nm reverteriam sua magnetização pelo modo transversal. Porém, a curva prevista pela simulação micromagnética para este caso também é distinta das nossas (Figura 4.27).

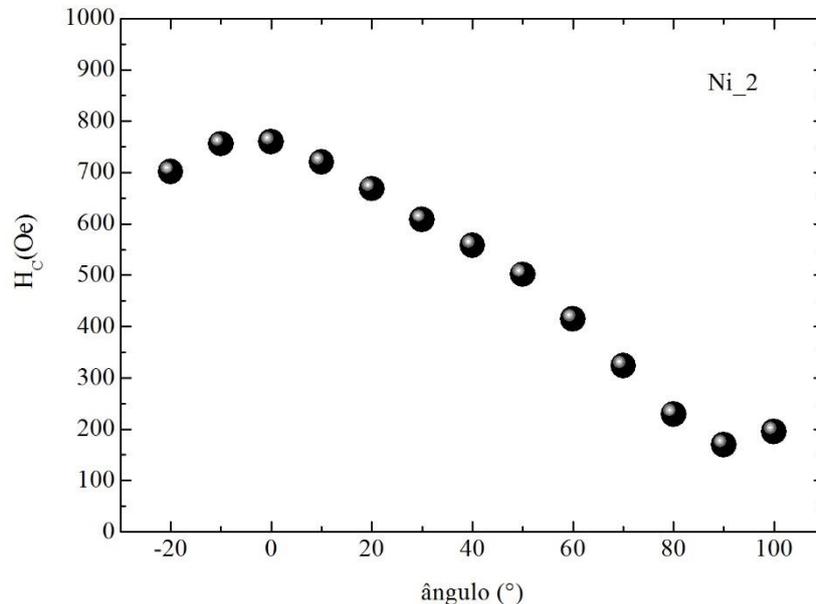


Figura 4.25 – Dependência angular da coercividade para a amostra Ni_2.

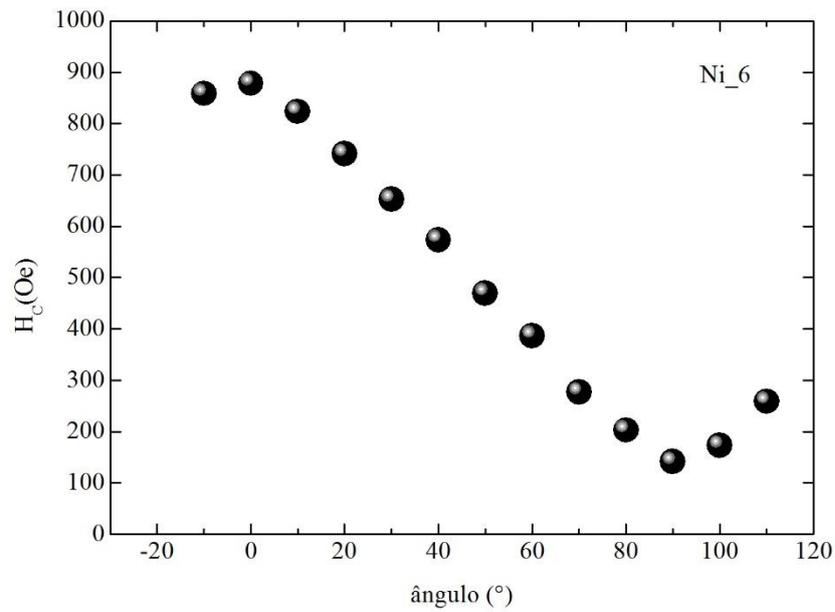


Figura 4.26 – Dependência angular da coercividade para a amostra Ni_7.

