

UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA

PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

DEPARTAMENTO DE FÍSICA

**Magnetismo de Nanofios de Cobalto e Níquel  
Fabricados por Eletrodeposição em Alumina  
Anódica Porosa**

André Luiz Soares Varella

São Carlos - SP

2015

André Luiz Soares Varella

**Magnetismo de Nanofios de Cobalto e Níquel  
Fabricados por Eletrodeposição em Alumina  
Anódica Porosa**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal de São Carlos como parte dos requisitos necessários para obtenção do Título de Doutor em Ciências.

**Orientador:** Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira

São Carlos – SP

2015

**Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da  
Biblioteca Comunitária/UFSCar**

V293mn Varella, André Luiz Soares.  
Magnetismo de nanofios de cobalto e níquel fabricados  
por eletrodeposição em alumina anódica porosa / André Luiz  
Soares Varella. -- São Carlos : UFSCar, 2015.  
124 f.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos,  
2015.

1. Propriedades magnéticas. 2. Nanofios magnéticos. 3.  
Alumina porosa. 4. Nanomagnetismo. I. Título.

CDD: 538.3 (20<sup>a</sup>)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Física

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Tese de Doutorado do candidato André Luiz Soares Varella, realizada em 04/03/2015:

Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira  
UFSCar

Prof. Dr. Pedro Schio de Noronha Muniz  
LNLS

Prof. Dr. Ronaldo Censi Faria  
UFSCar

Prof. Dr. José Humberto Dias da Silva  
UNESP

Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho  
UNESP

## **AGRADECIMENTOS**

Gostaria de agradecer a todos que estiveram envolvidos na realização deste trabalho, direta ou indiretamente. Fica aqui registrado meu “muito obrigado”.

Ao Prof. Dr. Adilson J. Ap. de Oliveira, que me acompanha desde a iniciação científica, pela orientação nestes anos de trabalho, sempre de forma muito profissional, competente e amigável. Agradeço ainda a confiança, paciência, todo o tempo despendido e por proporcionar todas as condições necessários para a realização deste trabalho.

Ao Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira, por disponibilizar a estrutura do LIEC para a realização e boa parte do trabalho de produção das amostras e por todo suporte oferecido.

Ao CNPq, pela bolsa de doutorado e apoio financeiro para a pesquisa.

Ao Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz, Prof. Dr. Fabiano Colauto e Prof. Dr. Paulo César de Camargo pela amizade e zelo com o Grupo de Supercondutividade e Magnetismo.

Aos técnicos do Departamento de Física, Cláudio, Luiz e Dênis, pela ajuda com os sistemas criogênicos, mecânicos ou eletrônicos, além da amizade conquistada nesses anos.

Aos técnicos do laboratório de microscopia eletrônica, Rori e Ana, pelas excelentes imagens das amostras e pela paciência em todas as vezes que não obtive sucesso.

Aos colegas do GSM: Alexandre, Maycon, Driele, Ângelo, Danusa, Jéssica, Leonardo, Marlon, Korllvary, Hugo e Vinícius.

Aos colegas do LIEC – Química.

Aos amigos César, Natália, Orlando, Camila, Pedro, Helô, Dagoberto, Marquinho e Karina.

Aos meus pais, Adilson e Maria, pelo exemplo que são em minha vida, pelo carinho, amor, atenção e dedicação. Obrigado também por sempre me apoiarem em todos os momentos importantes. Amo vocês.

Aos meus familiares queridos: meus irmãos Fer e Paulo (*in memoriam*), meus avós, tios, cunhados, aos meus sobrinhos Leonardo e Kauã e meus sogros.

Por fim e especialmente à minha esposa Débora que sempre esteve ao meu lado, pelo incentivo, companheirismo, amor, compreensão e dedicação. Te amo.

## RESUMO

Nesta tese de doutorado foram investigadas as propriedades magnéticas de redes de nanofios magnéticos de Co e Ni eletrodepositadas em *templates* de alumina anódica porosa.

