



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

TESE DE DOUTORADO

CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ARRANJOS DE NANOFIOS MAGNÉTICOS

por

Eduardo Padrón Hernández

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco como parte dos requisitos para obtenção do título de Doutor em Física.

Banca Examinadora:

Prof. Sergio Machado Rezende (Orientador-UFPE)
Prof. Antonio Azevedo da Costa (Co-orientador - DF - UFPE)
Prof. Fernando Luis de Araújo Machado (DF - UFPE)
Prof. Celso Pinto de Melo (DF – UFPE)
Prof. Alberto Passos Guimarães (CBPF)
Prof. Daniel Reinaldo Cornejo (IF - USP)

Recife - PE, Brasil
Maio - 2009

Hernández, Eduardo Padrón
Características microestruturas e propriedades
magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos / Eduardo
Padrón Hernández - Recife : O Autor, 2009.
xv, 156 folhas : il., fig., tab.

Tese(doutorado) - Universidade Federal de
Pernambuco.CCEN. Física, 2009.

Inclui bibliografia e apêndices.

1. Magnetismo e materiais magnéticos. 2. Nanofios
magnéticos.3.Membranas porosas. 4. Eletrodeposição. 5. Campo de
anisotropia. 6. Ressonância ferromagnética. I. Título.



Universidade Federal de Pernambuco
Departamento de Física – CCEN
Programa de Pós-Graduação em Física
Cidade Universitária - 50670-901 Recife PE Brasil
Fone (++ 55 81) 2126-8449/2126-8450 - Fax (++ 55 81) 3271-0359
<http://www.df.ufpe.br/pg> e-mail: posgrad@df.ufpe.br

Parecer da Banca Examinadora de Defesa de Tese de Doutorado

Eduardo Padrón Hernández

CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS E PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ARRANJOS DE NANOFIOS MAGNÉTICOS

A Banca Examinadora composta pelos Professores Sergio Machado Rezende (Presidente e Orientador), Antonio Azevedo da Costa (Co-orientador), Celso Pinto de Melo, Fernando Luis de Araújo Machado, todos do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco, Alberto Passos Guimarães, do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas, e Daniel Reinaldo Cornejo, do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, consideram o candidato:

☒ Aprovado

☐ Reprovado

☐ Em exigência

Secretaria do Programa de Pós-Graduação em Física do Departamento de Física do Centro de Ciências Exatas e da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco aos vinte e dois dias do mês de maio de 2009.

Prof. Sergio Machado Rezende
Presidente e Orientador

Prof. Celso Pinto de Melo

Prof. Daniel Reinaldo Cornejo

Prof. Antonio Azevedo da Costa
Co-orientador

Prof. Fernando Luis de Araújo Machado

Prof. Alberto Passos Guimarães

A minha família.

Agradecimentos

Às agências que deram apoio financeiro e que possibilitaram a realização deste trabalho. Ao CNPq que me concedeu uma bolsa, a FINEP, a FACEPE e ao MCT, que possibilitaram a manutenção dos laboratórios e também a CAPES pelo reconhecimento e o apoio ao programa de Pós-graduação em Física deste departamento da UFPE. Agradeço também ao CETENE que me acolheu nos últimos dois anos com suas instalações que foram essenciais para esta tese. Pessoalmente agradeço aos professores Sergio M. Rezende e Antonio Azevedo por terem me apoiado durante todo este período. Agradeço também ao professor Flavio M. Aguiar por ter me dado forças para ingressar neste programa de pós-graduação em Física. Agradeço ao professor Daniel R. Cornejo do Instituto de Física da USP, que começou comigo este projeto contribuindo com idéias valiosas e pela ajuda com as medidas aqui mostradas. Ao professor Fernando Pellegrini do Instituto de Física da UFG, agradeço pela realização de medidas de FMR muito importantes para este trabalho. Agradeço aos professores João Maria e Francisco Cabral do departamento de Física da UFRN por terem sido prestativos comigo em algumas medidas magnéticas mostradas aqui. Agradeço a todos meus colegas do grupo de magnetismo do Departamento de Física e do CETENE, que me ajudaram nos dois últimos anos. Ao Francisco Rangel por ter-me ajudado desde o início com as imagens de microscopia eletrônica de varredura, que foram o ponto de partida na preparação das amostras. Agradeço a toda minha família e especialmente à minha esposa Lídice A. P. Gonçalves por sua enorme paciência e pelo incentivo para entrar neste programa de doutorado. *A todos, de corazón muchas gracias.*

Sumario

Lista de figuras e tabelas	vi
Lista de símbolos	xi
Resumo	xiv
Abstract	xv
Capítulo 1. Introdução.	16
Referências do capítulo.	21
Capítulo 2. Membranas porosas de Al_2O_3 e arranjos de nanofios ferromagnéticos.	22
2.1. Revisão bibliográfica sobre preparação de amostras.	22
2.2. Preparação de membranas de Alumina.	26
2.3. Eletrodeposição de nanofios magnéticos.	41
Referências do capítulo.	50
Capítulo 3. Propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos acoplados.	52
3.1. Revisão bibliográfica sobre propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos.	52
3.2. Curvas de Magnetização para arranjos de nanofios ferromagnéticos.	63
3.3. Ressonância ferromagnética em arranjos de nanofios.	76
Referências do capítulo.	88
Capítulo 4. Campo de anisotropia para arranjos de nanofios ferromagnéticos.	91
4.1. Revisão bibliográfica sobre modelos para campo de anisotropia de	91

arranjos de nanofios magnéticos.	
4.2. Aproximação Encinas-Oropesa (campo médio).	94
4.3. Modelo de cadeias de elipsóides e aproximação de campo médio.	98
4.3a. Discussão do Modelo.	105
4.4. Modelo de cadeia de elipsóides e interação dipolar entre fios.	109
4.4a. Discussão do Modelo.	120
4.5. Anisotropia de superfície em arranjos de fios policristalinos.	130
Referências do capítulo	135
Conclusões.	138
Sugestões para trabalhos futuros.	139
Trabalhos publicados.	140
Apêndices.	151

Lista de figuras e tabelas

Figura 2-1. Representação esquemática de membrana de alumina sobre placa de alumínio originária [1]

Figura 2-2. Diagrama de dois eletrodos utilizado na preparação de amostras.

Figura 2-3. Superfície da lamínula de alumínio antes do polimento eletroquímico.

Figura 2-4. Superfície do alumínio depois do polimento eletroquímico.

Figura 2-5. Superfície da placa de alumínio depois do processo de anodização.

Figura 2-6. Vista superior de uma membrana nanoporosa de Al_2O_3 .

Figura 2-7 Análise de contraste a partir de região marcada na imagem da Figura 2-6.

Figura 2-8. Perfil de membrana mostrando a superfície de alumínio no fundo dos poros (esquerda da imagem), a retidão dos poros e a superfície da membrana (direita da imagem).

Figura 2-9. Vista geral mostrando o conjunto de todas as características das membranas.

Figura 2-10. Dependência da espessura da membrana com o tempo e a voltagem de anodização.

Figura 2-11. Degradação de membrana de alumina em banho de $0.3\text{M CrO}_3 + 0.4\text{M H}_3\text{PO}_4$.

Figura 2-12. Análise das imagens para obtenção de diâmetro de poros e distância entre estes.

Figura 2-13 Diâmetro de poros, distância entre eles e empacotamento de poros em função da voltagem de anodização.

Figura 2-14. Fabricação de membranas e de arranjos: a) Placa de alumínio antes do polimento; b) Membrana porosa sobre a placa de alumínio; c) Criação de sub-poros no fundo dos canais; d) Deposição [6].

Figura 2-15 Nanofios de ferro (amostra Fe30b) obtidos no interior de matriz nanoporosa de óxido de alumínio.

Figura 2-16 Vista superior de arranjo de nanofios de ferro (amostra Fe40a) obtidos no interior de matriz nanoporosa de óxido de alumínio.

Figura 2-17. Imagem de elétrons retro-espalhados proveniente da seção transversal da amostra Ni20c formada por uma membrana de alumina com fios de níquel depositados no seu interior (estruturas de linhas claras na imagem).

Figura 2-18. Soma do sinal de elétrons secundários (topografia) e retro-espalhados de seção de membrana de alumina com fios de níquel no seu interior referentes à amostra Ni20c

Figura 2-19. Line-scan da mesma região mostrando a presença de níquel na região estudada da amostra Ni20c. Vermelho para oxigênio, Verde para Alumínio e Azul para Níquel

Figura 2-20. Mapeamento elementar da seção transversal de uma membrana de alumina depois de depositar níquel no interior de seus poros referente à amostra Ni20c

Figura 3-1: a) Laços de retorno [2], Figura 3-1b Ciclos menores [2], c) Representação esquemática do processo de obtenção de laços de retorno e de ciclos menores.

Figura 3-2 Laços de histerese à temperatura ambiente de arranjo de nanofios de níquel da amostra Ni30a obtidos por magnetometria SQUID a 300K.

Figura 3-3 Laços de histerese a temperatura ambiente de arranjo de nanofios de ferro da amostra Fe30a obtidos por magnetometria SQUID a 300K.

Figura 3-4 Curvas de magnetização para arranjo de fios de níquel sem tratamento térmico amostra Ni20cST (VSM a 300K).

Figura 3-5 Curvas de magnetização para arranjo de fios de níquel tratada termicamente amostra Ni20TT5 (VSM a 300K).

Figura 3-6 Ciclos menores (*Minor loops*) para arranjo de nanofios de ferro (amostra Fe40a) obtidos por magnetometria SQUID.

Figura 3-7 Curvas de reversão de primeira ordem (*First Order Reversal Curves*) para amostra Fe40a obtidas a 10K por SQUID.

Figura 3-8 *Plot* de Henkel para arranjo de nanofios de ferro amostra Fe40a a temperatura de 10K

Figura 3-9 *Plot* Δm_d em função do campo aplicado para arranjo de nanofios de ferro amostra Fe40a a 10K.

Figura 3-10. Estudo comparativo das curvas de magnetização para arranjos de nanofios de ferro amostra Fe30a a 10K e 300K. Campo paralelo aos fios (círculos vazios) e campo perpendicular aos fios (círculos cheios)

Figura 3-11. Estudo comparativo das curvas de magnetização para arranjos de nanofios de níquel amostra Ni30a a 10K e 300K. Campo paralelo aos fios (círculos vazios) e campo perpendicular aos fios (círculos cheios).

Figura 3-12. Curvas de magnetização para arranjos de nanofios de níquel realizadas em diferentes amostras a 300K

Figura 3-13 Componentes do campo externo $\mathbf{H}$ no sistema natural de $\mathbf{M}$.

Figura 3-14 Configuração de eixos em relação à amostra para cálculo de frequência de FMR.

Figura 3-15 Medida de FMR de arranjo de nanofios de níquel (amostra Ni20cTT5).

Figura 3-16 Espectro de absorção de EPR em banda X para altos campos em amostras de nanofios de ferro e de níquel.

Figura 3-17 Dependência angular de H_R para arranjo de nanofios de níquel (círculos cheios,

amostra Sem tratamento Ni20cST e círculos vazios, amostra tratada termicamente Ni20cTT5)

Figura 4.1 a) Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) mostrando elipticidade de grãos e aleatoriedade em orientação destes num fio [31], b) imagem de campo claro de mostrando policristalinidade e aleatoriedade na da orientação deles num fio [31] e c) imagem de campo escuro mostrando policristalinidade dos fios [30]

Figura 4-2. Cadeia de elipsóides simulando fio do arranjo.

Figura 4-3. Comportamento de K_{n0} em função do número, n de elipsóides na cadeia.

Figura 4-4. Dependência do fator desmagnetizante com excentricidade do elipsóide.

Figura 4-6 Dependência angular do campo de ressonância para arranjo de fios de níquel amostra Ni20b com diâmetro de fios de 25 nm e $P = 0.20$.

Figura 4-7. Esquema mostrando o arranjo de duas cadeias de elipsóides.

Figura 4-8. Esquema para cálculo de interação dipolar entre dois fios contínuos.

Figura 4-9. Esquema mostrando a vista superior de arranjo hexagonal para a soma total de contribuições dipolares entre fios.

Figura 4-10. Comportamento do somatório em função da extensão dos arranjos.

Figura 4-11 Dependência da frequência de ressonância mostrada na referencia [19].

Figura 4-12 Dependência do empacotamento de transição, P_0 com a forma dos grãos nos fios.

Figura 4-13 Soluções para forma de grãos nos arranjos de nanofios de níquel tratado e não tratado termicamente.

Figura 4-14. (a) Fragmento de membrana com fios de níquel inseridos, (b) Fragmentos de fios fora da membrana de alumina. Amostra Ni20cTT5.

Figura 4-15. Microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia de grãos em fios de níquel amostra Ni20cTT5.

Figura 4-16 Soluções possíveis para forma de grãos no arranjo Ni20c.

Figura 4-17. Dependência da constante de anisotropia de superfície K_S , com a distância r , entre elipsóides num fio.

Figura 4-18. Representação gráfica da direção de superfície predominante para influenciar no sinal de K_S .

Tabela 3-1. Valores de campo coercitivo para arranjos de nanofios de níquel.

Lista de Símbolos

$\delta\phi, \delta\theta$ variação de ângulo azimutal e polar.

$(\theta_o; \phi_o)$, direção de equilíbrio da magnetização.

$\Sigma(x_o)_{nm}$, somatório em arranjo de fios.

α, β , constantes fenomenológicas para campo de anisotropia.

θ, ϕ componente angular azimutal e polar da magnetização.

γ , constante giro magnética.

ω , frequência de ressonância.

ε , relação entre semi-eixos maior e menor em elipsóide de revolução.

ϕ_H , componente polar de campo externo.

Φ_M , potencial escalar magnético.

A , constante de rigidez de intercambio.

a , semi-eixo menor de elipsóides de revolução.

D , diâmetro de poros de membranas.

d , distância entre fios no arranjo.

D_C , diâmetro crítico para configuração mono-domínio.

d_{coe} , diâmetro limite entre modos coerente e curling.

$f_{\theta\theta}$, derivada parcial segunda de energia livre em relação a θ .

$f_{\phi\phi}$, derivada parcial segunda de energia livre em relação a ϕ .

f_{θ} , derivada parcial primeira de energia livre em relação a θ .

f_{ϕ} , derivada parcial primeira de energia livre em relação a ϕ .

$F(M(r))$, energia livre.

f , densidade volumétrica de energia livre.

F_{Crist} contribuição magnetocristalina para energia livre.

F_{Des} , contribuição auto-desmagnetizante para energia livre.

F_{dip} , contribuição dipolar para energia livre.

F_{Int} , contribuição de troca para energia livre.

F_{Outras} outras contribuições para energia livre.

F_U , contribuição uniaxial para energia livre.

F_{Zee} , contribuição Zeeman para energia livre.

H_θ , componente azimutal do campo externo.

H_ϕ , componente polar do campo externo.

H , campo magnético externo.

H_A , campo de anisotropia.

H_C , campo coercitivo.

H_M , componente M do campo externo.

H_R , campo de ressonância em FMR.

K_i , constante de anisotropia de i -ésima ordem.

K_{n0} , somatório dependendo de numero de elipsóides numa cadeia.

K_S , constante de energia superficial.

K_U , constante de anisotropia uniaxial.

L , comprimento de fios.

$M(r)$, magnetização.

m , magnetização normalizada em relação à saturação.

m_d , magnetização remanente desmagnetizante relativa a M_r .

m_i , componente i -ésima da magnetização relativa.

M_i , componente i -ésima da magnetização.

m_r , magnetização remanente magnetizante relativa a M_r .

M_r , magnetização remanente.

M_s , magnetização de saturação.

N , tensor de forma.

$N_{//}$, componente paralela (a eixo de elipsóide) de tensor de forma.

$N_{\perp}$, componente transversal (a eixo de elipsóide) de tensor de forma.

n_0 , quantidade de elipsóides numa cadeia.

p , fator de empacotamento volumétrico.

P , fator superficial de empacotamento de poros das membranas.

P_{mic} , fator de empacotamento medido por microanálise.

r , distância entre elipsóides numa cadeia.

R , raio de poros das membranas.

r_{ij} , distancia entre dois dipolos.

t , espessura de barreira no fundo dos poros das membranas.

V , volume de elipsóides.

W_{ij} , energia de interação entre dois dipolos magnéticos.

μ_s , constante microestrutural.

Resumo

Este trabalho tem o objetivo de relacionar as características microestruturais com as propriedades magnéticas em arranjos de nanofios ordenados depositados em membranas porosas de óxido de alumínio. Inicialmente é apresentado um estudo sobre a preparação das membranas e a posterior eletrodeposição dos fios no interior dos poros. A seguir são descritas as características morfológicas e microestruturais destes sistemas a partir de imagens de microscopia eletrônica e mapas de energia dispersiva. Um estudo sobre as propriedades magnéticas dos arranjos, a partir das curvas de magnetização e de ressonância ferromagnética em função do ângulo de aplicação do campo externo, mostra o caráter uniaxial da anisotropia magnética destes sistemas e o predomínio das interações desmagnetizantes. Como tentativa para relacionar propriedades magnéticas e estrutura cristalina, se apresentam dois modelos baseados em cadeias de elipsóides, devido ao caráter policristalino dos nanofios e fundamentados em trabalhos recentemente apresentados na literatura. Aplicam-se ademais, os modelos antes mencionados para relacionar os parâmetros microestruturais neles relatados com uma grandeza macroscópica, que no caso é a constante de anisotropia de superfície.

Palavras chaves: nanofios magnéticos, membranas porosas, eletrodeposição, campo de anisotropia, ressonância ferromagnética.

Abstract

This work aims to relate microstructure and magnetic properties of ordered-nanowires arrays on alumina oxide porous membranes. At the beginning, we present a study about the membranes preparation and posterior electrodeposition of the wires into their pores. Morphological and structural characteristics were described from the scanning electron microscopy images and energy dispersive spectroscopy of these systems. Magnetic properties study from the magnetization curves and ferromagnetic resonance of arrays show a typical axial magnetic anisotropy and the demagnetizing dipolar interactions predominance. In the tentative to relate structure and magnetic properties, we present models based in ellipsoids-chains according to the polycrystalline character of the nanowires. A posterior application of the models, permits to associate the microstructural parameters introduced here with the surface anisotropy constant describing the same situation macroscopically.

Keywords: magnetic nanowires, porous membranes, electrodeposition, anisotropy field, ferromagnetic resonance.

Capítulo 1. Introdução.

O estímulo para investigar nanomateriais nos últimos anos está fortemente relacionado com a possibilidade de utilizá-los em áreas como magnetismo, óptica, catálise, eletroquímica, armazenamento e processamento de informação, etc. Entre os efeitos mais estudados em magnetismo de materiais encontram-se o acoplamento entre camadas magnéticas, a magneto-resistência gigante, o ferromagnetismo semimetálico, a injeção de spin, *flipping* da magnetização induzida por correntes elétricas, os mecanismos de reversão da magnetização em estruturas de baixa dimensionalidade e outros [1]. Os progressos em nanofabricação permitem que as nanoestruturas magnéticas sejam objeto de estudo com fins acadêmicos e com vista a aplicações tecnológicas.

Os avanços na preparação de sistemas nanométricos se devem fundamentalmente aos esforços pela manipulação atômica e à utilização de estruturas auto-ordenadas como ponto de partida e muitas vezes como etapa final da preparação. Geralmente as metodologias de obtenção de materiais nanométricos se dividem em técnicas a seco e em técnicas úmidas [2]. No primeiro grupo encontram-se as litografias de projeção e de interferência óptica, de feixe de elétrons, de Raios X e de feixe de íons focalizado (FIB). Incluem-se também neste grupo as diversas rotas de impressão direta utilizando microscopia de varredura por sonda (SPM). Já no segundo grupo (técnicas úmidas) se encontram os métodos envolvendo formação de micelas, deposição eletroquímica, reações em ambiente confinado, entre outras. Muitas vezes juntam-se técnicas dos dois grupos para a obtenção de um determinado sistema devido a que cada método apresenta vantagens e desvantagens. Normalmente a aplicação de rotas a seco é cara e permite obter sistemas

nanométricos em pequenas extensões e são características por seu alto grau de limpeza. As técnicas úmidas requerem um pouco mais de cuidados com os produtos residuais finais e intermediários. Em compensação, técnicas úmidas permitem preparar sistemas extensos e se tornam mais práticas pelo seu menor custo. É por isto que dependendo do objetivo da preparação, é preciso fazer uma análise dos aspectos mencionados e definir qual o melhor caminho para fabricar o material desejado.

Desde a proposta de fabricação de nanotubos de carbono por Iijima [3] surgiu um grande interesse na síntese e caracterização de estruturas unidimensionais. Cilindros nanométricos são protótipos para o estudo das relações entre baixa dimensionalidade e propriedades de sistemas físicos [2]. Entre as terminologias utilizadas na literatura para nomear estas nanoestruturas utiliza-se a de “cilindros nanométricos”; podendo ser curtos ou longos. No caso de cilindros nanométricos longos pode-se utilizar o termo “nanofio” tipicamente com diâmetros de até algumas dezenas de nanômetros e comprimentos de até alguns micrômetros.

A fabricação de arranjos de nanofios magnéticos também tem chamado a atenção por motivos acadêmicos e por suas possíveis aplicações como meio de gravação magnética perpendicular [4]. Para preparar estes arranjos em grande extensão têm-se utilizado fundamentalmente membranas porosas em qualidade de nanomolde para depositar os fios em seu interior. As membranas mais utilizadas são as de policarbonato e as de óxido anódico de alumínio ou simplesmente membranas porosas de alumina. As primeiras (membranas poliméricas) têm geralmente espessuras entre 5 μm e 50 μm com diâmetro de poro desde 10 nm até 300 μm [5]. Os orifícios neste tipo de membranas são obtidos a partir do bombardeio do filme polimérico precursor com íons pesados acelerados que criam

canais ao atravessar o material. Estas membranas se encontram no mercado com extensa faixa de diâmetro de poros arranjados aleatoriamente.

As membranas auto-ordenadas de alumina chamam mais a atenção por apresentarem poros bem empacotados arranjados hexagonalmente e por terem densidade de poros maior do que as membranas poliméricas. As membranas de alumina têm poros com diâmetro típico entre 5 nm e 300 nm e espessura (comprimento dos canais) de alguns μm . Estas membranas encontram-se também disponíveis no mercado com poros de forma irregular; característica que se faz indesejável na preparação de arranjos de fios. Para conseguir um bom ordenamento cada grupo interessado no estudo procura as condições adequadas de fabricação da membrana para obter uma distribuição estreita de diâmetro e um ordenamento considerável dos poros.

Na fabricação de arranjos de nanofios, os poros das membranas podem ser preenchidos por eletrodeposição, polimerização, sol-gel, etc., dependendo da natureza do material a ser depositado [6-10]. Para estudos magnéticos são tipicamente fabricados nanofios de níquel, ferro e suas ligas, pois são materiais magneticamente moles e qualquer anisotropia magnetocristalina não se interpõe grandemente aos efeitos das interações dipolares que são muito fortes nestes sistemas e constituem o maior problema estudado na atualidade [7]. Independentemente disso, encontram-se trabalhos na literatura, dedicados ao estudo de nanofios de cobalto e suas ligas com ferro, mostrando-se os efeitos da anisotropia magnetocristalina influenciados pelas condições de deposição dos fios.

Em arranjos de nanofios ferromagnéticos moles (em membranas porosas de alumina) as interações predominantes são de natureza dipolar já que a barreira separadora entre fios é de alguns nanômetros e está formada por óxido de alumínio que é altamente

isolante, impedindo interações de troca de um fio com seus vizinhos mais próximos. Por este motivo, como já mencionado, a maior parte dos estudos sobre a interação nos arranjos é realizada sobre sistemas cujo material apresenta anisotropia magnetocristalina baixa. Do ponto de vista acadêmico, as propriedades de arranjos de nanofios ferromagnéticos chamam atenção já que ainda não estão claros os mecanismos de reversão da magnetização nestes sistemas.

O trabalho aqui apresentado é dedicado ao estudo de arranjos de nanofios ferromagnéticos moles depositados nos poros de membranas de óxido de alumínio. A fabricação das membranas e dos fios foi o nosso primeiro objetivo concreto, seguido da caracterização morfológica e estrutural dos arranjos obtidos. Uma avaliação dos parâmetros de fabricação permitiu inicialmente determinar as condições ótimas de preparação. As características do produto final foram determinadas através de microscopia eletrônica de varredura (MEV), de transmissão (TEM), medidas magnéticas por magnetometria de amostra vibrante (VSM), magnetometria SQUID e ressonância ferromagnética (FMR). Os resultados aqui obtidos foram interpretados com base nas pesquisas mais atuais nesta área. Para explicar o comportamento magnético dos nossos sistemas, fundamentados nas suas características microestruturais, propomos dois modelos baseados em arranjos de cadeias de elipsóides.

No Capítulo 2 se faz uma breve revisão sobre as formas de preparação de membranas de alumina e a deposição de materiais metálicos dentro delas. Incluem-se também os resultados da preparação das nossas amostras e na busca de parâmetros para otimizar a fabricação das membranas. Apresentam-se ademais, os resultados da caracterização microestrutural e morfológicas dos nossos arranjos. No Capítulo 3 apresentam-se as caracterizações realizadas por meio de curvas de magnetização e

espectros de ressonância ferromagnética em nossas amostras. O Capítulo 4 mostra o desenvolvimento de dois modelos baseados em cadeias de elipsóides que relacionam o campo de anisotropia dos arranjos de nanofios com as suas características microestruturais, incluindo-se fundamentalmente as interações dipolares entre os fios e os cristais que os compõem. Apresenta-se ademais, uma associação do modelo apresentado e os efeitos superficiais, obtendo-se uma expressão para a constante de anisotropia de superfície em arranjos de nanofios magnéticos finos.

Referências do capítulo

- [1] Magnetic nanostructures. H.S. Nalwa. American Scientific Publishers. ISBN: 1-58883-000-4. Chapter: 2 pp. 59 and Chapter 12 pp. 441. Copyright 2002.
- [2] C.N.R. Rao, F.L. Deepak, Gautam Gundiah and A. Govindaraj. Progress in Solid State Chemistry **31**, 5-147 (2003).
- [3] Iijima S. Nature **354**, 56-58 (1991).
- [4] A. Fert and L. Piroux. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **200**, 338-358 (1999).
- [5] P. Aranda and J. M. García. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **249**, 214-219 (2002).
- [6] J.I. Martin, J. Nogués, Kai Liu, J.L. Vicent and Ivan K. Shuller. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **256**, 449-501 (2003).
- [7] R. Skomski. Journal of Physics: Condensed Matter **15**, R841-R896 (2003).
- [8] A. Westphalen, H. Zabel and K. Theis-Brohl. Thin Solid Films **449**, 207-214 (2004).
- [9] T. L. Wade and J. E. Wegrowe. The European Physical Journal Applied Physics **29**, 3-22 (2005).
- [10] M. Hernández-Vélez. Thin Solid Films **495**, 51-63 (2006).

Capítulo 2. Membranas porosas de Al_2O_3 e arranjos de nanofios ferromagnéticos.

2.1 Revisão bibliográfica sobre preparação de amostras.

Quando anodizada uma placa de alumínio em solução com $\text{pH} > 5$, se forma uma camada de óxido do próprio alumínio, que cobre a superfície metálica formando um filme protetor sobre a superfície da placa [1]. Esta técnica normalmente se utiliza com fins decorativos desde 1930. No caso em que a anodização se realize em solução com $\text{pH} < 5$, a camada de óxido formada apresenta uma estrutura porosa. Estes poros podem ser ordenados, cilíndricos e retos quando fabricados nas condições adequadas. Por sua aplicabilidade como sensores e moldes para fabricação de estruturas nanométricas, estas membranas são estudadas há algumas décadas.

Como mostrado no esquema da Figura 2-1, as membranas porosas de alumina formam-se com distribuição muito estreita de diâmetro D dos poros podendo arranjar-se hexagonalmente com distância característica d de centro a centro e com uma pequena barreira separadora do próprio óxido com espessura t no limite com a placa de alumínio (fundo dos poros). O diâmetro dos poros normalmente se consegue entre 5 e 300 nm, dependendo da voltagem de anodização e do ácido utilizado no processo de obtenção da membrana.

Quando o alumínio é anodizado em solução de H_2SO_4 o diâmetro pode ser desde 5 nm até 30 nm, já em ácido oxálico o diâmetro pode ser de 10 nm até 70 nm e em H_3PO_4 podem ser obtidos poros com diâmetros entre 150 nm e 300 nm. Este resultado depende da

temperatura da solução durante a anodização e da voltagem utilizada. Para alcançar valores diferenciados, alguns trabalhos mostram o alargamento dos poros depois de formada a membrana, utilizando um banho em solução à base de ácido fosfórico.

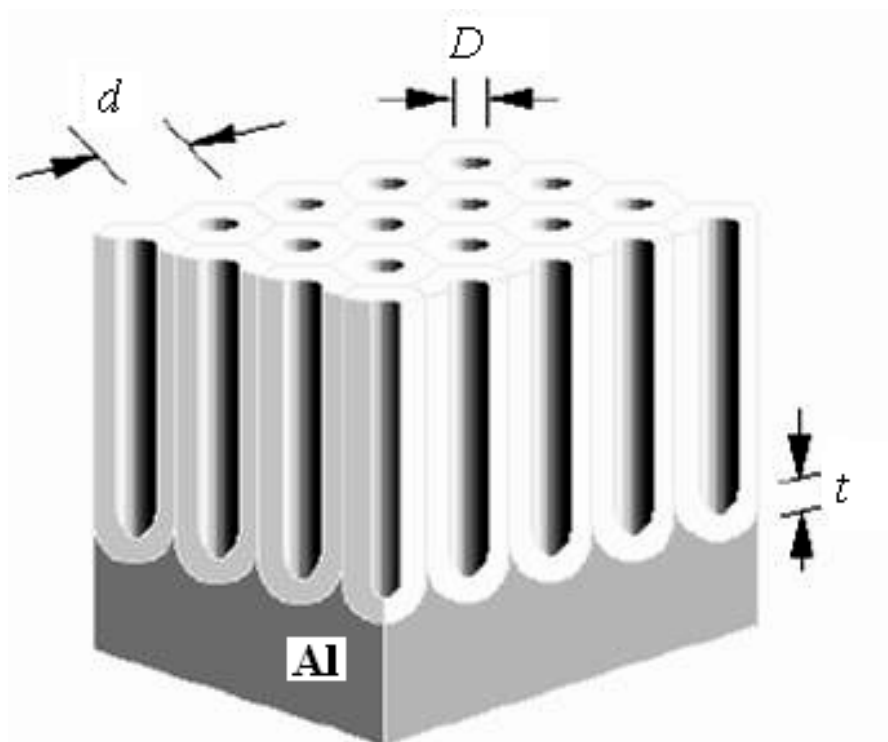


Figura 2-1. Representação esquemática de membrana de alumina sobre placa de alumínio originária [1].

São diversos os fatores que determinam as características das membranas na sua fabricação e também são variadas as características que podem mudar simultaneamente com a troca apenas de um destes fatores. Nas membranas que serão utilizadas no processo de obtenção de arranjos de fios magnéticos são cinco as características monitoradas no produto final: o diâmetro dos poros D ($2R$), a distância entre eles, a retidão e comprimento dos poros e a espessura da barreira na interface com o alumínio. O **diâmetro dos poros** e a **distância entre eles** determinam o empacotamento P que para um arranjo hexagonal é

$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{R^2}{d^2}$. Nestes casos, sempre é desejável que os poros estejam arranjados com a maior

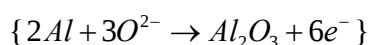
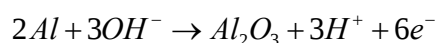
uniformidade possível, pois isto pode facilitar qualquer correlação entre dados experimentais e modelos propostos depois de caracterizar o sistema. Tanto o raio dos poros quanto a distância entre estes dependem da voltagem de anodização. A **retidão** e o **comprimento** dos poros é uma condição importante para fabricar fios longos de alta qualidade. Esta característica depende do tempo, da voltagem e da temperatura do eletrólito durante a anodização. Por último a **espessura da barreira** no fundo dos poros pode dificultar o processo de eletrodeposição de materiais depois de formada a membrana porosa. A camada no fundo dos poros é mais espessa quanto maior a voltagem utilizada na oxidação anódica.

Para estabelecer rotas de preparação, diversos grupos em seus trabalhos utilizam metodologias diferentes que se centram em obter mais rapidamente as membranas com as características ao tipo de aplicação desejada. O trabalho de maior destaque é de Madsuda e Fukuda [2] onde se estabelece o bem conhecido método de dois passos, o qual será explicado mais na frente.

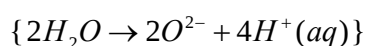
Enquanto alguns trabalhos são dedicados à obtenção das membranas com poros cada vez mais ordenados, uma parte da comunidade científica tenta explicar os mecanismos que dão origem à formação destas estruturas autoordenadas. Na referência [3] se faz uma análise sobre o processo de formação destes filmes porosos. O estudo baseia-se nos efeitos cinéticos gerados pelo gradiente de concentração a partir do entorno da solução ácida até às proximidades da superfície da placa de alumínio durante a anodização. No trabalho citado propõe-se um modelo cinético-químico que tenta explicar a formação dos canais e se analisa a dependência das características finais dos poros com a temperatura da solução

utilizada. Independentemente do mecanismo, a formação destas membranas está acompanhada pela reação de oxidação do alumínio na solução eletrolítica mostrada a seguir:

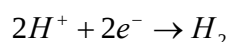
- Reações de oxidação no anodo (Al)



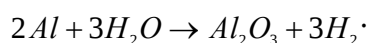
- Eletrólise da água na interfase eletrólito/óxido de alumínio



- Reação de redução no catodo



- Reação eletroquímica geral



Outras tentativas para explicar a formação destas membranas recorrem às propriedades mecânicas do óxido formado. Um exemplo disto é o trabalho da referência [4], onde se explica o processo de formação da membrana como parte de um mecanismo de quebra contínua da barreira de espessura t no fundo dos poros. Isto ocorre pelo aumento do volume de alumínio que se transforma em alumina. Durante a oxidação entra oxigênio na estrutura do alumínio e acontece uma expansão volumétrica que dá origem à quebra nas regiões mais finas da camada de óxido formada. Isto pode explicar o porquê da existência de óxido de alumínio amorfo no interior dos poros da membrana logo após a anodização.

Metodologias alternativas para explicar a formação de poros nestas membranas são encontradas em trabalhos experimentais onde se faz a correlação entre os parâmetros de crescimento e as características finais das membranas [5-9]. Outra parte dos trabalhos encontrados na literatura apenas se dedica a utilizar as membranas como moldes com variadas condições no ato da preparação [5, 10-13].

A deposição dos fios metálicos nos poros já é conhecida há décadas. Atualmente é normal encontrar trabalhos onde se faz a deposição de materiais magnéticos de níquel, ferro, cobalto e suas ligas [14-24]. Devido ao grande número de trabalhos na literatura reportando condições de fabricação diferentes, realizamos um estudo inicial para determinar as condições de deposição nas nossas membranas. Para obter os arranjos de fios, fabricamos membranas com diâmetro de poros de até 30 nm e alguns micrômetros de comprimento. O objetivo inicial de trabalhar com estas dimensões foi o de utilizar as membranas para fabricar arranjos extensos de fios magnéticos longos, onde o diâmetro é muitas vezes menor do que o comprimento. Por outra parte limitamos o nosso estudo a fios cujos diâmetros não favorecem a formação de domínios magnéticos.

2.2 Preparação de membranas de Alumina.

Para fabricar as membranas de óxido de alumínio seguimos o método proposto por Madsuda e Fukuda [2] incluindo algumas variações. Os materiais utilizados durante a fabricação foram:

1. Folhas de Alumínio laminado 99.999 Aldrich.
2. Grafite como contra-eletrodo.

3. Duas fontes de tensão HP Modelo 6215A para anodização e polimento.
4. Fonte de tensão com saída AC 50 Hz para deposição eletroquímica.
5. Solução para polimento de H_2O : H_3PO_4 : H_2SO_4 (Merck) com proporção 2: 4: 4 em peso.
6. Solução para anodização 0.3M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ (Ácido Oxálico Aldrich).
7. Solução para limpeza 0.3M CrO_3 (Ácido Crômico Merck) + 0.4M H_3PO_4 (Ácido Fosfórico Merck).
8. Chapa aquecedora Quimis com agitador magnético Modelo 2612-22.
9. Lavadora ultra-sônica Fisher Scientific Modelo FS14.
10. Multímetro Agilent Modelo 34401A.

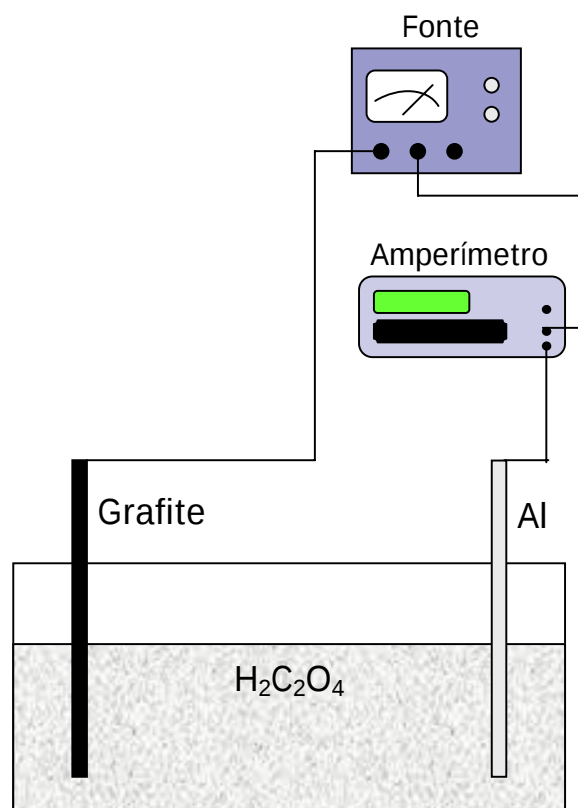


Figura 2-2. Diagrama de dois eletrodos utilizado na preparação de amostras.

A Figura 2-2 mostra um diagrama da montagem utilizada durante o processo de polimento, anodização e eletrodeposição. Utilizamos uma configuração de dois eletrodos sendo um deles a placa de alumínio polarizada positivamente, na superfície da qual cresce o filme poroso de alumina desejado. Como contra-eletródo utilizamos uma placa de grafite já mencionada na lista de materiais acima.

A seguir se descreve detalhadamente todo o processo:

- i) Lavagem de uma folha de alumínio de 4 cm x 0.5 cm x 0.5 mm em acetona e posteriormente em solução de ácido nítrico 50 % aquoso para desengordurar a superfície da placa.
- ii) Polimento eletroquímico em solução de H_2O : H_3PO_4 : H_2SO_4 a 15 V durante 15 minutos até conseguir uma superfície espelhada. É sempre desejável que durante este processo a densidade de corrente não ultrapasse 500 mA/cm^2 , já que poderá se causar aquecimento da placa de alumínio formando-se uma estrutura rugosa de bolhas na superfície da placa a ser anodizada. Desta forma é lógico pensar que a voltagem ótima para o polimento dependerá da área superficial da placa. Para 1 cm^2 e com 15 V, observamos que ocorre um aumento da corrente até um valor não maior a 350 mA, sendo este aumento associado a uma degradação da camada de óxido natural sobre a placa de alumínio. Posteriormente, observaremos uma diminuição gradativa da corrente até 80 mA aproximadamente, devido ao crescimento da nova camada de óxido que dá origem à nucleação dos poros durante a anodização.
- iii) Primeira anodização em 0.3M $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ com voltagem de trabalho entre 10 V e 40 V durante poucos minutos (dependendo do diâmetro de poros desejado).

Durante esta etapa observamos uma diminuição rápida da corrente desde 20 mA até um valor mínimo que depende da voltagem de anodização (tipicamente entre 3 e 6 mA). Posteriormente se observa um aumento lento da corrente até um valor de saturação que também depende da voltagem de anodização. Durante a primeira parte deste processo ocorre a “nucleação” dos poros formados já no momento em que a corrente começa a aumentar. Posteriormente ocorre um aumento constante da espessura da membrana, como mostraremos mais adiante, onde investigaremos a dependência da espessura da membrana com o tempo de anodização. Na literatura o processo de anodização é muitas vezes realizado em baixas temperaturas (de 0°C a 10°C), porém no nosso estudo a anodização é realizada à temperatura ambiente.