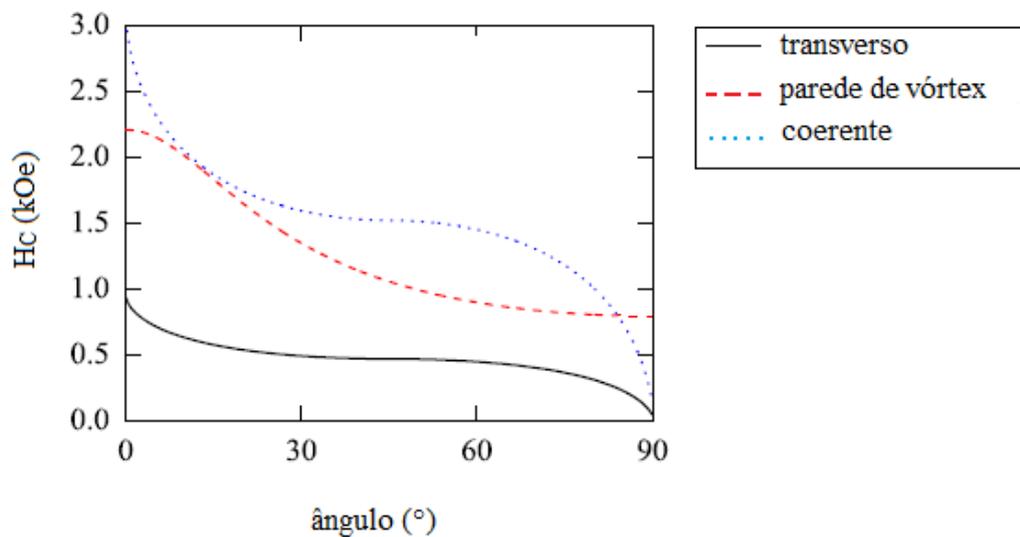


Figura 4.27 – Previsão teórica da dependência angular da coercividade para diferentes modos de reversão [24 – adaptada].

Tanto o modelo baseado em elipsoides prolatos quanto o baseado em cilindros finitos tratam de idealizações de fios homogêneos. Em amostras que apresentam imperfeições

estruturais e inhomogeneidades, a reversão da magnetização costuma ser localizada, se iniciando no entorno dessas “falhas” para só então se propagar [29]. Devido ao caráter policristalino dos nossos fios, com regiões de contorno de grãos salientes (Figura 3.19), é razoável esperar que eles se enquadrem nessa situação e que, portanto, o comportamento das curvas H_C versus ângulo seja distinto dos previstos por tais modelos. Vale salientar que mesmo as amostras tratadas termicamente durante 3 horas apresentaram comportamento semelhante ao das não tratadas, como pode ser visto na Figura 4.28.

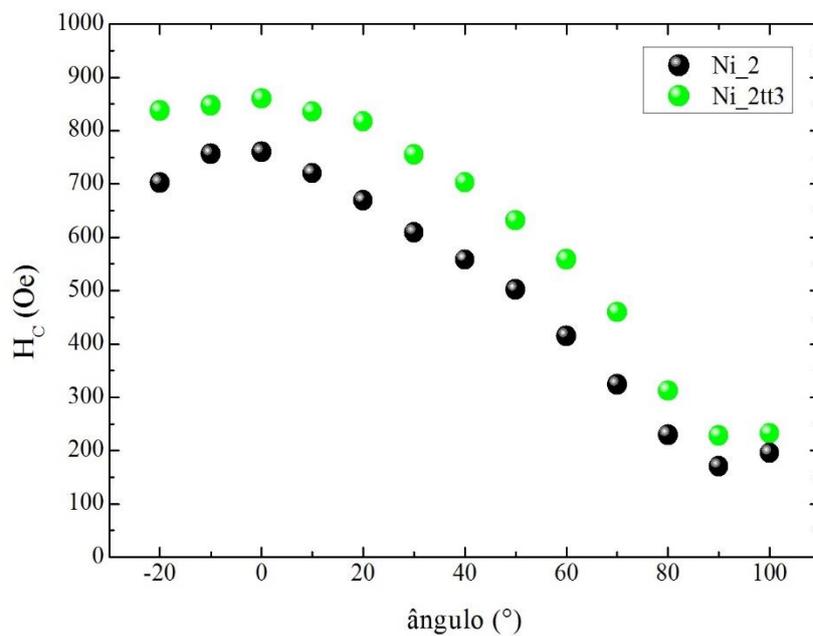


Figura 4.28 – Dependência angular da coercividade para as amostras Ni_2 e Ni_2tt3.