O método eletroquímico foi empregado nas etapas de fabricação das *templates* e crescimento dos nanofios. Para a fabricação das *templates* foi utilizado o método potenciostático de anodização em duas etapas com redução gradativa de potencial ao final do processo. Foram obtidas *templates* porosas com alta regularidade e canais condutores no fundo dos poros (dendritos). O crescimento dos nanofios de Co e Ni nas *templates* porosas foi realizado por eletrodeposição pulsada galvanostática.

As amostras foram caracterizadas morfológica e estruturalmente por microscopia eletrônica de varredura e difração de raios-X. Para a amostra com nanofios de Co obtivemos nanofios com 65 nm de diâmetro e 6  $\mu\text{m}$  de comprimento, com estrutura do tipo hexagonal *hcp*. Para os nanofios de Ni, foram obtidas amostras com diâmetros de nanofios de 65 nm e 80 nm, com 6  $\mu\text{m}$  de comprimento e estrutura do tipo cúbica *fcc*.

A caracterização magnética foi realizada por magnetometria de amostra vibrante – SQUID, na qual foram realizadas medidas de momento magnético em função do campo magnético, temperatura e do ângulo entre o campo magnético e o eixo principal dos nanofios. Os resultados permitiram determinar as direções dos eixos de fácil magnetização, as contribuições dos diferentes tipos de anisotropia magnética e influências relacionadas à morfologia do sistema. Para os nanofios de Co, a anisotropia de forma é a mais relevante, e o eixo de fácil magnetização se encontra na direção do eixo principal dos nanofios. Para as duas amostras com nanofios de Ni, foram determinados os ângulos de 15° e 26° como as respectivas direções dos eixos de fácil magnetização. O efeito da anisotropia magnetoelástica é mais importante no caso dos nanofios de Ni. Para os dois sistemas (Co e Ni) foi possível avaliar a importância dos fatores morfológicos, na qual o diâmetro e separação média dos nanofios desempenham papel fundamental, pois estão diretamente relacionados à interação magnetostática inter-nanofios.

## ABSTRACT

In this thesis were investigated the magnetic properties of magnetic nanowire arrays of Co and Ni electrodeposited in porous anodic alumina templates.

The electrochemical method was employed in the manufacturing steps of templates and growth of nanowires. For the templates, the potentiostatic two step anodization process with gradual reduction of potential at the end of process was employed. The templates presented good regularity, and conductor channels at the pore bottom (dendritic region). The growth of Co and Ni nanowires in porous templates was performed by galvanostatic pulsed electrodeposition.

The samples were characterized morphologically and structurally by scanning electron microscopy and X-ray diffraction, respectively. For the sample with Co nanowires we obtained nanowires with 65 nm in diameter and 6  $\mu\text{m}$  in length, with *hcp* hexagonal structure type. For Ni nanowires, samples with 65 nm and 80 nm of diameter and 6  $\mu\text{m}$  in length were obtained, presenting an *fcc* cubic structure type.