- iv) Lavagem em solução $0.3\text{M CrO}_3 + 0.4\text{M H}_3\text{PO}_4$ a 60°C . Nesta etapa foi utilizado um banho maria para manter estável a temperatura da solução e a lavagem realizada durante 10 minutos para remover completamente a camada de óxido. Esta etapa é importante, pois o material retirado deixa sobre a superfície do alumínio uma topografia desejável para a nucleação de poros ordenados durante a segunda anodização.
- v) A segunda anodização, nas mesmas condições que a primeira, foi realizada em intervalos de tempos que determinam a espessura da membrana, sendo estes variáveis entre 10 minutos e 3 horas para os nossos interesses (dependendo da voltagem de trabalho). Na literatura podemos observar que normalmente os tempos típicos da segunda anodização são na faixa de 12 a 72 horas. Logicamente isto estará influenciado pela temperatura de anodização, que em

nosso caso é tomada como a temperatura ambiente, consequentemente os nossos tempos são bem mais curtos.

- vi) Lavagem novamente em solução $0.3\text{M CrO}_3 + 0.4\text{M H}_3\text{PO}_4$ a $60\text{ }^\circ\text{C}$ para remover apenas a proporção amorfa de óxido de alumínio dentro dos poros. Para determinar o tempo certo e aperfeiçoar esta etapa realizamos análises com imagens de microscopia de varredura que serão mostradas mais na frente. Este estudo permite estabelecer o tempo necessário para evitar a ruptura da membrana com a ação da solução ácida.
- vii) Lavagem com H_2O a $60\text{ }^\circ\text{C}$ durante 10 minutos em lavadora ultra-sônica. Esta etapa do processo é importante porque condiciona a membrana para depositar o metal de transição desejado por meio de eletrodeposição.

Nas figuras a seguir se observa o resultado de cada fase da fabricação da membrana a partir da observação da área superficial da placa. Uma parte destas imagens foi obtida com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) JEOL JSM-5900 com filamento de tungstênio pertencente ao Departamento de Física da UFPE e outra parte foi realizada num MEV FEI Quanta 200F com emissor FEG pertencente ao Laboratório de Microscopia e Microanálise do Centro de Tecnologias Estratégicas do Nordeste (LAMM-CETENE).

A imagem da Figura 2-3 mostra a superfície de alumínio antes do polimento, onde claramente se observa que as placas apresentam riscos dos efeitos de laminado produzido pelo fabricante (Aldrich).

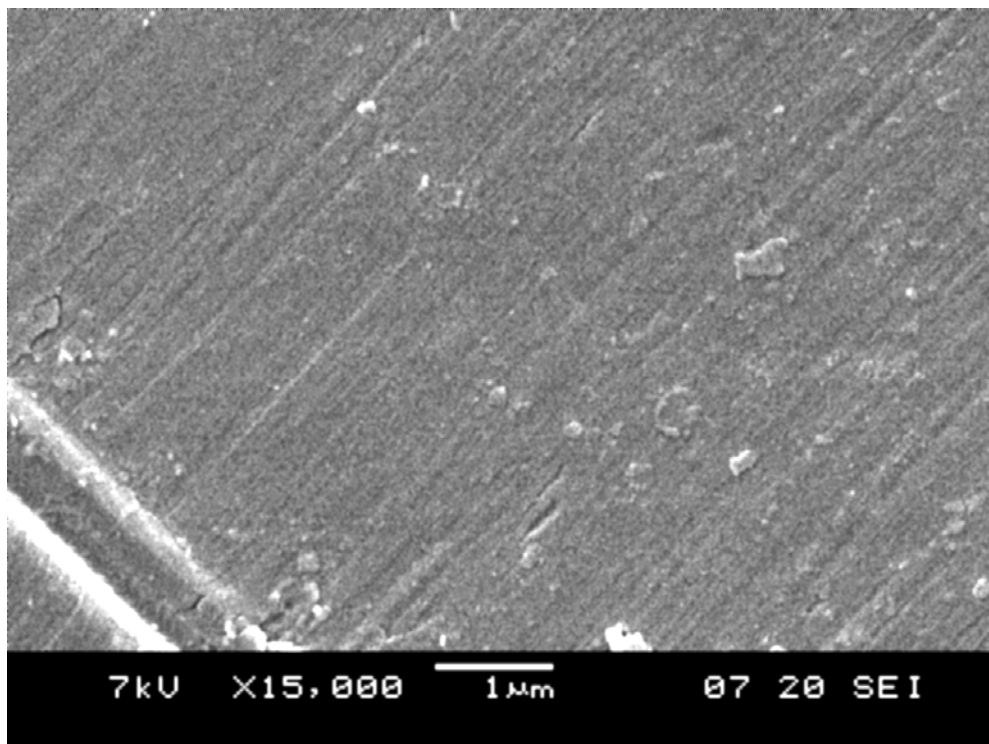


Figura 2-3. Superfície da laminula de alumínio antes do polimento eletroquímico.

Quando observamos a Figura 2-4, onde se mostra a superfície do alumínio depois do polimento eletroquímico, vemos uma estrutura rugosa que é determinante para dar início à formação dos poros no filme de óxido a ser fabricado. É bom ressaltar que temos uma camada de óxido que cresce durante o polimento, que não é a membrana porosa. O polimento se realiza com uma mistura de ácidos muito fortes que mesmo podendo formar a membrana, contribuem com a sua destruição imediata.

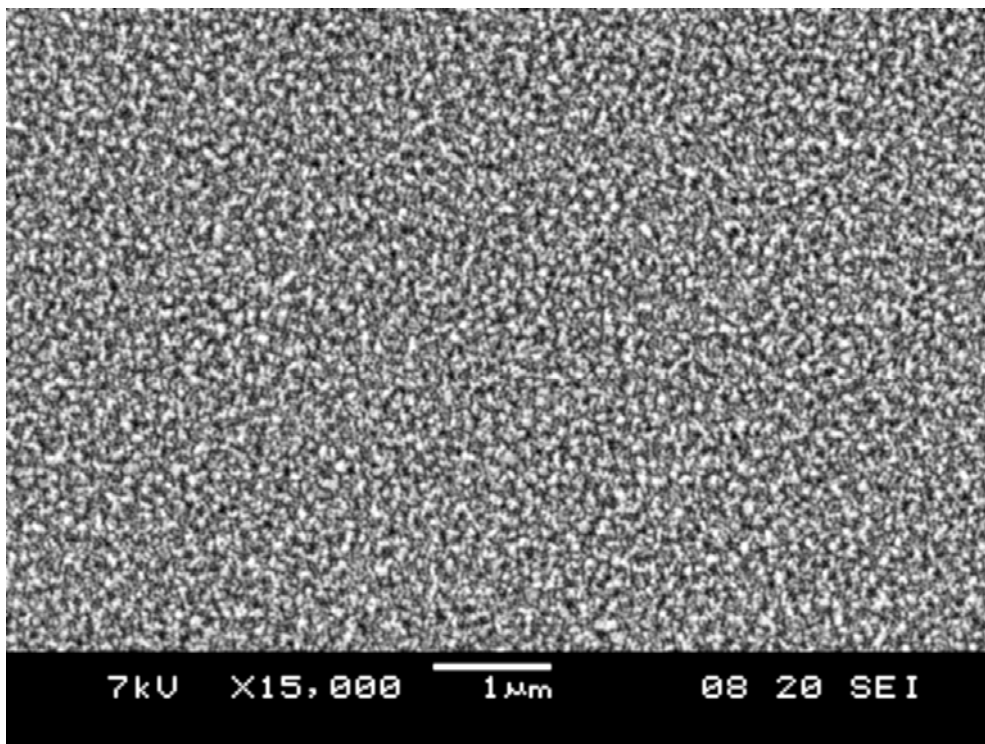


Figura 2-4. Superfície do alumínio depois do polimento eletroquímico.

O resultado da anodização é mostrado na Figura 2-5 onde se observa uma superfície oxidada com alto grau de irregularidades. A parte visível na figura mostra o óxido de alumínio em fase amorfa que emerge do interior dos poros durante o processo de quebra contínua, mencionado na revisão bibliográfica. Debaxo da superfície observada encontra-se a estrutura de poros (membrana porosa de alumina).

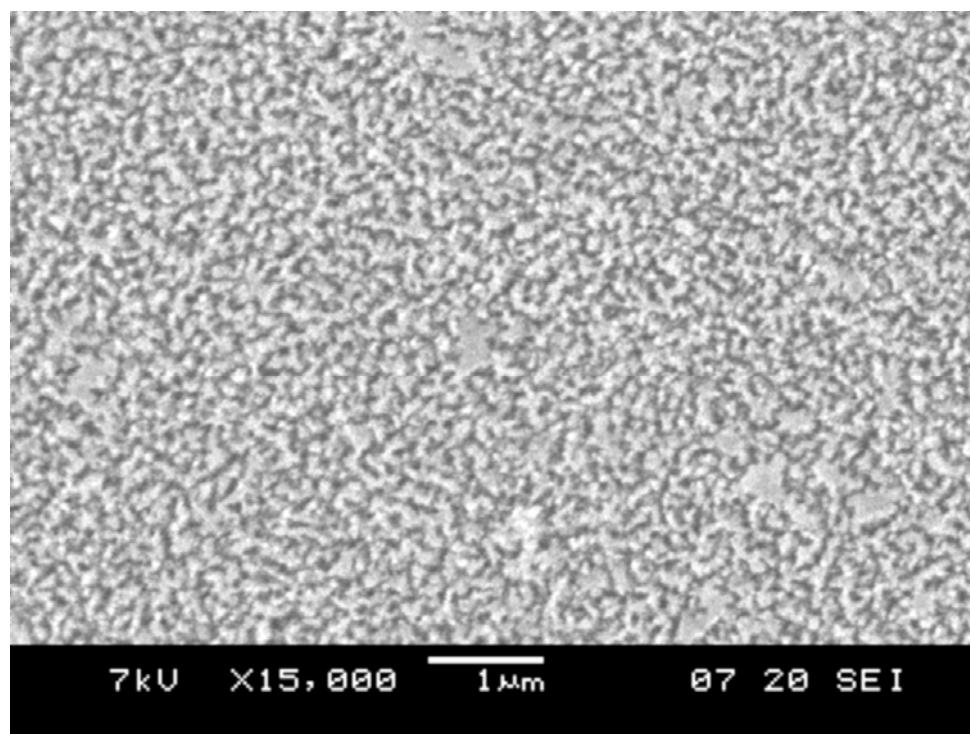


Figura 2-5. Superfície da placa de alumínio depois do processo de anodização.

Para eliminar a fase amorfa indesejável do interior dos poros e apenas ficar com a membrana porosa é necessário o processo de limpeza em solução de $0.3\text{M CrO}_3 + 0.4\text{M H}_3\text{PO}_4$ a 60°C e posterior lavagem em água morna em um banho ultra-sônico para eliminar todo o material indesejado. O resultado depois do processo de lavagem mencionado anteriormente é mostrado na Figura 2-6 onde se observa uma imagem da vista superior de uma membrana já formada e pronta para deposição do material magnético. As micrografias mostraram membranas de boa qualidade com poros com diâmetro na faixa de 10 nm a 30 nm dependendo da voltagem de anodização e comprimentos desde $0.5\text{ }\mu\text{m}$ até $10\text{ }\mu\text{m}$ dependendo do tempo e da voltagem de anodização.

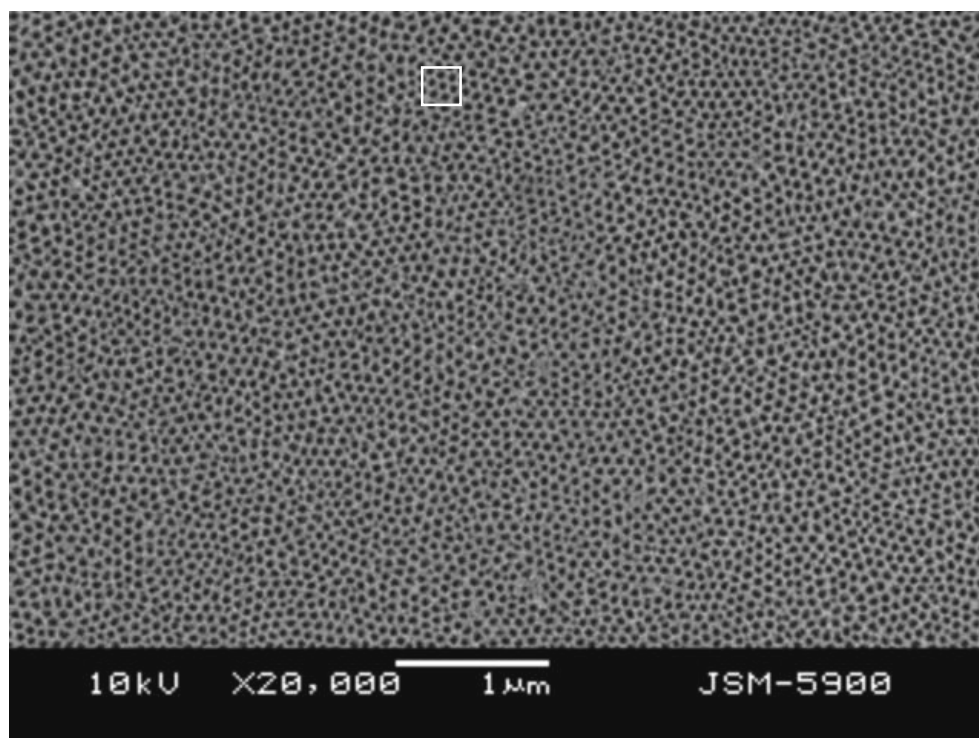


Figura 2-6. Vista superior de uma membrana nanoporosa de Al_2O_3 .

Na imagem da Figura 2-6 se observa também que existem regiões de pequena extensão ($1\text{ }\mu\text{m}^2$) onde os poros se agrupam em pacotes hexagonais. Para visualizar com mais detalhe, tomamos a região marcada nesta imagem e realizamos um *plot* do contraste superficial mostrado na Figura 2-7. Observa-se que o ordenamento mencionado em grandes extensões é prejudicado, provavelmente, pelas fronteiras de grão da placa de alumínio originária.

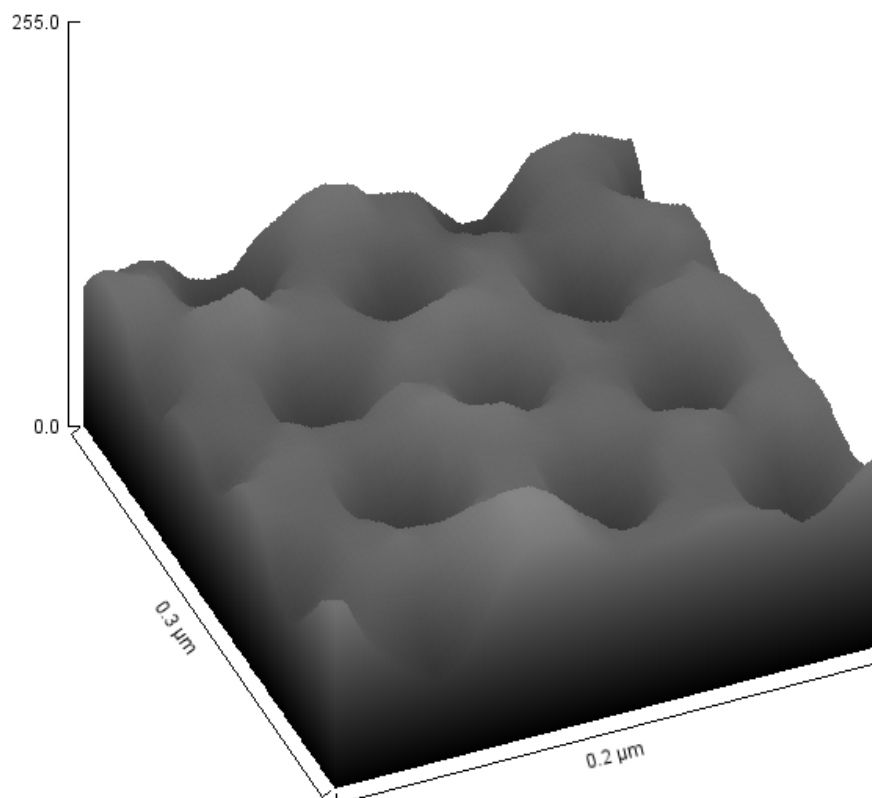


Figura 2-7 Análise de contraste de cinza a partir de região marcada na imagem da Figura 2-6.

Na Figura 2-8 é mostrado o perfil lateral de uma membrana obtido por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), onde se observa a retidão dos poros. Isto garante que no ato de depositar material magnético estaremos de fato definindo a geometria dos fios retos desejados.

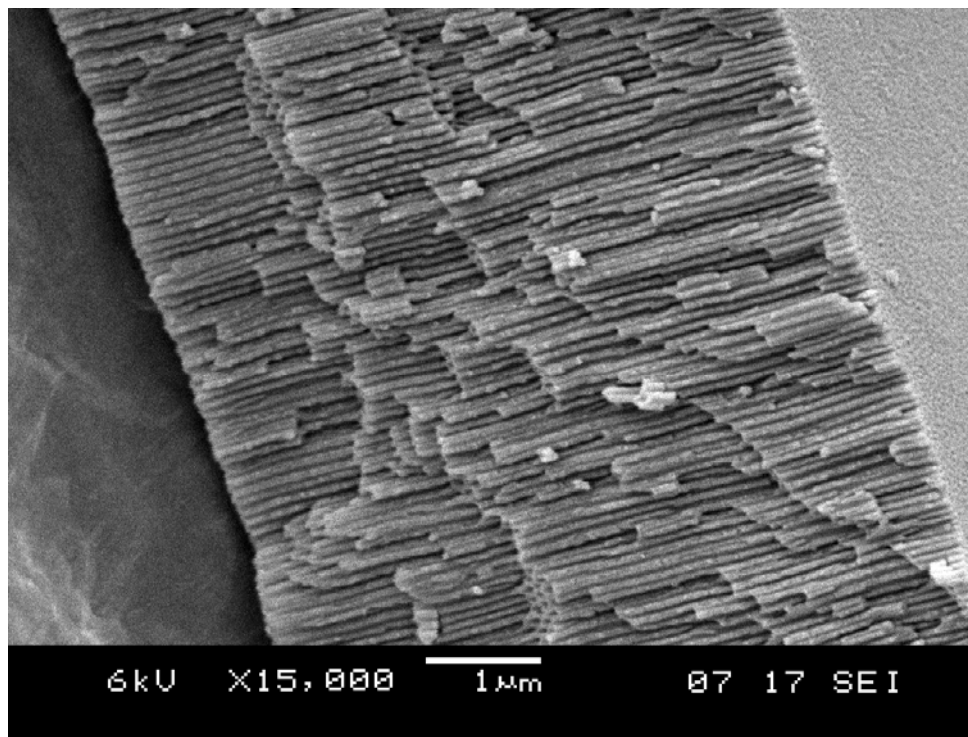


Figura 2-8. Perfil de membrana mostrando a superfície de alumínio no fundo dos poros (esquerda da imagem), a retidão dos poros e a superfície da membrana (direita da imagem).

Observa-se nas Figuras 2-8 e 2-9, a grande diferença entre as dimensões do comprimento e do diâmetro dos poros. Assim garantimos a possibilidade de fabricação de fios retos, altamente empacotados, com diâmetros em escalas nanométricas, ou seja, com uma alta relação comprimento/diâmetro dos poros. Por outro lado, a extensão dos arranjos de poros estará determinada apenas pelas dimensões da placa de alumínio inicial, podendo ser esta de vários centímetros, se desejado.

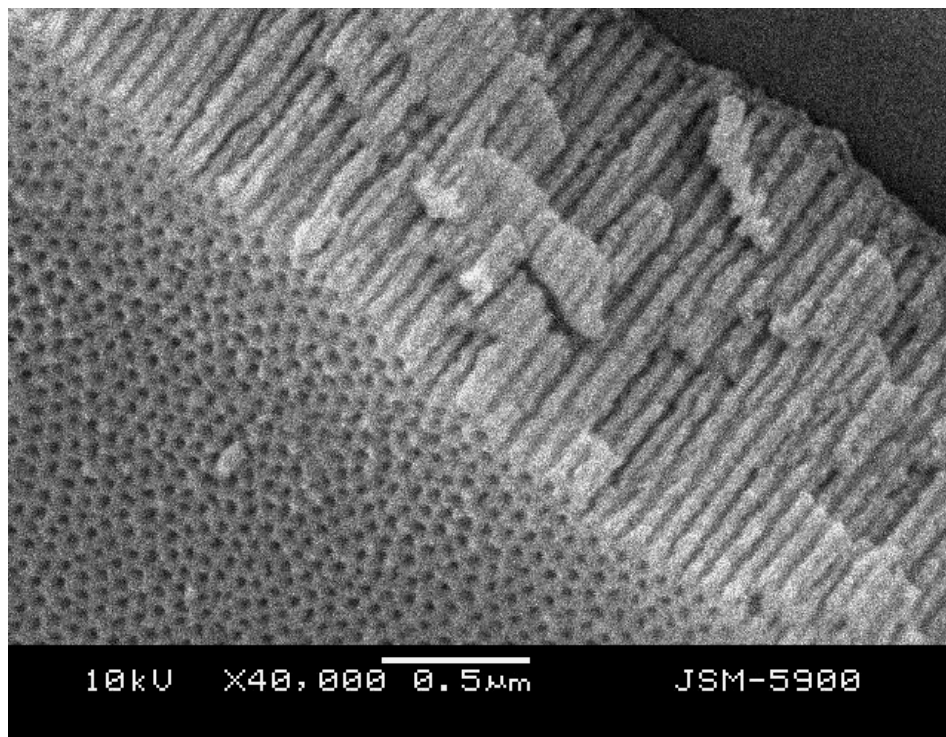


Figura 2-9. Vista geral mostrando o conjunto de todas as características das membranas descritas anteriormente.

Como já mencionamos, para ter controle na fabricação, realizamos um estudo sobre a influência de cada etapa sobre o produto final. Isto se faz importante, pois não fica claro na literatura como cada uma de estas etapas atua nas características morfológicas das membranas. Os estudos foram realizados por meio de micrografias de MEV baseando-nos na morfologia superficial da placa de alumínio depois de cada processo. Foram investigados o tempo ótimo de lavagem na solução de $0.3\text{M CrO}_3 + 0.4\text{M H}_3\text{PO}_4$ a 60°C depois da anodização, a correlação entre a espessura da placa de óxido com o tempo de anodização e a correlação do diâmetro de poros e da distância entre estes com a voltagem de anodização.

Com o objetivo de investigar a correlação entre a espessura da membrana formada e a voltagem de anodização, fabricamos uma serie de amostras com voltagens de anodização de 20, 30 e 40 V para tempos entre 10 e 30 minutos. Posteriormente realizamos micrografias por MEV da seção transversal destas membranas para medir a profundidade e diâmetro dos poros. O resultado das medidas de espessura é apresentado na Figura 2-10.

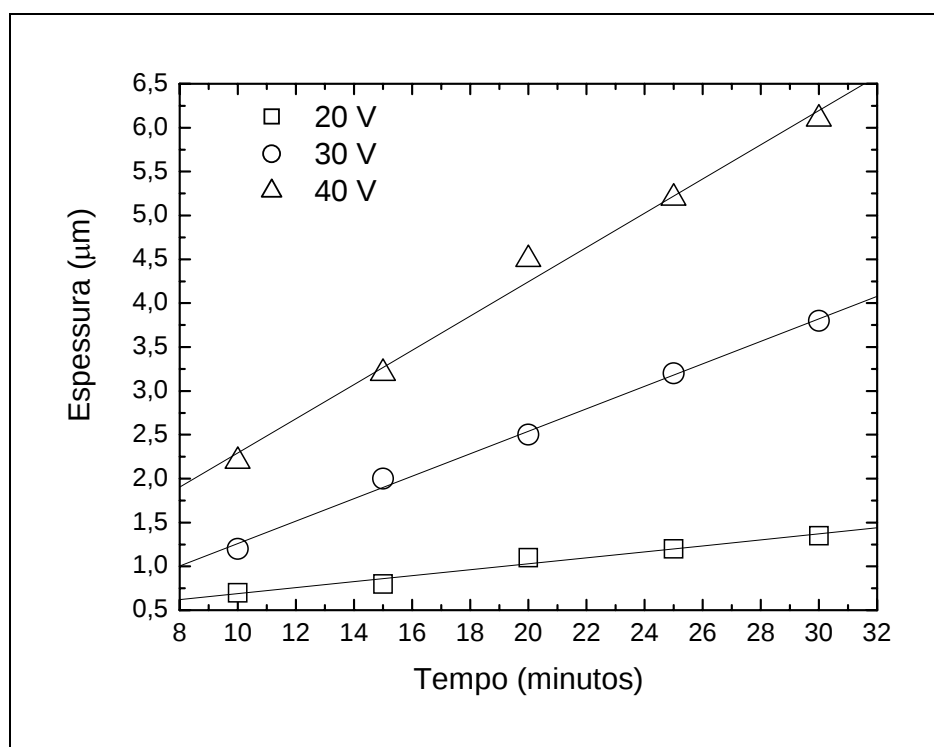


Figura 2-10. Dependência da espessura da membrana com o tempo e a voltagem de anodização.

Observou-se, como esperado, um comportamento linear. A partir do ajuste adequado dos dados experimentais, obtivemos que a espessura da membrana cresce a uma velocidade de 0,034, 0,128 e 0,195 $\mu\text{m}/\text{min}$ para voltagens de 20, 30 e 40 V respectivamente durante a anodização. Este estudo se faz importante, pois durante a deposição de metais de transição é desejável que os poros sejam bem profundos, pois esta

deposição ocorre rapidamente e para membranas finas poderemos ultrapassar os limites impostos pelos poros, criando uma camada de material magnético indesejável na superfície das membranas.

Para determinar a influência do processo de limpeza em solução de $0.3\text{M CrO}_3 + 0.4\text{M H}_3\text{PO}_4$ a 60°C realizamos esta etapa da fabricação em tempos entre 1 minuto e 5 minutos. Como resultado do estudo, observamos que a partir de 3 minutos a membrana começa se destruir segundo mostrado na Figura 2-11.

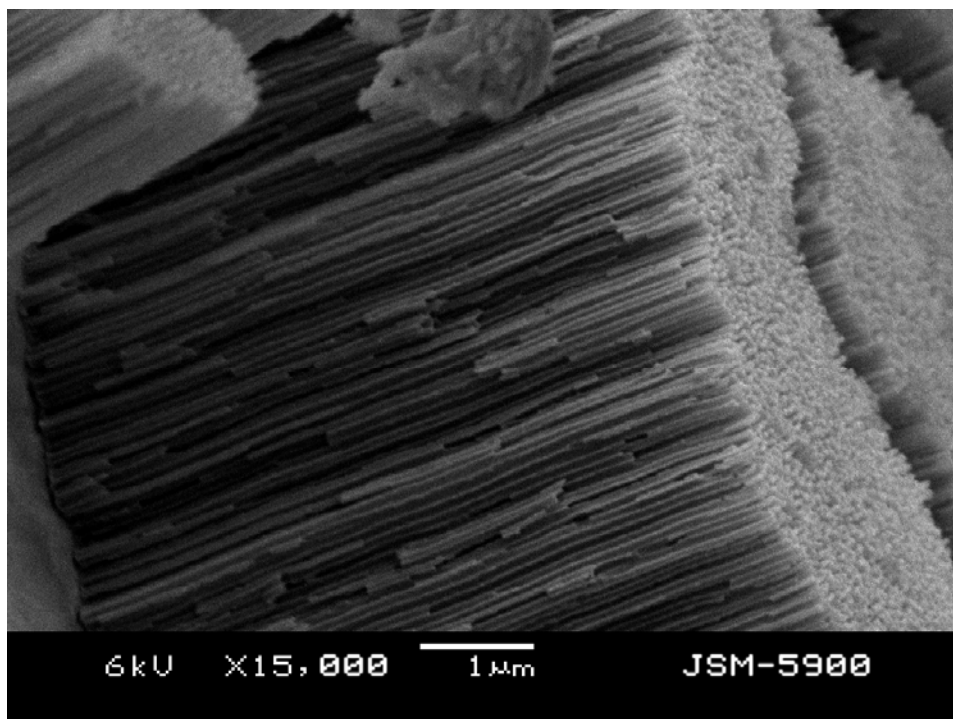


Figura 2-11. Degradação de membrana de alumina em banho de $0.3\text{M CrO}_3 + 0.4\text{M H}_3\text{PO}_4$.

Outro estudo realizado foi a correlação do diâmetro dos poros e da distância entre eles com a voltagem de anodização. Os resultados neste estudo foram obtidos a partir de uma análise cuidadosa das imagens de microscopia eletrônica de varredura.

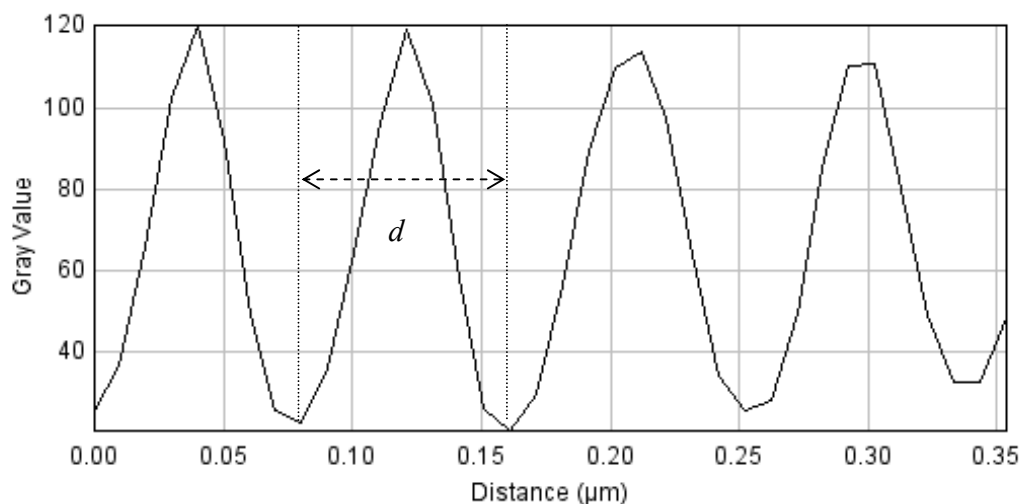


Figura 2-12. Análise das imagens para obtenção de diâmetro de poros e distância entre estes.

Para a medida da distância entre os poros traçamos o perfil de contraste ao longo de uma linha de poros, como o mostrado na Figura 2-12. A partir deste gráfico medimos o período médio da função, que coincide com a distância a ser medida. Para obter o diâmetro de poros a análise deve ser muito mais cuidadosa, pois efeitos de contraste poderiam resultar em dados irreais. Observe que estes resultados poderiam ter sido obtidos por meio de análise de microscopia de sonda (SPM), sendo que teriam, em princípios, as mesmas dificuldades de serem analisados além de efeitos de artefato do instrumento. Na Figura 2-13 mostra-se a dependência do diâmetro e da distância entre poros com a voltagem de anodização. Estes resultados foram obtidos a partir de análise do perfil das imagens em amostras fabricadas com voltagens de anodização diferentes. Esta é uma das principais análises utilizada mais adiante, pois são estes dois parâmetros que determinam o fator de empacotamento, P dos poros e, portanto dos fios que serão depositados posteriormente dentro da membrana.

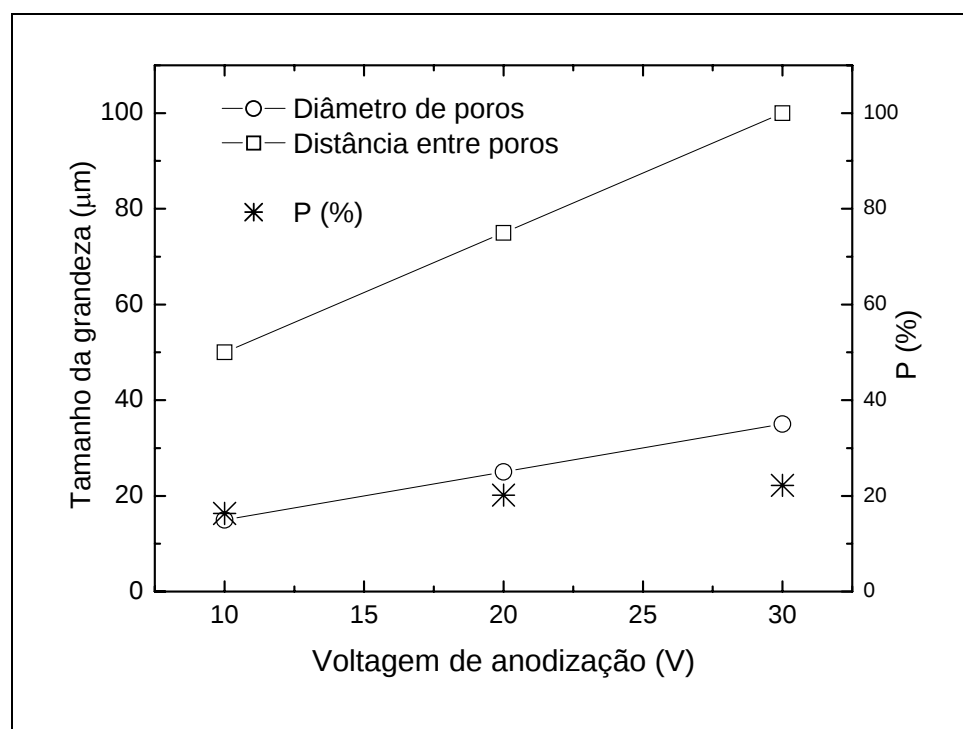


Figura 2-13 Diâmetro de poros, distância entre eles e empacotamento de poros em função da voltagem de anodização.

2.3 Eletrodeposição de nanofios magnéticos

Quando a membrana é formada temos poros abertos num extremo desta (superfície) e fechados no outro extremo por uma fina barreira, já mencionada, de espessura t que separa a membrana de alumina da placa de alumínio restante (substrato). Esta barreira é muito importante a ser levada em conta durante o processo de eletrodeposição, já que apresenta uma resistividade elétrica entre $10^{10} \Omega \text{ cm}$ e $10^{12} \Omega \text{ cm}$. Em outras palavras, teremos no fundo dos poros uma junção metal óxido metálico que se comporta como um diodo. Aproveitando isto, normalmente a redução de íons de metal de transição dentro dos

poros das membranas de alumina é efetuada por correntes alternadas. Isto garante um processo de mobilidade dos íons que permite a deposição de fios mais homogêneos do que quando utilizamos eletrodeposição DC. Desta forma os íons são reduzidos dentro dos poros durante o semi-ciclo catódico e não são oxidados novamente durante o semi-ciclo anódico. A utilização de deposição AC é normalmente realizada com frequências de até 300 Hz.

Arranjos de nanofios de ferro, cobalto, níquel e suas ligas, normalmente são fabricados dentro dos poros das membranas usando-se soluções aquosas contendo os sais destes elementos químicos; por exemplo, sulfatos e nitratos. Tipicamente se utilizam voltagens entre 10 e 20 V rms e frequências desde 50 até 300 Hz. Para facilitar a deposição coloca-se ácido bórico na solução em concentrações de 25-45 g/l com o pH entre 3 e 4 para garantir a não precipitação dos metais na solução. Para prevenir a oxidação de materiais ferrosos normalmente utiliza-se um inibidor tal como ácido cítrico ou ácido ascórbico na solução.

Como já mencionamos, a espessura t da barreira no fundo dos poros cresce com o aumento da voltagem de anodização. Desta forma, à medida que a voltagem de anodização cresce, dificulta-se a deposição de metais por eletrodeposição. Uma forma alternativa de resolver o problema é baixar a voltagem de anodização no final da fabricação da membrana para 5 V. Isto garante a formação de sub-poros com diâmetros muito menores do que os já existentes, assim a barreira diminui grandemente a espessura t , e possibilita a deposição dos metais no interior dos poros. A Figura 2-14 mostra esquematicamente o processo de formação da membrana e posteriormente da estrutura de subporos no fundo da membrana antes descrita. Mostra-se ademais a deposição de material na membrana.

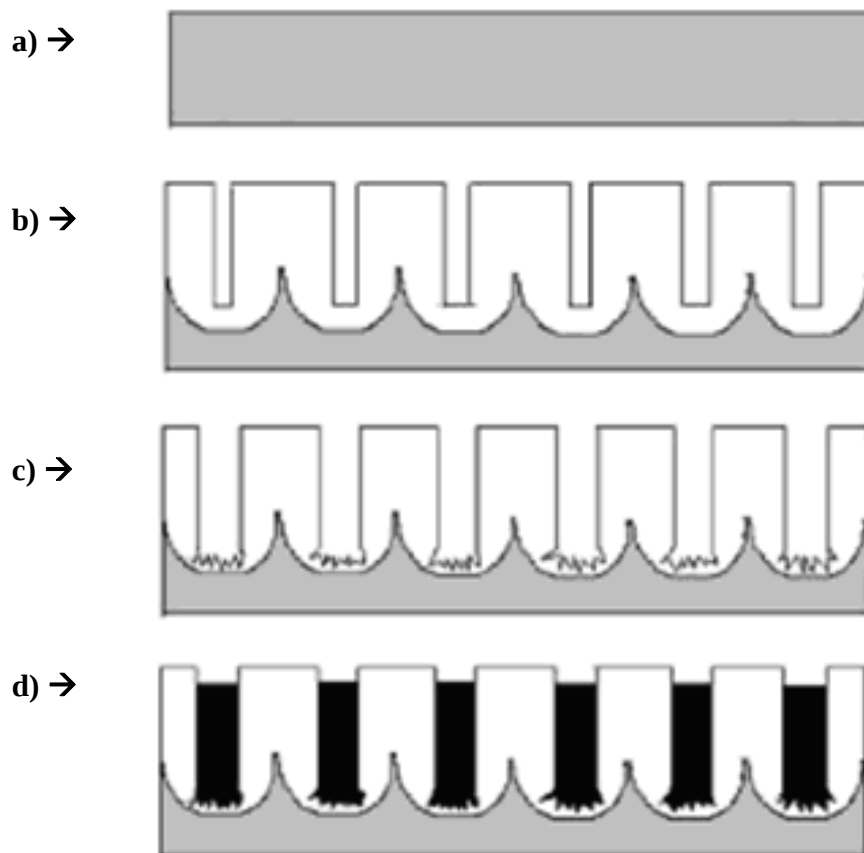


Figura 2-14. Fabricação de membranas e de arranjos: a) Placa de alumínio antes do polimento; b) Membrana porosa sobre a placa de alumínio; c) Criação de sub-poros no fundo dos canais; d) Deposição [6].

No nosso trabalho apresentamos um método rápido para fabricar as membranas de óxido de alumínio, tornando mais curto o tempo de fabricação de arranjos de nanofios magnéticos com diferentes especificações enquanto a diâmetro e espaçamento entre eles. Normalmente, os tempos de preparação de uma amostra reportados na literatura são de até 72 horas. Também utilizamos as técnicas de Ressonância Ferromagnética (FMR) e medidas de momento magnético para caracterizar os nossos arranjos e mostramos como poderemos estimar a partir destas medidas os parâmetros que caracterizam os nossos sistemas. Depois

do processo de fabricação das membranas de Al_2O_3 , realizamos o crescimento de nanofios magnéticos preenchendo os poros utilizando-se eletrodeposição AC. Utilizamos solução aquosa à base de 60 g/l XSO_4 ($\text{X} = \text{Fe}, \text{Ni}$), 30 g/l de H_3BO_3 e ácido ascórbico garantindo um pH entre 3.5 e 4. Para o processo de redução utilizamos a mesma montagem de dois eletrodos mostrada anteriormente na Figura 2-2. Neste caso utilizamos tensões com 12 V rms e frequência de 60 Hz.

Para nomear as amostras utilizamos o critério de material depositado (Fe ou Ni), seguido da tensão de anodização em volts, uma letra adicional para distinguir aquelas amostras fabricadas nas mesmas condições (a, b, c, etc.). Colocamos também, para duas amostras, um termo adicional na nomenclatura, que indica tratamento térmico (TT) ou não (STT) e o tempo de tratamento em horas das amostras. Exemplos desta nomenclatura são Ni20a, Fe20bTT60 e Ni30aST.