Devido à relevância que a microestrutura das amostras possui em suas propriedades magnéticas, estudos que levem em consideração estas características estruturais são crescentes. No caso particular das dependências angulares da coercividade e da remanência em arranjos de nanofios ferromagnéticos policristalinos, Padrón-Hernández et al. [20] propõe um modelo baseado na estrutura cristalina e na morfologia das amostras, incluindo efeitos de interações dipolares dentro de um mesmo fio e entre eles. Este modelo se mostra como uma boa aproximação para os dados experimentais de amostras de níquel que eles apresentam, com diâmetros de 25 nm e comprimento da ordem de 6 μm . As amostras Ni_2 e Ni_6 possuem diâmetros de 30 nm, com fios medindo 400 nm e 550 nm, respectivamente, e os

comportamentos observados para suas coercividade em função do ângulo do campo aplicado (Figuras 4.25 e 4.26) estão de acordo com os resultados reportados em [20].

Por fim, as Figuras 4.29 e 4.30 apresentam a dependência angular da remanência reduzida para as amostras Ni_2 e Ni_6 e o comportamento observado em ambos os casos também está de acordo com o reportado em [20]. Destas curvas, podemos ver que as duas amostras possuem maior remanência para campos aplicados a 0° em relação ao eixo dos fios e menor para campos aplicados a 90° , sempre decrescendo neste intervalo. Isso reforça a ideia de que a direção axial é a de fácil magnetização e a perpendicular, a de difícil, como já havia sido sugerido na secção 4.1.

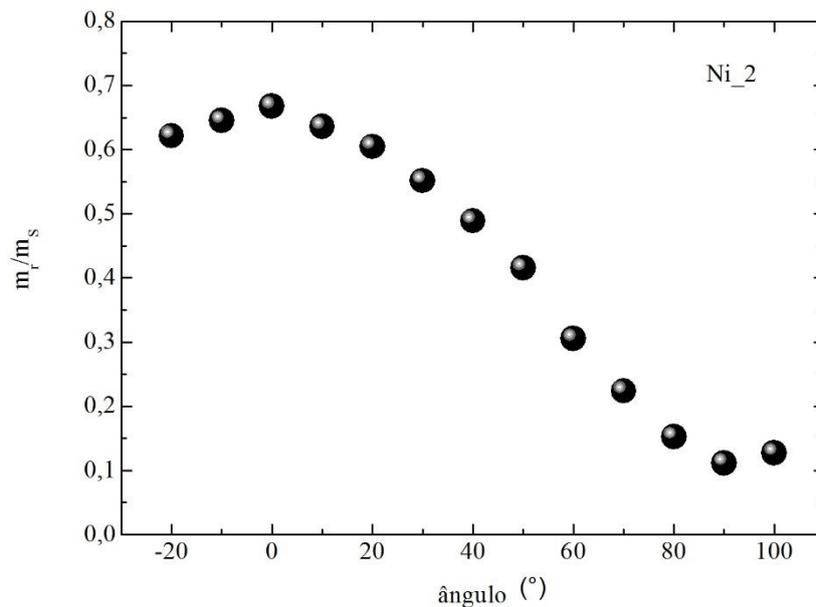


Figura 4.29 – Dependência da remanência reduzida com o ângulo para Ni_2.