The magnetic characterization was performed by vibrating sample magnetometry - SQUID, which were performed magnetic moment measurements as a function of magnetic field, temperature and the angle between the applied magnetic field and the main axis of the nanowires. The results showed the directions of easy magnetization axis, the contributions of different types of magnetic anisotropy and influences related to the morphology of the nanowires and the template. For Co nanowires, the shape anisotropy is the most relevant and the easy axis of magnetization is in the direction of the main axis of the nanowires. For the two samples with Ni nanowires, were determined 15° and 26° angles as the respective directions of magnetization easy axis. The effect of magnetoelastic anisotropy is more relevant in the case of Ni nanowires. For both systems (Co and Ni) was possible to verify the importance of morphological factors, in which the diameter and average separation of the nanowires play a key role, because they are directly related to inter-nanowire magnetostatic interaction.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1:** Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma *template* porosa de alumina em A) vista superior e B) vista lateral (THOMPSON, 1983).....22
- Figura 2.2:** Representação esquemática da alumina anódica porosa. (A) vista em seção transversal e (B) vista lateral destacando características importantes.....24
- Figura 2.3:** Influência da tensão de anodização no valor do diâmetro de poro ( $D_p$ ) em (a) e distância interporo ( $D_c$ ) em (b) (SOUZA *et al*, 2014).....25
- Figura 2.4:** Processo eletroquímico existente no ânodo durante a anodização: na interface óxido/eletrólito, os íons  $Al^{3+}$  são incorporados na solução, enquanto que na interface metal/óxido, a camada de óxido aumenta (SOUZA *et al*, 2014).....26
- Figura 2.5:** Transientes na densidade de corrente de anodização observados durante o crescimento dos poros, mostrando os diferentes estágios existentes (SOUZA *et al*, 2014).....27
- Figura 2.6:** Método de anodização em duas etapas: diagramas esquemáticos e suas correspondentes imagens obtidas por MEV em estruturas porosas reais, obtidas por anodização em ácido oxálico 0,3M, 40V, T=4°C. (a) Folha de Al como fornecida pelo fabricante; (b) Folha de alumínio após tratamento superficial (eletropolimento); (c) Vista superior da alumina porosa com distribuição aleatória de pontos de nucleação de poros. (d) Substrato de Al após ataque químico para remoção do óxido poroso formado durante a primeira etapa de anodização, evidenciando os padrões circulares estampados; (e) vista superior da *template* porosa depois da segunda anodização (SOUZA *et al*, 2014).....29
- Figura 2.7:** Imagem obtida por MEV das configurações de alumina anódica porosa obtidas por técnica de endentação por moldes. (A) estrutura “tipo grafite”; (B) estrutura triangular; (C) estrutura quadrada (MASUDA *et al*, 2001).....30

<b>Figura 2.8:</b> Expansão de volume durante a anodização (JESSENSKY, 1998)..	31
<b>Figura 2.9:</b> Ilustração dos três diferentes métodos comumente empregados para os processos de eletrodeposição de metais em templates de alumina anódica porosa.....	33
<b>Figura 2.10:</b> Comportamento da magnetização e suscetibilidade magnética para materiais paramagnéticos e diamagnéticos em função do campo magnético aplicado (H) à temperatura constante e em função da temperatura (T) à campo magnético constante (SCHIO, 2012).....	38
<b>Figura 2.11:</b> Curva típica da dependência da magnetização de um ferromagneto com a temperatura abaixo de $T_c$ e inverso da suscetibilidade para a fase desordenada, paramagnética, acima de $T_c$ .....	40
<b>Figura 2.12:</b> Curva típica de histerese para um ferromagneto.....	40
<b>Figura 2.13:</b> Representação esquemática da dependência com a temperatura da magnetização das duas sub-redes em um material antiferromagnético e a variação do inverso da suscetibilidade magnética.....	42
<b>Figura 2.14:</b> Representação esquemática do efeito do campo de interação entre nanofios na configuração paralela. A interação tende a inverter a magnetização do nanofio vizinho.....	43
<b>Figura 2.15:</b> Representação esquemática de dois eixos de anisotropia uniaxial com constantes de anisotropia $K_1$ e $K_2$ . O ângulo entre esses dois eixos é dado por $\varphi$ .....	45
<b>Figura 2.16:</b> Magnetostricção causada pela aplicação de campo magnético ao longo de um fio e deformação em função do campo magnético aplicado.....	46
<b>Figura 2.17:</b> Esquema representativo da origem de domínios magnéticos.....	48
<b>Figura 2.18:</b> Curvas de histerese obtidas pelo modelo de Stoner-Wolfarth para diferentes ângulos entre campo magnético aplicado e eixo de anisotropia (CHIKAZUMI, 1964).....	50
<b>Figura 2.19:</b> Representação esquemática do processo de reversão da magnetização por nucleação e propagação de paredes de domínio em um	

nanofio magnético. As figuras representam estágios de propagação em tempos crescentes da esquerda para a direita a partir da aplicação de um campo magnético vertical para baixo (BÉRON, 2008).....51

**Figura 3.1:** Imagem de MEV em vista superior de um substrato de alumínio com uma região eletropolida (à esquerda) e outra não-eletropolida, na qual se nota a eficiência do processo utilizado.....54