A Figura 2-15 mostra os fios, preparados com a metodologia exposta anteriormente, depois de eliminada completamente a membrana de alumina. Já a Figura 2-16 mostra somente um extremo dos fios depois de eliminar apenas uma parte da membrana. A eliminação da membrana para estes fins se realiza por meio de solução de 0.2M CrO_3 + 0.4M H_3PO_4 à temperatura ambiente durante vários minutos.

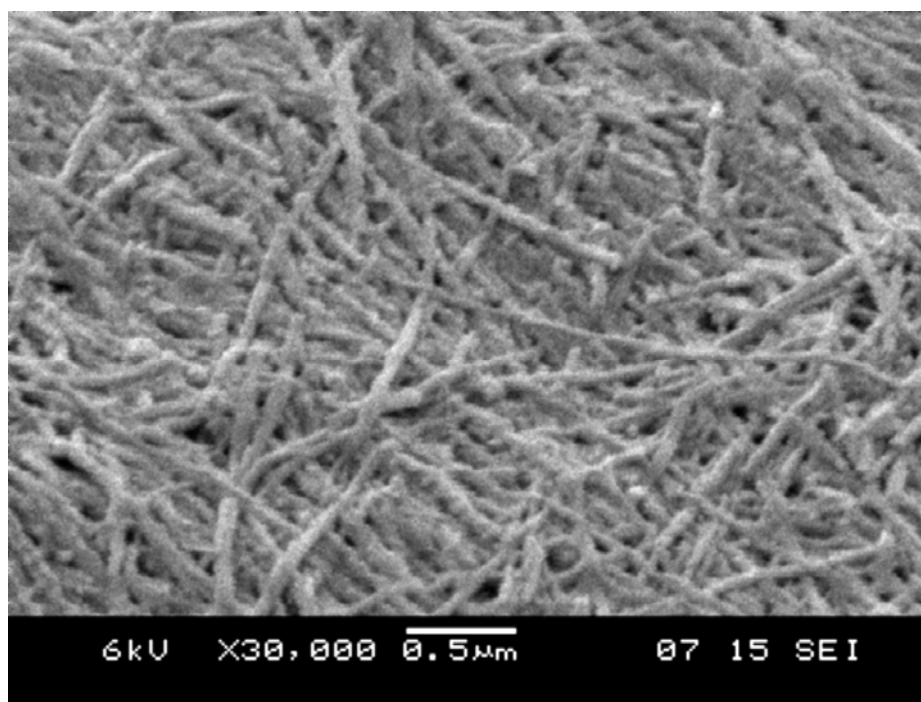


Figura 2-15 Nanofios de ferro (Fe₃₀b) obtidos no interior de matriz de óxido de alumínio.

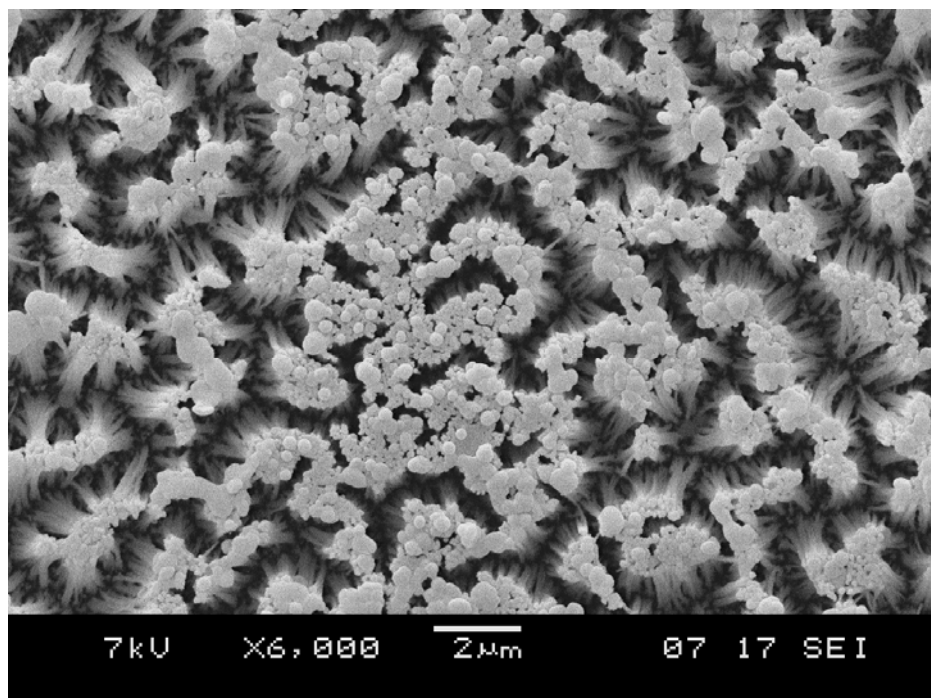


Figura 2-16 Vista superior de arranjo de nanofios de ferro (amostra Fe₄₀a) obtidos no interior de matriz nanoporosa de óxido de alumínio.

Poderia se questionar, mesmo olhando para as imagens das Figuras 2-15 e 2-16, se realmente estamos na presença de fios nanométricos ou se apenas observamos qualquer estrutura alongada referente a algum resíduo sobre as nossas membranas. Assim, para eliminar qualquer tipo de dúvida, obtivemos imagens de elétrons retro-espalhados. A seção de choque para este sinal é sensível ao número atômico do material alvo. No caso, quando detectamos sinais desta natureza, mostrados na Figura 2-17, observamos regiões cada vez mais claras à medida que aumenta o número atômico na região mencionada.

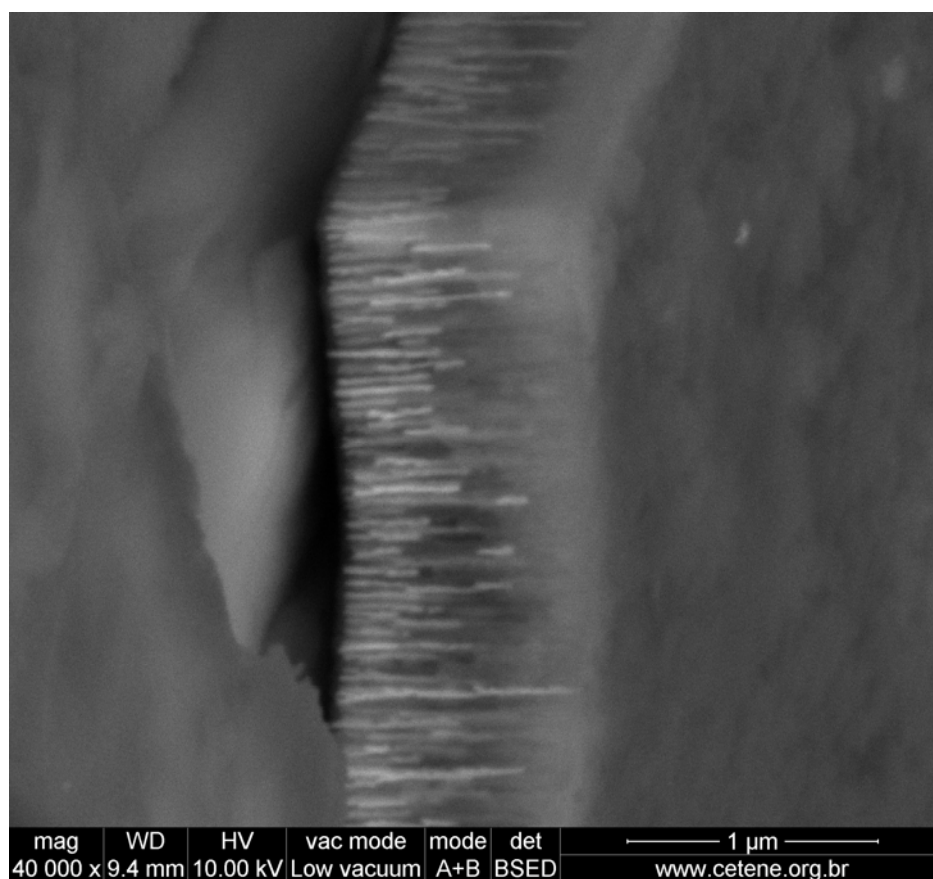


Figura 2-17. Imagem de elétrons retro-espalhados proveniente da seção transversal da amostra Ni20c formada por uma membrana de alumina com fios de níquel depositados no seu interior (estruturas de linhas claras na imagem).

A mesma informação é retirada na imagem da Figura 2-18, onde além de mostrar o sinal de elétrons retro-espalhados, soma-se a este o sinal proveniente dos elétrons secundários. Este último sinal é sensível à topografia da amostra, detalhe que possibilita observar a região clara onde se encontram os fios dentro da membrana e a estrutura de poros retos, já mostrada em imagens anteriores deste mesmo capítulo.

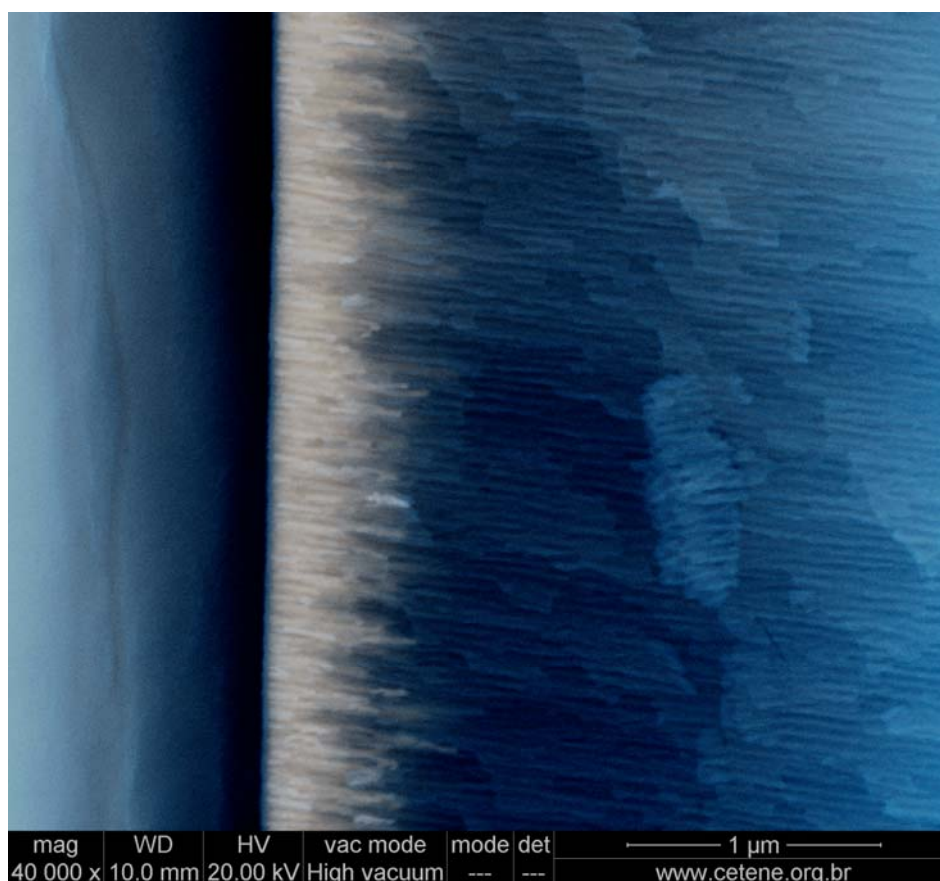


Figura 2-18. Soma do sinal de elétrons secundários (topografia) e retro-espalhados de seção de membrana de alumina com fios de níquel no seu interior referentes à amostra Ni20c.

Com objetivo de mostrar que a região clara nas últimas imagens não se refere ao efeito de acúmulo de carga (outra causa para obter regiões claras numa imagem de microscopia eletrônica de varredura), realizamos um mapeamento por EDS ao longo da linha branca central da figura 2-19. Os elementos mapeados neste caso foram: oxigênio, alumínio e níquel; tendo como resultado um teor alto de níquel na região mais clara da figura, confirmando que naquela região por onde foi tracejada a linha, existe uma correspondência com as conclusões já retiradas nas Figuras 2-17 e 2-18.

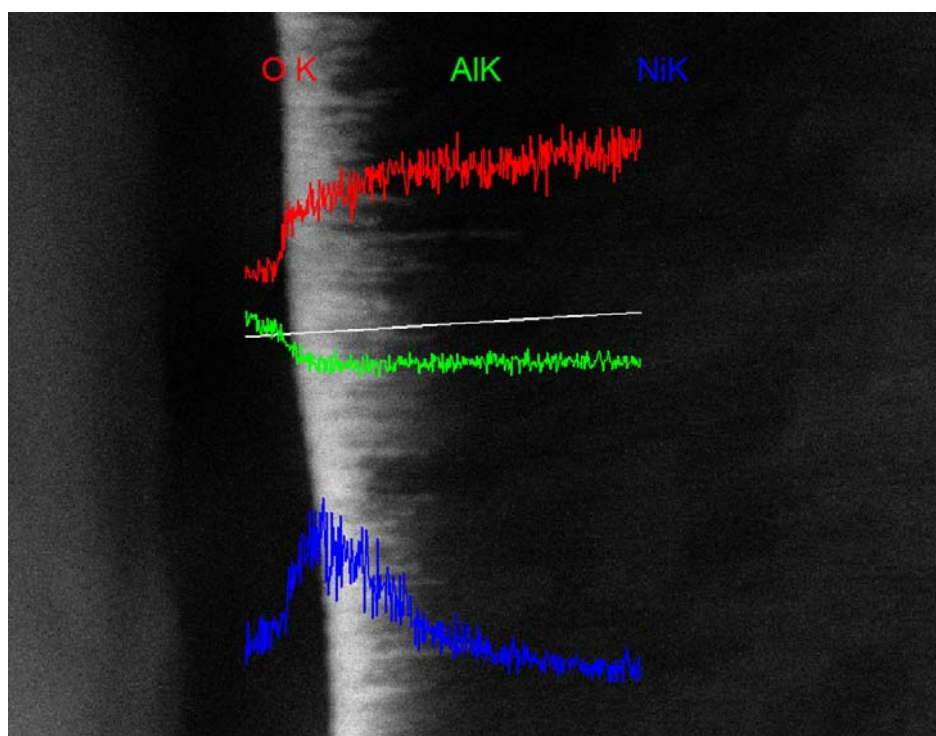


Figura 2-19. Line-scan da mesma região mostrando a presença de níquel na região estudada da amostra Ni20c. Vermelho para oxigênio, Verde para Alumínio e Azul para Níquel.

Com objetivo de mostrar que este não é um comportamento apenas na região onde foi tracejada a linha branca da Figura 2-19, realizamos o mapeamento dos mesmos

elementos ao longo de toda a área da amostra já estudada mostrado na Figura 2-20. O resultado mostra uma vez mais que durante o processo de fabricação tivemos o bom resultado de depositar fios dos metais de transição desejados dentro dos poros das nossas membranas.

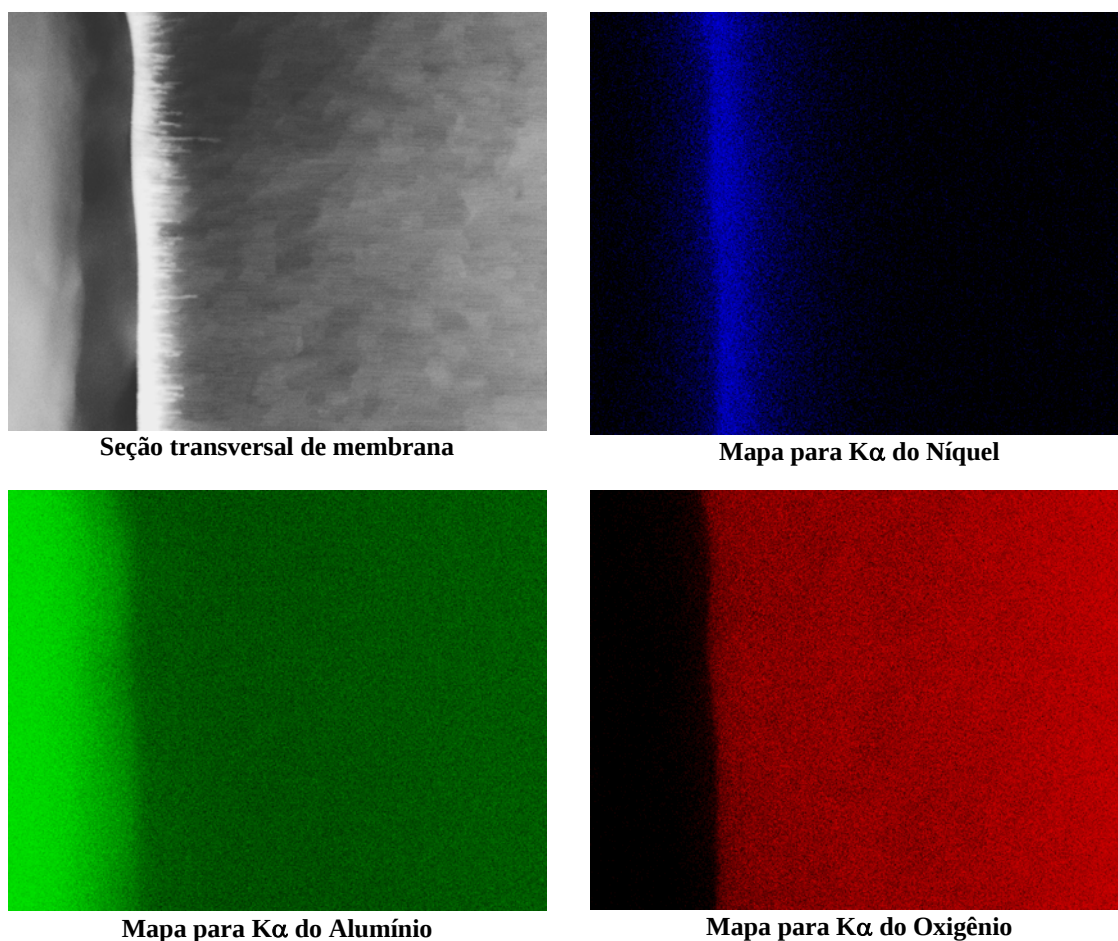


Figura 2-20. Mapeamento elemental da seção transversal de uma membrana de alumina depois de depositar níquel no interior de seus poros referente à amostra Ni20c.

Referências do capítulo.

- [1] Feiyue Li, Lan Zhang and Robert M. Metzger. Chem. Mater **10**, 2470-2480 (1998).
- [2] H. Masuda and K. Fukuda. Science **268**, 1466 (1995).
- [3] G. Paternaraki and N. Papandreadis. Electrochimica Acta **38**, 2351-2361 (1993).
- [4] O. Jossensky, F. Müller, U. Gösele. Applied Physics Letters **72**, 1173 (1998).
- [5] A. P. Li, F. Muller, A. Birner, K. Nielsch and U. Gösele. Journal of Applied Physics **84**, 6023 (1998).
- [6] K.R. Pirola. Journal of Alloys and Compounds **369**, 18–26 (2004).
- [7] Y.F. Mei, X.L. Shao, G.S. Huang and G.G. Siu. Physics Letters A **309**, 109-113 (2003).
- [8] Ramkumar Krishnan, Byron Hsu and Carl V. Thompson. Electrochemical Society, Ins. Abs. 178, 206th Meeting (2004).
- [9] Vadim V. Yuzhakov, Hsueh-Chia Chang and Albert E. Miller. Physical Review B **56**, 12608 (1997).
- [10] H. Masuda, H. Yamada, Masahiro Satoh and H. Asoh. Applied Physics Letters **71**, 2770 (1997).
- [11] Paul G. Mieney, Paula E. Colavita, Maria V. Schiza, Ryan J. Priore, Frederick G. Haibach and Michael L. Myrick. Electrochemical and Solid-State Letters **6**, B42-B45 (2005).
- [12] J. H. Yuan, F. Y. He, D. C. Sun and X. H. Xia. Chem. Mater. **16**, 1841-1844 (2004).
- [13] Yanchun Zhao, Miao Chen, Yanan Zhang, Tao Xu and Weimin Liu. Materials Letters **59**, 40-43 (2005).

- [14] Robert M. Metzger, Valery V. Konovalov, Ming Sun, Tao Xu, Giovanni Zangari, Bin Xu, Mourad Benakli and W. D. Doyle. IEEE Transactions on Magnetics **36**, 30-35 (2000).
- [15] D. H. Qin, M. Lu and H. L. Li. Chemical Physics Letters **350**, 51-56 (2001).
- [16] Shihui Ge, Xiao Ma, Chao Li, Wei Li. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **226-230**, 1867-1869 (2001).
- [17] A. J. Yin, J. Li, W. Jian, A. J. Bennett and J. M. Xu. Applied Physics Letters. **79**, 1039-1041 (2001).
- [18] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner and U. Gösele. Applied Physics Letters. **79**, 1360-1362 (2001).
- [19] K. Nielsch, R. B. Wehrspohn, J. Barthel, J. Kirschner, S. F. Fischer, H. Kronmüller, T. Schweinböck, D. Weiss and U. Gösele. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **249**, 234-240 (2002).
- [20] M. Mikhaylova, M. Toprak, D. K. Kim, Y. Zhang and M. Muhammed. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **704**, W6.34.1- W6.34.6 (2002).
- [21] C. G. Jin, W. F. Liu, C. Jia, X. Q. Xiang, W. L. Cai, L. Z. Yao and X. G. Li. Journal of Crystal Growth **258**, 337-341 (2003).
- [22] Jianchun Bao, Zheng Xu, Jianming Hong, Xiang Ma and Zuhong Lu. Scripta Materialia **50**, 19-23 (2004).
- [23] Guowen Meng, Anyuan Cao, Ju-Yin Cheng, Aravind Vijayaraghavan, Yung Joon Jung, Mutsuhiro Shima and Pulickel M. Ajayan. Journal of Applied Physics **97**, 064303 (2005).
- [24] A. Saedi and M. Ghorbani. Materials Chemistry and Physics **91**, 417-423 (2005).

Capítulo 3. Propriedades magnéticas de arranjos de nanofios acoplados.

3.1 Revisão bibliográfica sobre propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos.

A magnetização, $\mathbf{M}(\mathbf{r})$ de um material é determinada pelos estados de equilíbrio da energia livre, $F(\mathbf{M}(\mathbf{r}))$. Nesta grandeza podemos encontrar informação termodinâmica sobre os mecanismos que dão origem ao magnetismo do sistema. A energia livre pode ter diversas contribuições podendo, ser levadas em conta interações de intercâmbio F_{Int} , de Zeeman F_{Zee} , auto-desmagnetizante F_{Des} , magnetocristalina F_{Crist} e outras F_{Outras} , sendo para o regime linear [1]:

$$F = F_{Int} + F_{Zee} + F_{Des} + F_{Crist} + F_{Outras} \quad (3.1)$$

O termo referente ao intercâmbio pode ser descrito como uma integral em todo o volume do sistema e suas contribuições originadas naquelas regiões onde encontrarmos não-homogeneidades na magnetização. Matematicamente, podemos descrever esta situação calculando o gradiente espacial da magnetização em cada ponto, ou seja,

$$F_{Int} = \int A \left[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right] dV \quad (3.2)$$

sendo A , a constante de rigidez para o intercâmbio e $m_i = M_i / M_S$ a i -ésima ($i = x, y, z$) componente da magnetização reduzida numa determinada região da amostra.

Para descrever a interação do campo magnético aplicado com os momentos do material, a energia Zeeman é dada por

$$F_{Zee} = -\vec{M} \cdot \vec{H} V, \quad (3.3)$$

que é o resultado do produto escalar entre o vetor de campo magnético, $\mathbf{H}$ e a magnetização $\mathbf{M}$ para um sistema com volume V .

Quando o material encontra-se completamente saturado o divergente da magnetização é nulo em toda sua extensão. Desta forma o campo será descrito pelo potencial escalar, Φ_M [2]:

$$\Phi_M(\vec{r}) = \vec{M} \cdot \int_S \left(\frac{\hat{n}}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \right) da. \quad (3.4)$$

Fica claro então que o campo magnetostático para um sistema saturado reflete a geometria da amostra, em outras palavras, as contribuições da energia auto-desmagnetizante originam-se nos dipolos descompensados na superfície do material. Devido a que geralmente encontramos objetos das mais diversas geometrias, a contribuição aqui mencionada é conhecida como anisotropia de forma, podendo ser quantificada pelo tensor de forma, $\hat{N}$. Nos casos em que se estudam sistemas não saturados magneticamente,

a contribuição da energia auto-desmagnetizante depende também dos modos responsáveis pela reversão da magnetização.

O tensor de forma pode ser diagonalizado, quando representado nos eixos apropriados, naqueles casos em que os objetos estudados apresentem forma simétrica (cúbica, cilíndrica, elipsoidal, filmes finos extensos, etc.). A soma das componentes da diagonal deste tensor é igual à unidade quando expressado no Sistema Internacional de Unidades e igual a 4π quando trabalhamos no CGS. Isto facilita alguns casos como: a esfera, onde todas as componentes são iguais a $4\pi/3$; o cilindro infinito (ou o elipsóide de revolução muito alongado), onde a componente ao longo do eixo de simetria é nula e as restantes iguais a 2π e, por último, em filmes muito finos e extensos com a componente normal ao plano igual a 4π e as restantes nulas. Uma forma de expressar a energia auto-desmagnetizante é:

$$F_{Des} = -\frac{V}{2} \vec{M}_s \vec{N} \vec{M}_s. \quad (3.5)$$

Com o objetivo de ser aplicado mais adiante, cabe ressaltar que para partículas alongadas com o eixo de simetria na direção principal do tensor desmagnetizante, a expressão acima toma forma característica de anisotropia uniaxial. Neste caso $N_{zz} \approx 0$ e $N_{xx} = N_{yy} = N$. Tomando as componentes cartesianas da magnetização em função dos ângulos azimutal e polar da representação em esféricas teremos:

$$F_{Des} = -\frac{VM_s^2}{2} \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\phi) & \sin(\theta)\sin(\phi) & \cos(\theta) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & N_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & N_{zz} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sin(\theta)\cos(\phi) \\ \sin(\theta)\sin(\phi) \\ \cos(\theta) \end{pmatrix} \quad (3.6)$$

que efetuando os cálculos e reduzindo por meio de identidades trigonométricas, será

$$F_{Des} = -\frac{VM_s^2}{2} N \sin^2(\theta). \quad (3.7)$$

A contribuição magnetocristalina por outro lado depende da simetria no arranjo atômico que compõe o material. Isto ocorre porque a natureza desta contribuição é originária da interação spin-órbita entre os *spins* dos elétrons desemparelhados e o campo gerado pelo movimento orbital dos elétrons no material, que dependem do ordenamento atômico. Para uma rede cristalina com simetria uniaxial, a energia de anisotropia pode ser escrita como:

$$F_{Cris} = (K_0 + K_1 \sin^2(\theta) + K_2 \sin^4(\theta) + K_3 \sin^6(\theta))V \quad (3.8)$$

onde K_i é a constante de anisotropia magnetocristalina uniaxial de i -ésima ordem (energia/volume) e θ o ângulo entre a direção da magnetização e a direção correspondente ao mínimo de energia ou eixo fácil para a mencionada energia. Dependendo do efeito a ser estudado, é muito comum trabalhar somente até a primeira ordem de aproximação, restando somente o termo quadrático em relação ao seno do ângulo. A dependência angular da

energia de anisotropia magnetocristalina uniaxial se manifesta como se na direção de fácil magnetização existisse um campo. Este é o campo de anisotropia magnetocristalina, H_{AN} cuja intensidade é

$$H_{AN} = \frac{2K_1}{M_S}. \quad (3.9)$$

Outra forma da anisotropia magnetocristalina é relacionada com a simetria cúbica que se pode encontrar em cristais com esta estrutura (*FCC*, *BCC* e outras). Tomando como referência os eixos cristalinos, esta contribuição da energia magnetocristalina se expressa de acordo com a equação:

$$F_{Cris} = K_0V + K_1V(\alpha_x^2\alpha_y^2 + \alpha_x^2\alpha_z^2 + \alpha_y^2\alpha_z^2) + K_2V\alpha_x^2\alpha_y^2\alpha_z^2 \quad (3.10)$$

onde as quantidades α_i são os cossenos diretores da magnetização em relação aos eixos cristalinos [2]. As constantes de anisotropia, K_i são determinadas experimentalmente devido à dificuldade de serem obtidas com cálculos de mecânica quântica. Desta forma o campo efetivo de anisotropia magnetocristalina que atua nas direções [111] num material com o mencionado tipo de simetria adota a forma:

$$H_{AN} = \frac{4}{3} \frac{|K_1|}{M_S}. \quad (3.11)$$

É importante ressaltar, para usos no próximo capítulo, que as expressões 3.7 e 3.8 permitem expressar os respectivos termos de energia livre na forma,

$$F = \frac{H_{AN}M_S}{2} V \sin^2(\theta). \quad (3.12)$$

Assim, este comportamento angular, que normalmente é o resultado de efeitos cristalinos em cobalto e suas ligas, pode manifestar-se também num material com baixa anisotropia magnetocristalina, mas com geometria altamente simétrica (cilindros e elipsóides alongados). Neste trabalho estudamos apenas o segundo caso referido à equação (3.7), pois as curvas de magnetização para arranjos de fios magnéticos em membranas porosas de alumina apresentam-se com características típicas de sistemas com anisotropia uniaxial [3-13].

Para obter a curva de magnetização de um material qualquer, submetemos a amostra a um campo externo até saturá-la magneticamente e na diminuição deste, existe um valor a partir do qual a componente da magnetização paralela ao campo começa a diminuir. Para compreender a forma em que ocorre este processo, muitas vezes utiliza-se a aproximação micromagnética que envolve a solução de sistemas de equações (de Brown) complexos e muitas vezes sem solução analítica, devido ao tempo de cálculo envolvido. Alguns problemas têm sido solucionados utilizando este método devido à alta simetria envolvida e a algumas simplificações impostas. As soluções que se propõem com maior frequência no processo de reversão dos momentos magnéticos de um material compreendem os já conhecidos modos *curling*, *uniforme*, *buckling* e localizados [1].

Entre outros fatores, a forma geométrica destas estruturas é que determinam quais destes mecanismos são responsáveis pela reversão da magnetização. Existe então um tamanho crítico (diâmetro no caso de cilindros e elipsóides) onde ocorre a transição de rotação coerente para modo curling. Nos trabalhos de A. Aharoni, S. Strikman, I.S. Jacob, C.P. Beam e outros autores podem-se encontrar os estudos realizados nesta temática para diferentes geometrias [2]. O diâmetro crítico para a mudança de modos de inversão no caso de um cilindro infinito perfeito é independente da constante de anisotropia magnetocristalina, ou seja,

$$d_{coe} = 7,31 \sqrt{\frac{A}{4\pi M_s^2}} \quad (3.13)$$

sendo 15 nm, 25 nm e 40 nm para nanofios de ferro, cobalto e níquel respectivamente.

A formação de domínios magnéticos num material é favorável ao aumento da energia desmagnetizante. Por outro lado é necessária uma quantidade de energia de troca para formar paredes de domínio, pois como já mencionado antes, paredes de domínio são regiões de gradiente de magnetização diferente de zero. A aparição de domínios ocorre por um processo de competição entre energias, desta forma existe um tamanho crítico abaixo do qual não se formam domínios.

As dimensões críticas para monodomínio manifestam-se nas medidas de campo coercitivo do material em função do tamanho de partículas, pois existe um máximo em H_C na mencionada condição. Quando o tamanho das partículas aumenta em relação a este valor crítico, formam-se domínios que facilitam a anulação do momento total da amostra. Para o caso em que o volume das partículas é menor do que o valor mencionado, os efeitos

térmicos começam a se manifestar até atingir a condição de superparamagnetismo. Desta forma o tamanho crítico reflete o equilíbrio entre a energia térmica (desmagnetizante), a de intercâmbio (magnetizante) e outras formas de energia predominantes no magnetismo do material. Para partículas esferoidais com anisotropia magnetocristalina uniaxial forte o diâmetro crítico é $D_C = \frac{18}{\pi} \frac{\sqrt{AK_1}}{M_s^2}$. Substituindo valores típicos da magnetização de saturação, da constante de rigidez de intercâmbio e da constante de anisotropia magnetocristalina, $D_C \approx 10$ nm. Este valor é representativo, pois para outras contribuições se obtém tamanhos semelhantes. Além disto, é importante destacar que o diâmetro crítico para configuração de monodomínio, D_C é uma condição que não deve ser confundida com a de diâmetro crítico, d_{coe} (dado na equação (3.13) no caso de cilindros infinitos) para a transição do modo coerente para curling na reversão da magnetização.

Se analisarmos um conjunto de partículas não-interagentes, o resultado será a superposição da resposta de cada uma. Esta situação se caracteriza por uma distribuição, $P(\mathbf{n}; K)$ para partículas orientadas ao longo da direção $\mathbf{n}$ e constante de anisotropia K . Os resultados para estes sistemas devem-se aos trabalhos de Stoner e Wohlfarth [2]. O caso mais simples é quando a orientação das partículas tem comportamento isotrópico e K toma um único valor, sendo $P(\mathbf{n}; K) = 1/4\pi$. Nesta situação o laço de histerese médio do conjunto de partículas obtém-se integrando por cada elemento de ângulo sólido $2\pi d(\cos\theta_H)$ com peso $1/4\pi$. Como resultado nesta situação, temos $M_r = 0.5 M_S$ e $H_C = 0.48 H_A$. Em muitos materiais industriais se aplica com sucesso o modelo de Stoner-Wohlfarth (S-W) para partículas aleatoriamente orientadas.

Logicamente sistemas reais são mais complicados que partículas não interagentes de S-W, pois devemos considerar em muitos casos as não-homogeneidades da magnetização devido a efeitos de parede de domínio ou de impurezas, a interações dipolares entre partículas e outros fatores significativos [2]. Quando existem interações entre partículas, estas dificilmente podem ser desprezadas, pois podem reduzir as barreiras entre mínimos de energia livre e favorecer mudanças no valor do campo coercitivo e da magnetização de saturação.

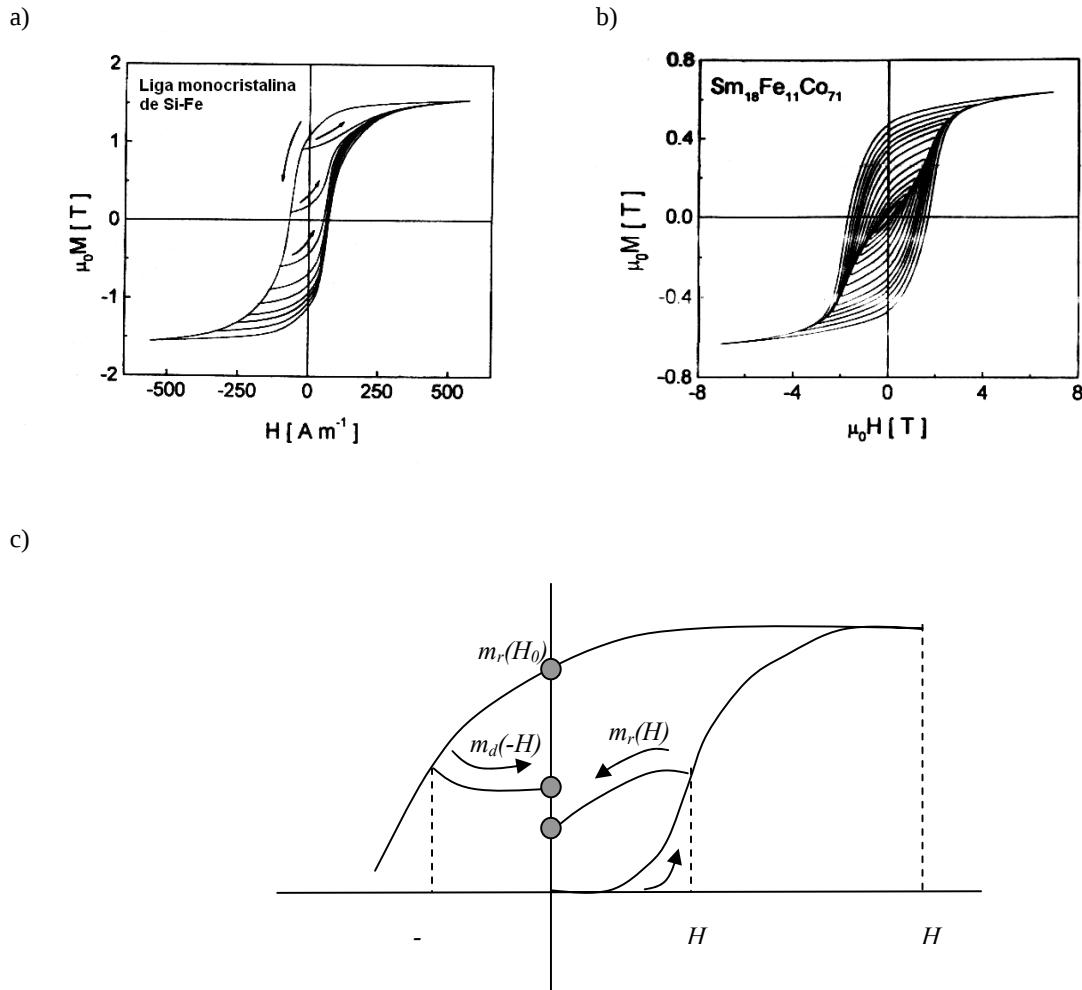


Figura 3-1: a) Laços de retorno [2], Figura 3-1b Ciclos menores [2], c) Representação esquemática do processo de obtenção de laços de retorno e de ciclos menores.

Uma forma de caracterizar qualitativamente as interações nos conjuntos de partículas é usar os *plots* Δm (*delta-m*), *plots* ΔH (*delta-H*) e *plots* de Henkel. Estes métodos nos remetem aos trabalhos de Henkel e Wohlfarth, que compararam diferentes formas de adquirir a remanência [2]. Cada ponto dentro do laço de histerese pode ser atingido de diversas formas, dependendo da história magnética do sistema. Para estudos magnéticos são de grande utilidade os laços de retorno e os ciclos menores. O primeiro é o caso mais simples de curvas de reversão de primeira ordem, e são obtidos a partir da saturação do material e posterior diminuição do campo a um valor negativo seguido de uma volta à saturação, como mostra a Figura 3-1a.

Neste processo o sistema passa pelo estado de remanência, $m_d(-H)$ correspondente a cada valor inicial do campo de reversão ($-H$). Os ciclos menores, como seu nome indica, são obtidos a partir do estado desmagnetizado do material atingindo valores cada vez maiores de campo máximo (H): campo alternado com amplitude crescente. Tipicamente o conjunto de dados dos ciclos menores num mesmo gráfico apresenta-se como uma seqüência de ciclos cada vez mais largos dentro do ciclo de saturação, Figura 3-1b. Quando unimos todos estes ciclos através do ponto correspondente ao campo máximo de cada um, obtemos a curva de primeira magnetização do material virgem.

Se aplicarmos um campo externo H_0 forte, os momentos tenderão a se orientar ao longo deste. Na retirada do mencionado campo, Figura 3-1c, o sistema encontrará estados de equilíbrio tais que mesmo para campo nulo existirá uma remanência $m_r(H_0)$. Se a partir desta situação voltamos o campo até um valor máximo $-H$ e posteriormente retornamos ao seu valor nulo, obteremos uma remanência $m_d(-H)$ menor que $m_r(H_0)$. Para um sistema de

partículas não interagentes este valor da remanência, $m_d(-H)$ é duas vezes maior do que $m_r(H)$ obtida aplicando e removendo um campo H a partir do estado desmagnetizado, Figura 3-1c.

A expressão que relaciona as grandezas aqui mencionadas é conhecida como lei linear de Wohlfarth, e é dada por $m_d(-H) = 1 - 2m_r(H)$, onde $m_d(-H) = M_d(-H)/M_r(H_0)$ é a remanência desmagnetizante reduzida (remanência desmagnetizante dividida pela remanência ordinária a de saturação) e $m_r(H) = M_r(H)/M_r(H_0)$ a remanência isotérmica reduzida. Para a obtenção deste resultado não é assumida condição alguma sobre a orientação das partículas, sendo necessário apenas que:

- 1) As partículas sejam uniaxiais monodomínio, pois se consideram sistemas de dois estados.
- 2) As partículas devem ser não interagentes para garantir a resposta como a soma do sinal de cada uma.
- 3) Sistema esteja em estado desmagnetizado (virgem).