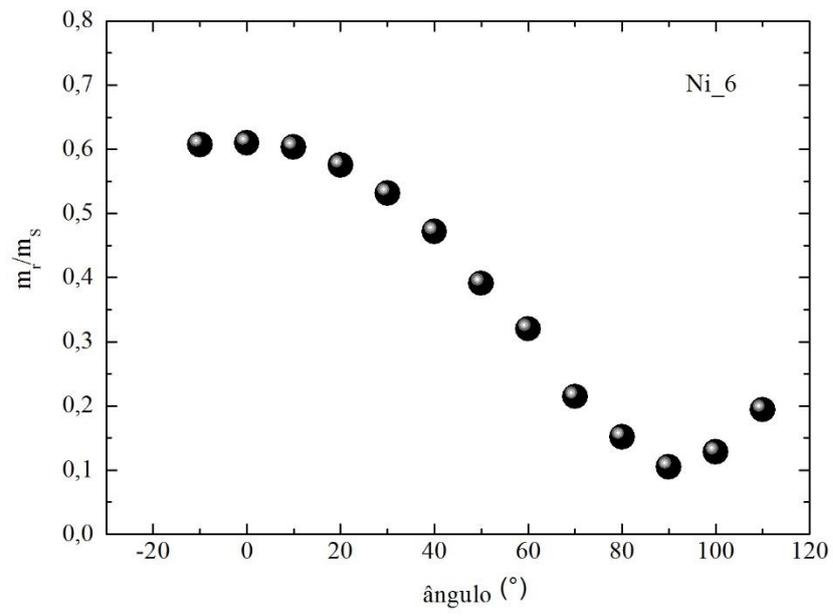


Figura 4.30 – Dependência da remanência reduzida com o ângulo para Ni_6.

Referências do Capítulo

- [1] Chi-Wen Chen. Magnetism and metallurgy of soft magnetic materials, Dover publications, (1986)
- [2] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, and L. Piraux, I. Huynen, U. Ebels. *Physical Review B*, **63**, 105515 (2001).
- [3] Kuan-Hong Xue, Gu-Ping Pan, Ming-Hu Pan, Mu Lu, Guang-Hou Wang. *Superlattices and Microstructures*, **33**, 119–129 (2003).
- [4] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, K. Pirola, A. Asenjo, D. J. Velázquez, P. Vargas, C. Ramos. *Eur. Phys. J. B* **40**, 489–497 (2004)
- [5] A. L. S. Varela. Magnetismo de nanofios de cobalto e níquel fabricados por eletrodeposição em alumina anódica porosa, Tese de doutorado, Universidade Federal de São Carlos (2015).
- [6] S. Karim, K. Maaz. *Materials Chemistry and Physics*, **130**, 1103– 1108 (2011)
- [7] B. Das, K. Mandal, Pintu Sen, and S. K. Bandopadhyay. *Journal of Applied Physics* **103**, 013908 (2008)
- [8] E. Padrón Hernández. Características microestruturais e propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos. Tese de doutorado, Universidade Federal de Pernambuco (2009).
- [9] G. Kartopu, O. Yalçın, K.-L. Choy, R. Topkaya, S. Kazan, and B. Aktas. *Journal of Applied Physics* **109**, 033909 (2011)
- [10] A.S. Samardak, E.V. Sukovatitsina, A.V. Ognev, L.A. Chebotkevich, R. Mahmoodi, M.G. Hosseini, S.M. Peighambari, F. Nasirpouri. *Physics Procedia*, **22**, 549 – 556 (2011).
- [11] D J Sellmyer, M Zheng and R Skomski. *J. Phys.: Condens. Matter*, **13**, R433–R460 (2001).
- [12] J Escrig, R Lavín, J L Palma, J C Denardin, D Altbir, A Cortés, H Gómez. *Nanotechnology*, **19**, 075713 (6pp) (2008).
- [13] K.S. Napolskiia, A.A. Eliseeva, N.V. Yesina, A.V. Lukashina, Yu. D. Tretyakova, N.A. Grigorievab, S.V. Grigorievc, H. Eckerlebed. *Physica E*, **37**, 178–183 (2007).