**Figura 3.2:** Fluxograma representativo das etapas empregadas no processo de obtenção das templates porosas no método de anodização em duas etapas....55

**Figura 3.3:** Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas etapas de anodização.....56

**Figura 3.4:** Fluxograma da preparação de contato elétrico do interior dos poros por *sputtering* de ouro.....58

**Figura 3.5:** Fluxograma da evolução do processo de formação de dendritos por redução gradativa de potencial seguido de ataque químico.....58

**Figura 3.6:** Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado nas etapas de eletrodeposição.....60

**Figura 3.7:** Representação do método empregado no processo de eletrodeposição pulsada.....62

**Figura 3.8:** Diagrama em blocos dos estágios de medida no modo *VSM* do *MPMS<sup>®</sup>3 – Quantum Design*.....64

**Figura 4.1:** Imagem de *MEV* de vista superior de um substrato de alumínio submetido à anodização e remoção total da alumina formada, evidenciando as cavidades “impressas” na superfície, para utilização posterior no método de anodização em duas etapas.....66

**Figura 4.2:** Curva típica da corrente de anodização em função do tempo para o método de anodização em duas etapas no modo potenciostático, utilizando-se solução 0,1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, temperatura de 10°C e potencial de 120V (método 1 – Tabela 3.1).....67

<b>Figura 4.3:</b> Imagem de MEV em vista superior de uma <i>template</i> porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , T=10°C, 120V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 1 – Tabela 3.1).....	68
<b>Figura 4.4:</b> Imagem de MEV em vista lateral de uma <i>template</i> porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , T=10°C, 120V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 1 – Tabela 3.1).....	69
<b>Figura 4.5:</b> Imagem de MEV em vista superior de uma <i>template</i> porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , T=10°C, 100V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 2 – Tabela 3.1).....	69
<b>Figura 4.6:</b> Imagem de MEV em vista lateral de uma <i>template</i> porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , T=10°C, 120V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 4 – Tabela 3.1).....	70
<b>Figura 4.7:</b> Curva típica da corrente de anodização em função do tempo para o método de anodização em duas etapas no modo potencioestático, utilizando-se solução 0,3M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , temperatura de 5°C e potencial de 45V (método 5 – Tabela 3.1).....	71
<b>Figura 4.8:</b> Imagem de MEV em vista lateral de uma <i>template</i> porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , T=5°C, 45V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 5 – Tabela 3.1).....	72
<b>Figura 4.9:</b> Imagem de MEV em vista lateral de uma <i>template</i> porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , T=5°C, 45V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 5 – Tabela 3.1).....	72
<b>Figura 4.10:</b> Imagem de MEV em vista lateral de uma <i>template</i> porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> ,	

T=5°C, 45V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 5 – Tabela 3.1).....73

**Figura 4.11:** Curva típica da corrente em função do tempo para a segunda anodização utilizando-se o método de redução gradativa de potencial para formação de dendritos. Solução 0,3M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, temperatura de 5°C e potencial inicial de 45V. O *inset* representa uma ampliação da região final da curva, onde ocorreram as reduções gradativas de potencial.....74

**Figura 4.12:** Imagem de MEV em vista lateral de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, T=5°C, 45V inicial, tempo de primeira anodização igual a 12 horas e segunda anodização de 3 horas seguida de redução gradativa de potencial para formação de dendritos (método 6 – Tabela 3.1).....75

**Figura 4.13:** Imagem de MEV em vista superior de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, T=5°C, 45V inicial, tempo de primeira anodização igual a 12 horas e segunda anodização de 3 horas seguida de redução gradativa de potencial para formação de dendritos (método 6 – Tabela 3.1).....76

**Figura 4.14:** Imagem de MEV em vista superior de uma *template* porosa (fabricada pelo método 1 – tabela3.1) após o estágio de eletrodeposição de cobalto em modo galvanostático pulsado à temperatura ambiente, utilizando-se solução 80g/L CoSO<sub>4</sub>, 50g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> e 100g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. A) aumento de 128X; B) aumento de 30000X.....77