O desvio do comportamento linear de S-W é utilizado frequentemente para caracterizar qualitativamente os sistemas de partículas e é conhecido como Δm -plots, sendo:

$$\Delta m(H) = m_d(-H) - [1 - 2m_r(H)]. \quad (3.14)$$

O gráfico de Δm em função do campo aplicado H mostrará um aumento abrupto positivo ou negativo, perto do campo coercitivo. Outro método relacionado na literatura são os *plots* de $m_r(H)$ em função de $m_d(-H)$, conhecido como *plots* de Henkel. A informação

mais importante obtida destes gráficos é o tipo de interação predominante no sistema. Para grãos interagentes um pico positivo indicará predomínio de interações magnetizantes e um pico negativo indicará interações desmagnetizantes entre grãos cristalinos.

3.2 Curvas de magnetização para arranjos de nanofios ferromagnéticos

Algumas curvas de magnetização mostradas neste trabalho foram obtidas utilizando um magnetômetro SQUID pertencente ao Instituto de Física da USP. O mencionado equipamento foi utilizado também para realizar medidas em baixas temperaturas de ciclos menores e laços de retorno. O restante das medidas de magnetização foi realizado num magnetômetro de amostra vibrante (VSM) pertencente ao Departamento de Física da UFRN. Estas medidas foram úteis para determinar o campo coercitivo dos nossos arranjos e para avaliar o tipo de interações predominantes nas nossas amostras.

As Figuras 3-2 e 3-3 mostram o resultado de medidas por magnetometria SQUID realizadas à temperatura ambiente em arranjos de nanofios de níquel e ferro respectivamente. Observa-se que mesmo sendo o níquel e o ferro materiais magneticamente moles devido ao baixo valor das constantes de anisotropia magnetocristalina, o laço de histerese é largo quando aplicado o campo externo paralelo aos fios e bem mais estreito na direção perpendicular.

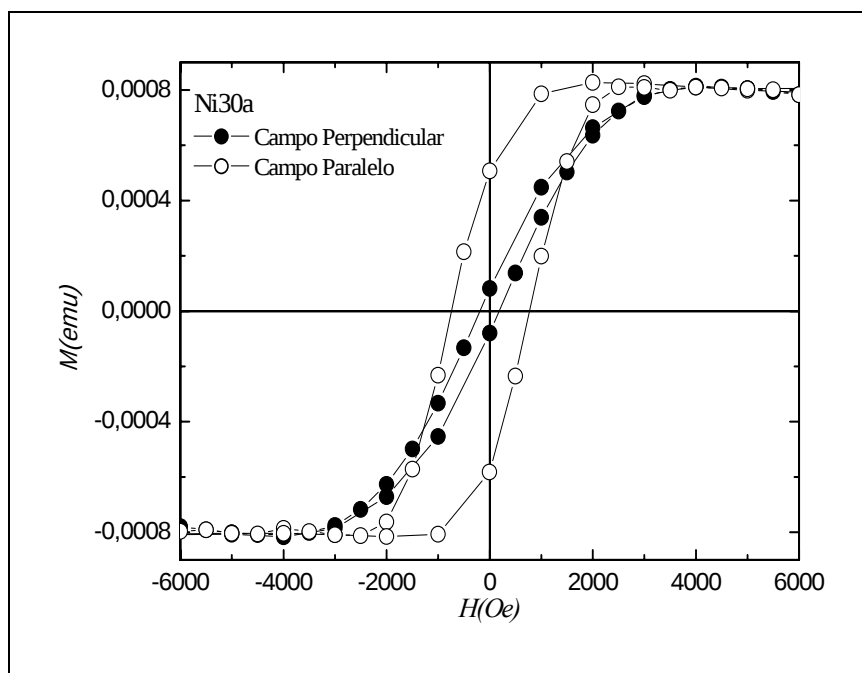


Figura 3-2 Laços de histerese à temperatura ambiente de arranjo de nanofios de níquel da amostra Ni30a obtidos por magnetometria SQUID a 300K.

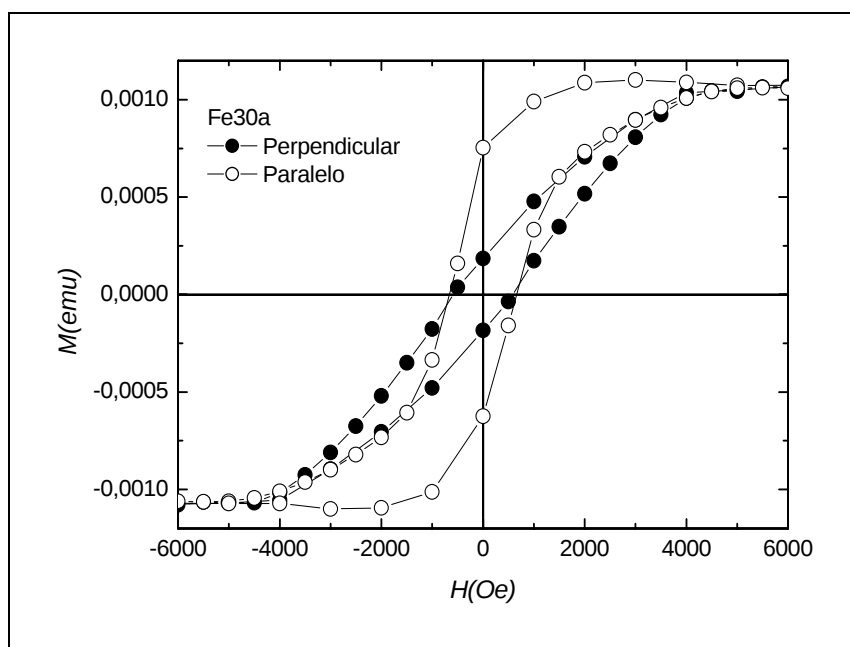


Figura 3-3 Laços de histerese a temperatura ambiente de arranjo de nanofios de ferro da amostra Fe30a obtidos por magnetometria SQUID a 300K.

Podemos observar em ambas as figuras, que o comportamento é o aparentemente previsto para um sistema com predominância de anisotropia uniaxial, resultado que é confirmado mais na frente nas medidas de FMR. Para o caso de nanofios de níquel, o comportamento é mais evidente, pois se observa um campo coercitivo paralelo de 1 kOe e perpendicular de 200 Oe. Outro valor significativo é o da quadratura (M_r/M_s), que para este arranjo de fios de níquel é de 0.6.

Para avaliar o comportamento magnético com a mudança da microestrutura dos fios, realizamos tratamentos térmicos sem campo em amostras de nanofios de níquel. Esperava-se que com o mencionado tratamento, as regiões de contorno de grão diminuiriam, dando origem ao crescimento dos cristais dentro dos fios, alterando-se assim, as propriedades magnéticas do arranjo. O gráfico da Figura 3-4 mostra o laço de histerese para uma amostra de nanofios de níquel observando-se valores do campo coercitivo com campo paralelo e perpendicular de 0.9 kOe e 0.4 kOe respectivamente. Neste caso temos um valor para a quadratura de 0.55. Quando comparada com a mesma medida, mas na amostra tratada termicamente a 300°C durante 5 horas, na Figura 3-5, observa-se um aumento nos valores de campo coercitivo paralelo e perpendicular até 1.1 kOe e 0.5 kOe, respectivamente. Por outra parte, a quadratura também aumenta para 0.7. A origem destes comportamentos e sua relação com a mudança da microestrutura é tratada com mais detalhes no Capítulo 4.

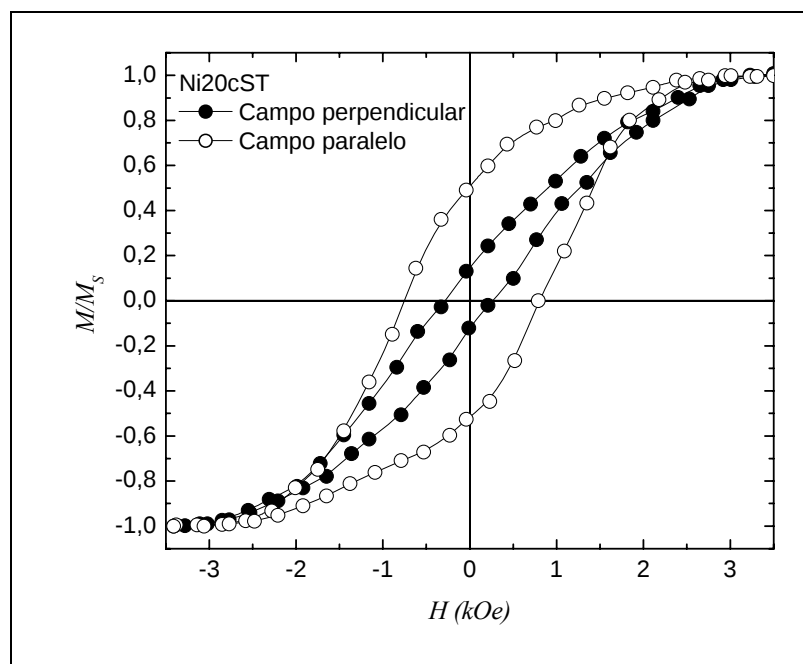


Figura 3-4 Curvas de magnetização para arranjo de fios de níquel sem tratamento térmico amostra Ni20cST (VSM a 300K).

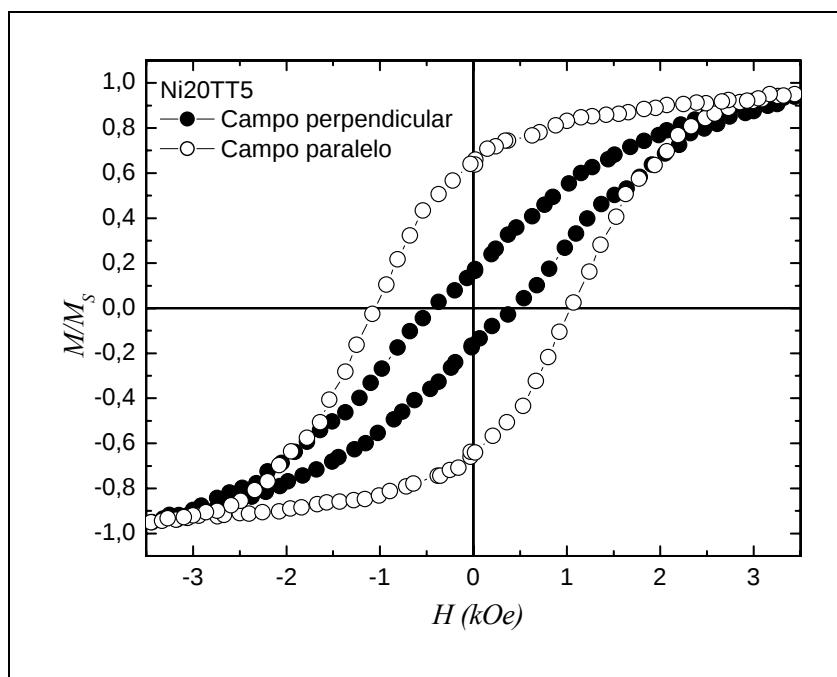


Figura 3-5 Curvas de magnetização para arranjo de fios de níquel tratada termicamente amostra Ni20TT5 (VSM a 300K).

Com objetivo de caracterizar qualitativamente o tipo de interação predominante, realizamos um estudo por meio de *plots* Δm e de Henkel. Para realçar os efeitos eliminando-se ruídos e valorizando as interações de intercâmbio, realizamos as medidas em uma amostra de nanofios de ferro (Fe40a) a 10 K. Na Figura 3-6 mostra-se uma sequência de ciclos menores realizados nesta amostra com objetivo de obter os dados necessários para os gráficos já mencionados.

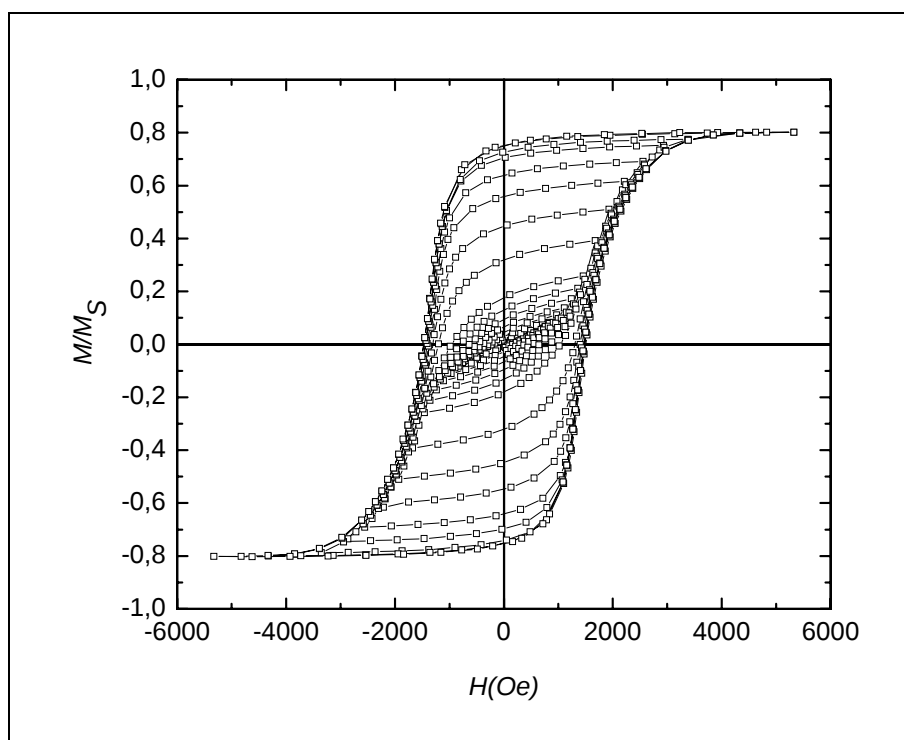


Figura 3-6 Ciclos menores (*Minor loops*) para arranjo de nanofios de ferro (amostra Fe40a) obtidos por magnetometria SQUID.

Para tentar entender o tipo de interação dominante durante os processos de magnetização e desmagnetização do conjunto de nanofios tomamos os valores das remanências desmagnetizantes e isothermas (magnetizantes) e verificamos o comportamento

destas por meio de um *plot* de Henkel (m_d vs m_r) e de um *plot* Δm_d em função do campo aplicado, Figuras 3-8 e 3-9.

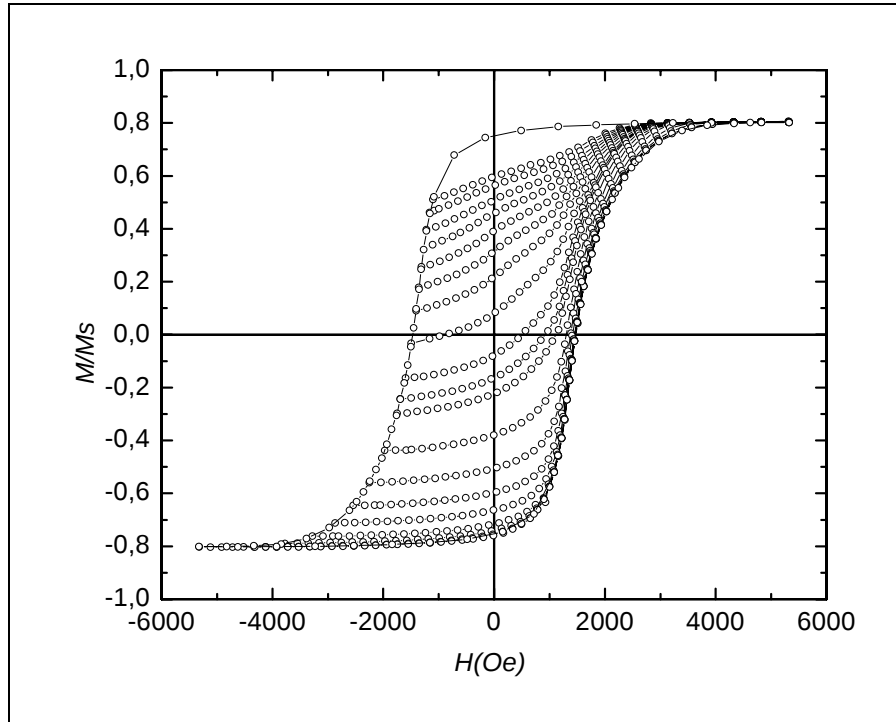


Figura 3-7 Curvas de reversão de primeira ordem (*First Order Reversal Curves*) obtidas a 10K por SQUID na amostra Fe40a.

Os gráficos nas Figuras 3-8 e 3-9 mostram de forma diferente e maneira muito clara, como era esperado, o predomínio das interações desmagnetizantes. As interações desmagnetizantes mais prováveis nestes arranjos são as interações dipolares entre fios estabelecendo-se por sobre as interações magnetizantes. Observa-se um salto muito abrupto no *plot* Δm_d , eliminando qualquer tipo de dúvida que as interações desmagnetizantes (dipolares) jogam um papel fundamental nas propriedades magnéticas destes sistemas.

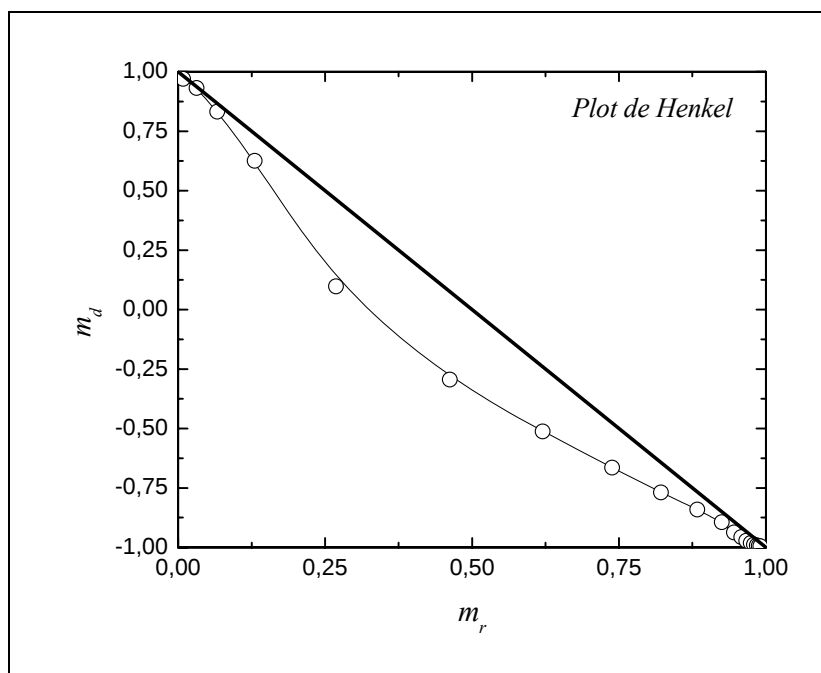


Figura 3-8 Plot de Henkel para arranjo de nanofios de ferro amostra Fe40a a temperatura de 10K

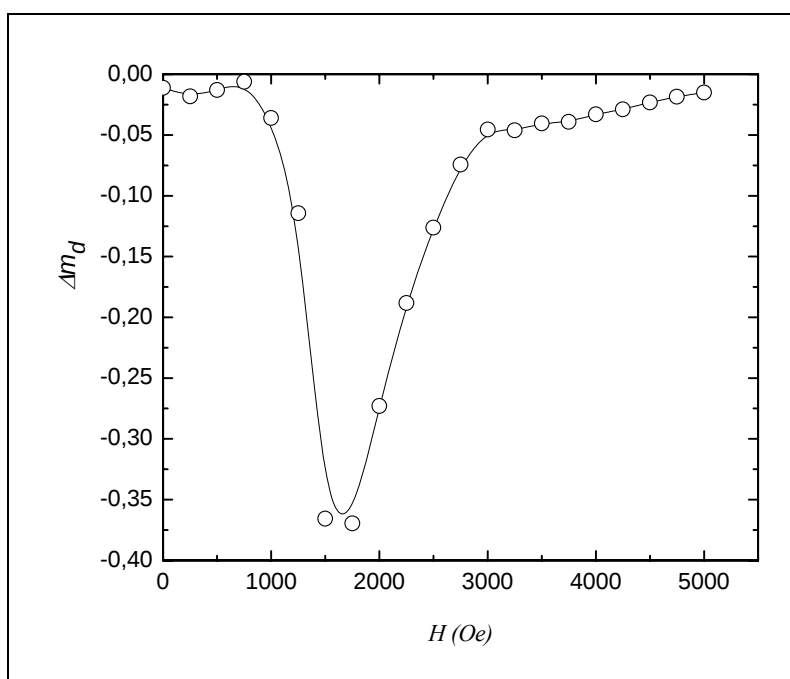


Figura 3-9 Plot Δm_d em função do campo aplicado para arranjo de nanofios de ferro amostra Fe40a a 10K.

Alguns trabalhos na literatura mostram estudos magnéticos em função da temperatura assim como a relação com propriedades ópticas [14-21]. Para descrever melhor o aspecto sobre as interações nestes arranjos, mostra-se no Capítulo 4, o desenvolvimento de um modelo proposto nesta tese que compreende interações entre grãos num fio e a interação dipolar entre fios.

Espera-se que as propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos sejam dependentes de um conjunto de fatores que às vezes são interligados. O primeiro fator a ser levado em conta é a distância entre os fios, pois determina a intensidade da interação dipolar entre eles. O segundo fator é o diâmetro dos fios, que determina, conjuntamente com a distância entre estes, o fator de empacotamento do arranjo e que se manifesta, como veremos mais adiante, no valor do campo de anisotropia efetiva do sistema. O terceiro fator é o comprimento dos fios, que é um parâmetro determinante, pois arranjos podem ou não ser extensos. Esta última condição é às vezes desejável já que quando um arranjo é considerado extenso, as propriedades magnéticas não são modificadas pelas dimensões do mesmo. A condição para considerar um fio longo é que seu diâmetro seja muito menor do que seu comprimento e um arranjo extenso é aquele cujas dimensões laterais são muito maiores ao comprimento dos fios que o compõem. O diâmetro também determina a forma em que ocorrerá a inversão da magnetização nos fios e a possível formação de domínios magnéticos.

Fios nanométricos muito finos em membranas de alumina são policristalinos e formados por uma seqüência de cristalitos alinhados conformando os fios. No caso de fios formados por materiais cuja constante de anisotropia cristalina é baixa, predominam as interações dipolares (ferro, níquel e suas ligas). Já no caso de materiais com constante de anisotropia cristalina com valor considerável, aparecem os efeitos desta energia e

dependendo dos parâmetros de crescimento, poderemos ter predominância de orientações diferentes.

As curvas de magnetização para fios de Fe da Figura 3-10 mostraram alta dependência com a orientação em relação ao campo magnético aplicado (paralelo e perpendicular). Observaram-se $M_R/M_S = 0.68$ para campo paralelo e $M_R/M_S = 0.12$ para campo perpendicular. Esta diferença se deve à alta anisotropia de forma apresentada por estes sistemas (50 nm diâmetro e dezenas de micrômetros). Para os fios de Fe foi observado que a coercividade não depende praticamente da orientação dos fios (diferença de 10 Oe). Quando comparamos as curvas de magnetização obtidas para 10 e 300K (com campo aplicado paralelo aos fios), observamos coercividades de 1350 e 690 Oe, respectivamente. A diferença entre estes valores sugere inicialmente que, mesmo com estas dimensões, não temos rotação em uníssono dos momentos já que uma diferença tão alta não seria obtida por efeitos térmicos sobre a anisotropia magnetocristalina. Claramente que não poderemos descartar outras energias que se podem manifestar à medida que a temperatura baixa tais como: magnetostrictiva, de *exchange* com íons de óxido de ferro, etc. Para fios policristalinos existe a possibilidade de acontecer o acoplamento de intercâmbio entre dois grãos vizinhos à medida que a temperatura baixa. Os átomos desordenados na superfície dos cristais podem começar a interagir por efeitos intercambio até o acoplamento entre dois grãos. Isto provocaria um aumento significativo na anisotropia de forma pelo “crescimento” de grãos. Já para campo perpendicular aos fios observou-se que M_R/M_S permanece praticamente constante.

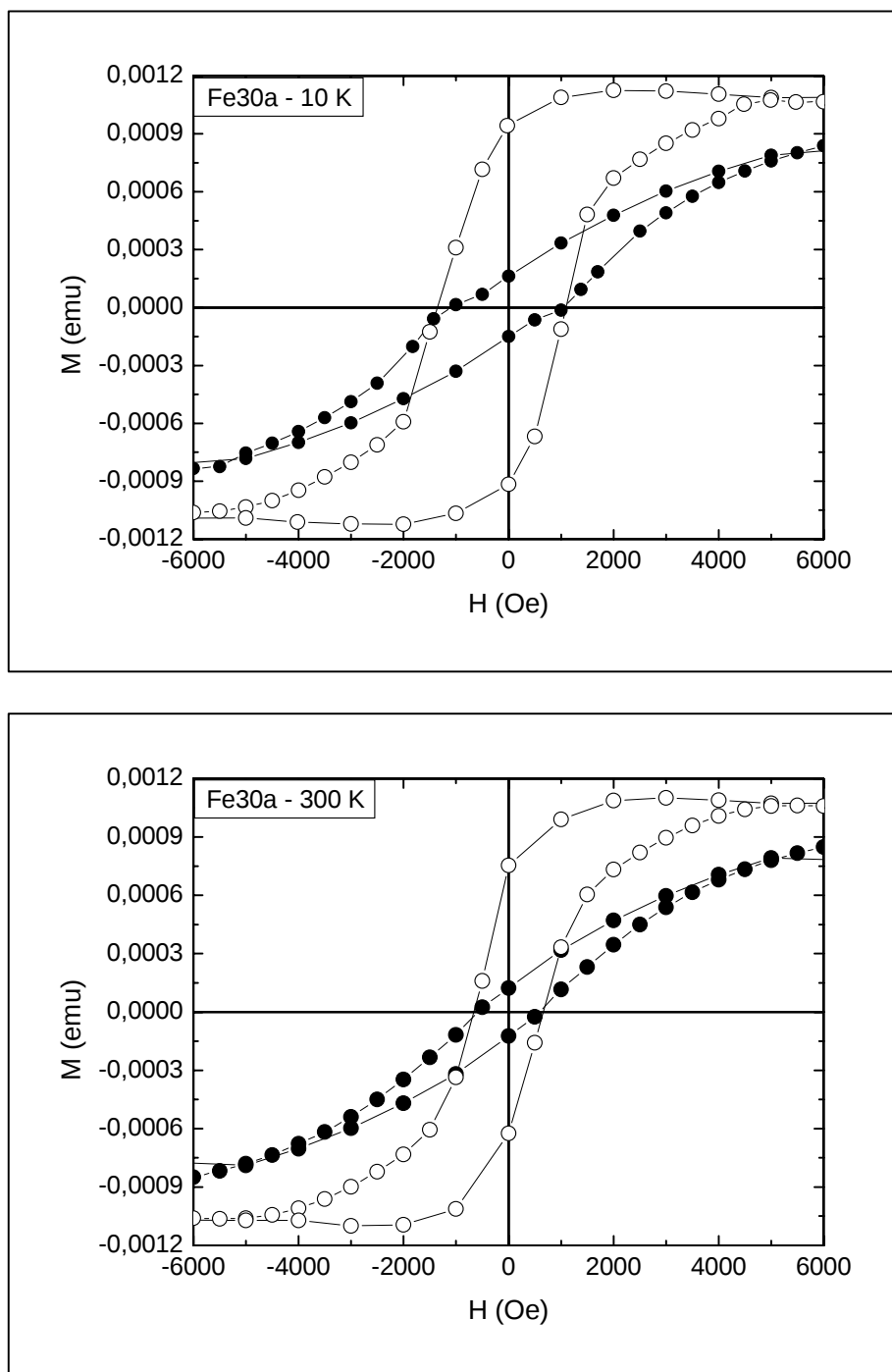


Figura 3-10. Estudo comparativo das curvas de magnetização para arranjos de nanofios de ferro amostra Fe30a a 10K e 300K. Campo paralelo aos fios (círculos vazios) e campo perpendicular aos fios (círculos cheios).

Para nanofios de níquel na Figura 3-11 observamos novamente uma forte dependência com a orientação em relação ao campo aplicado, sendo $M_R/M_S = 0.76$ para campo paralelo e $M_R/M_S = 0.19$ para campo perpendicular aos fios. Este valor permanece constante em relação à temperatura, mostrando-se uma possibilidade de rotação em uníssono dos momentos no material quando invertida a direção do campo. Para ambas as temperaturas foram obtidas coercividades de 710 Oe (para campo paralelo) e 400 Oe (para campo perpendicular) independentemente da temperatura. Este comportamento está de acordo com rotação uniforme dos momentos durante a inversão da magnetização do material.

A diferença do comportamento dos fios de níquel quando comparados aos de ferro apresentados anteriormente, leva a pensar que não são os mesmos mecanismos de reversão da magnetização para ambas as amostras. Uma explicação possível para este resultado é supor que nos arranjos de ferro obtidos neste trabalho, ocorreram efeitos de oxidação ou de formação de fases secundárias que alteram o comportamento magnético do arranjo em relação ao esperado para fios de ferro destas dimensões. A explicação se fundamenta em que o níquel apresenta apenas a valência +2 em quanto que o ferro pode ser encontrado com valências +2 e +3. Além disto a oxidação do ferro pode acontecer muito mais facilmente do que a do níquel em condições normais. Por estes fatos dedicamos o estudo magnético apenas a fios de níquel durante o resto do trabalho.

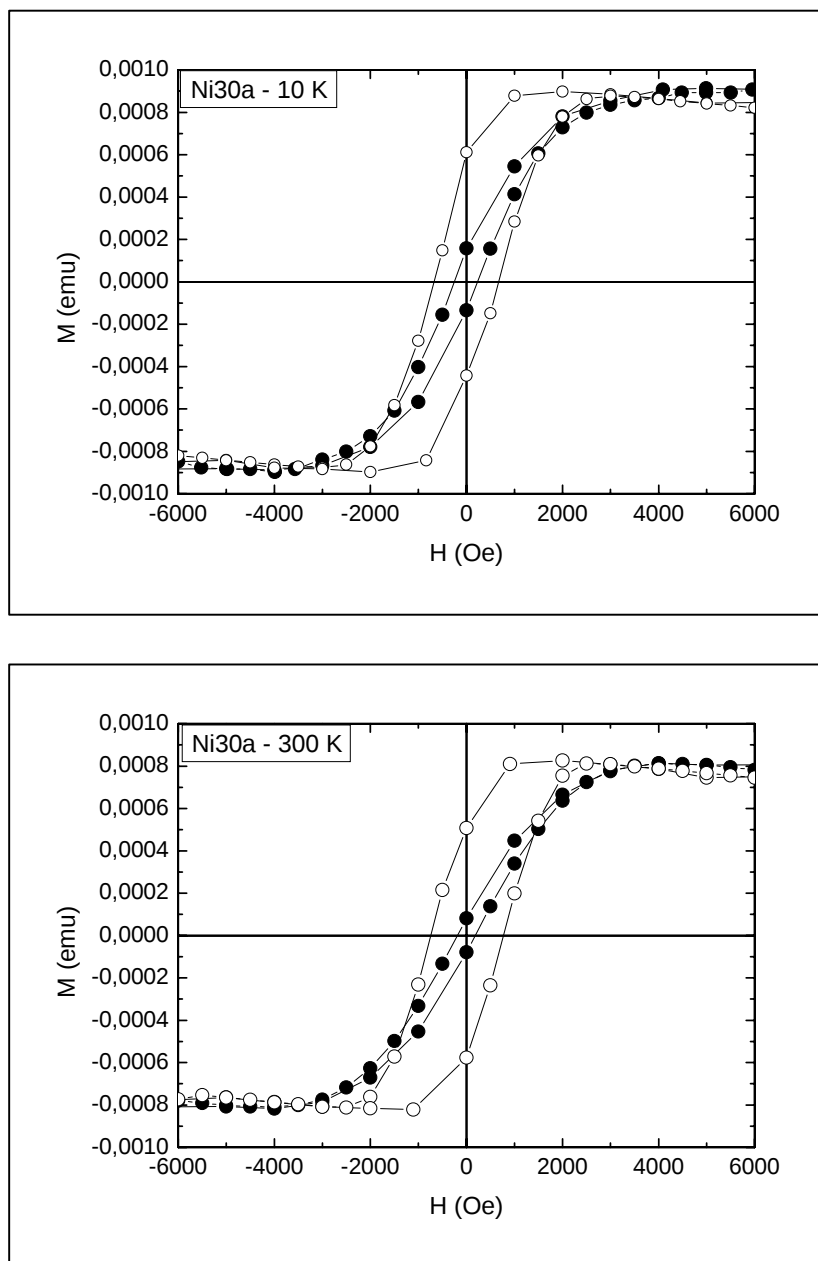


Figura 3-11. Estudo comparativo das curvas de magnetização para arranjos de nanofios de níquel amostra Ni30a a 10K e 300K. Campo paralelo aos fios (círculos vazios) e campo perpendicular aos fios (círculos cheios).

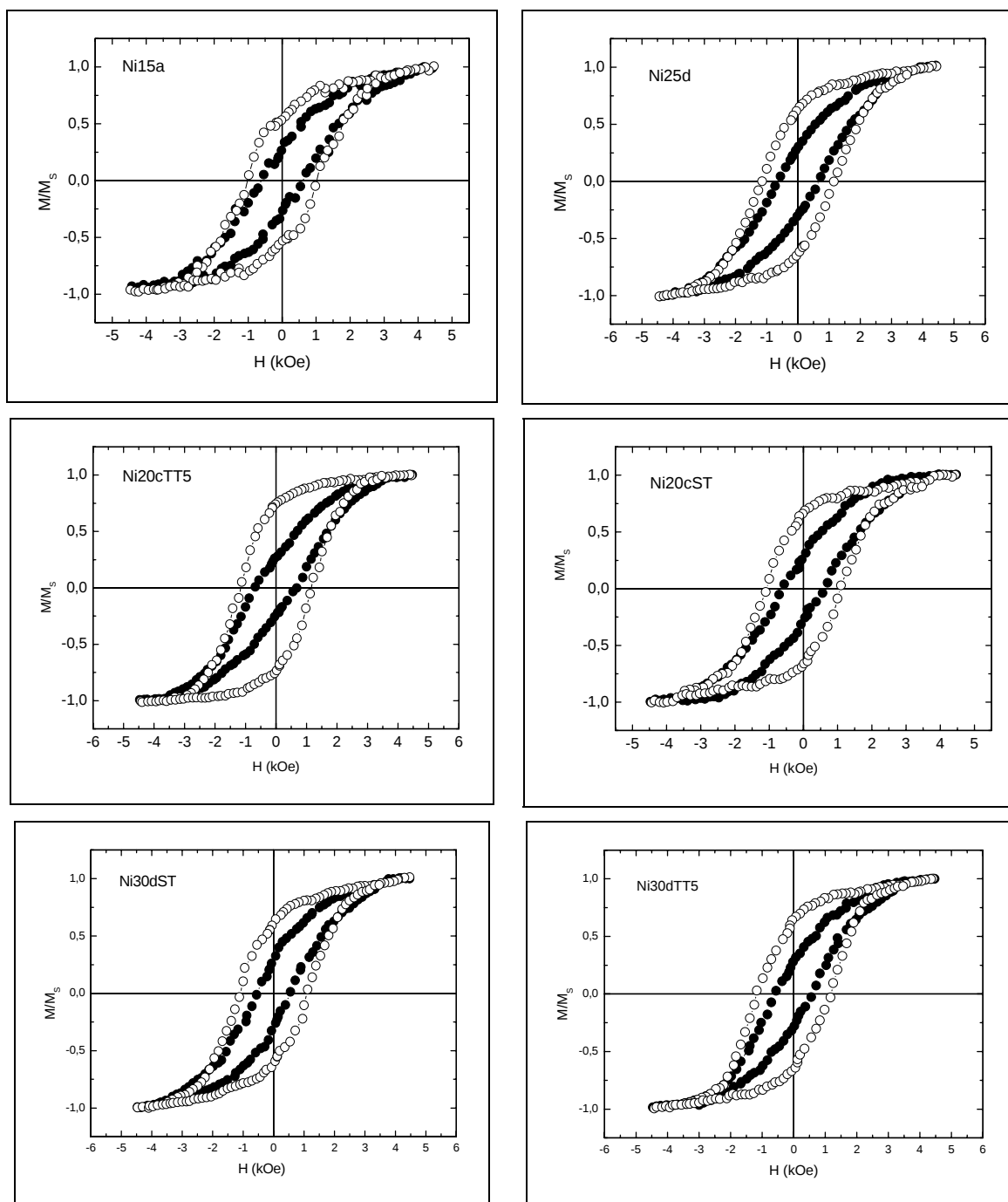


Figura 3-12. Curvas de magnetização para arranjos de nanofios de níquel realizadas em diferentes amostras a

300K

Tendo em vista os comentários expostos anteriormente, nos interessamos neste trabalho em investigar fios de níquel com diâmetro da ordem de 40 nm para garantir a não formação de domínios. Realizamos também, medidas de magnetização para outras amostras de arranjos de fios de níquel, observando-se sempre o mesmo comportamento de acordo com o mostrado na Figura 3-12. A Tabela 3-1 mostra os valores correspondentes à coercividade com campo externo aplicado ao longo e perpendicular aos fios já mostrados nas curvas da Figura 3-12.

Tabela 3-1. Valores de campo coercitivo para arranjos de nanofios de níquel.

Amostra	Diâmetro (nm)	Distância (nm)	$H_{c\perp}$ (kOe)	$H_{c\parallel}$ (kOe)
Ni25d	30	87	0.657	1.131
Ni15a	19	64	0.561	0.982
Ni30dST	35	101	0.532	1.108
Ni30dTT5	35	101	0.561	1.159
Ni20cST	25	76	0.583	1.085
Ni20cTT5	25	76	0.583	1.182

3.2. Ressonância ferromagnética em arranjos de nanofios

Medidas de ressonância ferromagnética têm sido usadas para investigar a anisotropia em arranjos de nanofios [22-24]. Para introduzir melhor este assunto façamos uma análise breve do tratamento normalmente seguido. A equação de movimento que determina o comportamento da magnetização sem amortecimento é

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}. \quad (3.15)$$

Para resolver esta expressão, transformando-a numa forma conveniente para o trabalho, adotamos coordenadas naturais da magnetização. Da Figura 3-13 as componentes do campo magnético neste sistema serão:

$$\begin{aligned} H_M &= H_x \sin(\theta) \cos(\phi) + H_y \sin(\theta) \sin(\phi) + H_z \cos(\theta) \\ H_\theta &= H_x \cos(\theta) \cos(\phi) + H_y \cos(\theta) \sin(\phi) - H_z \sin(\theta) \\ H_\phi &= -H_x \sin(\phi) + H_y \cos(\phi) \end{aligned} \quad (3.16)$$

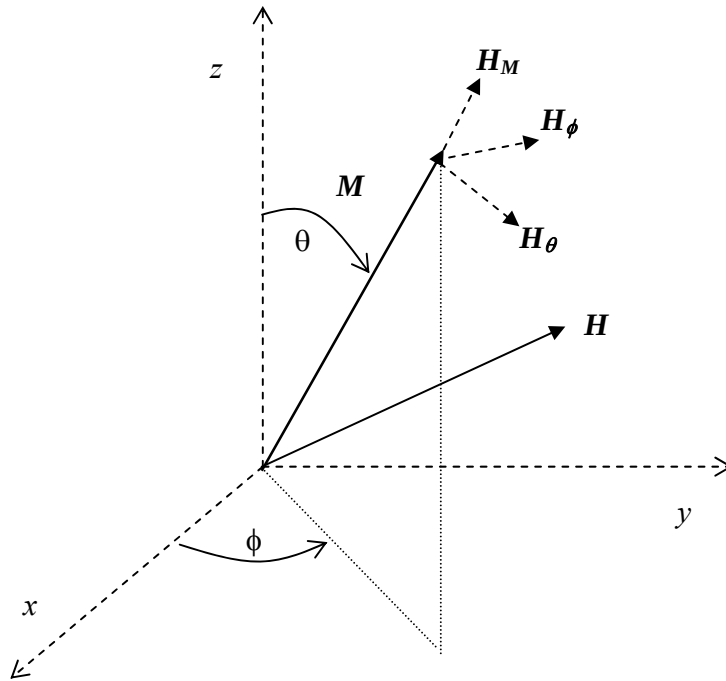


Figura 3-13 Componentes do campo externo $\mathbf{H}$ no sistema natural de $\mathbf{M}$.