- [14] Lin He, Chinping Chen. *Physical Review B*, **75**, 184424 (2007).
- [15] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, and D. J. Sellmyer. *Physical Review B*, **65**, 134426 (2002).
- [16] M. Getzlaff. *Fundamentals of Magnetism*, Springer (2008).
- [17] A. Kumar, S. Fähler, H. Schlörb, K. Leistner, and L. Schultz. *Physical Review B*, **73**, 064421 (2006).
- [18] R. Hertel, J. Kirschner. *Physica B*, **343**, 206–210 (2004).
- [19] K. Pitzschel, J. Bachmann, S. Martens, J. M. Montero-Moreno, J. Kimling, G. Meier, Juan. Escrig, K. Nielsch, D. Görlitz. *J. Appl. Phys.* **109**, 033907 (2011).
- [20] J. Holanda, D. B. O. Silva, E. Padrón-Hernández. *J. Magn. Magn. Mater.*, **378**, 228-231 (2015).
- [21] A. Gunther, S. Monz, A. Tschöpe, R. Birringer, A. Michels. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, **320**, 1340–1344 (2008).
- [22] H. Forster, T. Schrefl, W. Scholz, D. Suess, V. Tsiantos, J. Fidler. *J. Magn. Magn. Mater.* **249**, 181 (2002).
- [23] R. Hertel. *J. Magn. Magn. Mater.*, **249**, 251 (2002).
- [24] R. Lavín, J. C. Denardin, J. Escrig, D. Altbir, A. Cortés, H. Gómez. *Journal of Applied Physics*, **106**, 103903 (2009).
- [25] S. Pignard, G. Goglio, a. Radulescu, L. Piraux, S. Dubois, A. Declémy, J. L. Duvail. *Journal of Applied Physics* **87**, 824 (2000).
- [26] K. Nielsch, R. B. Wehsponhn, J. Barthel, J. Kischner, U. Gösele, S. F. Fischer, H. Kronmüller. *Applied Physics Letters*, vol. 79, n. 9 (2001).
- [27] R. C. O’Handley. *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley (1999).
- [28] G. C. Han, B. Y. Zong, P. Luo, Y. H. Wu. *Journal of Applied Physics*, **93**, 9202 (2003).
- [29] R. Skomski. *Simple Models of Magnetism*, Oxford University Press (2008).

5. Conclusões

Neste trabalho, estudamos as propriedades magnéticas de arranjos de nanofios de níquel eletrodepositados em membranas porosas de óxido de alumínio, relacionando-as a parâmetros estruturais e comparando com os resultados reportados na literatura. Pudemos concluir que:

1. As membranas de alumina se mostraram com uma boa opção para o estudo desses sistemas devido à sua alta densidade de poros e retidão dos canais, além da relativa facilidade de produção;
2. A eletrodeposição via corrente alternada conseguiu produzir fios de comprimentos razoáveis e suficientes para o estudo;
3. Todas amostras apresentaram comportamento típico de sistemas que possuem anisotropia uniaxial na direção do eixo dos fios. Esta característica é uma consequência do papel predominante da anisotropia de forma em amostras compostas por arranjos de nanofios;
4. O tratamento térmico modifica a morfologia dos fios e, desde que o tratamento seja longo o suficiente, as respostas magnéticas são alteradas. Uma observação direta disto é a histerese mais pronunciada que as amostras tratadas termicamente durante 3h apresentaram. Este comportamento foi consistente para todos os valores de temperatura utilizados. A anisotropia de forma é que determina esse comportamento;
5. Existe uma correlação entre o comprimento dos fios e suas propriedades magnéticas. Fios mais longos incrementam a anisotropia associada à geometria dos fios, favorecendo cada vez mais a magnetização na direção axial. Desse modo, possuem histerese magnética mais pronunciada quando campos são aplicados na direção de seus eixos e, portanto, maior coercividade;
6. O diâmetro dos fios também está relacionado às respostas magnéticas que o arranjo apresenta. Para amostras com uma mesma distância entre os poros e para campos aplicados na direção axial (0°), maiores diâmetros resultam em menores valores de coercividade, consequência de uma interação dipolar mais intensa entre os fios;
7. Para campos aplicados na direção do eixo dos fios, o campo coercitivo diminui com a temperatura, reflexo dos efeitos magnetostrictivos. Estes efeitos são mais

pronunciados a temperaturas mais baixas, gerando uma competição entre a anisotropia magnetoelástica e a anisotropia de forma;

8. A dependência angular da coercividade para os arranjos de nanofios de níquel analisados reflete, provavelmente, um modo localizado de reversão da magnetização, tendo a microestrutura dos fios papel relevante no comportamento apresentado.

Como perspectiva para trabalhos futuros podemos incluir:

1. Preparação de amostras com parâmetros geométricos de outras de grandeza, a fim de estender a análise aqui apresentada;
2. Analisar as respostas magnéticas de fios retirados das membranas. Desse modo, poderemos analisar como a alumina interfere nas medidas magnéticas;
3. Estudar amostras semelhante de materiais distintos para fins comparativos.