**Figura 4.15:** Imagem de MEV em vista lateral para cobalto eletrodepositado sobre AAP em condições maximizadas, evidenciando a ruptura dos poros e formação de grandes aglomerados metálicos expostos.....78

**Figura 4.16:** Potencial de eletrodeposição em modo pulsado medido contra eletrodo de referência de hidrogênio em função do tempo para amostra A2Co. Os pulsos apresentados correspondem aos últimos 5 de uma série de 1000.....79

**Figura 4.17:** Imagem de MEV em vista lateral para amostra A2Co, revelando os nanofios de cobalto.....80

<b>Figura 4.18:</b> Imagem de MEV em vista lateral para amostra A2Co, revelando os nanofios de cobalto.....	80
<b>Figura 4.19:</b> Imagem de MEV em vista lateral/superior para amostra A4Ni, revelando os nanofios de níquel.....	81
<b>Figura 4.20:</b> Imagem de MEV em vista lateral/superior para amostra A4Ni, revelando os nanofios de níquel.....	81
<b>Figura 4.21:</b> Imagem de MEV em vista superior para amostra A4Ni, revelando os nanofios de níquel.....	82
<b>Figura 4.22:</b> Imagem de MEV em vista lateral para amostra A5Ni, revelando os nanofios de níquel.....	82
<b>Figura 4.23:</b> Padrão de difração de raios-X para a amostra A2Co.....	84
<b>Figura 4.24:</b> Padrão de difração de raios-X para as amostras A4Ni e A5Ni.....	85
<b>Figura 5.1:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A2Co com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O <i>inset</i> representa a ampliação da curva na região de baixos campos.....	87
<b>Figura 5.2:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 300 K para a amostra A2Co com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O <i>inset</i> representa a ampliação da curva na região de baixos campos.....	90
<b>Figura 5.3:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A2Co na direção paralela e amostra de cobalto “bulk”. O <i>inset</i> superior representa a ampliação da curva na região da magnetização de saturação (ramo positivo) e o <i>inset</i> inferior uma ampliação da curva na região de baixos campos.....	91
<b>Figura 5.4:</b> Curvas de histerese magnética realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2Co com campo magnético aplicado paralelamente à direção do eixo dos nanofios. O <i>inset</i> representa a ampliação da curva na região de baixos campos.....	92

<b>Figura 5.5:</b> Momento magnético em função da temperatura para amostra A2Co com campo aplicado de 50 kOe na direção paralela aos nanofios.....	93
<b>Figura 5.6:</b> Dependência de $H_c$ com a temperatura para a amostra A2Co nas configurações paralelo e perpendicular.....	94
<b>Figura 5.7:</b> Variação com a temperatura das constantes de anisotropia magnetocristalina de Co hcp (extraído de de Carvalho, 2013).....	94
<b>Figura 5.8:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A2Co em diferentes ângulos. O <i>inset</i> representa uma ampliação da região de baixo campo.....	95
<b>Figura 5.9:</b> Dependência angular de $H_c$ em diferentes temperaturas para a amostra A2Co.....	96
<b>Figura 5.10:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 300 K para a amostra A4Ni com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O <i>inset</i> representa a ampliação da curva na região de baixos campos.....	97
<b>Figura 5.11:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 300 K para a amostra A5Ni com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O <i>inset</i> representa a ampliação da curva na região de baixos campos.....	98
<b>Figura 5.12:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A4Ni com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O <i>inset</i> representa a ampliação da curva na região de baixos campos.....	99
<b>Figura 5.13:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A5Ni com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O <i>inset</i> representa a ampliação da curva na região de baixos campos.....	100
<b>Figura 5.14:</b> Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5K para as amostras A4Ni, A5Ni (com campo magnético aplicado paralelamente aos	