De uma forma mais explícita, a equação de movimento será

$$\begin{pmatrix} \dot{M}_x \\ \dot{M}_y \\ \dot{M}_z \end{pmatrix} = -\gamma \begin{vmatrix} \mathbf{i} & \mathbf{j} & \mathbf{k} \\ M_x & M_y & M_z \\ H_x & H_y & H_z \end{vmatrix}. \quad (3.17)$$

Tendo em conta a forma das componentes do campo no sistema natural da magnetização, desenvolvemos a equação (3.17) com as componentes da magnetização em coordenadas esféricas (considerando o módulo de $\mathbf{M}$ constante). Depois de alguns cálculos, o sistema de equações se resume a

$$\begin{aligned} \frac{d\theta}{dt} &= \gamma H_\phi \\ \frac{d\phi}{dt} &= -\gamma \frac{H_\theta}{\sin(\theta)} \end{aligned} \quad (3.18)$$

Para resolver este sistema no equilíbrio termodinâmico tomamos a forma do diferencial da energia livre, f com força generalizada H_M

$$\begin{aligned} df &= \frac{\partial f}{\partial M} dM + \frac{\partial f}{\partial T} dT \\ H_M &= -\frac{\partial f}{\partial M} \end{aligned} \quad (3.19)$$

sendo H_θ e H_ϕ componentes nulas no equilíbrio (θ_0 ; ϕ_0). Para determinar a orientação do vetor magnetização, basta resolver as derivadas $f_\theta = 0$ e $f_\phi = 0$. Considerando pequenos desvios da magnetização em relação à posição de equilíbrio, temos:

$$\begin{aligned} H_\theta &= -\frac{f_\theta}{M} \\ H_\phi &= -\frac{f_\phi}{M \sin(\theta)} \end{aligned} \quad , \quad (3.20)$$

onde as derivadas da energia podem ser obtidas por uma expansão em relação à posição de equilíbrio como

$$\begin{aligned} f_\theta &= f_{\theta\theta}\delta\theta + f_{\theta\phi}\delta\phi \\ f_\phi &= f_{\phi\theta}\delta\theta + f_{\phi\phi}\delta\phi \end{aligned} \quad (3.21)$$

e as equações de movimento podem ser reescritas como

$$\begin{aligned} \frac{d(\delta\theta)}{dt} &= \gamma H_\phi \\ \frac{d(\delta\phi)}{dt} &= -\gamma \frac{H_\theta}{\sin(\theta)} \end{aligned} \quad . \quad (3.22)$$

Desta forma

$$\begin{aligned} \frac{M \sin(\theta)}{\gamma} \frac{d(\delta\phi)}{dt} &= f_{\theta\theta} \delta\theta + f_{\theta\phi} \delta\phi \\ - \frac{M \sin(\theta)}{\gamma} \frac{d(\delta\theta)}{dt} &= f_{\phi\theta} \delta\theta + f_{\phi\phi} \delta\phi \end{aligned} \quad (3.23)$$

Para resolver o sistema de equações anterior propomos as soluções harmônicas

$$\begin{aligned} \delta\theta &= A \exp(i\omega t) \\ \delta\phi &= B \exp(i\omega t) \end{aligned} \quad (3.24)$$

com isso reduzimos o nosso problema à solução de um sistema algébrico

$$\begin{aligned} 0 &= f_{\theta\theta} A + \left[f_{\theta\phi} - iM \sin(\theta_o) \frac{\omega}{\gamma} \right] B \\ 0 &= \left[f_{\phi\theta} + iM \sin(\theta_o) \frac{\omega}{\gamma} \right] A + f_{\phi\phi} B \end{aligned} \quad (3.25)$$

A solução para o sistema de equações anterior será não trivial se

$$\omega = \frac{\gamma}{M \sin(\theta_o)} \left[f_{\theta\theta} f_{\phi\phi} - f_{\theta\phi}^2 \right]^{1/2} \quad (3.26)$$

esta expressão dá a frequência de ressonância ferromagnética de FMR utilizada nas nossas experiências. Observe que f_{ij} são as segundas derivadas da energia livre em relação aos ângulos.

As medidas de FMR nos arranjos de nanofios neste trabalho foram realizadas utilizando-se um espectrômetro de banda-X pertencente ao Departamento de Física da UFPE e algumas medidas foram obtidas num espectrômetro comercial na mesma configuração no Instituto de Física da UFG.

Como já previsto, arranjos de nanofios ferromagnéticos mostram anisotropia magnética uniaxial, com campo efetivo H_A , desta forma com o campo externo aplicado em $\theta_H = \pi/2$ e com os fios orientados como representado na Figura 3-9 teremos para a energia livre

$$f = \frac{MH_A}{2} [\sin^2(\theta)\sin^2(\phi) + \cos^2(\theta)] - MH \sin(\theta)\cos(\phi - \phi_H). \quad (3.27)$$

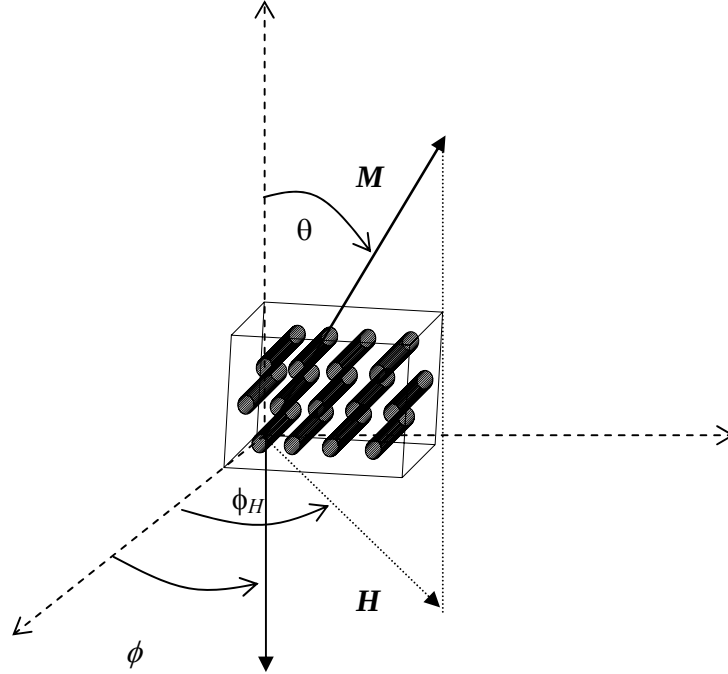


Figura 3-14 Configuração de eixos em relação à amostra para cálculo de frequência de FMR.

O equilíbrio do sistema em relação às coordenadas angulares implica a condição necessária

$$f_{\theta} = -\frac{MH_A}{2}\cos^2(\phi)\sin(2\theta) - MH\cos(\theta)\cos(\phi - \phi_H) = 0 \quad (3.28)$$

$$f_{\phi} = \frac{MH_A}{2}\sin^2(\theta)\sin(2\phi) + MH\sin(\theta)\sin(\phi - \phi_H) = 0$$

e a partir destas expressões obtemos para o equilíbrio

$$\theta_o = \frac{\pi}{2} \quad (3.29)$$

$$H_A \sin(2\phi_o) + 2H \sin(\phi_o - \phi_H) = 0$$

que são as condições utilizadas para o cálculo auto-consistente de H_A mostrado no Anexo I.

Determinando agora as segundas derivadas da energia livre para garantir a condição suficiente de mínimo, teremos

$$f_{\theta\theta} = -MH_A \cos^2(\phi)\cos(2\theta) + MH\sin(\theta)\cos(\phi - \phi_H)$$

$$f_{\theta\phi} = \frac{MH_A}{2}\sin(2\phi)\sin(2\theta) + MH\cos(\theta)\cos(\phi - \phi_H) \quad (3.30)$$

$$f_{\phi\phi} = MH_A \sin^2(\theta)\cos(2\phi) + MH\sin(\theta)\cos(\phi - \phi_H)$$

Utilizando as equações (3.27) e (3.28), a frequência de FMR para arranjos de nanofios será

$$\left(\frac{\omega}{\gamma}\right)^2 = [H_A \cos^2(\phi) + H \cos(\phi - \phi_H)] \times [H_A \cos(2\phi) + H \cos(\phi - \phi_H)]. \quad (3.31)$$

O nosso problema é determinar experimentalmente o campo de anisotropia, H_A para arranjos de nanofios ferromagnéticos e relacioná-lo com a microestrutura destes sistemas. Como veremos no próximo capítulo, os trabalhos na literatura mostram que H_A é linear com o fator de empacotamento P dos fios no arranjo. Com base neste fato e com base em outros aspectos, que serão mencionados mais na frente, faremos uma análise mais detalhada.

A Figura 3-15 mostra as curvas de FMR típicas para um arranjo de nanofios. Neste caso mostramos as medidas realizadas em um arranjo de fios de níquel com o campo magnético aplicado paralelo e perpendicular aos fios. Observa-se nesta figura que, quando o campo externo é paralelo ao fio, o campo de ressonância é menor do que no caso em que o campo externo é perpendicular aos fios.

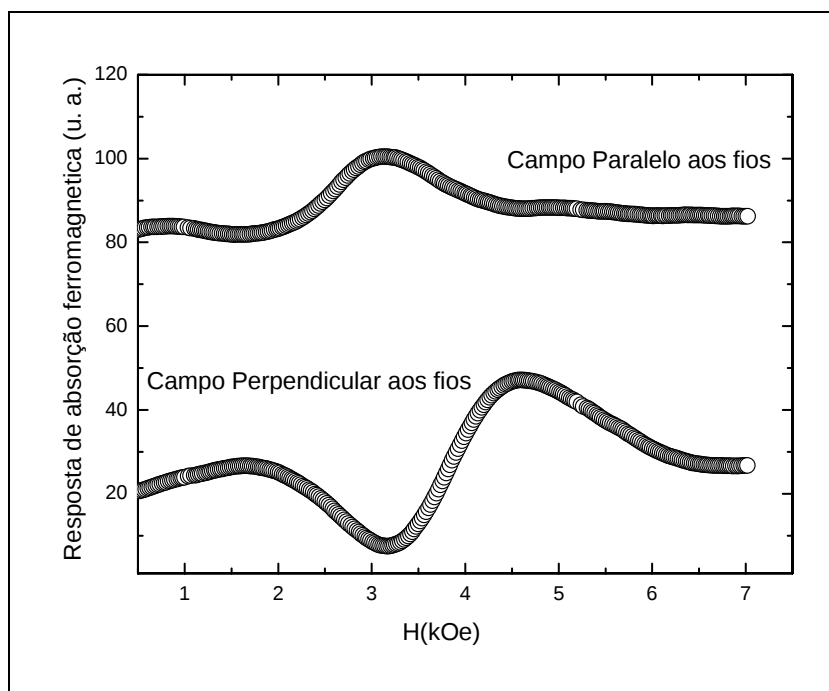


Figura 3-15 Medida de FMR de arranjo de nanofios de níquel (amostra Ni20cTT5).

As medidas apresentadas da Figura 3-16 foram realizadas no Instituto de Física de Goiás para altos campos nas amostras Ni20e, Ni40a, Fe15a, Fe30a, e Fe30b. Estas curvas indicam a presença de uma fase paramagnética caracterizada por uma linha de ressonância larga na região $g = 2.0$, sem nenhuma dependência angular de campo de ressonância. Este comportamento foi observado em todas as amostras analisadas posteriormente e pode ser atribuído à presença de óxido de ferro. Sugere-se também que a fase paramagnética seja devido à existência de grande proporção de contorno de grãos nestes materiais característico de nanoestruturas. Este aspecto será retomado no final do próximo capítulo onde introduzimos uma constante de anisotropia de superfície para estes efeitos.

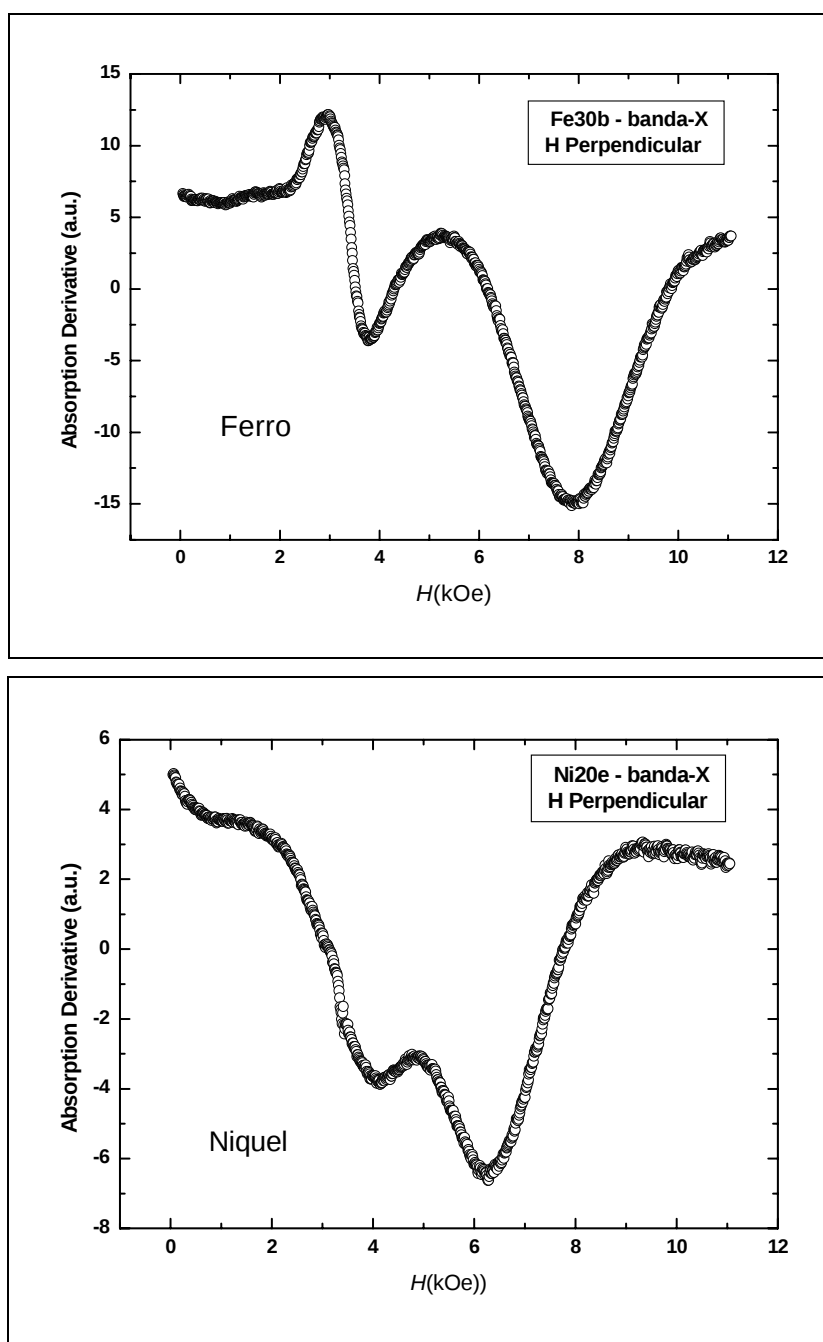


Figura 3-16 Espectro de absorção de EPR em banda X para altos campos em amostras de nanofios de ferro e de níquel.

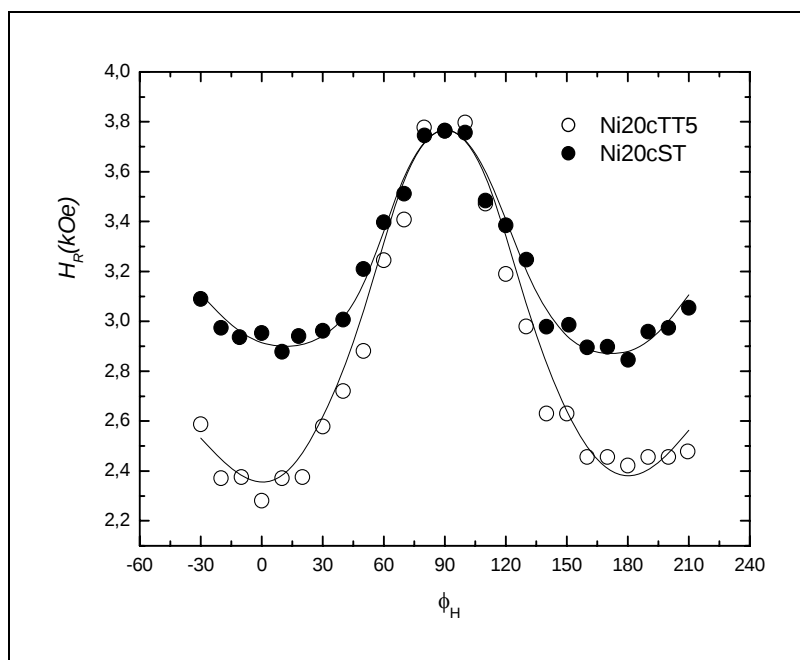


Figura 3-17 Dependência angular de H_R para arranjo de nanofios de níquel (círculos cheios, amostra Sem tratamento Ni20cST e círculos vazios, amostra tratada termicamente Ni20cTT5).

Na Figura 3-17 se observa a dependência do campo de ressonância, H_R com o ângulo de aplicação do campo externo (em relação ao eixo de simetria dos fios). As curvas nesta figura referem-se a um arranjo de fios de níquel logo após serem depositados (círculos cheios) e para o mesmo sistema depois de um tratamento térmico durante 5 horas a 300°C (círculos vazios). As curvas confirmam o caráter uniaxial da anisotropia para arranjos de fios deste tipo, induzida pela alta anisotropia de forma dos fios. Nesta dependência observa-se que para a amostra não tratada termicamente o campo de anisotropia $H_A = 0.5$ kOe, já para o arranjo tratado termicamente durante 5 horas o campo de anisotropia $H_A = 0.75$ kOe.

Como mencionado anteriormente, o objetivo principal deste trabalho é mostrar como as mudanças microestruturais se manifestam em mudanças nas características

magnéticas dos arranjos estudados aqui. No próximo capítulo nos deteremos especificamente no estudo da relação entre o campo de anisotropia para estes arranjos e suas propriedades microestruturais. Para estes fins relacionaremos os fios a cadeias de elipsóides tendo em conta o seu caráter policristalino.

Referências do capítulo

- [1] D. J. Sellmyer, M. Zheng and R Skomski. Journal of Physics: Condensed Matter **13**, R433-R460 (2001).
- [2] Hysteresis in magnetism for physicists, materials scientists and engineers. G. Bertotti. Academic Press. ISBN: 0-12-093270-9. Chapter: 1 pp. 3. Copyright 1998.
- [3] H. Zheng, M. Zheng, R. Skomski, D. J. Sellmyer, Y. Liu, L. Menon and S. Bandyopadhyay. Journal of Applied Physics **87**, 4718 (2000).
- [4] M. Zheng, R. Skomski, Y. Liu and D. J. Sellmyer. Journal of Physics: Condensed Matter **12**, L497-L503 (2000).
- [5] K. H. Lee, H. Y. Lee, W. Y. Jeung and W. Y. Lee. Journal of Applied Physics **91**, 8513 (2002).
- [6] D. H. Qin, L. Cao, Q. Y. Sun, Y. Huang and H. L. Li. Chemical Physics Letters **358** 484-488 (2002).
- [7] J. Rivas, A. Kazadi Mukenga Bantu, G. Zaragoza, M. C. Blanco and M. A. Lopez-Quintela. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **249**, 220-227 (2002).
- [8] H. R. Khan and K. Petrikowski. Materials Science and Engineering C **19**, 345-348 (2002).
- [9] H. R. Khan and K. Petrikowski. Journal of Magnetism and Magnetic Materials **249**, 458-461 (2002).
- [10] Dong-Huan Qin, Yong Peng, Lin Cao and Hu-Lin Li. Chemical Physics Letters **374**, 661-666 (2003).

- [11] T. G. Sorop, K. Nielsch, P. Göring, M. Kröll, W. Blau, R. B. Wehrspohn, U. Gösele and L. J. de Jongh. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 1656-1657 (2004).
- [12] H. N. Hu, H. Y. Chen, J. L. Chen and G. H. Wu. *Physica B* **368**, 100-104 (2005).
- [13] Jian Qin, Josep Nogués, Maria Mikhaylova, Anna Poig, Juan S. Muñoz and Mamoun Muhammed. *Chem. Mater.* **17**, 1829-1834 (2005).
- [14] Feiyue Li and R. M. Metzger. *Journal of Applied Physics* **81**, 3806-3808(1997).
- [15] P. M. Paulus, F. Luis, M. Kröll, G. Schmid and L. J. de Jongh. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **224**, 180-196 (2001).
- [16] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopaddhyay and D. J. Sellmyer. *Physical Review B* **65**, 134426 (2002).
- [17] X. Y. Zhang, G. H. Wen, Y. F. Chan, R. K. Zheng, X. X. Zhang and N. Wang. *Applied Physics Letters* **83**, 3341-3343 (2003).
- [18] J. Stankiewicz, F. Luis, A. Camón, M. Kröll, J. Bartolomé, W. Blau. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 1637-1639 (2004).
- [19] Jian-Hua Gao, Da-Li Sun, Qing-Feng Zhan, Wei He and Zhao-Hua Cheng. *Physical Review B* **75**, 064421 (2007)
- [20] Z. K. Wang, M. H. Kuok, S. C. Ng, H. J. Fan, D. J. Lockwood, K. Nielsch and R. B. Wehrspohn. *Mater. Phys. Mech.* **4**, 22-24 (2001).
- [21] Jen-Bin Shi, Yu-Cheng Chen, Chia-Wei Lee, Ya-Ting Lin, Chien Wu and Chih-Jung Chen. *Materials Letters* **62**, 15-18 (2008).
- [22] T. G. Sorop, C. Untiedt, F. Luis, M. Kröll, M. Rasa and L. J. de Jongh. *Physical Review B* **67**, 014402 (2003).

- [23] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, K. Pirota, A. Asenjo, D. Navas, J. Velásquez, P. Vargas and C. Ramos. *European Physical Journal B* **40**, 489-497 (2004).
- [24] A. Butera, S. S. Kang, D. E. Nikles and J. W. Harrell. *Physica B* **354**, 108-112 (2004).

Capítulo 4. Campo de anisotropia para arranjos de nanofios ferromagnéticos.

4.1 Revisão bibliográfica sobre modelos para campo de anisotropia de arranjos de nanofios magnéticos.

Desde a década de 1950 o estudo de fios magnéticos longos vem chamando a atenção da comunidade científica. Para determinar os modos de reversão da magnetização nestes sistemas têm sido utilizadas tradicionalmente, as equações de Brown [1], o método variacional [2] e outras aproximações. Entre os modos sugeridos com maior frequência, encontram-se o de rotação coerente, curling e buckling. Desde o início apareceram contradições entre os resultados teóricos e experimentais, e parte destes problemas permanecem até os dias de hoje [3-15].

Quando arranjos de nanofios são estudados as interpretações complicam ainda mais, devido às interações entre fios. Diversos grupos tentam resolver este problema utilizando simulação computacional sendo que, o tempo de cálculo aumenta muito rapidamente com o número de fios colocados no arranjo. É por isto que os trabalhos computacionais apresentam cálculos para uma dezena de fios, no máximo. Cabe ressaltar que este é um agravante sério devido ao fato de que a quantidade de fios no arranjo determina as propriedades do sistema, já que nestes predominam as interações dipolares que são de longo alcance. Outro aspecto desfavorável para este enfoque é que nos trabalhos utilizando simulação computacional não surgem expressões analíticas que mostrem claramente a

dependência do campo de anisotropia e de outras magnitudes, com as propriedades microestruturais dos fios [6-11].

Uma das tentativas de destaque para explicar o comportamento de arranjos de nanofios ferromagnéticos é a apresentada nos trabalhos de Skomski e colaboradores [12, 14, 15]. Em seus trabalhos se defende a idéia de inversão da magnetização a partir da existência de modos localizados. Esta idéia se sustenta da existência de irregularidades na estrutura real dos fios que compõem o arranjo. A idéia de modos localizados toma força quando analisados os dados de viscosidade magnética que revelam que o volume de ativação é muito menor do que o volume de um fio, contradizendo assim a consistência do modo coerente e outros modos não localizados. A tentativa de Skomski *et al* [12, 14] até o presente é qualitativa e para justificar quantitativamente são utilizados cálculos micromagnéticos através de métodos computacionais, limitando-se a poucos fios e, portanto deixando dúvidas do comportamento sugerido.

G. C. Han *et al* [16] com o estudo do comportamento do campo coercitivo e da quadratura em função do ângulo do campo externo aplicado defenderam a idéia de que a reversão ocorre por meio de modo curling, propondo para o campo de anisotropia, a seguinte expressão:

$$H_A = 2\pi M_s - 6,3\pi M_s \frac{R^2 L}{d^3} \quad (4.1)$$

onde R , d e L são respectivamente o raio dos fios, a menor distância entre eles no arranjo e seu comprimento.

Analisando esta expressão e tendo em conta que o fator de empacotamento de fios no arranjo hexagonal é dado por

$$P = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{R^2}{d^2} \quad (4.2)$$

o campo de anisotropia poderá expressar-se como

$$H_A = 2\pi M_S [1 - x_0 P] \quad (4.3)$$

$$x_0 = \frac{L}{d}$$

É muito claro que de acordo com esta expressão, para fios cada vez mais longos teremos um campo de anisotropia sempre mais negativo, contradizendo assim os experimentos já conhecidos para arranjos de nanofios. Não significa que não se espere uma dependência das propriedades magnéticas com o comprimento dos fios no arranjo, mas intuitivamente espera-se que exista uma dependência que a partir de um determinado comprimento não seja mais relevante. Desta forma, diversas tentativas de explicar a dependência do campo de anisotropia com parâmetros microestruturais têm aparecido na literatura [17, 18].

Com o objetivo de realizar um estudo sobre a influência do fator de empacotamento P nas propriedades magnéticas de arranjos, Encinas-Oropesa *et al* [19] comprovaram experimentalmente uma correspondência baseada numa aproximação de campo médio. Esta

tentativa baseia-se na proposta de U. Netzelmann para sistemas de partículas em fitas de gravação magnética [20]. De acordo com o resultado do trabalho da referência [19]

$$H_A = 2\pi M_S [1 - 3P]. \quad (4.4)$$

Esta expressão sugere que para empacotamento, P menor a 1/3 a direção de fácil magnetização do arranjo é ao longo dos fios, sofrendo uma mudança para plano fácil (perpendicular aos fios) quando o empacotamento aumenta. Em virtude de que este trabalho foi realizado para fios relativamente grossos (poucas centenas de nanômetros), outros trabalhos recentes tentam mostrar a veracidade da expressão para fios mais finos (poucas dezenas de nanômetros) [21-24]. Mesmo assim, surgem novas tentativas onde os autores contradizem a expressão de Encinas-Oropesa *et al.* e propõem a mudança de eixo fácil para empacotamento igual a 0.5, por exemplo. Uma deficiência das tentativas já mencionadas é que não se expressa relação explícita entre o campo de anisotropia e os parâmetros microestruturais dos fios. Inicialmente para nosso trabalho se faz importante compreender os termos da expressão referida em [19], que será explicada com detalhes no próximo tópico.

4.2 Aproximação de Encinas-Oropesa (campo médio).

Com os estudos do campo de anisotropia para fitas de gravação magnética, U. Netzelmann [20] propôs que para os sistemas de partículas que compõem as fitas, as

interações dipolares poderiam ser descritas na aproximação de campo médio por uma densidade de energia dada por:

$$f_{dip} = \frac{1}{2}(1-p)\vec{M} \overset{\leftrightarrow}{N} \vec{M} + \frac{1}{2}p\vec{M} \overset{\leftrightarrow}{N^t} \vec{M} \quad (4.5)$$

onde p é o empacotamento volumétrico das partículas nas fitas e as matrizes $\overset{\leftrightarrow}{N^t}$ e $\overset{\leftrightarrow}{N}$ descrevem os fatores desmagnetizantes da amostra e das partículas respectivamente. Analisemos o caso em que o sistema seja composto por um arranjo extenso de fios infinitos numa matriz porosa de alumina, sendo:

$$\begin{aligned} f_{dip} = & \frac{1}{2}(1-P) \begin{pmatrix} M_x & M_y & M_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_x & 0 & 0 \\ 0 & N_y & 0 \\ 0 & 0 & N_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} + \dots \\ & \dots + \frac{1}{2}P \begin{pmatrix} M_x & M_y & M_z \end{pmatrix} \begin{pmatrix} N_x^t & 0 & 0 \\ 0 & N_y^t & 0 \\ 0 & 0 & N_z^t \end{pmatrix} \begin{pmatrix} M_x \\ M_y \\ M_z \end{pmatrix} \end{aligned} \quad (4.6)$$

Resolvendo este sistema teremos que

$$f_{dip} = \frac{1}{2}(1-P)(N_x M_x^2 + N_y M_y^2 + N_z M_z^2) + \frac{1}{2}P(N_x^t M_x^2 + N_y^t M_y^2 + N_z^t M_z^2). \quad (4.7)$$

Observemos que para fios utilizamos P para o empacotamento volumétrico, que coincide com o empacotamento transversal (vista superior) dos poros nas membranas, como referido no Capítulo 3. Desta forma na saturação,

$$\vec{M} = (M_s \sin(\theta)\cos(\phi) \quad M_s \sin(\theta)\sin(\phi) \quad M_s \cos(\theta)) \quad (4.8)$$

$$\vec{N} = \begin{pmatrix} 2\pi & 0 & 0 \\ 0 & 2\pi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (4.9)$$

$$\vec{N}^t = \begin{pmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4\pi \end{pmatrix}, \quad (4.10)$$

onde poderemos reescrever a energia de interação dipolar como

$$f_{dip} = \frac{2\pi M_s^2}{2}(1-3P)\sin^2(\theta) + \frac{4\pi M_s^2}{2}P. \quad (4.11)$$

Desconsiderando o termo que não apresenta dependência angular teremos a expressão genérica de um sistema com anisotropia uniaxial

$$f_{dip} = \frac{H_A M_s}{2}\sin^2(\theta). \quad (4.12)$$

O campo de anisotropia H_A , terá três contribuições fundamentais de acordo com este modelo: uma que leva em consideração a magnetização ao longo dos fios, que é originada pela forma individual destes; Teremos ademais uma contribuição que se deve à forma da amostra como um arranjo extenso (filme extenso) que leva a magnetização para a direção perpendicular aos fios e uma contribuição que se origina na superfície lateral dos fios originando uma interação entre estes. Assim finalmente temos:

$$\begin{aligned} H_A &= 2\pi M_S - 2\pi P M_S - 4\pi P M_S \\ H_A &= 2\pi M_S (1 - 3P) \end{aligned} \quad (4.13)$$

Alguns trabalhos não consideram o termo intermediário devido à interação de dipolos não compensados na superfície lateral dos fios. A última expressão é consistente devido ao fato de se originar de um estudo experimental e uma análise posterior que leva a um bom ajuste com os dados experimentais. Assim, a dificuldade antes mencionada para determinar uma expressão a partir de primeiros princípios, faz com que o trabalho de Encinas-Oropesa seja até o momento uma das tentativas mais bem sucedidas na descrição magnética destes sistemas.

Surge naturalmente a dúvida sobre o papel da microestrutura nas propriedades magnéticas destes arranjos. Sellmyer *et al.* [12, 14] introduziram a possibilidade de inversão da magnetização a partir de modos localizados que surgem nas regiões onde existem defeitos estruturais e impurezas no fio. Os trabalhos mostrados por este grupo são muito qualitativos e considera-se a energia de intercâmbio ao longo de todo o fio. Este último aspecto sempre deixa dúvidas, devido à grande proporção de fronteiras de grãos e

material desordenado, regiões onde a interação de troca muitas vezes é desprezível. Este aspecto deve ser tido em conta pela alta quantidade de momentos frustrados e sem acoplamento ferromagnético com os seus vizinhos nestas regiões.

Wei Chen *et al.* propuseram, em função das falhas já mencionadas dos outros modelos, que os fios são considerados como uma cadeia de elipsóides para explicar as propriedades magnéticas de nanofios da liga $\text{Fe}_x\text{Co}_{1-x}$ [25, 26]. O maior problema deste modelo é a não inclusão do fator de empacotamento, P ou em outras palavras as interações entre os fios que desempenham um papel fundamental nas propriedades de arranjos de nanofios magnéticos [27-29].

Desta forma neste capítulo propomos alternativas para uma expressão que relacione as características estruturais e morfológicas de arranjos de nanofios com as suas propriedades magnéticas. Para a nossa proposta partimos do fato de que os fios são policristalinos e consideramos nanofios finos para garantir que a estrutura interna está composta por um arranjo de cristais alinhados ao longo do eixo do fio. Tem-se em conta, além disto, que o diâmetro destes cristais e, portanto dos fios esteja perto do limite para configuração mono-domínio.

4.3 Modelo de cadeia de elipsóides e aproximação de campo médio.

De acordo com o trabalho experimental de Encinas-Oropesa *et al.*[19], a dependência do campo de anisotropia com o fator de empacotamento, P para arranjos de nanofios ferromagnéticos, é linear. No trabalho mencionado se propõe um modelo baseado na aproximação de campo médio onde se prediz que para $P < 1/3$ o sistema apresenta

anisotropia magnética unidirecional paralela ao eixo dos fios e esta direção muda para plano fácil (perpendicular aos fios) quando $P > 1/3$. Como mostrado na Figura 4.1, estes nanofios são policristalinos e o fato de serem nanométricos propicia a existência de grande proporção de contorno de grão, modificando fortemente as propriedades magnéticas destes sistemas [30, 31]. Como já mostramos no Capítulo 3 nas medidas de FMR o campo de anisotropia é modificado pela estrutura cristalina dos fios, pois quando tratados termicamente ocorre uma mudança no valor do campo coercitivo e do campo de anisotropia efetiva.

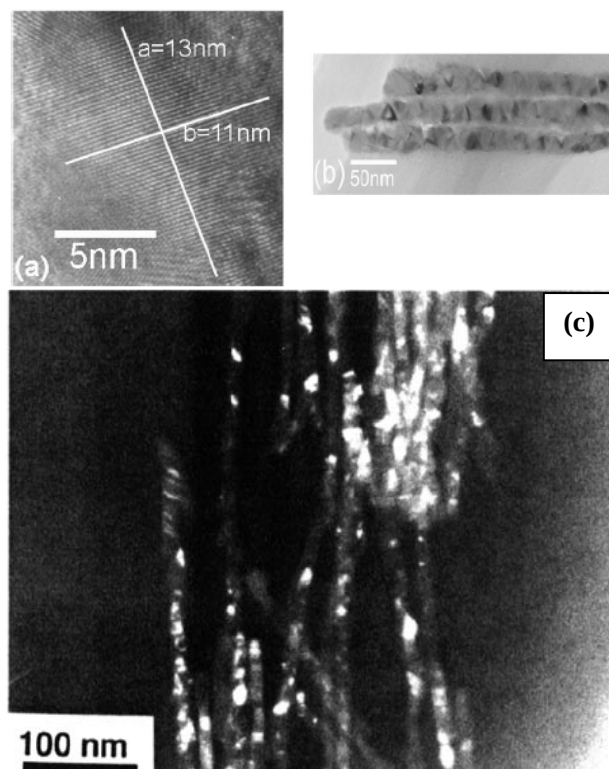


Figura 4.1 a) Imagem de microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM) mostrando elipticidade de grãos e aleatoriedade em orientação destes num fio [31], b) imagem de campo claro demonstrando policristalinidade e aleatoriedade da orientação deles num fio [31] e c) imagem de campo escuro mostrando policristalinidade dos fios [30].

Tendo em conta os fatos mencionados anteriormente propomos para o campo de anisotropia, H_A a expressão genérica;

$$H_A = 2\pi M_s [\alpha - \beta P] \quad (4.14)$$

onde α e β , são parâmetros que determinaremos partindo da microestrutura do arranjo e dos fios que o conformam.

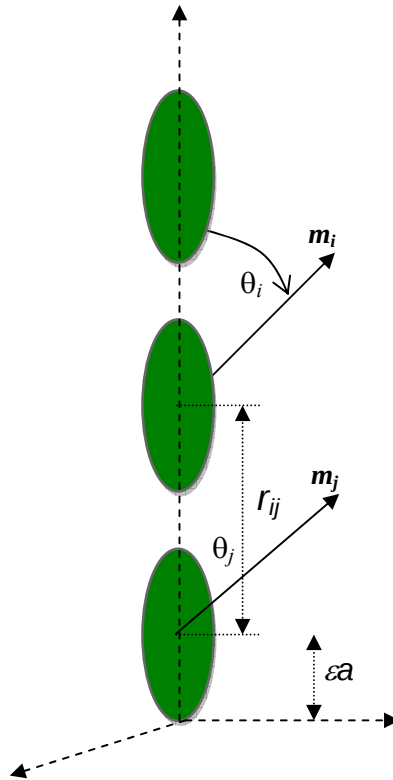


Figura 4-2. Cadeia de elipsóides simulando fio do arranjo.

Para determinar a forma do parâmetro α assumiremos cada fio como uma cadeia de n_0 elipsóides ferromagnéticos moles (anisotropia magnetocristalina desprezível). Os elipsóides de volume V e semi-eixo a transversal à cadeia, encontram-se distanciados por r de centro a centro e seu momento magnético é $\mathbf{m}$ como representado na Figura 4-2. Além disto, os elipsóides mencionados podem ser alongados ou achatados em forma geral, sendo $b = \varepsilon a$ o eixo ao longo da cadeia. É conhecido que a energia de interação, W_{ij} entre dois dipolos magnéticos, $\mathbf{m}_i$ e $\mathbf{m}_j$ é determinada pela distância, r_{ij} entre eles e pela orientação θ_i e θ_j destes momentos; podendo ser calculada por [32]

$$W_{ij} = \frac{m_i m_j}{r_{ij}^3} [\cos(\theta_i - \theta_j) - 3 \cos(\theta_i) \cos(\theta_j)]. \quad (4.15)$$

Assumindo que na cadeia de n_0 elipsóides idênticos a rotação dos seus momentos magnéticos ocorre na configuração coerente durante a diminuição de um campo magnético externo H a partir da saturação, a energia magnética total da cadeia é dada por

$$E_{cadeia} = n_0 \frac{m^2}{r^3} K_{n_0} [1 - 3 \cos^2(\theta)] + n_0 m 2\pi M_s [N_{\perp} - N_{\parallel}] \sin^2(\theta) - n_0 m H \cos(\theta - \theta_H) \quad (4.16)$$

onde θ é o ângulo entre os momentos dos elipsóides e o eixo da cadeia, θ_H o ângulo que o campo aplicado forma com o eixo da cadeia, r a distância mínima entre dois elipsóides na cadeia, $N_{\perp}$ e $N_{\parallel}$ as componentes (transversal e longitudinal ao eixo da cadeia) do tensor de

forma de um cilindro da cadeia e K_{n_0} , um termo de soma que surge com a interação dipolar entre dipolos na cadeia expressado por

$$K_{n_0} = \sum_{i=1}^{n_0} \frac{(n_0 - i)}{n_0 i^3}. \quad (4.17)$$

Esta soma em i para o caso de cadeias com um número grande de elipsóides (fios policristalinos longos) será $K_{n_0} \xrightarrow{n_0 \rightarrow \infty} 1.2$. O gráfico da Figura 4-3 mostra o comportamento das somas parciais de K_{n_0} para valores cada vez maiores de n_0 (número de elipsóides na cadeia). Sempre existe um valor de convergência e que tende ao mencionado limite, quando o número de elipsóides é grande (convergência uniforme).

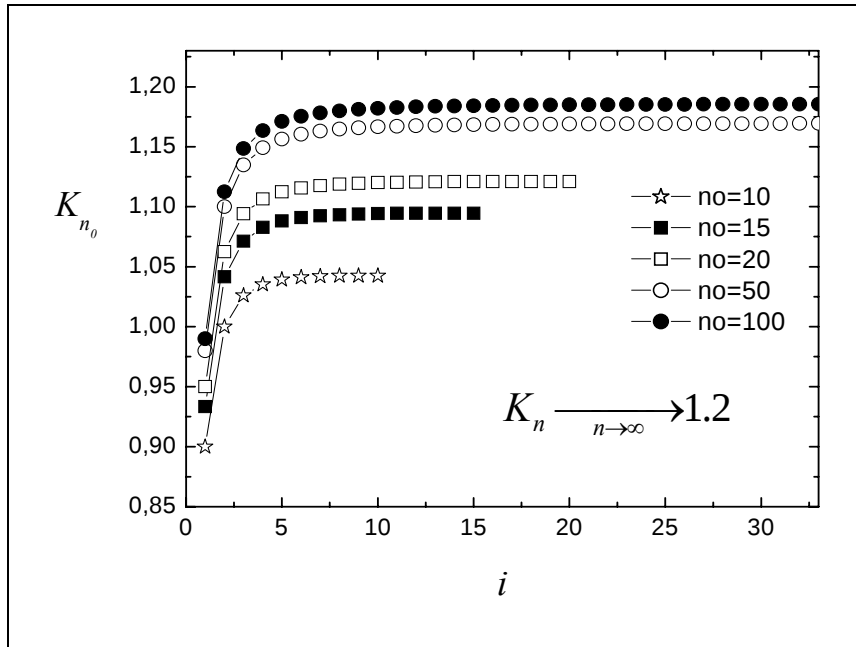


Figura 4-3. Comportamento de K_{n_0} em função do número, n de elipsóides na cadeia.

Como mencionamos anteriormente, $N_{//}$ é o fator desmagnetizante de um elipsóide na direção paralela ao eixo da cadeia e pode ser relacionado à razão ε , entre o semi-eixo menor e o maior do elipsóide a partir das expressões [2]

$$N_{//} = \frac{1}{\varepsilon^2 - 1} \left[\frac{\varepsilon}{\sqrt{\varepsilon^2 - 1}} \ln(\varepsilon + \sqrt{\varepsilon^2 - 1}) - 1 \right] \dots \dots \dots \varepsilon > 1$$

$$N_{//} = \frac{1}{1 - \varepsilon^2} \left[1 - \frac{\varepsilon}{\sqrt{1 - \varepsilon^2}} \sin^{-1}(\sqrt{1 - \varepsilon^2}) \right] \dots \dots \dots \varepsilon < 1$$

(4.18)

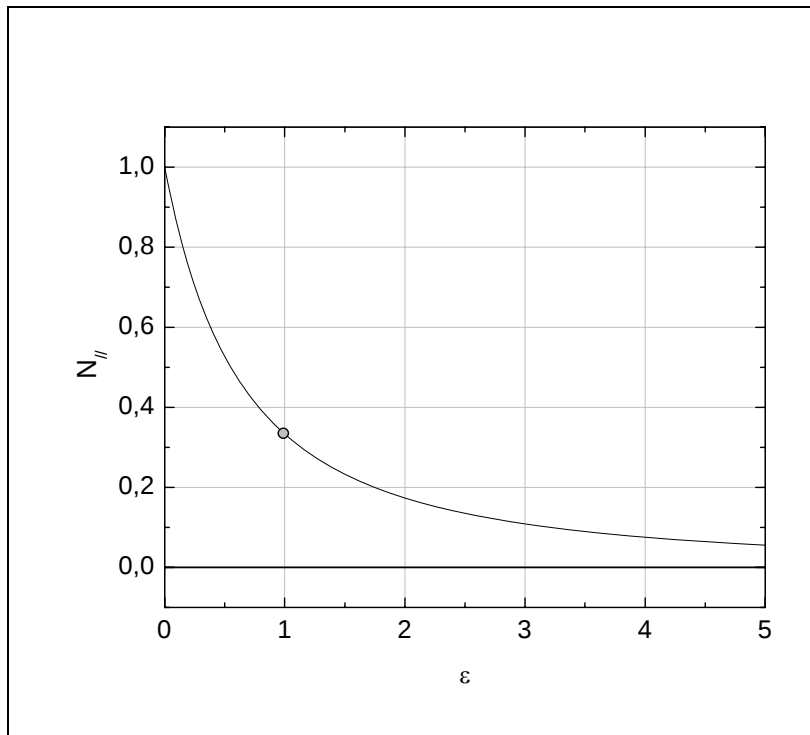


Figura 4-4. Dependência do fator desmagnetizante com elipticidade do elipsóide.

O gráfico da Figura 4-4 mostra o comportamento desta função, sendo $N_{//}$ nulo para elipsóides muito alongados (cilindro infinito) e $1/3$ para esferóides onde ambos semi-eixos são idênticos. Tendo em conta que V é o volume de um elipsóide, a densidade de energia livre da cadeia antes mencionada poderá ser descrita pela seguinte expressão:

$$f_{Cadeia} = 2\pi M_S^2 \left[\frac{3VK_{n_0}}{2\pi r^3} \right] \sin^2(\theta) + \frac{2\pi M_S^2}{2} [1 - 3N_{//}] \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta - \theta_H). \quad (4.19)$$

Para um arranjo hexagonal destas cadeias de elipsóides (arranjos de nanofios) poderemos incluir a interação dipolar entre cadeias (entre fios no arranjo). Uma primeira tentativa neste trabalho é utilizar-se a aproximação de campo médio em correspondência com a nossa proposta inicial para o campo de anisotropia, H_A na equação (4.14). Tendo em conta isto, a energia livre para o arranjo será:

$$f_{Arranjo} = 2\pi M_S^2 \left[\frac{3VK_{n_0}}{2\pi r^3} + \frac{1}{2} [1 - 3N_{//}] - \frac{\beta}{2} P \right] \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta - \theta_H). \quad (4.20)$$

Com objetivo de determinar o parâmetro β , relacionado às interações entre fios, poderemos seguir o critério correspondente ao resultado já mencionado no trabalho publicado por Encinas-Oropesa *et al.* [19]. O aspecto a ser levado em conta neste caso é que o campo de anisotropia $H_A = 0$ para $P = 1/3$ sendo finalmente:

$$f_{Arranjo} = \frac{H_A M_S}{2} \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta - \theta_H)$$

$$H_A = 2\pi\mu_S M_S [1 - 3P] \quad . \quad (4.21)$$

$$\mu_S = \frac{3VK_n}{\pi r^3} + [1 - 3N_{//}]$$

Esta expressão é uma tentativa de relacionar propriedades microestruturais com as propriedades magnéticas de arranjos de nanofios, como veremos na próxima seção.

4.3a Discussão do modelo.

Para comprovar a expressão (4.21), resultante do modelo anterior podemos avaliar casos limites. No caso de cilindros contínuos infinitos, onde a cadeia está formada por um único elipsóide ($n_\theta = 1$) teremos que $K_{n\theta} = 0$ de onde se deriva que $\mu_S = 1$. Neste caso a expressão para o campo de anisotropia corresponde à proposta do modelo de Encinas-Oropesa [19] referida na equação (4.13). Observemos que isto não é suficiente para dizer que os fios tratados pelo mencionado grupo são monocristalinos, já que outras combinações microestruturais poderiam resultar em valores de $\mu_S \approx 1$, dando assim um comportamento similar ao já referido. Desta forma, antes de concluir qualquer aspecto sobre as propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos se faz necessário conhecer suas características microestruturais.

Geralmente nanofios são constituídos por grãos elipsoidais e para uma aproximação de grãos esféricos teremos do nosso modelo que $[1 - 3N_{//}] = 0$ e, portanto $\mu_s = \left(\frac{3VK_{n_0}}{\pi r^3} \right)$. Baseando-nos em resultados típicos de microscopia eletrônica de transmissão, publicados nas referências [30, 31], $D/r \approx 0.7$ é uma boa aproximação, onde D é considerado como de valor idêntico ao do diâmetro dos elipsóides ($2a$), sendo neste caso $\mu_s \approx 0.3$. Inicialmente baseamos nossas análises nas observações de outros autores. Já, nos resultados que mostraremos no próximo modelo, utilizamos nossas próprias imagens de microscopia eletrônica de transmissão para obter valores reais dos parâmetros microestruturais dos fios de nossos arranjos.

Para um arranjo de nanofios empacotados hexagonalmente com distância d entre vizinhos mais próximos e diâmetro de fios, D , poderemos calcular o empacotamento dos fios a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura por meio da equação (4.2). Por outra parte, se utilizarmos o nosso modelo para interpretar as medidas de ressonância ferromagnética pode-se determinar esta mesma magnitude, P , com a expressão (4.22). Esta é uma forma de avaliar a veracidade do mencionado modelo de cadeias de elipsóides com parâmetros reais.

$$P = \frac{1}{3} \left[1 - \frac{H_A}{2\pi\mu_s M_s} \right]. \quad (4.22)$$

Ramos *et al.* [33] reportaram medidas de microscopia eletrônica de varredura em arranjos de nanofios de Ni ($M_s = 485 \text{ emu/cm}^3$) e obtiveram diâmetros de fios $D = 35$ e 55 nm e distância entre eles $d = 110$ nm para ambos os casos. O fator de empacotamento como

mencionado anteriormente, pode ser obtido utilizando-se a expressão (4.2). Para este caso resulta $P = 0.09$ para fios com $D = 35$ nm e $P = 0.22$ para fios com $D = 55$ nm. Por outra parte se usarmos a expressão final de nosso modelo (equação 4.22) e os valores do campo de anisotropia reportados nas medidas de FMR dos autores citados, $H_A = 0.68$ kOe e $H_A = 0.18$ kOe para as amostras com $D = 35$ nm e $D = 55$ nm, respectivamente poderemos determinar o mesmo parâmetro geométrico. Obteremos do cálculo utilizando a equação (4.22) do nosso modelo os valores de $P = 0.08$ e $P = 0.24$ para as mencionadas amostras respectivamente. Estes valores são bem próximos daqueles calculados a partir das medidas de microscopia eletrônica de varredura ($P = 0.09$ e $P = 0.22$) [33].

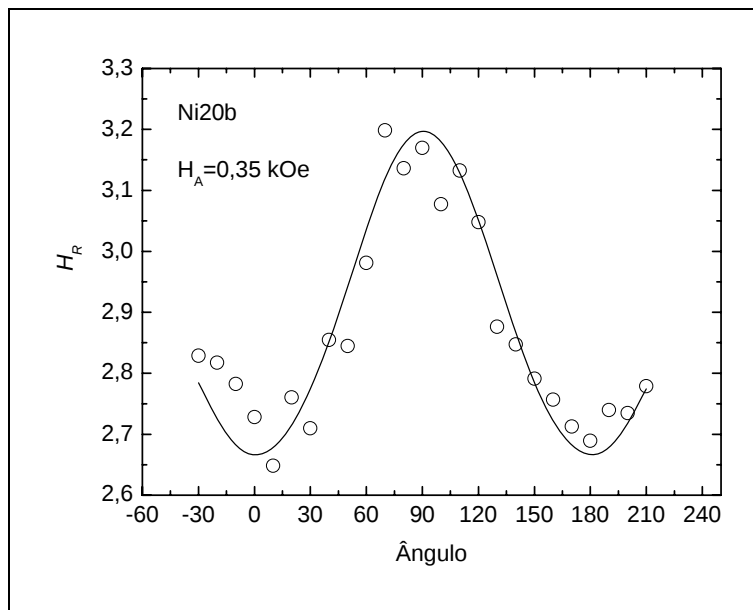


Figura 4-6 Dependência angular do campo de ressonância para arranjo de fios de níquel amostra Ni20b com diâmetro de fios de 25 nm e $P = 0.20$.

A partir das análises realizadas em nossas amostras podemos também avaliar o modelo aqui discutido. Para isto, fabricamos duas amostras de nanofios de níquel: Ni20b

com fios de 25 nm diâmetro e Ni30d com fios de 35 nm diâmetro. A Figura 4-6 mostra a dependência angular do campo de ressonância ferromagnética para a amostra Ni20. Usando os dados experimentais obtidos por microscopia de varredura $P = \{0.22; 0.24\}$ e obtidas das medidas de FMR $H_A = \{0.35; 0.32\}$ kOe nas amostras Ni20b e Ni30d respectivamente. Tomando em conta a expressão (4.2) do modelo temos que $P = \{0.20, 0.22\}$ mostrando, uma vez mais, boa concordância do modelo aqui proposto com os dados experimentais.

Uma forma de prever a utilidade da expressão aqui deduzida é que as análises realizadas por difração de Raios-X em arranjos de nanofios se torna difícil por dois aspectos. O primeiro é a pouca quantidade de material, resultando num sinal muito fraco no padrão de difração. O segundo é que, os picos característicos da alumina são muito pronunciados e se encontram em posições próximas aos do níquel. Desta forma o nosso modelo aqui descrito, pode ser utilizado como uma alternativa à fórmula de Scherrer e às medidas de microscopia eletrônica de transmissão para a obtenção do tamanho dos grãos em nanofios ferromagnéticos. Isto se resume a medir a dependência angular do campo de FMR e determinar por microscopia de varredura as características das membranas utilizadas na fabricação dos fios e utilizar a expressão (4.22) para obtermos o tamanho dos grãos que conformam os fios. Por outra parte não é realístico pensar em grãos esféricos, pois as imagens de microscopia eletrônica de transmissão mostram formas alongadas.

Logicamente, é sempre desejável utilizar primeiros princípios para descrever as interações entre fios no arranjo substituindo a aproximação de campo médio, aqui utilizada. Por este motivo se justifica o cálculo da interação entre fios em todo o arranjo em base a suposições que concordem com os resultados já conhecidos da literatura.

4.4 Modelo de cadeia de elipsóides e interação dipolar entre fios.

Nesta seção analisaremos de forma crítica o modelo por nós proposto no tópico anterior. Observamos que as interações dipolares entre fios no arranjo se introduzem a partir do ajuste dos dados experimentais de Encinas-Oropesa *et al.* [19] e com uma expressão derivada da aproximação de campo médio, já mencionada. No trabalho mencionado os autores mostram uma incerteza sobre o valor exato do fator de empacotamento, P , onde acontece a mudança da direção de fácil magnetização (de eixo fácil para plano fácil). No trabalho mencionado se apontam as possibilidades de acontecer a mudança mencionada para empacotamentos entre 0.27 e 0.35. Por este motivo, nesta parte do trabalho realizamos um cálculo a partir de primeiros princípios para tentar obter uma expressão mais realística. Como mencionado no tópico anterior, é importante verificar que existe uma relação estreita entre a microestrutura e as propriedades magnéticas nestes arranjos.

Com a finalidade de explicar o comportamento magnético de arranjos de nanofios magnéticos em matrizes nanoporosas de Al_2O_3 , diversos grupos têm trabalhado nos últimos anos. As conclusões mais significativas nestes trabalhos são:

- As medidas de viscosidade magnética mostram que o volume de ativação é menor do que volume de um fio e observa-se que esta grandeza cresce linearmente com o diâmetro dos fios. Com esta e outras justificativas Sellmyer *et al.* [12-15] propuseram a reversão por meio de modos localizados.
- Os modos curling e coerente (para um fio contínuo) não são satisfatórios quando comparadas as suas conseqüências ao comportamento real dos arranjos, pois

resultam em valores do campo coercitivo e da quadratura que diferem dos resultados experimentais.

- Nanofios em Al_2O_3 são policristalinos como evidenciam as análises por microscopia eletrônica realizadas.
- Não existe expressão analítica clara que descreva o comportamento magnético destes arranjos em função das características microestruturais.
- Os modelos computacionais, mesmo sendo numerosos, não cobrem a realidade destes sistemas, tratando os fios como perfeitos e utilizando-se poucos fios no arranjo devido à dificuldade de cálculo. Como mostraremos mais na frente, isto não se justifica quando explicamos as propriedades de arranjos extensos, pois as interações dipolares são de longo alcance e não podem ser desconsideradas, mesmo quando os fios encontram-se distanciados.
- H_C mostra, com o diâmetro dos fios, o mesmo comportamento que sistemas de partículas nanométricas. Seu valor também aumenta com o comprimento dos fios até um limite máximo de saturação (fios longos).
- Plots Δm mostram claramente o predomínio de interações dipolares nestes sistemas.
- O campo de anisotropia, H_A é linear com o fator de empacotamento dos fios no arranjo e mostra uma mudança de sinal para um determinado valor crítico do parâmetro mencionado. No trabalho de Encinas-Oropesa [19] se propõe que a mudança aconteça em $P = 1/3$. Esta proposta é satisfatória ao modelo proposto pelos autores e apresenta-se em boa concordância com os dados experimentais.
- O campo de anisotropia efetiva, H_A tem sido reportado com valores diferentes, mesmo quando crescidos em membranas semelhantes, podendo ser este fato

relacionado com a cristalinidade ou o comprimento dos fios. Um exemplo destes será tratado na discussão do modelo aqui proposto.

- O modelo de cadeias de elipsóides é criticável para fios grossos, mas na prática são fios finos (poucas dezenas de nanômetros) que interessam.

Estes aspectos nos levaram a desenvolver um modelo realístico para descrever arranjos de nanofios ferromagnéticos. De acordo com os resultados poderemos propor para H_A a mesma expressão genérica do tópico anterior:

$$H_A = 2\pi M_S [\alpha - \beta P]. \quad (4.23)$$

Como mencionado anteriormente α e β são parâmetros que refletem as características estruturais e morfológicas dos fios e do arranjo. Para determinar estes parâmetros adotamos o mesmo modelo de cadeia de elipsóides com rotação em uníssono dos seus momentos magnéticos quando aplicado um campo externo H , formando um ângulo θ_H com o eixo dos fios. A diferença com o tópico anterior está em que para calcularmos as interações entre fios no arranjo, passamos ao limite contínuo como veremos mais na frente. A energia magnética total para uma cadeia em presença de outras, no arranjo, poderá ser escrita como:

$$F = n_0 \frac{m^2}{r^3} K_{n_0} [1 - 3\cos^2(\theta)] + n_0 m 2\pi M_S [N_{\perp} - N_{\parallel}] \sin^2(\theta) - n_0 m H \cos(\theta - \theta_H) + F_{Dip} \quad (4.24)$$

onde K_{n0} já foi descrito no modelo mostrado no tópico 4.3, n_0 é o número de elipsóides de momento magnético m numa cadeia e θ o ângulo que os momentos formam com o eixo de simetria da cadeia de elipsóides. M_S é a magnetização de saturação do material que constitui os elipsóides e $N_\perp$ e $N_\parallel$ são a componente perpendicular e paralela (ao eixo da cadeia) do tensor de forma dos elipsóides. Por último F_{Dip} é a energia de interação dipolar entre fios em todo o arranjo. Sejam os elipsóides de volume V , na cadeia separados uma distância r , a energia por unidade de volume do arranjo mencionado será:

$$f_{Arranjo} = 2\pi M_S^2 \left[\frac{3VK_{n0}}{2\pi r^3} \right] \sin^2(\theta) + 2\pi M_S^2 [N_\perp - N_\parallel] \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta - \theta_H) + f_{Dip} . \quad (4.25)$$

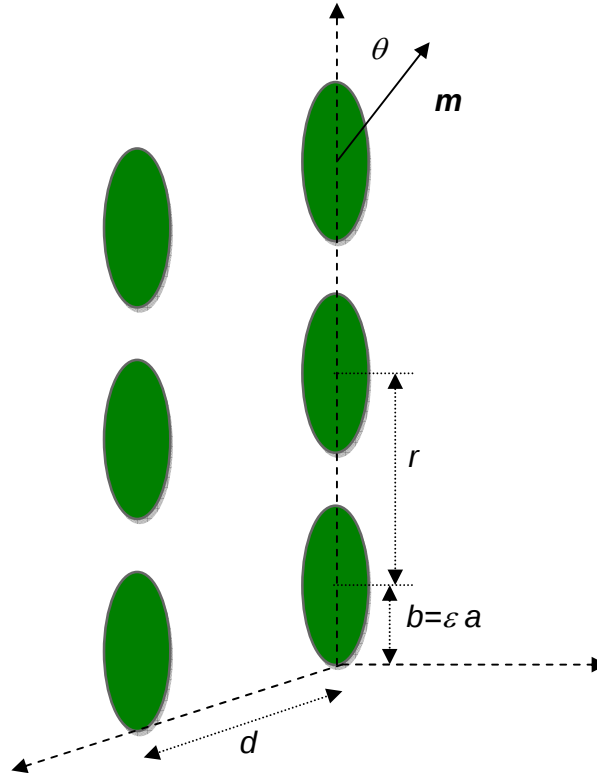


Figura 4-7. Esquema mostrando o arranjo de duas cadeias de elipsóides.

Como já mencionado, a diferença com a expressão do tópico anterior está na forma em que será obtida a energia dipolar de interação entre os fios. No diagrama da Figura 4-7 mostramos de forma mais detalhada o que representa cada parâmetro nesta expressão. O nosso maior problema é determinar o termo de interação dipolar entre os fios do arranjo. Esta dificuldade se deve à grande quantidade de fios numa amostra, pois normalmente para amostras de 1 mm^2 poderemos ter aproximadamente 10^8 fios.

Para calcular f_{Dip} faremos a passagem para o limite contínuo, já que a distância entre fios é maior do que as dimensões das rugosidades que se induzem durante a fabricação destes.

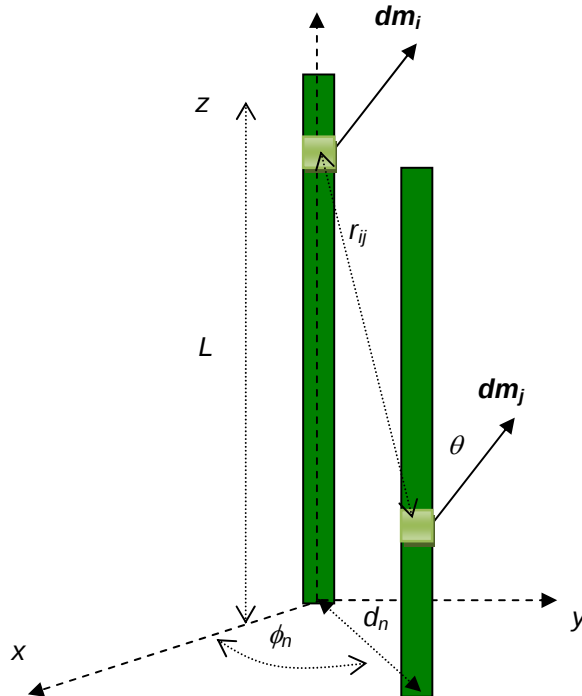


Figura 4-8. Esquema para cálculo de interação dipolar entre dois fios contínuos.

Para efetuar a passagem deveremos sempre conservar o volume de material ferromagnético, desta forma assumimos um arranjo de fios equivalentes com raio R e compostos por uma seqüência de dipolos $\mathbf{dm}_i$. Já que as interações dipolares entre momentos dos elipsóides dentro de um mesmo fio já foram consideradas, determinaremos a interação dipolar entre dois fios arbitrários no arranjo. Podemos observar, de acordo com a Figura 4-8, que para a magnetização do sistema contida no plano XZ é:

$$d\vec{m}_i = \pi R^2 M_s (\sin(\theta)\hat{i} + \cos(\theta)\hat{k}) dz_i. \quad (4.26)$$

A distância desde o elemento $\mathbf{dm}_i$ do fio i até o elemento $\mathbf{dm}_j$ do fio j será determinada pelo módulo do vetor

$$\vec{r}_{ij} = d_{nm} \cos(\phi_{nm})\hat{i} + d_{nm} \sin(\phi_{nm})\hat{j} + (z_i - z_j)\hat{k} \quad (4.27)$$

sendo

$$r_{ij}^2 = d_{nm}^2 + (z_i - z_j)^2. \quad (4.28)$$

Nestas últimas equações se considera o i -ésimo fio nas coordenadas da origem e o j -ésimo nas coordenadas $(d_{nm}; \phi_{nm})$ arbitrárias. Para rotação em uníssono dos momentos nas cadeias de elipsóides, o termo $\mathbf{dm}_i \cdot \mathbf{dm}_j$ não dependerá de ângulo algum, então será

considerada como um novo nível de referência da energia. Desta forma somente teremos contribuição do termo

$$d\vec{m}_i \cdot \vec{r}_{ij} = \pi R^2 M_S (d_{nm} \cos(\phi_{nm}) \sin(\theta) + (z_i - z_j) \cos(\theta)) dz_i. \quad (4.29)$$

Levando em conta estes aspectos, teremos que a energia de interação entre dois fios arbitrários no arranjo é dada por

$$F_{Dois-fios} = -3 \int_0^L \int_0^L \frac{(dm_i \cdot r)(dm_j \cdot r)}{r^5} \quad (4.30)$$

e a densidade volumétrica de energia será dada por

$$f_{Dois-fios} = \int_0^L dz_i \int_0^L \left(A \frac{[B + C(z_i - z_j)]^2}{[d_n^2 + (z_i - z_j)^2]^{5/2}} \right) dz_j \quad (4.31)$$

sendo

$$A = -\frac{3\pi R^2 M_S^2}{L}$$

$$B = d_{nm} \cos(\phi_{nm}) \sin(\theta). \quad (4.32)$$

$$C = \cos(\theta)$$

Vale a pena ressaltar a importância do parâmetro $x_o=L/d$, que já aparece implicitamente na equação (4.3). Na discussão realizada em função da equação mencionada, colocou-se em dúvida o comportamento indefinidamente crescente do fator proveniente das interações entre fios e que não corresponde aos resultados experimentais. Esperamos aqui, que esta situação se resolva de forma natural.

A integração da equação (4.31) foi realizada diretamente no Mathematica 5.2, e os detalhes encontram-se no Anexo II. Para realizar a soma em todo o arranjo, consideramos um dos fios no centro do arranjo e o outro na posição $(d_{nm}; \phi_{nm})$, determinamos a energia de interação entre o fio central e outro em qualquer posição no arranjo por meio da integração da equação anterior ao longo dos dois fios mencionados. Como mencionamos anteriormente, para localizar qualquer fio no arranjo associamos uma coordenada $(d_{nm}; \phi_{nm})$, assim depois de integrar teremos:

$$f_{Dois-fios} = \frac{2A}{3d_{nm}} \left[\sqrt{1+x_{nm}^2} \left[A_{nm} - \frac{B_{nm}}{1+x_{nm}^2} \right] - C_{nm} \right] \sin^2(\theta) \quad (4.33)$$

onde

$$x_{nm}^2 = x_o^2 \frac{1}{n^2 + 3m^2} \quad (4.34)$$

$$x_o = \frac{L}{d}$$

$$\begin{aligned}
 A_{nm} &= 2 \cos^2(\phi_{nm}) - 1 \\
 B_{nm} &= \cos^2(\phi_{nm}) + 1 \\
 C_{nm} &= \cos^2(\phi_{nm}) - 2 \\
 d_{nm}^2 &= d^2(n^2 + 3m^2)
 \end{aligned}
 \tag{4.35}$$

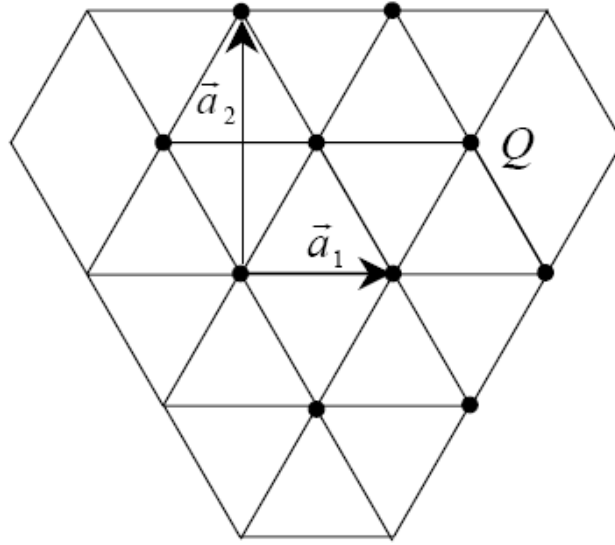


Figura 4-9. Esquema mostrando a vista superior de arranjo hexagonal para a soma total de contribuições dipolares entre fios.

Observemos que a posição de qualquer fio no arranjo estará determinada por um múltiplo (não necessariamente inteiro) da distância d entre vizinhos mais próximos no arranjo. De acordo com a simetria do arranjo hexagonal poderemos representar estas grandezas em função de números que permitirão realizar uma soma bidimensional através do arranjo, mostrado na Figura 4-9. Para efetuar esta operação, definimos os vetores $\mathbf{a}_1$ e $\mathbf{a}_2$

mostrados na figura: a posição dos primeiros vizinhos é definida pela soma vetorial de múltiplos semi-inteiros dos mencionados vetores e assim poderemos construir a rede.

Para facilitar a soma em todo o arranjo tomou-se a rede hexagonal subdividida em duas sub-redes como mostramos no Anexo II; uma inteira e outra semi-inteira. Desta forma teremos

$$\begin{aligned}
 A_{nm} &= \frac{2n^2}{n^2 + 3m^2} - 1 \\
 B_{nm} &= \frac{n^2}{n^2 + 3m^2} + 1 \quad . \\
 C_{nm} &= \frac{n^2}{n^2 + 3m^2} - 2
 \end{aligned} \tag{4.36}$$

Finalmente para a energia de interação dipolar por unidade de volume do arranjo mencionado teremos

$$\begin{aligned}
 f_{Dip} &= -\frac{2\pi M_s^2}{2} \left[\frac{4}{\pi\sqrt{3}} \varepsilon \frac{a}{r} \sum (x_o)_{nm} \right] P_{mic} \sin^2(\theta) \\
 \sum (x_o)_{nm} &= \frac{1}{x_o} \sum_n \sum_m \left[\frac{\sqrt{1+x_{nm}^2}}{(n^2 + 3m^2)^{1/2}} \left(A_{nm} - \frac{B_{nm}}{1+x_{nm}^2} \right) - C_{nm} \right]
 \end{aligned} \tag{4.37}$$

onde

$$P_{mic} = \frac{2\pi}{\sqrt{3}} \frac{a^2}{d^2} . \quad (4.38)$$

Para introduzir o parâmetro que representa o fator de empacotamento medido por microscopia eletrônica, P_{mic} na equação anterior, foi necessário voltar desde o limite contínuo até à realidade da cadeia de elipsóides. Como mencionado inicialmente adotamos fios equivalentes tendo como critério a conservação do volume de material ferromagnético, pois não sendo assim estaríamos alterando grandezas importantes para o nosso estudo. Caso não levássemos em conta este detalhe estaríamos trabalhando com momento total diferente em cada caso, mudando-se o valor da energia por unidade de volume e outras grandezas. De acordo com o exposto acima,

$$LR^2 = n \frac{4}{3} \varepsilon a^3$$

$$n = 1 + \frac{L - 2\varepsilon a}{r} . \quad (4.39)$$

$$R^2 = \frac{4}{3} \varepsilon \frac{a^3}{L} \left[1 + \frac{L - 2\varepsilon a}{r} \right]$$

Desta forma tendo em vista o critério mencionado e o fato de estarmos interessados apenas em fios longos ($K_{n_0} \xrightarrow{n_0 \rightarrow \infty} 1.2$), poderemos dizer que o campo de anisotropia de acordo com o nosso modelo será dado por:

$$\begin{aligned}
 f_{Arranjo} &= \frac{H_A M_S}{2} \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta - \theta_H) \\
 H_A &= 2\pi M_S [\alpha - \beta P_{mic}] \\
 \alpha &= 1 + \frac{K_n}{2\varepsilon^2} \left(\frac{2\varepsilon a}{r} \right)^3 - 3N_{||}(\varepsilon) \\
 \beta &= \frac{2}{\pi\sqrt{3}} \left(\frac{2\varepsilon a}{r} \right) \Sigma(x_0)_{nm}
 \end{aligned} \tag{4.40}$$

Observemos que nesta expressão se destacam alguns parâmetros fundamentais da microestrutura dos fios no arranjo. P_{mic} descrevendo quão agrupados encontram-se os fios no arranjo, K_n que reflete o comprimento dos fios por meio do número de grãos cristalinos que os compõem. Outros parâmetros são ε que destaca quão alongados são os grãos que formam os fios, $2\varepsilon a/r$ que trás consigo informação de quão distantes se encontram os grãos no interior dos fios e $\Sigma(x_0)_{nm}$ que destaca entre outras coisas a extensão espacial do arranjo como um todo. Para analisarmos mais a fundo a expressão aqui obtida faremos a próxima seção, alguns cálculos que levam aos resultados concretos sobre os arranjos mencionados.

4.4a Discussão do modelo

Começemos destacando a dependência das propriedades magnéticas dos arranjos em função da sua extensão e analisemos as mudanças do campo de anisotropia com o parâmetro $\Sigma(x_0)_{nm}$. No gráfico da Figura 4-10 se observa o comportamento deste parâmetro (contribuição dipolar) com a extensão do arranjo. Para estabelecer uma condição que defina

um arranjo infinito poderemos dizer que $L^{-1} \gg (2M_0d)^{-1}$ onde $2M_0$ é a quantidade de fios numa linha reta ao longo do arranjo (perpendicular aos fios).

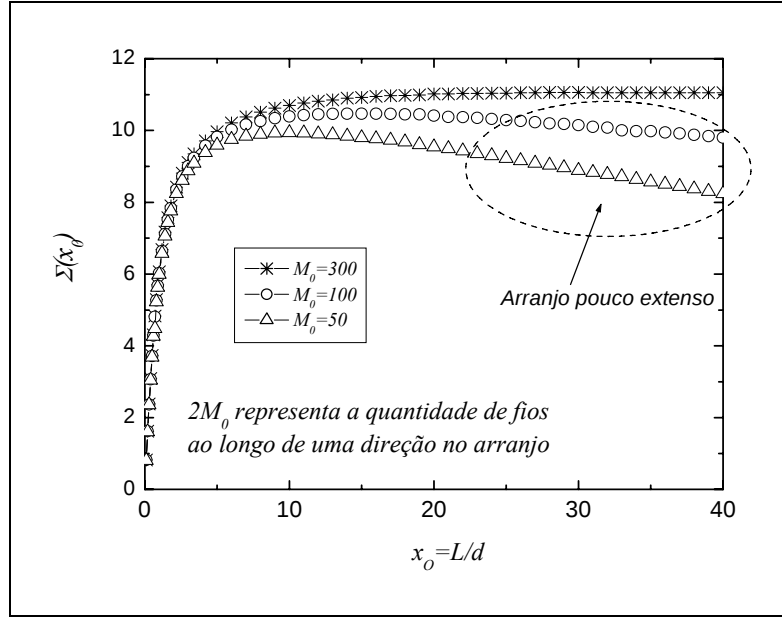


Figura 4-10. Comportamento do somatório em função da extensão dos arranjos.

Se $2M_0 = 400 \gg x_o$ a soma antes mencionada tenderá a um valor limite onde a energia dipolar torna-se constante, mostrando que para arranjos extensos a contribuição dipolar sofre uma saturação. Este resultado é esperado da aproximação de campo médio e responde às dúvidas surgidas na análise da expressão (4.3). No mesmo gráfico da Figura 4-10 observa-se que para valores cada vez menores de M_0 (arranjos não extensos) a soma atinge um valor máximo e posteriormente sofre uma queda. É neste caso onde se evidencia que para os arranjos de poucos fios tidos em conta nos cálculos micromagnéticos da literatura podem existir questões que necessitam de esclarecimento.

O comportamento do campo de anisotropia com o fator de empacotamento, P é já conhecido. Sabe-se de outros trabalhos que apresentam uma relação linear e que em certo valor do fator de empacotamento ocorre uma mudança de sinal ou de direção de fácil magnetização ($P = 1/3$ de acordo com Encinas-Oropesa). A dependência linear já é deduzida em nosso modelo como mostra a equação (4.40), basta agora realizar as análises para verificar onde ocorre a transição de direção fácil.

Para o caso em que o fio é monocristalino associando este a um elipsóide infinitamente longo, teremos das equações (4.39) que $R^2 = \frac{2}{3}a^2$. Desta relação se deriva uma expressão similar à proposta na referência [19], sendo que para nosso modelo na situação escolhida, teremos que o campo de anisotropia será

$$H_A = 2\pi M_S [1 - 4.12P]. \quad (4.41)$$

Observemos que esta expressão sugere a transição da direção fácil em $P = 0.24$, que é um valor diferente daquele sugerido nos trabalhos de Encinas-Oropesa. Se voltarmos aos gráficos experimentais do mencionado trabalho (mostrados na Figuras 4-11) e aos comentários do próprio autor, observamos que naqueles experimentos não fica bem estabelecido o valor exato de P na transição. Desta forma o valor indicado pelo autor ($P = 1/3$) é levemente induzido pela previsão do modelo (aproximação de campo médio) proposto no mencionado trabalho. Aqui se conclui que a nossa proposta para o campo de anisotropia se adapta às medidas realizadas no trabalho de Encinas-Oropesa. Logicamente para verificarmos esta correspondência seria necessário obter informações que estão fora do nosso alcance.

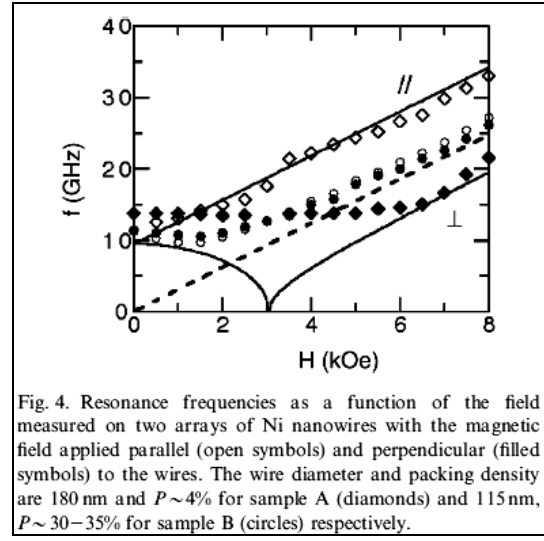
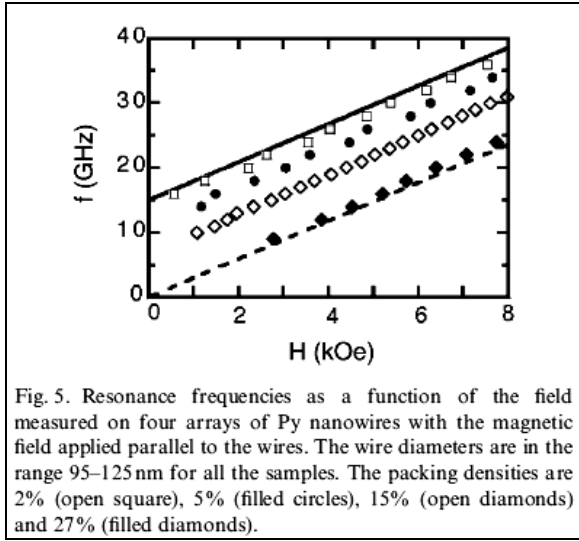


Figura 4-11 Dependência da frequência de ressonância mostrada na referência [19].

Para o caso em que $L \gg a$ e $L \gg r$ voltamos à realidade de fios policristalinos longos, onde teremos das equações (4.39) que $R^2 = \frac{4}{3} \varepsilon \frac{a^3}{r}$. Existem vários limites interessantes a tratar neste caso. Uma forma conveniente para começar esta análise é quando consideramos os elipsóides (grãos no fio) colados entre si ($r=2\varepsilon a$). Esta condição às vezes induz a considerar interações de intercâmbio entre elipsóides, de qualquer forma esta aproximação implica algumas simplificações na expressão final do campo de anisotropia obtida anteriormente.

Com este raciocínio poderemos deduzir uma expressão para o valor do empacotamento crítico, P_0 (onde ocorre a transição entre direções de fácil magnetização) em função da elipticidade, sendo:

$$P_o = \frac{1}{4.12} \left[1 + \frac{0.6}{\varepsilon^2} - 3N_{//}(\varepsilon) \right], \quad (4.42)$$

e a função da componente paralela do fator desmagnetizante e a elipticidade se toma da expressão (4.18).

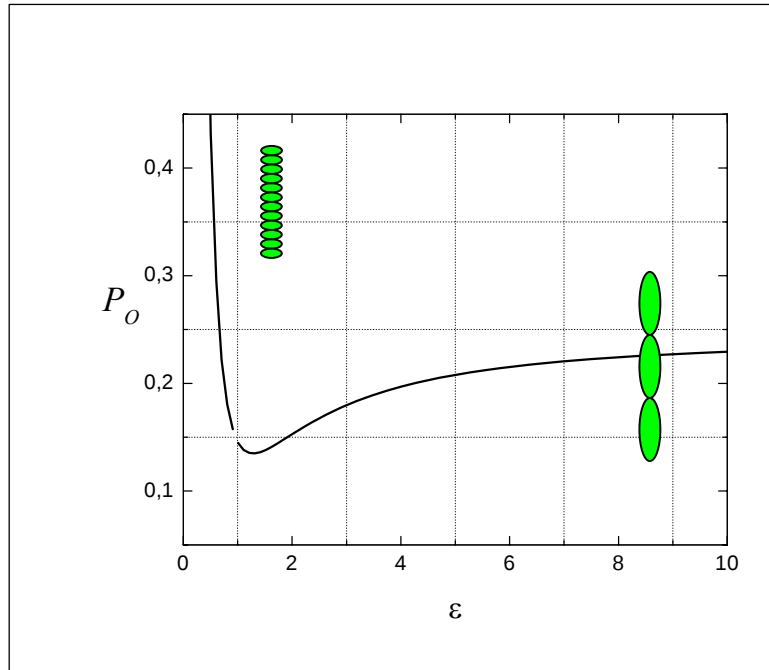


Figura 4-12 Dependência do empacotamento de transição, P_o com a forma dos grãos nos fios.