nanofios) e amostra de níquel “bulk”. O <i>inset</i> representa a ampliação da curva na região de baixos campos.....	101
<b>5.15:</b> Momento magnético em função da temperatura para as amostras A4Ni e A5Ni com campo aplicado de 50K Oe na direção paralela aos nanofios.....	102
<b>Figura 5.16:</b> Dependência de $H_c$ com a temperatura para a amostra A4Ni nas configurações paralelo e perpendicular.....	103
<b>Figura 5.17:</b> Dependência de $H_c$ com a temperatura para a amostra A5Ni nas configurações paralelo e perpendicular.....	103
<b>Figura 5.18:</b> Diagrama esquemático do efeito da tensão mecânica gerada nos nanofios de níquel em <i>templates</i> de alumina anódica porosa sujeitos à resfriamento (adaptado de KUMAR <i>et al</i> , 2006).....	105
<b>Figura 5.19:</b> Campo coercivo em função da temperatura para diferentes ângulos para a amostra A4Ni.....	106
<b>Figura 5.20:</b> Campo coercivo em função da temperatura para diferentes ângulos para a amostra A5Ni.....	106
<b>Figura 5.21:</b> Campo coercivo em função do ângulo para diferentes temperaturas para a amostra A4Ni.....	107
<b>Figura 5.22:</b> Campo coercivo em função do ângulo para diferentes temperaturas para a amostra A5Ni.....	108
<b>Figura 5.23:</b> Quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para a amostra A4Ni, A5Ni e níquel “bulk”, realizadas em 5 e 300 K.....	110
<b>Figura 5.24:</b> Diferença entre quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para as amostras A4Ni, A5Ni (ambas na posição paralela) e níquel “bulk”, realizadas em 300 e 5 K.....	111
<b>Figura 5.25:</b> Diferença entre quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para as amostras A4Ni, A5Ni (ambas na posição perpendicular) e níquel “bulk”, realizadas em 300 e 5 K.....	112

<b>Figura 5.26:</b> Diferença entre quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para as amostras Co “bulk” e A2Co (na posição paralela), realizadas em 300 e 5 K.....	113
<b>Figura 5.27:</b> Largura da suscetibilidade magnética (derivada da curva MxH) normalizada em função da temperatura para cada amostra. O “ <i>inset</i> ” representa uma curva típica da qual foram retirados os valores da largura da derivada e seu respectivo ajuste do tipo gaussiano, para a amostra A2Co em T=300 K na configuração paralela.....	115
<b>Figura 5.28:</b> Campo coercivo ( $H_c$ ) em função do ângulo para as três amostras, obtidos a partir das curvas de histerese realizadas em 5 K.....	116
<b>Figura 5.29:</b> Campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura para as três amostras, obtidos a partir das curvas de histerese realizadas na direção do eixo de fácil magnetização (0° para A2Co, 15° para A4Ni e 26° para A5Ni).....	117

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 2.1:</b> Alguns comprimentos relevantes no magnetismo e suas magnitudes características (GUIMARÃES, 2009).....	35
<b>Tabela 3.1:</b> Valores e características adotadas para os diferentes procedimentos adotados nas etapas de anodização.....	56
<b>Tabela 3.2:</b> Parâmetros adotados para os processos de eletrodeposição dos nanofios.....	61
<b>Tabela 4.1:</b> Características morfológicas das amostras contendo nanofios de cobalto e níquel eletrodepositadas em <i>templates</i> de AAP.....	83

# SUMÁRIO

<b>1- Introdução .....</b>	<b>18</b>
<b>2- Revisão Bibliográfica.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1- Alumina Anódica Porosa.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2- Fabricação de Nanofios Metálicos por Eletrodeposição em <i>Templates</i> de Alumina Anódica Porosa.....</b>	<b>31</b>
<b>2.3- Magnetismo de Nanofios.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3.1- Introdução ao Magnetismo da Matéria.....</b>	<b>35</b>
<b>2.3.2- Magnetismo em Nanofios Ferromagnéticos....</b>	<b>42</b>
<b>2.3.3- Anisotropia Magnética em Nanofios.....</b>	<b>44</b>
<b>2.3.4- Domínios Magnéticos em Nanofios.....</b>	<b>48</b>
<b>2.3.5- Mecanismos de reversão da Magnetização.....</b>	<b>49</b>
<b>3- Procedimentos Experimentais.....</b>	<b>52</b>
<b>3.1- Pré-preparação do substrato – Eletropolimento.....</b>	<b>52</b>
<b>3.2- Procedimento para a obtenção das templates porosas: Anodização.....</b>	<b>54</b>
<b>3.3- Crescimento dos nanofios: Eletrodeposição.....</b>	<b>59</b>
<b>3.4- Caracterização morfológica e estrutural: Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios-X.....</b>	<b>62</b>
<b>3.5- Caracterização Magnética: Magnetometria SQUID.....</b>	<b>63</b>