A Figura 4-12 mostra o comportamento do valor crítico do fator de empacotamento de transição, P_o em função da razão entre o comprimento dos semi-eixos dos grãos elipsoidais no fio. É importante observar como a microestrutura pode mudar tão sensivelmente os resultados nestes sistemas. Para valores grandes de ε (grãos alongados com $\varepsilon > 5$ direcionados ao longo do eixo de simetria da cadeia) observa-se uma constância no valor do empacotamento de transição. Observa-se ademais no gráfico uma região de

fácil inversão de eixos que é mais pronunciada (empacotamento menor que 0.15) quando as partículas se tornam cada vez mais esféricas. Podemos esperar que não tenhamos este caso na realidade, mas não é impossível encontrar trabalhos onde sejam crescidas partículas esféricas dentro destas ou outras membranas. Quando as partículas são achatadas a dependência se mostra muito forte à medida que ε diminui. Este seria o caso típico de fios segmentados ou multicamadas já mostradas em alguns trabalhos na literatura.

Baseados em resultados de microscopia de transmissão da Figura 4-1 e das considerações no modelo apresentado no tópico 4.3a, limitaremos inicialmente as nossas análises a sistemas em que os grãos são alongados ($\varepsilon > 1$) e direcionados ao longo do eixo dos fios. Além disso, levarem em conta que a relação $2\varepsilon a/r$ é menor do que a unidade, pois existem grandes regiões de contorno de grãos para estas dimensões. Levando em conta estes critérios e trabalhando com arranjos extensos ($\Sigma(x_o)_{nm} = 11.2$) de fios longos ($K_n = 1.2$) teremos a relação

$$1 - \frac{H_A}{2\pi M_S} - 4.1 \left(\frac{2\varepsilon a}{r} \right) P_{mic} = 3N_{||} - \frac{0.6}{\varepsilon^2} \left(\frac{2\varepsilon a}{r} \right)^3. \quad (4.43)$$

Como já mencionamos no tópico anterior, $2\varepsilon a/r = 0.7$ é uma boa aproximação para fios crescidos em membranas de alumina. Este é o caso da amostra Ni20cST, já estudada no Capítulo 3, onde se observa que para o arranjo depois de fabricado o campo de anisotropia é 0.5 kOe e para o mesmo arranjo depois de tratado termicamente durante 5 horas (amostra Ni20cTT5) a mencionada grandeza passa a ser 0.75 kOe. Se para o primeiro

caso adotamos $2\epsilon a/r = 0.7$ e para a amostra tratada $2\epsilon a/r = 0.8$ devido ao crescimento dos grãos durante o tratamento térmico, teremos

$$0.25 = 3N_{//}(\epsilon) - \frac{0.2}{\epsilon^2} \quad (4.44)$$

$$0.13 = 3N_{//}(\epsilon) - \frac{0.3}{\epsilon^2}$$

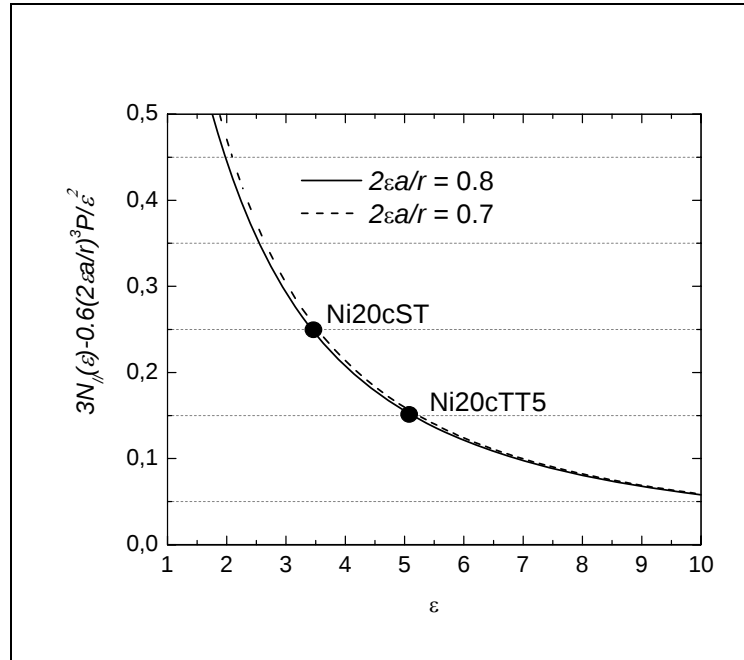


Figura 4-13 Soluções paramétrica para forma de grãos nos arranjos de nanofios de níquel tratado e não tratado termicamente.

Podemos avaliar a solução para estas equações nos gráficos da Figura 4-13. Claramente se observa que para a amostra não tratada termicamente os grãos são elipsoidais ($\epsilon = 3.4$) e menos alongados do que os pertencentes ao arranjo tratado ($\epsilon = 5$) durante 5 horas a 300 °C. Esta é uma forma a mais de evidenciar que a microestrutura se

manifesta nas propriedades magnéticas destes sistemas e não é possível fazer qualquer análise sem antes realizar um estudo detalhado sobre ela.

Seguindo o mesmo raciocínio, analisamos as nossas amostras por imagens de microscopia de transmissão. Os resultados na Figura 4-14 mostram imagens onde se evidenciam detalhes importantes para fechar as considerações tomadas neste trabalho. Observa-se na, Figura 4-14 (a) um fragmento da matriz de alumina com segmentos de fios (regiões escuras na imagem). As manchas mais claras nesta imagem mostram o local onde existiram grãos que saíram da membrana durante a preparação da amostra para a microanálise. Na Figura 4-14 (b) apresentam-se alguns destes grãos soltos e ressaltando as características elipsoidais deles, como assumido no nosso modelo.

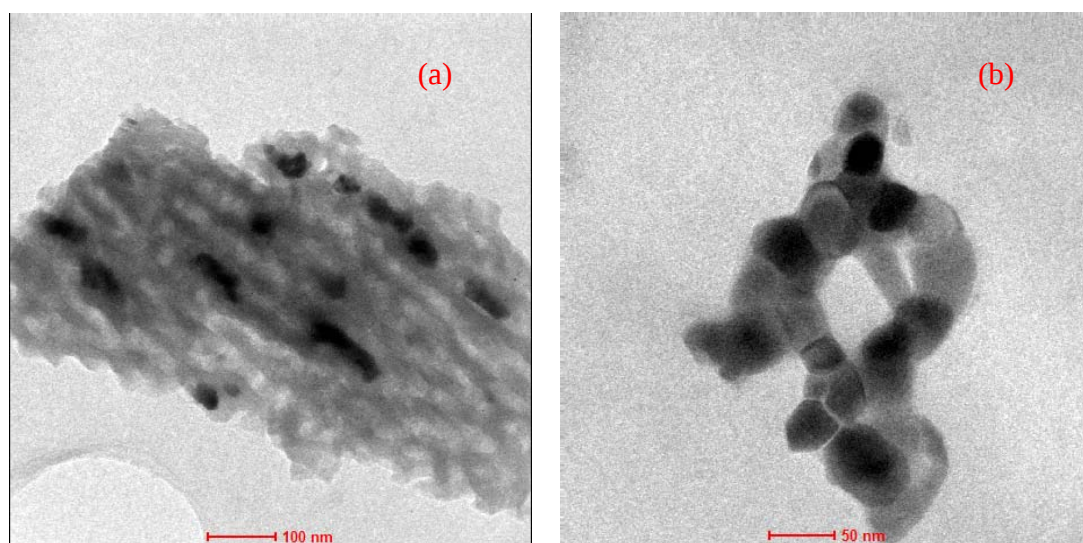


Figura 4-14. (a) Fragmento de membrana com fios de níquel inseridos, (b) Fragmentos de fios fora da membrana de alumina. Amostra Ni₂₀cTT5.

As imagens da Figura 4-15 mostram com mais detalhes um fio de níquel isolado formado por elipsóides colados. Observa-se que o diâmetro coincide com o da matriz

utilizada como molde para sua fabricação e aleatoriedade na orientação cristalográfica dos cristais no fio.



Figura 4-15. Microscopia eletrônica de transmissão mostrando a morfologia de grãos em fios de níquel amostra Ni20cTT5.

De acordo com as imagens mostradas na Figura 4-15 poderemos voltar ao raciocínio onde $r=2\epsilon a$ e fazer uma correlação dos nossos próprios resultados experimentais com o modelo aqui proposto. Adaptando esta situação ao modelo, teremos da equação (4.43)

$$\beta = 4.1 \text{ e } \alpha = \frac{0.6}{\epsilon^2} + 2[N_{\perp} - N_{\parallel}], \text{ sendo então,}$$

$$1 - 4.1P - \frac{H_A}{2\pi M_s} = 3N_{//}(\varepsilon) - \frac{0.6}{\varepsilon^2}. \quad (4.45)$$

Se voltarmos à amostra de nanofios de níquel (Ni20c) analisada com o modelo da seção 4.3, temos $P = 0.22$ e $H_A = 0.35$ kOe. Utilizando a expressão (4.45), chegamos a uma equação com duas soluções no valor de ε , como representado na Figura 4-16.

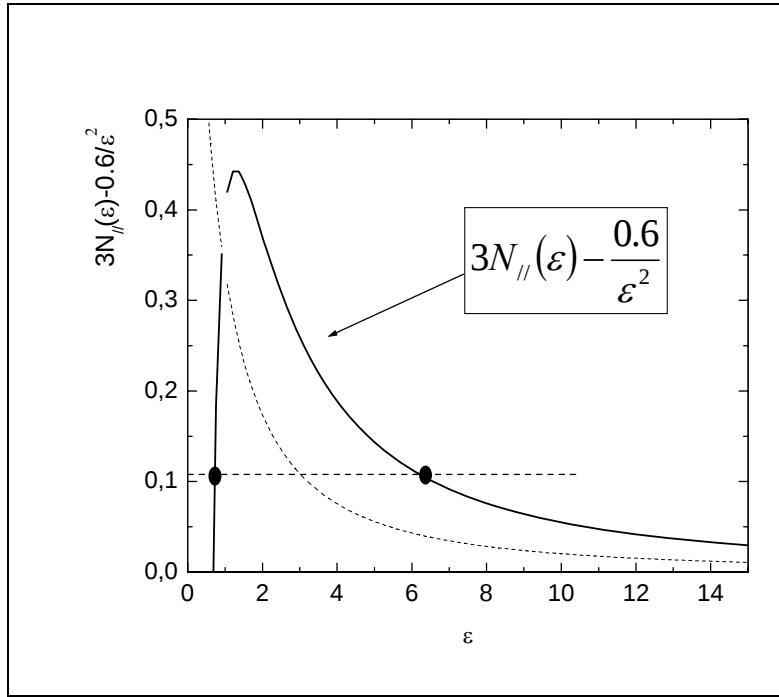


Figura 4-16 Soluções possíveis para forma de grãos no arranjo Ni20c.

As nossas imagens de microscopias de transmissão revelam que a solução adequada é $\varepsilon > 1$, ou seja, $\varepsilon = 6.5$ como mostrado no gráfico. Olhando criticamente para este resultado vemos que se refere a partículas muito alongadas que não correspondem às imagens mostradas na Figura 4-15. Por outra parte deveremos ter em conta que os grãos

estão muito próximos e podemos supor a existência de *exchange* entre eles. Esta dúvida poderia ser eliminada realizando-se microscopia Lorentz dos fios. Sugere isto também a fabricação de amostras com grãos separados por material não magnético (pilares segmentados).

4.5 Anisotropia de superfície em arranjos de fios policristalinos.

É freqüente encontrar na literatura a energia por unidade de volume para um arranjo de fios ferromagnéticos como [19, 33]:

$$f = \frac{2\pi M_s^2}{2} [1 - 3P] \sin^2(\theta) - M_s H \cos(\theta - \theta_H). \quad (4.46)$$

onde foram colocados o campo desmagnetizante dos fios e as interações dipolares entre estes como os contribuintes para o campo de anisotropia. Observe que nesta equação não aparece o termo relacionado com efeitos de superfície devido à desordem e outros fatores estruturais. No caso de qualquer nanoestrutura sempre é bom considerar efeitos desta natureza, já que nestas dimensões a relação superfície volume cresce de forma tal que anisotropia de superfície não pode se mais desconsiderada.

De acordo com a proposta de Neél a energia por unidade de superfície para um objeto ferromagnético é

$$\mathfrak{F}_s = -K_s (\hat{n} \cdot \hat{e})^2. \quad (4.47)$$

Com objetivo de obter um termo de densidade volumétrica (e não superficial) de energia faremos a média sobre um fio do arranjo. A energia total para estes efeitos será

$$F_s = -K_s \iint (\hat{n} \cdot \hat{e})^2 dA \quad (4.48)$$

que para um cilindro deveremos integrar em toda sua superfície como

$$F_s = -K_s RL \int (\hat{n} \cdot \hat{e})^2 d\phi_s \quad (4.49)$$

$$F_s = -K_s RL \left(\int (\cos \phi_s)^2 d\phi_s \right) \sin^2 \theta \quad (4.50)$$

desta forma na unidade de volume teremos

$$f_s = -\frac{K_s}{R} \sin^2(\theta) \quad (4.51)$$

e assim poderemos escrever a densidade volumétrica de energia para este sistema como

$$f = \frac{2\pi M_s^2}{2} \left[1 - \frac{K_s}{\pi M_s^2 R} \right] \sin^2(\theta) - M_s H \cos(\theta - \theta_H) + f_{Dip}. \quad (4.52)$$

Por outro lado, levando em conta o nosso último trabalho detalhado nos anexos [35, 36] poderemos escrever

$$f = \frac{2\pi M_s^2}{2} \left[1 + \frac{K_{n_0}}{2\varepsilon^2} \left(\frac{2\varepsilon a}{r} \right)^3 - 3N_{//}(\varepsilon) \right] \sin^2(\theta) - M_s H \cos(\theta - \theta_H) + f_{Dip} . \quad (4.53)$$

Comparando as duas expressões vemos que

$$K_s = \pi M_s^2 R \left[3N_{//}(\varepsilon) - \frac{K_{n_0}}{2\varepsilon^2} \left(\frac{2\varepsilon a}{r} \right)^3 \right]. \quad (4.54)$$

Esta é uma forma de estimar a constante de anisotropia de superfície em nanofios onde supomos que o raio dos fios é o diâmetro perpendicular dos elipsóides do modelo mencionado.

A partir da equação (4.54) poderemos analisar diversos aspectos já que existem três parâmetros estruturais misturados entre si que dificultam: r , ε e a . Podemos parametrizar a

expressão mencionada fazendo $\zeta = \frac{K_{n_0}}{2} \left(\frac{2a}{r} \right)^3$, então:

$$\frac{K_s}{\pi M_s^2 R} = [3N_{//}(\varepsilon) - \zeta \varepsilon]. \quad (4.55)$$

A Figura 4-17 mostra a dependência da constante de anisotropia de superfície com a elipticidade ε para $\zeta = \{0.5, 1.0, 1.5\}$. Para descrever o resultado fixaremos o diâmetro dos fios e dos elipsóides e também suporemos fios longos como até o momento.

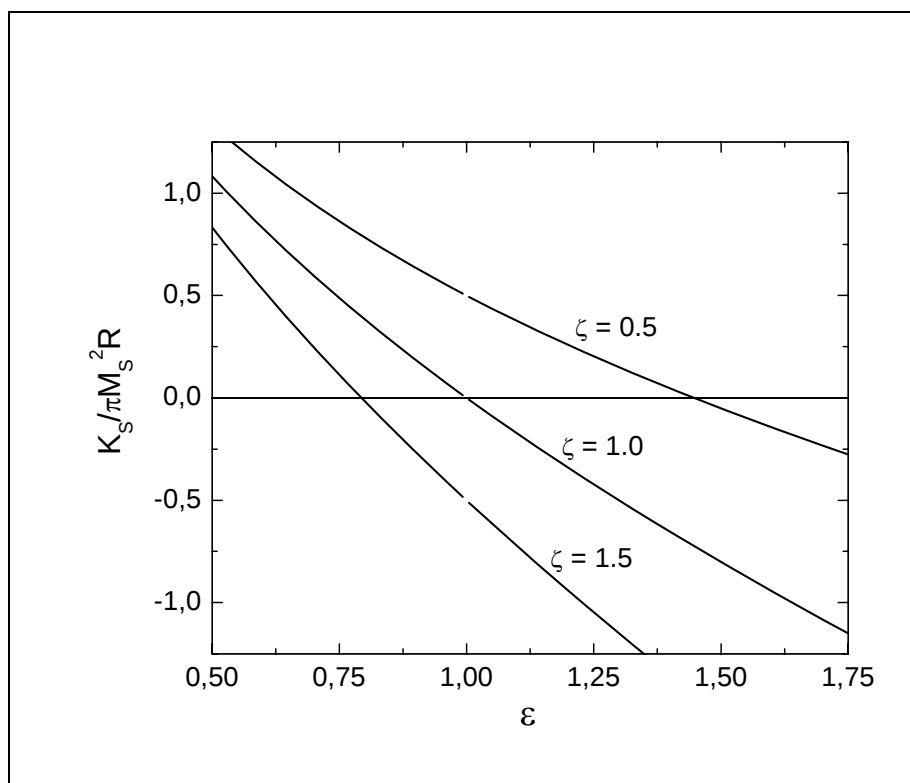


Figura 4-17. Dependência da constante de anisotropia de superfície K_s , com a distância r , entre elipsóides num fio.

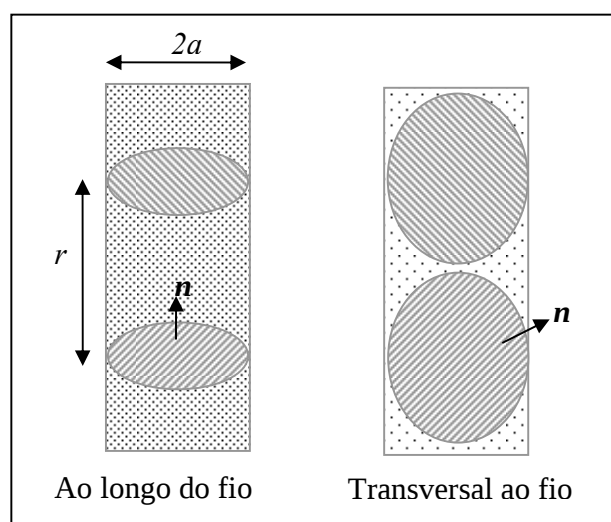


Figura 4-18. Representação gráfica da direção de superfície predominante para influenciar no sinal de K_s .

A partir destas considerações, o aumento da distância entre fios, r resulta em uma diminuição de ζ . Para cada curva podemos ver uma inversão do sinal da constante de anisotropia indicando uma mudança da orientação do eixo fácil para esta dependência energética, associada ao formato dos grãos e o espaçamento entre eles. A Figura 4-18 mostra esquematicamente uma forma de compreender esta situação. O valor onde ocorre a mudança do sinal de ε depende de r já que aumentando a distância entre grãos a proporção de área transversal ao fio é majoritária quando comparada à proporção de área ao longo dos fios.

Uma forma de aplicar estas idéias às nossas amostras é partindo das imagens de microscopia eletrônica de transmissão da amostra Ni₂₀cTT5 na figura 4-15 e aplicar diretamente a equação (4.54). Nas imagens da figura mencionada observamos que $2\varepsilon a \approx r$ e $\varepsilon \approx 1.8$. Por outra parte temos da equação (4.18) que $N_{//}(\varepsilon) \approx 0.19$ e para o níquel $M_S = 485$ emu/cm³. Destas condições teremos que para a amostra aqui tratada $K_S \approx 0.1$ erg/cm². Logicamente que para concluir na possível aplicabilidade desta expressão em arranjos de nanofios é necessário realizar outros testes. Esta é uma das nossas perspectivas para trabalhos próximos.

Referências do capítulo

- [1] A. Aharoni and S. Shtrikman. *Physical Review* **109**, 5 (1958).
- [2] E. H. Frei, S. Shtrikman and D. Treves. *Physical Review* **106**, 3 (1957).
- [3] M. W. Muller and A. Wehlau. *Journal of Applied Physics* **32**, 11 (1961).
- [4] Ricardo Hertel. *Journal of Applied Physics* **90**, 11 (2001).
- [5] Rodrigo Arias and D. L. Mills, *Physical Review B* **70**, 094414 (2004).
- [6] P. S. Fodor, G. M. Tsoi and L. E. Wenger. *Journal of Applied Physics* **93**, 10 (2003).
- [7] D. Laroze, J. Escrig, P. Landeros, D. Altbin, M. Vázquez and P. Vargas. *Nanotechnology* **18**, 415708 (2007).
- [8] V. Raposo, J. M. Garcia, J. M. González and M. Vázquez. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **222**, 227-232 (2000).
- [9] T. M. Nguyen and M. G. Cottam. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 1672-1673 (2004).
- [10] M. Vázquez, K. Nielsch, P. Vargas, J. Velásquez, D. Navas, K. Pirota, M. Hernandez-Vélez, E. Vogel, J. Cortes, R. B. Wehnsphohn and U. Gösele. *Physica B* **343**, 395-402 (2004).
- [11] Desheng Xue and Zhongjie Yan. *Journal of Applied Physics* **100**, 103906 (2006).
- [12] R. Skomski, H. Zeng and D. J. Sellmyer. *Physical Review B* **62**, 3900-3904 (2002).
- [13] M. I. Chipara, R. Skomski and D. J. Sellmyer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**, 246-250 (2002).
- [14] R. Skomski, M. Chipara and D. J. Sellmyer. *Journal of Applied Physics* **93**, 10 (2003).

- [15] R. Skomski, H. Zeng and D. J. Sellmyer. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**, 175-180 (2002).
- [16] G. C. Han, B. Y. Zong, P. Luo and V. H. Wu. *Journal of Applied Physics* **93**, 9202-9207 (2003).
- [17] Tao Li, Yeuxia Sui, Zhigao Huang, Shaognang Yang, Benxi Gu and Younei Du. *Journal of Physics: Condensed Matter* **17**, 3637-3645 (2005).
- [18] L. Clime, F. Béron. P. Ciuneanu, M. Ciuneano, R. W. Cochrane and A. Yelon. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **299**, 487-491 (2006).
- [19] A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen and U. Ebels. *Phys. Rev. B* **63**, 105515 (2001).
- [20] U. Netzelmann. *Journal of Applied Physics* **68**, 1800-1807 (1990).
- [21] M. Demand, A. Encinas-Oropesa, S. Kenane, U. Ebels, I. Huynen and L. Piraux. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **249**, 228-233 (2002).
- [22] C. A. Ramos, E. Vassallo Brigneti and M. Vázquez. *Physica B* **354**, 195-197 (2004).
- [23] C. A. Ramos, M. Vazquez, K. Nielsch, K. Pirota, J. Rivas, R. B. Wehsspohn, M. Tovar, R. D. Sanchez and U. Gösele. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **272-276**, 1652-1653 (2004).
- [24] C. A. Ramos, E. Vassallo Brigneti, D. Nanas, K. Pirota and M. Vázquez. *Physica B* **384**, 19-21 (2006).
- [25] Wei Chen, Shaolong Tang, Mu Lu and Youwei Du. *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4623-4630 (2003).
- [26] Wei Chen, Shaolong Tang, Mu Lu and Youmci Du. *Journal of Physics: Condensed Matter* **15**, 4623-4630 (2003).

- [27] M. Vazquez, M. Hernandez-Velez, K. Pirota, A. Asenjo, D. Navas, J. Velazquez, P. Vargas and C. Ramos. *Eur. Phys. J. B* **40**, 489 (2004).
- [28] Jyh-Shinn Yang and Ching-Ray Chang. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **239**, 73-75 (2002).
- [29] F. Tian, J. Chen, J. Zhu and D. We. *Journal of Applied Physics* **103**, 013901 (2008).
- [30] D. J. Sellmyer, M. Zheng and R. Skomski. *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R433-R460 (2001).
- [31] Guowen Meng, Anyuan Cao, Ju-Yin Cheng, Aravind Vijayaraghavan, Yung Joon Jung, Mutsuhiro Shima and Pulickel M. Ajayan, *J. Appl. Phys.* **97**, 064303 (2005).
- [32] I. S. Jacobs and C. P. Bean. *Physical Review* **100**, 1060-1067 (1955).
- [33] C. A. Ramos, E. Vassallo Brigneti, D. Navas, K. Pirota and M. Vázquez. *Physica B* **384** 19-21 (2006).
- [34] Louis-Philippe Carigan, Chistian Lacnoix, Alexandre Quimet, Mariana Ciuneam, Arthur Yelon and David Mérand. *Journal of Applied Physics* **102**, 023905 (2008).
- [35] Eduardo Padrón Hernández, S. M. Rezende and A. Azevedo. *Journal of Applied Physics* **103**, 07D506 (2008).
- [36] Eduardo Padrón Hernández, A. Azevedo and S. M. Rezende. *Journal of Applied Physics* **105**, 1 (2009).

Conclusões

Depois dos estudos realizados em arranjos de nanofios magnéticos ordenados em alumina porosa concluímos que:

1. A fabricação destes sistemas pode ser realizada em tempos mais curtos aos reportados na literatura.
2. Arranjos em alumina porosa são bons protótipos para o estudo das propriedades magnéticas aqui abordadas pela alta densidade de poros e serem estes altamente retilíneos.
3. São estes arranjos, sistemas limitados em quanto à variabilidade de parâmetros, pois o diâmetro de poros e a distância entre eles são grandezas dependentes durante a fabricação das membranas e por tanto limitam o estudo.
4. As paredes dos poros das membranas de alumina são muito irregulares e conformam centros de nucleação e crescimento de cristais aleatoriamente orientados ao longo dos fios.
5. Devido ao caráter policristalino dos fios no arranjo, é difícil realizar um estudo micromagnético destes sistemas sem ter em conta as descontinuidades na interação de troca dentro dos fios.
6. A conclusão anterior é um motivo muito forte para pensar nestes fios como cadeias de elipsóides e por tanto adotarmos o modelo proposto neste trabalho no Capítulo 4.
7. Não é recomendável realizar estudos computacionais em arranjos extensos, sem colocar uma grande quantidade de fios. É esperado e confirma-se no nosso modelo que as propriedades de arranjos estão ligadas à quantidade de fios neles.

Sugestões para trabalhos futuros

Normalmente os trabalhos na área de pesquisa são inconclusos, sendo assim não poderíamos terminar esta tese sem recomendar alguns estudos que se tornam interessantes para melhores conclusões em relação às propriedades de arranjos de nanofios magnéticos ordenados. Primeiramente cabe ressaltar que nas figuras do Capítulo 2 mostramos curvas de histerese para 300 K e 10 K, observando grandes diferenças em relação ao valor do campo coercitivo. O aumento desta grandeza quando diminuída a temperatura pode ser associado com o tamanho dos grãos nos fios e o aumento das barreiras de energia no sistema. Outro ponto a ser destacado é que os grãos que compõem os fios encontram-se orientados aleatoriamente e não alinhados ao longo do eixo de simetria dos fios. Entre as sugestões para trabalhos futuros pretendemos:

1. Testar o modelo de cadeia de elipsóides para outros tipos de configuração da magnetização.
2. Incluir efeitos de orientação aleatória nos elipsóides das cadeias e efeitos térmicos para descrever as diferenças entre o comportamento destes sistemas em baixas temperaturas.
3. Fabricar arranjos por outras técnicas para ampliar o estudo aqui realizado.

Trabalhos publicados e em elaboração.

Os resultados parciais deste trabalho foram expostos em eventos nacionais e internacionais e foram publicados em revistas científicas, como mostrado na relação a seguir:

1. Study of magnetization process in ordered Fe nanowires arrays. D. R. Cornejo and E. Padrón-Hernández. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **316** (2007) e48-e51.
2. Effective field investigation in arrays of polycrystalline ferromagnetic nanowires. Eduardo Padrón Hernández, S. M. Rezende and A. Azevedo. *Journal of Applied Physics* **103**, 07D506 (2008).
3. Structure and magnetic properties of hexagonal arrays of ferromagnetic nanowires. Eduardo Padrón Hernández, A. Azevedo and S. M. Rezende. *Journal of Applied Physics* **105**, 07B525 (2009).
4. Surface anisotropy in hexagonal arrays of ferromagnetic nanowires. Eduardo Padrón Hernández, A. Azevedo and S. M. Rezende. **Elaboração.**

Structure and magnetic properties of hexagonal arrays of ferromagnetic nanowires

Eduardo Padrón Hernández,^{1,2} A. Azevedo,^{1,a)} and S. M. Rezende¹

¹Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, Pernambuco 50670-901, Brazil

²Laboratório de Microscopia e Microanálise, CETENE, Av. Prof. Luiz Freire 01, Cidade Universitária, Recife, Pernambuco 50740-540, Brazil

(Presented 13 November 2008; received 17 September 2008; accepted 7 December 2008; published online 19 March 2009)

Here we present a model that explains a number of the magnetic properties of arrays of cylindrical ferromagnetic nanowires. The model properly considers the magnetostatic contributions from the wire inhomogeneities, here taken as a chain of ellipsoidal grains, as well as the dipolar interactions summed in the overall array of hexagonal symmetry. Carrying out the complete sum of both the dipolar interactions between the ellipsoidal grains and between the nanowires, we obtain an analytical expression for the magnetostatic energy. The effective anisotropy field extracted from the magnetostatic energy predicts the change in the magnetization easy direction from parallel to perpendicular to the wire axis. The expressions contain information on microscopic parameters such as packing factor, length and diameter of the nanowires, and shape and size of the ellipsoids. The model has been used to interpret ferromagnetic resonance data of Ni nanowires fabricated by electrodeposition in porous anodic aluminum oxide membranes. © 2009 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.3074110]

I. INTRODUCTION

The investigation of the properties of ferromagnetic wires dates back to 1950s when the magnetization reversal processes in these systems were first studied using the linearized Brown equation.^{1,2} Nowadays, arrays of magnetic nanowires can be readily fabricated by electrodeposition of magnetic metals into the pores of different nonmagnetic templates. The most used process employs porous alumina membranes in which the pores can be electrochemically grown in a hexagonal lattice.^{3,4} Besides being interesting for application in magnetic devices, the basic magnetic properties of these systems are still in need of a good understanding. For instance, the magnetostatic interaction among the nanowires and the geometric properties of the wire array play a crucial role in determining the anisotropy field direction. Several groups have tried to investigate the magnetostatic properties in these systems exploiting micromagnetic calculations, but the computer time even for an array of just a few wires becomes prohibitive. In 2001, Encinas-Oropesa *et al.*,⁵ using the ferromagnetic resonance (FMR) technique, discovered that the effective anisotropy field varies linearly with the packing factor and that it changes from parallel to perpendicular to the wire axis for packing factor values above 0.3. The fact that several groups^{6–9} using related but different techniques found different results is an indication that a model to unambiguously explain the effective anisotropy field origin has to take into account the wire inhomogeneities as well as the dipolar interaction among the complete array of wires.

We recently¹⁰ proposed a model that considers each in-

dividual wire as a chain of ellipsoids and calculated the dipolar interaction among the ellipsoids. The interwire dipolar interaction was phenomenologically considered in the mean field approximation, as suggested in Ref. 5. In this work we have extended the previous model, taking into account explicitly the dipolar interaction summed over all nanowires of the array. The model was used to interpret experimental data obtained by FMR in an array of polycrystalline nickel nanowires.

II. MODEL

In our model we consider that each individual nanowire is polycrystalline and is composed of a chain of n_o ferromagnetic ellipsoids. Each ellipsoid has an average magnetic moment m_o , and the interellipsoid distance is represented by r . This assumption is supported by the micrographs obtained by scanning electron microscopy shown in Fig. 1 of Ref. 10. We assume that the magnetization reverses by coherent rotation, the external magnetic field is applied along a direction that makes an angle θ_H with the wire axis, and the equilibrium direction of the ellipsoid magnetization is given by θ . It is important to note that we are assuming similar single domain ellipsoids; each one is represented by an average magnetic moment, and all of them rotate in unison. The situation is different for elongated particles for which the magnetization reversal occurs by noncoherent rotation, such as curling or nucleation of a reversed domain. From Ref. 10, the magnetic free energy by individual nanowire is

$$E_{\text{array}} = n_o \frac{m_o^2}{r^3} K n_o [1 - 3 \cos^2 \theta] + n_o m_o 2 \pi M_S [N_{\perp} - N_{\parallel}] \sin^2 \theta - n_o m_o H \cos(\theta - \theta_H) + E_{\text{dip}}. \quad (1)$$

The first term describes the dipolar energy due to the ellip-

^{a)}Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: aac@df.ufpe.br.

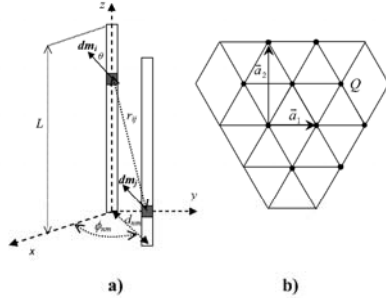


FIG. 1. (Color online) (a) Schematic showing the two wire reference system used to determine the interwire dipolar energy. (b) Hexagonal lattice of points showing the two primitive vectors used to calculate the dipolar energy of the entire array of nanowires.

soidal magnetic moment interaction summed over the nanowire, where K_{n_o} is a summation over the ellipsoids and is given by $K_{n_o} = \sum_{i=1}^{n_o} (n_o - i) / n_o i^3$; the second term describes the ellipsoidal demagnetization energy, where $N_{\perp}$ and $N_{\parallel}$ are the transversal and parallel components of the ellipsoid demagnetizing factors; the third term represents the Zeeman interaction between the applied field and the magnetic moments of the ellipsoids. The last term represents the total interwire dipolar interaction that is going to be explicitly considered below. Considering V as the average ellipsoid volume, the energy given by Eq. (1) can be written as an energy density,

$$f_{\text{array}} = 2\pi M_S^2 \left[\frac{3VK_{n_o}}{2\pi r^3} \right] \sin^2(\theta) + 2\pi M_S^2 [N_{\perp} - N_{\parallel}] \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta - \theta_H) + f_{\text{dip}}. \quad (2)$$

In order to explicitly calculate the last term in Eq. (2), we will consider a hexagonal array of identical continuous nanowires of cylindrical shape with radius R . The dipolar interaction calculation between two nanowires is illustrated in Fig. 1, where we assume that both magnetization vectors are in the x - z plane. The differential element of the dipole magnetic moment is given by

$$d\vec{m}_i = \pi R^2 M_S (\sin \theta_i \hat{i} + \cos \theta_i \hat{k}) dz_i. \quad (3)$$

The distance between the dipole element $d\vec{m}_i$ of the wire i and $d\vec{m}_j$ of the wire j is determined by the modulus of

$$\vec{r}_{ij} = d_{nm} \cos(\phi_{nm}) \hat{i} + d_{nm} \sin(\phi_{nm}) \hat{j} + (z_i - z_j) \hat{k}. \quad (4)$$

Note that wire i is placed at the coordinate origin and wire j is placed at coordinates (d_{nm}, ϕ_{nm}) . Considering that the magnetization reverses coherently, the direct product $d\vec{m}_i \cdot d\vec{m}_j$ is not angle dependent. Applying these conditions to the two wires shown in Fig. 1(a), the dipolar energy density can be written as

$$f_{2\text{-wires}} = \int_0^L dz_i \int_0^L dz_j \left(- \left(\frac{3\pi R^2 M_S^2}{L} \right) \times \frac{[d_{nm} \cos(\phi_{nm}) \sin(\theta) + \cos(\theta)(z_i - z_j)]^2}{[d_{nm}^2 + (z_i - z_j)^2]^{5/2}} \right) dz_j. \quad (5)$$

Due to the hexagonal symmetry, the position of all the lattice points can be written as a linear combination of the two primitive vectors $\vec{a}_1$ and $\vec{a}_2$ (e.g., $n\vec{a}_1 + m\vec{a}_2$), as indicated in Fig. 1(b). For instance the position of point Q is given by $(3/2)\vec{a}_1 + (1/2)\vec{a}_2$. So, the labels n and m are used to describe the wire locations. Note that $|\vec{a}_1| = d$ and $|\vec{a}_2| = \sqrt{3}d$, where d is the distance between two neighbor wires. After integrating Eq. (5), we have to make the bidimensional sum of the dipolar interaction for all the wires. In order to do this, we have to make a coordinate transformation from the pair (d_{nm}, ϕ_{nm}) to the pair (n, m) .

Finally the total interwire dipolar energy is given by

$$f_{\text{dip}} = - \frac{2\pi M_S^2}{2} \left[\frac{4}{\pi\sqrt{3}} e^{-\frac{a}{r}} \sum (x_o)_{nm} \right] P \sin^2(\theta), \quad (6)$$

where $P = 2\pi a^2 / \sqrt{3}d^2$ is the packing factor of the nanowires and

$$\sum (x_o)_{nm} = \frac{1}{x_o} \sum_n \sum_m \left[\frac{\sqrt{1+x_{nm}^2}}{(n^2+3m^2)^{1/2}} \left(A_{nm} - \frac{B_{nm}}{1+x_{nm}^2} \right) - C_{nm} \right], \quad (7)$$

$$A_{nm} = \frac{2n^2}{n^2+3m^2} - 1, \quad B_{nm} = \frac{n^2}{n^2+3m^2} + 1,$$

$$C_{nm} = \frac{n^2}{n^2+3m^2} - 2, \quad x_{nm}^2 = x_o^2 \frac{1}{n^2+3m^2}. \quad (8)$$

It is important to note that the parameter $x_o (=L/d)$ reflects the geometric properties of the array of nanowires.

Now we propose that the total energy density, from Eq. (2), can be written in a phenomenological manner by two terms, namely, Zeeman energy plus an effective uniaxial anisotropy contribution. The effective anisotropy for the hexagonal array of nanowires can be written as

$$H_A = 2\pi M_S [\alpha - \beta P], \quad (9)$$

where

$$\alpha = 1 + \frac{K_{n_o}}{2e^2} \left(\frac{2ea}{r} \right)^3 - 3N_{\parallel}(\epsilon) \quad \text{and}$$

$$\beta = \frac{2}{\pi\sqrt{3}} \left(\frac{2ea}{r} \right) \sum (x_o)_{nm}. \quad (10)$$

A few words are in order regarding the meaning of Eqs. (9) and (10). It can be observed that some nanowire microstructure properties appear explicitly in the effective anisotropy field expression. As shown experimentally,^{5,11} H_A presents a linear dependence on the packing factor P , as seen in Eq. (9);

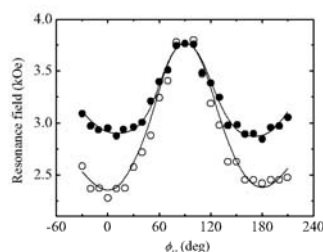


FIG. 2. Angular dependence of the FMR field of an array of Ni nanowires measured at 9.6 GHz as grown (solid circles) and measured after thermal annealing for 5 h at 300 °C (open circles).

the parameter K_{n_g} gives information on the average number of ellipsoidal grains in each nanowire; $e=b/a$ represents the ellipticity of each ellipsoidal grain; the average intergrain separation r can also be estimated, and $\Sigma(x_o)_{nm}$ establishes how large the array of nanowires is.