<b>4- Templates de Alumina Anódica Porosa e Nanofios de Cobalto e Níquel: Fabricação das Amostras.....</b>	<b>65</b>
<b>4.1- <i>Templates</i> de Alumina Anódica Porosa (AAP).....</b>	<b>65</b>
<b>4.2- <i>Crescimento dos nanofios – Eletrodeposição</i>.....</b>	<b>76</b>
<b>4.3- <i>Caracterização Estrutural – Difração de Raios-X</i>.....</b>	<b>83</b>
<b>5- Caracterização Magnética dos Nanofios de Co e Ni.....</b>	<b>86</b>
<b>5.1- Caracterização Magnética – Amostra A2Co.....</b>	<b>86</b>
<b>5.2- Caracterização Magnética – Amostras A4Ni e A5Ni....</b>	<b>97</b>
<b>5.3- Caracterização Magnética – Evidências de Magnetostrição nas amostras.....</b>	<b>109</b>
<b>5.4- Caracterização Magnética – Comparações entre as amostras.....</b>	<b>113</b>
<b>6- Conclusões e Perspectivas.....</b>	<b>118</b>
<b>7- Referências Bibliográficas.....</b>	<b>121</b>

## 1- Introdução

O atual cenário global da pesquisa científica e tecnológica é resultado da consolidação e grande desenvolvimento de uma área de conhecimento multidisciplinar que ganhou importância significativa no final do século XX, a “Nanociência e Nanotecnologia”. A possibilidade de estudo, fabricação e manipulação de materiais em escala nanométrica tem despertado o interesse nas mais diversas áreas do conhecimento, como Física, Química, Engenharias e até mesmo na Biologia e Medicina. Ao criar-se estruturas ou materiais nesta escala, algumas propriedades diferenciadas podem surgir em decorrência da baixa dimensionalidade, como por exemplo, efeitos decorrentes do aumento expressivo da relação área superficial por volume.

A diferenciação das propriedades dos nanomateriais em comparação com os “macromateriais” surge a partir de um certo tamanho de partícula, que pode ser diferente para cada sistema, denominado tamanho crítico. Quando os componentes de um certo material possuem ao menos uma dimensão inferior ao tamanho crítico, suas propriedades podem se diferenciar das observadas em sistemas macroscópicos.

Os nanomateriais podem ser classificados com base em suas características referentes à dimensionalidade exibida. Nanomateriais bidimensionais (2D) apresentam uma de suas dimensões na escala nanométrica, como por exemplo no caso de filmes finos. Quando exibem duas dimensões nanométricas são classificados como unidimensionais (1D). Nesta categoria, enquadram-se os nanofios e nanotubos. Os materiais classificados como zero-dimensionais (0D) apresentam todas as dimensões em escala nanométrica, como é o caso dos pontos quânticos semicondutores (OZIN, 2009).

Os nanofios apresentam-se como uns dos nanomateriais mais estudados atualmente, em decorrência de suas possíveis aplicações tecnológicas, como por exemplo em componentes óticos e eletrônicos, biossensores, nanoeletrodos e principalmente em dispositivos magnéticos de armazenamento e processamento de informação (KAITSU *et al*, 2006). Com relação à esta última aplicação, arranjos de nanofios ferromagnéticos dispostos perpendicularmente a um substrato, como é o caso de nanofios crescidos em *templates* de alumina anódica porosa, são apontados como candidatos promissores para dispositivos de armazenamento magnético de alta densidade, podendo chegar à faixa de 300Gb por polegada quadrada (SOUZA *et al*, 2014). Alguns dispositivos já estão sendo idealizados/projetados com uso de nanofios magnéticos, como é o caso do “*Racetrack Memory*”, que utiliza em sua arquitetura um arranjo de nanofios magnéticos de uma liga específica para armazenamento magnético de dados (PARKIN, 2008). Um protótipo deste dispositivo está em fase de testes atualmente.