III. DISCUSSION

One of the main achievements of our model is shedding light on the dependence of the effective anisotropy field on the array porosity (or packing factor) that has been measured by different groups. This is important because the anisotropy field can be tailored by just controlling the microstructure and geometric properties of the array of nanowires. If we consider a uniform cylindrical nanowire that can be approximated by a long ellipsoid, the value of the parameter β calculated with Eq. (10) is 4.12. From Eq. (9), the critical value of P for which the anisotropy field H_A changes from parallel to perpendicular is estimated to be $P=0.24$, which is in a good agreement with the value measured in Ref. 5. We can also obtain an expression for the critical value of the packing factor, in which the anisotropy field becomes null; i.e., the magnetization easy direction changes from parallel to perpendicular to the wire axis. Supposing that the ellipsoidal grains are stacked together (with no grain boundary) and using the expressions for the demagnetization factor $N_i(e)$ [see Eqs. 3.51 and 3.53 of Ref. 12], the critical value for the packing density, P_c , is given by

$$P_c = \frac{1}{4.12} \left[1 + \frac{0.6}{e^2} - 3N_i(e) \right]. \quad (11)$$

From Eq. (11) we can make estimates of the dependence of P_c as a function of grain ellipticity. For grains elongated ($e > 5$) parallel to the wire axis, the value of P_c does not change too much ($0.20 < P_c < 0.25$). For more spherical grains ($e < 2$), the value of P_c changes from 0.15 to 0.45.

We also compare our model with FMR measurements carried out in an array of nanowires electrodeposited in alumina porous membranes obtained by the two-step

technique.¹⁰ Nanowires with diameters of 20 nm, length of 1 μm , and packing factor $P=0.19$ were successfully grown. Figure 2 shows the FMR field measured as a function of the angle between the applied field and the wire axis. Solid circles correspond to FMR absorption of the array of Ni nanowires (diameter of 20 nm and length of 1.0 μm) measured as grown. Open circles correspond to the FMR absorption of the same sample after being annealed for 5 h at 300 °C. The solid lines were obtained by numerical fitting to the experimental data, taking into account only Zeeman and effective uniaxial anisotropy energies. The as grown array of nanowires shows an anisotropy field value of $H_A=0.5$ kOe. After annealing the anisotropy field increased to $H_A=0.6$ kOe. This result is a clear indication that the grain growth due to the thermal annealing strongly affects the magnetic properties.

IV. CONCLUSIONS

Summarizing our results, we have developed a model that describes the magnetic properties of arrays of polycrystalline ferromagnetic nanowires, in which the wires are treated as a chain of ellipsoidal grains instead of a continuous cylinder. The model correctly describes the dependence of the effective anisotropy field as a function of the packing factor. Depending on the microstructure and geometric properties of the array of nanowires, the model also predicts the switching of the magnetization easy axis from parallel to perpendicular to the wire axis. Experimental investigation by FMR in arrays of polycrystalline nickel nanowires shows that the ellipsoidal grain growth due to the thermal treatment increases the uniaxial anisotropy field along the wire axis, in agreement with our model.

ACKNOWLEDGMENTS

This work has been supported by the Brazilian Agencies CNPq, FINEP, CAPES, FACEPE, and MCT.

- ¹S. Shtrikman and D. Treves, *J. Phys. Radium* **20**, 286 (1959); A. Aharoni and S. Shtrikman, *Phys. Rev.* **109**, 1522 (1958).
- ²W. F. Brown, Jr., *Phys. Rev.* **105**, 1479 (1957).
- ³F.-Y. Li and R. M. Metzger, *J. Appl. Phys.* **81**, 3806 (1997).
- ⁴J. C. Hulstee and C. R. Martin, *J. Mater. Chem.* **7**, 1075 (1997).
- ⁵A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piroux, I. Huynen, and U. Ebels, *Phys. Rev. B* **63**, 104415 (2001).
- ⁶J.-B. Shi, Y.-C. Chen, C.-W. Lee, Y.-T. Lin, C. Wu, and C.-J. Chen, *Mater. Lett.* **62**, 15 (2008).
- ⁷T. G. Sorop, C. Untiedt, F. Luis, M. Kröll, M. Rasa, and L. J. de Jongh, *Phys. Rev. B* **67**, 014402 (2003).
- ⁸M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, K. Pirola, A. Asenjo, D. Navas, J. Velásquez, P. Vargas, and C. Ramos, *Eur. Phys. J. B* **40**, 489 (2004).
- ⁹A. Butera, S. S. Kang, D. E. Nikles, and J. W. Harrell, *Physica B* **354**, 108 (2004).
- ¹⁰E. P. Hernandez, S. M. Rezende, and A. Azevedo, *J. Appl. Phys.* **103**, 07D506 (2008).
- ¹¹I. Dumitru, F. Li, J. B. Wiley, D. Cimpoesu, A. Stancu, and L. Spinu, *IEEE Trans. Magn.* **41**, 3361 (2005).
- ¹²G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism for Physicists, Materials Scientists and Engineers* (Academic, New York, 1998).

Effective field investigation in arrays of polycrystalline ferromagnetic nanowires

Eduardo Padrón Hernández,^{a)} S. M. Rezende, and A. Azevedo
Departamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

(Presented on 6 November 2007; received 13 September 2007; accepted 4 October 2007; published online 22 January 2008)

Nanowire arrays have been used as prototypes to investigate basic issues such as size effect, shape anisotropy, and dipolar interaction on the magnetic properties. Under ideal conditions, the nanowires are approximated as perfect long cylinders. Here, coherent rotation as the magnetization reversal mode cannot completely interpret the experimental data. The internal magnetic field value, in nanowire arrays, decreases due to the wire inhomogeneities and the dipolar interaction between the wires. Realistic models must account for the imperfections due to the fabrication process. Instead of it, in this work, a modified ellipsoid-chain array model is proposed to describe magnetization reversal in nanowire arrays. From the angular dependence of the ferromagnetic resonance field presented previously in the literature and from our proper results here, we present experimental confirmations to the model. © 2008 American Institute of Physics. [DOI: 10.1063/1.2829749]

I. INTRODUCTION

Interest to the fabrication and characterization of ferromagnetic nanowires has been driven mostly by their basic properties as well as their potential application in perpendicular recording media and magnetoelectronic devices.¹ Electrodeposition of nanowires into self-assembled anodic aluminum oxide has been advantageous since it is a simple low-cost, high throughput technique. Magnetic property investigations are mostly carried out by superconducting quantum interference device magnetometry² as a function of temperature, ferromagnetic resonance (FMR),^{3,4} and magnetic force microscopy.⁵ As the usual magnetization reversal modes (coherent, buckling, and curling) do not explain most of the experimental results, Skomski *et al.* proposed the existence of localized modes as an alternative mechanism.⁶ This idea is based on the existence of inhomogeneities in the nanowire structure acting as perturbations to the coherent rotation. Chen *et al.* proposed a sphere-chain model to explain magnetic properties of Fe_xCo_{1-x} alloy nanowire arrays⁷ but their model did not present any dependence with the packing factor P . This factor has been experimentally shown to be determinant in arrays of ferromagnetic nanowires.⁸

In this work, we propose a model for the magnetic properties of polycrystalline arrays of ferromagnetic nanowires by means of a modified ellipsoid-chain model. The individual nanowires are regarded as an ellipsoid chain and the dipolar coupling between the wires has been considered in the mean field approximation. Section II presents our proposed model. In Sec. III, we present a brief discussion of the model based on its application to experimental results reported by other groups and our FMR measurements.

^{a)} Author to whom correspondence should be addressed. Electronic mail: padron@df.ufpe.br

II. MODEL

Encinas-Oropesa *et al.*,⁴ have taken into consideration the dependence of the magnetic properties on the packing factor P . For $P < 1/3$, the system presents a unidirectional magnetic anisotropy (parallel to the wire axis) changing to the easy plane magnetic anisotropy (perpendicular to the wires) for $P > 1/3$. We consider that the nanowires are polycrystalline with boundary grains that affect magnetic properties.^{9,10} In this way, we can propose the anisotropy field H_A as

$$H_A = 2\pi M_S[\alpha - \beta P]. \quad (1)$$

Here, α and β are microstructural parameters and to determine it, we imagine an individual nanowire as a chain of n soft ferromagnetic ellipsoids with average interellipsoid distance r and magnetic moment m . Assuming coherent magnetization rotation in an external magnetic field H , the total magnetic free energy can be written as

$$E_n = n \frac{m^2}{r^3} K_n [1 - 3 \cos^2(\theta)] + nm2\pi M_S [N_\perp - N_\parallel] \sin^2(\theta) - nmH \cos(\theta), \quad (2)$$

where $K_n = \sum_{i=1}^n [(n-i)/ni^3]$ is a summation on n and in the case of infinite chains, we have $K_n \rightarrow 1.2$. $N_\parallel$ is the demagnetizing factor parallel to the axis of the chain and θ is the angle between magnetic moments and the chain axis. Taking V as the individual ellipsoid volume, the free energy density can be obtained [dividing Eq. (2) by nV] as

$$F = 2\pi M_S^2 \left[\frac{3VK_n}{2\pi r^3} \right] \sin^2(\theta) + 2\pi M_S^2 [N_\perp - N_\parallel] \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta). \quad (3)$$

For an array of ellipsoid chains (nanowire array), we include the interchain dipolar interaction in the mean field approximation according to Eq. (3). Then, the magnetic free energy for the array of chains is given by

$$F_{\text{tot}} = 2\pi M_S^2 \left[\frac{3VK_n}{2\pi r^3} + (N_{\perp} - N_{\parallel}) - \frac{\beta}{2} P \right] \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta). \quad (4)$$

As known from experimental data published in Ref. 4, the anisotropy field $H_A = 0$ if $P = \frac{1}{3}$, then we have

$$F_{\text{tot}} = \frac{H_A M_S}{2} \sin^2(\theta) - M_S H \cos(\theta),$$

$$H_A = 2\pi \mu_S M_S [1 - 3P],$$

$$\mu_S = \frac{3VK_n}{\pi r^3} + 2[N_{\perp} - N_{\parallel}]. \quad (5)$$

III. DISCUSSION

To check Eq. (5), we take the case of an infinite cylinder (one infinite ellipsoid chain) where $n=1$, $K_n=0$, and then $\mu_S=1$. In this case, the anisotropy field corresponds to the Encinas-Oropesa model.⁴ Observe that it is not sufficient to affirm that nanowires in Ref. 4 are single crystalline because other microstructural characteristics are compatible with $\mu_S \approx 1$. That is why we need a good knowledge of morphological behaviors of the nanowires.

Generally, nanowires are constituted by spherical nanograins. This is the reason to consider sphere-chain arrays with a "sphere diameter" equal to the "wire diameter," where $[N_{\perp} - N_{\parallel}] = 0$ and $\mu_S = (3VK_n / \pi r^3)$. Based on typical transmission electron microscopy,^{9,10} $D/r \approx 0.7$ is a good approximation and results in $\mu_S \approx 0.3$. Assuming that nanowires are hexagonally packed, $P_{\text{mic}} = (\pi/2\sqrt{3})(D^2/d^2)$, where d is the interwire distance. As both parameters D and d can be experimentally obtained directly from scanning electron microscopy (SEM) images, our model can be tested with realistic parameters. Ramos *et al.*¹¹ reported SEM measurements for arrays of Ni nanowires ($M_S = 485 \text{ emu/cm}^3$) and obtained $D = 35$ and 55 nm and $d = 110 \text{ nm}$. The packing factor can be estimated as $P_{\text{mic}} = 0.09$ for $D = 35 \text{ nm}$ and $P_{\text{mic}} = 0.22$ for $D = 55 \text{ nm}$. Using Eq. (5) and the anisotropy field values obtained by FMR, $H_A = 0.68 \text{ kOe}$ and $H_A = 0.18 \text{ kOe}$, for samples with $D = 35 \text{ nm}$ and $D = 55 \text{ nm}$, respectively, we get $P = 0.08$ and 0.24 . These values are in good agreement with the values ($P = 0.09$ and 0.22) obtained above.

We obtained anodic alumina membranes in $0.3M$ oxalic acid solution at 20 and 30 V with templates to the electrodeposition of Ni nanowires in $60 \text{ g/l NiSO}_4 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ and $40 \text{ g/l H}_3\text{BO}_3$ bath (samples Ni20 and Ni30). Figure 1 shows SEM images of membranes and Ni nanowires. Figure 2 shows the angular dependence of the resonance field to our samples. Ferromagnetic resonance (FMR) measurements were carried out in an X-band FMR spectrometer at 9.6 GHz . Using the experimental data obtained by SEM and FMR re-

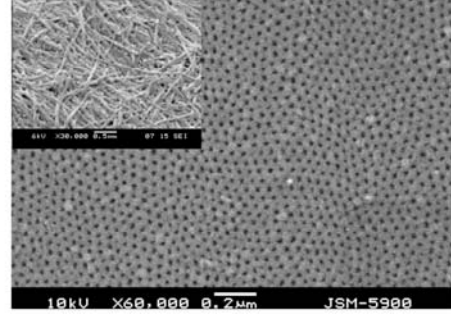


FIG. 1. Membrane and nanowire SEM image microscopy.

sults in $P_{\text{mic}} = 0.22, 0.24$ and $H_A = 0.35, 0.32 \text{ kOe}$ for Ni20 and Ni30 samples, respectively. Taking into account Eq. (5), we have $P = 0.20, 0.22$.

Our model can be used as an indirect alternative to Sherer's formula and TEM analysis to obtain grain information into magnetic nanowires. Measuring angular dependence of FMR field and knowing membrane features, we can estimate grain sizes and form into the wires.

IV. CONCLUSIONS

We presented a model based on ellipsoid-chain arrays to describe magnetic features of ferromagnetic nanowire arrays. The proposed model interprets the polycrystalline wires as composed by a chain of ellipsoid grains, instead of a continuous cylinder. Experimental investigation by FMR in arrays of polycrystalline nickel nanowires shows good correspondence with our model. We were also able to determine microscopic parameters such as intergrain distances from ferromagnetic resonance measurements. This approach should be applicable to interpret experimental results for different microstructural features of the soft ferromagnetic nanowire arrays.

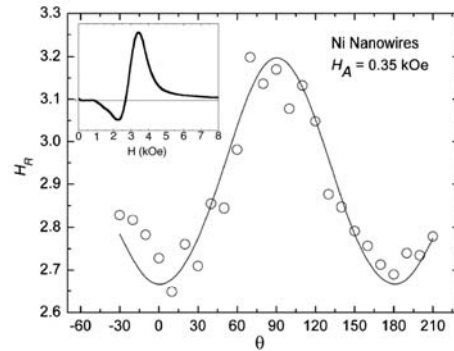


FIG. 2. FMR measurement and H_R angular dependence to Ni20.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was financially supported by CNPq, FINEP, FACEPE, and CAPES (Brazilian agencies).

¹D. Appell, *Nature (London)* **419**, 553 (2002).

²W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J.-Ph. Ansermet, and B. Barbara, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 1873 (1996).

³G. C. Han, B. Y. Zong, P. Luo, and Y. H. Wu, *J. Appl. Phys.* **93**, 9202 (2003).

⁴A. Encinas-Oropesa, M. Demand, L. Piraux, I. Huynen, and U. Ebels, *Phys. Rev. B* **63**, 104415 (2001).

⁵S. Kolesnik, B. Dabrowski, J. Mais, D. E. Brown, R. Feng, O. Chmaissem,

R. Kruk, and C. W. Kimball, *Phys. Rev. B* **67**, 144402 (2003).

⁶R. Skomski, M. Chipara, and D. J. Sellmyer, *J. Appl. Phys.* **93**, 7604 (2003).

⁷W. Chen, S. Tang, M. Lu, and Y. Du, *J. Phys.: Condens. Matter* **15**, 4623 (2003).

⁸M. Vázquez, M. Hernandez-Velez, K. Pirota, A. Asenjo, D. Navas, J. Velazquez, P. Vargas, and C. Ramos, *Eur. Phys. J. B* **40**, 489 (2004).

⁹D. J. Sellmyer, M. Zheng, and R. Skomski, *J. Phys.: Condens. Matter* **13**, R433 (2001).

¹⁰G. Meng, A. Cao, J.-Y. Cheng, A. Vijayaraghavan, Y. J. Jung, M. Shima, and P. M. Ajayan, *J. Appl. Phys.* **97**, 064303 (2005).

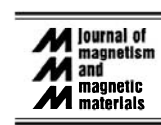
¹¹C. A. Ramos, E. Vassallo Brigneti, D. Navas, K. Pirota, and M. Vázquez, *Physica B* **384**, 19 (2006).



Available online at www.sciencedirect.com



Journal of Magnetism and Magnetic Materials 316 (2007) e48–e51



www.elsevier.com/locate/jmmm

Study of magnetization process in ordered Fe nanowire arrays

D.R. Cornejo^{a,*}, E. Padrón-Hernández^b

^aInstituto de Física, Universidade de São Paulo, 05508-900 São Paulo, SP, Brazil

^bDepartamento de Física, Universidade Federal de Pernambuco, 50670-901 Recife, PE, Brazil

Available online 25 February 2007

Abstract

Fe polycrystalline nanowires were electrodeposited in nanoporous anodized alumina membranes. Their magnetic properties were studied at 10 K. The behavior of the isothermal remanence M_r and the demagnetization remanence M_d was determined. The corresponding ΔM plot revealed the character demagnetizing of the dominant interactions. A simple analysis suggests that curling is the reversal magnetization mode in these samples. The forms of the $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ curves were different from those encountered until now, and it seems that these forms are associated with the curling reversal mode.

© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

PACS: 75.; 75.30.Gw; 75.60.Ej

Keywords: Magnetic nanowire; Magnetic interaction; Reversible magnetization

1. Introduction

Patterned nanowire structures have recently been intensively studied due to their potential application in high-density recording media and microelectromechanical systems [1]. One simple method to develop self-organized arrays of nanowires is to use anodized alumina membranes as templates. These templates can be filled homogeneously with magnetic elements such as Fe via a well-controlled electrodeposition process. Since the interplay between the different anisotropies favors that soft magnetic material like Fe display coercivities comparable to hard magnetic materials, the magnetization process in these materials offers interesting challenges. Normally, in nanostructured magnetic materials at least two types of interactions between grains cannot be ignored: the intergrain exchange coupling, because it is responsible for magnetizing effects in the magnetization–demagnetization process, and the dipolar interactions, as they are source to demagnetizing effects. The exchange coupling between adjacent grains is present in polycrystalline nanowires, but the demagnetizing effect

of dipolar interactions between different wires can be dominant.

The use of remanence curves to study intergranular coupling has its origin in the Wohlfarth relation [2] between the isothermal remanence $M_r(H_i)$ and the demagnetization remanence $M_d(H_i)$. For non-interacting, uniaxial single domain particles, Wohlfarth showed that $M_d(H_i) = M_R - 2M_r(H_i)$, where M_R is the remanence obtained from the saturated state. Traditionally, ΔM plots [3], which display the difference $\Delta M = M_d - (M_R - 2M_r)$ as a function of the internal field H_i , are used as evidence about what type of interaction is dominant in a magnetic system. On the ΔM plot, interactions are classified as magnetizing or demagnetizing according to whether the experimental points fall above or below the $\Delta M = 0$ line. However, a ΔM plot does not display information about the mechanism of magnetization reversal. On the other hand, it is common to separate the total magnetization M into reversible M_{rev} and irreversible M_{irr} components. In particular, one can consider the magnetization $M(H_i, H_p) = M_{rev} + M_{irr}$ at some points H_i on return branches obtained from the demagnetized state or from the saturated state with return point H_p . It is remarkable that, as was showed by Crew et al. [4,5], the form of the M_{rev} curves as a function of M_{irr} at constant H_i can be used as

*Corresponding author. Tel.: +55 11 30916885; fax: +55 11 30916984.
E-mail address: cornejo@if.usp.br (D.R. Cornejo).

an indicator of the reversal mechanism. In that method, the value of M_{irr} , corresponding to a return branch obtained from the initial magnetization curve with return point H_p , is identified as the isothermal remanence $M_r(H_p)$. Similarly, the value of M_{irr} of a return branch obtained from the saturation state with return point H_p is identified as the isothermal remanence, $M_d(H_p)$. In both cases, $M_{rev}(H_i)$ for a particular state is obtained as the difference between the total magnetization $M(H_i, H_p)$ and the corresponding M_{irr} value. Thus, M_{rev} is positive in return branches from the initial magnetization and negative in recoil curves from the demagnetization curve. In systems where the reversal occurs by coherent rotation of non-interacting single domains (Stoner Wohlfarth mechanism), linear $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ curves are expected [4]. If the nucleation and unpinning of inverse domains are the basis of the mechanism of magnetization reversal, the $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ curves exhibit a minimum during the demagnetization process [4–6]. In this article, a different form of $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ curves, obtained in ordered Fe nanowire arrays are reported, and their relation to the mechanism of reversal magnetization is discussed.

2. Experimental details

Aluminum foils (99.999%) were cleaned in acetone and HNO_3 , and electropolished in a $H_3PO_4 + H_2SO_4 + H_2O$ solution (4:4:2 weigh) at 20 V DC. The first anodization was carried out at room temperature in a bath of $C_2H_2O_4$ (0.3 M) for 2 h with 30 V of DC voltage. The initial Al_2O_3 membrane was removed via soaking in an acidic 0.2 M $CrO_3 + 0.4$ M H_3PO_4 solution at 60 °C for 10 min. The second anodization was carried out under the same conditions for 15 min. The nanowires of Fe were deposited inside the porous membrane by using an AC (60 Hz) electrodeposition process at 15 V, and using an electrolyte containing 60 g/l $FeSO_4 \cdot 7H_2O$, 30 g/l H_3BO_3 , and ascorbic acid (maintaining the pH value at 4.0).

Scanning electron microscopy (SEM) images were taken in samples of the anodized alumina membrane, in membranes with the nanowires deposited, and in samples of nanowires liberated from the membrane (dissolving the membrane in NaOH). The crystal structure of nanowires was determined by X-ray diffraction with Cu-K α radiation.

Magnetic measurements were carried out in samples with the membrane intact in a 7 T SQUID from Quantum Design at 10 K. The magnetic field was applied perpendicular to the membrane plane and the magnetization curves were corrected by the effective demagnetization factor N_{eff} [7]

$$N_{eff} = \frac{fN_{mem} + (1-f)N_{wire}}{N_{mem} + N_{wire}},$$

where $N_{mem} \approx 1$ ($N_{wire} \approx 0$) is the demagnetization factor of the membrane (wire) and f is the fill factor. Hence, in our case $N_{eff}^{\perp} \approx f = 0.28$.

3. Results and discussion

SEM images of the anodized alumina membrane showed average pore diameter of $(D) = (56 \pm 6)$ nm and center-to-center distance of about 100 nm (see Fig. 1a). In addition, the micrographs of the liberated nanowires (Fig. 1b) showed wire that was approximately 3.5 μ m in length.

The XRD pattern of the wires inside the membrane confirmed the bcc α -Fe structure and showed a strong (200) texture (Fig. 2). By applying the Scherrer formulae to the (110) peak data, we estimated a mean grain size of 48 ± 2 nm.

Fig. 3a depicts the details of the major hysteresis loop and the reversal curves that were measured. The coercivity of the material was relatively high, $H_c = 1.4$ kOe, and the quotient between the remanence M_R and the saturation magnetization was close to 0.5. From those return branches, the remanences M_r and M_d were determined (Fig. 3b). The respective ΔM plot was also determined and is shown in the inset of Fig. 3b. The demagnetizing character of the dominant interactions is clearly evidenced in this curve.

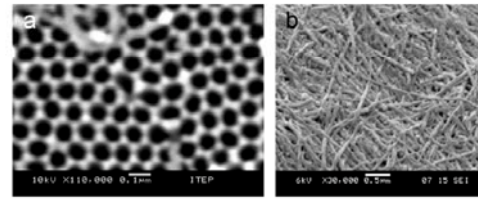


Fig. 1. SEM images of anodized alumina membrane (a), and the Fe nanowires after dissolution of the membrane template (b).

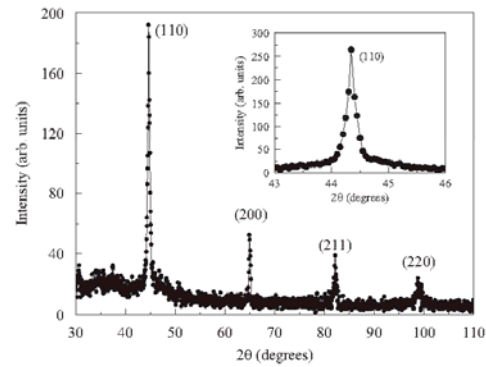


Fig. 2. X-ray diffraction pattern of Fe nanowires inside the membrane. The inset illustrates a more detailed measurement in the region of the (110) peak.

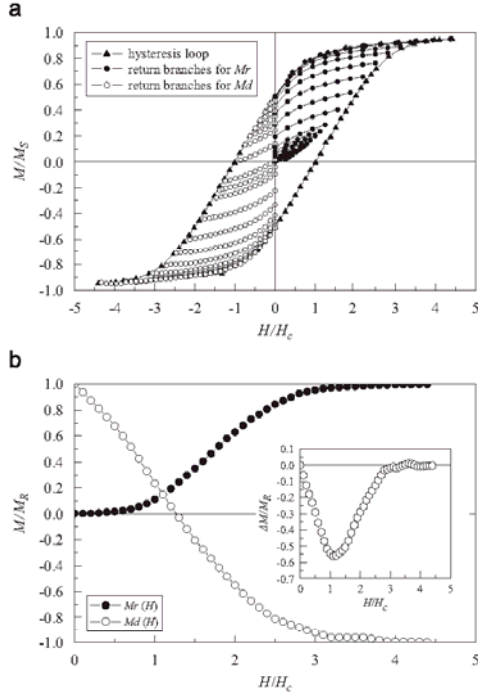


Fig. 3. (a) Hysteresis loop and reversal curves on the initial magnetization curve and demagnetization curve. (b) Isothermal and demagnetization normalized remanences. Inset: normalized ΔM plot for the sample.

Because the magnetic material of the wires is Fe, we can suppose that several important parameters are known: the saturation polarization ($\mu_0 M_S = 2.16$ T), the first-order magnetic anisotropy constant ($k_1 = 5.2 \times 10^4$ J/m³ (at 4.2 K)), and the exchange stiffness constant ($A = 1.5 \times 10^{-11}$ J/m).

Using these parameters, it is possible to estimate the exchange length ($l_{ex} = (2A/\mu_0 M_S^2)^{1/2} \approx 3$ nm) and the critical diameter for single-domain particles as in [8]

$$d_{sd} = 2 \left(\frac{9A}{\mu_0 M_S^2} \left[\ln \left(\frac{d_{sd}}{a} \right) - 1 \right] \right)^{1/2} \approx 50 \text{ nm}.$$

This value is very close to the mean grain size as determined by the XRD pattern. In addition, we can assume that our wires are cylinders with an average diameter of $\langle D \rangle = 56$ nm and we can compare this value with the critical diameter to curling reversal mode of magnetization [9]: $D_c = (2q_c/\pi^{1/2})(A^{1/2}/M_S) \approx 16$ nm. It is clear that since $\langle D \rangle$ is almost four times larger than D_c we can suppose with certain degree of confidence that this is the reversal mode in these wires. Accordingly, the critical

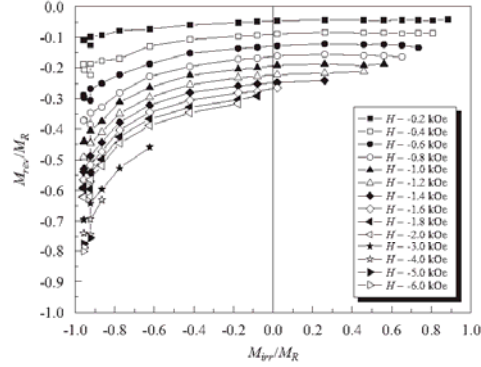


Fig. 4. M_{rev} vs. M_{irr} normalized curves calculated on return branches at different constant fields, for ordered Fe nanowires arrays.

field at which the curling becomes possible is calculated as [9]

$$\tilde{H}_c = \frac{2k_1}{\mu_0 M_S} + \frac{4l_{ex}^2}{\langle D \rangle^2} q_c^2 M_S \approx 1.3 \text{ kOe}$$

where $q_c = 1.8412$. This value is very close to the coercivity of our samples.

Now, let us to examine the $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ curves obtained at negative internal field H_i , i.e., on the return branches showed in Fig. 3a. These curves are shown in Fig. 4 for a variety of internal fields. Remarkably, the form of the curves is very different from that of other materials that are known to reverse by coherent rotation or nucleation and depinning of reversal domains. For positive M_{irr} , the corresponding M_{rev} stays practically constant. However, at negative and increasing values of M_{irr} , the values of M_{rev} increased monotonically. The values of M_{irr} become negative when the return point H_p of the return branches exceed the critical field $\tilde{H}_c$. The arising of vortex states raise M_{rev} when the field is subsequently increased. Thus, we can correlate this new form of $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ curves to the curling reversal mode.

In summary, the behavior of the isothermal M_r and the demagnetization M_d remanences was determined for Fe nanowires electrodeposited on nanoporous anodized alumina membranes. The ΔM plot evidenced the character demagnetizing of the dominant interactions. A simple analysis suggests that curling is the reversal magnetization mode in these samples. The forms of the $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ curves were different from those encountered until now, and it seems that these forms are associated with the curling reversal mode.

Acknowledgments

This work was partially supported by Fapesp and CNPq.

References

- [1] J.I. Martin, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, *J. Magn. Magn. Mater.* 256 (2003) 449.
- [2] E.P. Wohlfarth, *J. Appl. Phys.* 29 (1958) 595.
- [3] P.E. Kelly, K. O'Grady, P.I. Mayo, R.W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.* 25 (1989) 3881.
- [4] D.C. Crew, P.G. McCormick, R. Street, *J. Appl. Phys.* 86 (1999) 3278.
- [5] D.C. Crew, L.H. Lewis, *J. Appl. Phys.* 87 (2000) 4783.
- [6] D.R. Cornejo, H.R. Bertorello, F.P. Missell, *Physica (B)* 320 (2002) 300.
- [7] N.B. Chaure, J.M.D. Coey, *J. Magn. Magn. Mater.* 303 (2006) 232.
- [8] R.C. O'Handley, *Modern Magnetic Materials: Principles and Applications*, Wiley, New York, 2000.
- [9] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism*, Academic Press, San Diego, 1998.

Apêndices

Apêndice I

Programa para determinação do campo de anisotropia a partir dos resultados de FMR

```
Sub FMR()  
' FMR Macro  
' Macro gravada em 22/2/2007 por Casa  
Dim i As Integer, counter As Integer, j As Integer, k As Integer  
' Para cada angulo de campo aplicado calculo angulo de equilibrio e imprimo este en celda  
For k = 0 To 50 Step 10  
    Worksheets("Plan1").Cells(23, 1) = Worksheets("Plan1").Cells(21, 1) + Worksheets("Plan1").Cells(21, 2) * k  
    Worksheets("Resultados").Cells(2, k / 10 + 2) = Worksheets("Plan1").Cells(23, 1)  
    For i = 1 To 13 Step 1    counter = Worksheets("Plan1").Cells(i, 2) - 15    Do  
        counter = counter + 1  
        For j = 1 To 800 Step 10  
            Worksheets("Plan1").Cells(22 + i, 3) = Worksheets("Plan1").Cells(23, 1) * Sin(2 * counter * 3.1415 / 180) + 2 *  
(Worksheets("Plan1").Cells(i, 3) + 0.4 - 0.001 * j) * Sin(counter * 3.1415 / 180 - Worksheets("Plan1").Cells(i, 1))  
            If Worksheets("Plan1").Cells(22 + i, 3) < 0 Then Worksheets("Plan1").Cells(22 + i, 3) = -Worksheets("Plan1").Cells(22 + i, 3)  
            If (counter = Worksheets("Plan1").Cells(i, 2) + 15 Or Worksheets("Plan1").Cells(22 + i, 3) < 0.005) Then Exit Do  
        Next  
        Worksheets("Plan1").Cells(22 + i, 5) = counter  
        Worksheets("Plan1").Cells(i, 6) = Worksheets("Plan1").Cells(22 + i, 5) * 3.14159 / 180  
        Worksheets("Resultados").Cells(3 + i, k / 10 + 2) = Worksheets("Plan1").Cells(i, 12)  
        Worksheets("Resultados").Cells(23 + i, k / 10 + 2) = Worksheets("Plan1").Cells(22 + i, 5)  
    Loop  
Next  
Next  
Next  
MsgBox "Cálculo concluido."  
  
EndSub
```

Apêndices

Microsoft Excel - fmrOK

Arquivo

Editar

Exibir

Inserir

Formatar

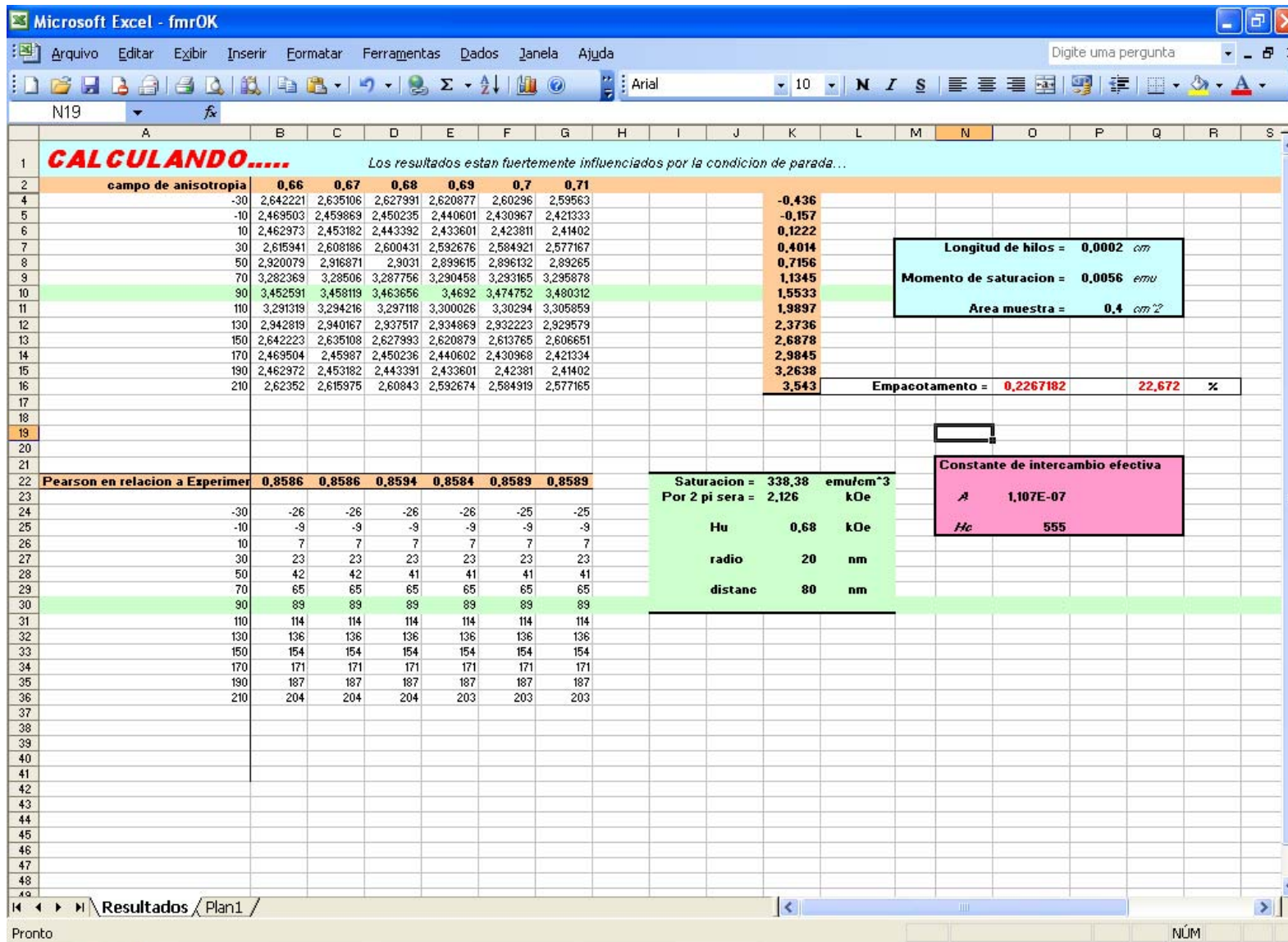
Ferramentas

Dados

Janela

Ajuda

Apêndices



Apêndice II

Cálculos para modelo de cadeia de elipsóides da seção 4.4

A interação de um dipolo de um dos fios com a totalidade de um outro fio sera :

$$\int A * \frac{(B + C * (z1 - z2))^2}{(d^2 + (z1 - z2)^2)^{5/2}} dz1$$

$$\frac{A (-2 B C d^4 + B^2 (3 d^2 + 2 (z1 - z2)^2) (z1 - z2) + C^2 d^2 (z1 - z2)^3)}{3 d^4 (d^2 + (z1 - z2)^2)^{3/2}}$$

Avaliando nos limites de integração teremos :

$$\frac{A (-2 B C d^4 + B^2 (3 d^2 + 2 (L - z2)^2) (L - z2) + C^2 d^2 (L - z2)^3)}{3 d^4 (d^2 + (L - z2)^2)^{3/2}} - \frac{A (-2 B C d^4 + B^2 (3 d^2 + 2 (-z2)^2) (-z2) + C^2 d^2 (-z2)^3)}{3 d^4 (d^2 + (-z2)^2)^{3/2}}$$

Integrando novamente ao longo do segundo fio

$$\int \left(\frac{A (-2 B C d^4 + B^2 (3 d^2 + 2 (L - z2)^2) (L - z2) + C^2 d^2 (L - z2)^3)}{3 d^4 (d^2 + (L - z2)^2)^{3/2}} - \frac{A (-2 B C d^4 + B^2 (3 d^2 + 2 (-z2)^2) (-z2) + C^2 d^2 (-z2)^3)}{3 d^4 (d^2 + (-z2)^2)^{3/2}} \right) dz2$$

$$\frac{A \left(- \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4 - 2 B C d^2 (L - z2)}{d^2 + (L - z2)^2} \right) \sqrt{d^2 + (L - z2)^2} + \sqrt{d^2 + z2^2} \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4 + 2 B C d^2 z2}{d^2 + z2^2} \right) \right)}{3 d^4}$$

Avaliando nos limites de integração

$$\frac{2 A}{3 d^4} \left(\sqrt{d^2 + L^2} \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4 + 2 B C d^2 L}{d^2 + L^2} \right) - d \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4}{d^2} \right) \right)$$

Apêndices

Reagrupemos a expressão

$$\frac{A \left(\sqrt{d^2 + L^2} \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4}{d^2 + L^2} \right) - \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4}{d^2} \right) d \right)}{3 d^4} +$$

$$\frac{A \left(\sqrt{d^2 + L^2} \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4}{d^2 + L^2} \right) - \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4}{d^2} \right) d \right)}{3 d^4}$$

Finalmente teremos que entre dois fios

$$\frac{2 A \left(-d \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4}{d^2} \right) + \sqrt{d^2 + L^2} \left(2 B^2 + C^2 d^2 + \frac{-B^2 d^2 + C^2 d^4}{d^2 + L^2} \right) \right)}{3 d^4}$$

Agora teremos que somar em todo o arranjo para a energia total.

$$x02 := 90$$

$$f1 := n^2 + 3 * m^2$$

$$x12 := \frac{x02}{f1}$$

$$A1 := \frac{2 * n^2}{f1} - 1$$

$$B1 := \frac{n^2}{f1} + 1$$

$$C1 := \frac{n^2}{f1} - 2$$

Apêndices

$$f2 := (n + 0.5)^2 + 3 * (m + 0.5)^2$$

$$x22 := \frac{x02}{f2}$$

$$A2 := \frac{2 * (n + 0.5)^2}{f2} - 1$$

$$B2 := \frac{(n + 0.5)^2}{f2} + 1$$

$$C2 := \frac{(n + 0.5)^2}{f2} - 2$$

$$M := 300$$

$$\left(\sum_{m=-H}^H \left(\sum_{n=-H}^{-1} \left(\frac{1}{\sqrt{f1}} * \left(\sqrt{1+x12} * \left(A1 - \frac{B1}{1+x12} \right) - C1 \right) \right) + \sum_{n=1}^H \left(\frac{1}{\sqrt{f1}} * \left(\sqrt{1+x12} * \left(A1 - \frac{B1}{1+x12} \right) - C1 \right) \right) + \right. \right. \\ \left. \left. \sum_{n=-H}^H \left(\frac{1}{\sqrt{f2}} * \left(\sqrt{1+x22} * \left(A2 - \frac{B2}{1+x22} \right) - C2 \right) \right) \right) \right) / \sqrt{x02}$$

$$10.6584$$