Além do evidente interesse tecnológico, vários sistemas mostram-se interessantes do ponto de vista científico, como no caso dos nanofios magnéticos que têm atraído a atenção por suas propriedades únicas que permitem, inclusive, uma melhor compreensão do magnetismo da matéria. Os nanofios magnéticos, como os nanofios de Co e Ni aqui estudados, podem exibir forte anisotropia de forma, devido às suas características geométricas, e são apontados como modelo de estudo para compreensão do processo de formação e propagação de paredes de domínio, que estão relacionadas com o mecanismo de reversão da magnetização dos nanofios (SOUZA *et al*, 2014).

Tendo em vista a relevância do tema e a experiência adquirida por nosso grupo em trabalhos anteriores (CARDOSO, 2006 e DE OLIVEIRA, 2009), objetivamos fabricar e caracterizar nanofios magnéticos produzidos por eletrodeposição em *templates* de alumina anódica porosa, com foco na determinação de rotas experimentais para obtenção de boas amostras e na caracterização magnética, sobretudo na determinação do comportamento magnético em função da temperatura e da orientação relativa ao campo magnético aplicado. O método eletroquímico foi escolhido para fabricação pela

relativa simplicidade, baixo custo e bons resultados apresentados quando comparado a métodos mais sofisticados.

A presente tese está dividida conforme descrito a seguir.

No capítulo 2 é apresentada uma breve revisão bibliográfica sobre alumina anódica porosa e sua utilização como *template* para fabricação de nanofios, além dos fundamentos de magnetismo para nanofios.

No capítulo 3 são descritas as técnicas e detalhes experimentais adotados em todas as etapas da realização deste trabalho, desde a fabricação das *templates* até as etapas finais de caracterização magnética.

Os resultados obtidos com relação à fabricação dos nanofios e das *templates* de alumina anódica porosa são apresentados no capítulo 4.

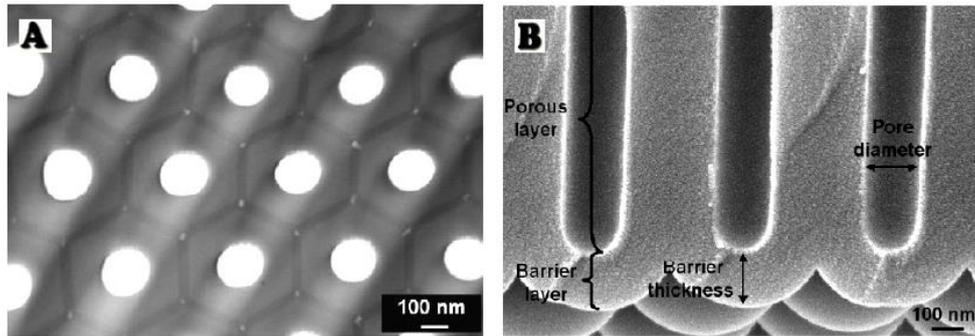
O capítulo 5 reúne os resultados e discussões referentes à caracterização magnética realizada.

As conclusões gerais e perspectivas de continuidade do trabalho são apresentadas no capítulo 6.

## 2- Revisão Bibliográfica

Os grandes avanços em nanociência e nanotecnologia exigem uma contínua busca de novos materiais, além de uma melhor compreensão dos fenômenos físicos inerentes a esses sistemas de escalas reduzidas. Sua construção, manipulação e organização em arquiteturas de duas ou três dimensões obriga o emprego de técnicas extremamente sofisticadas e precisas. Estas técnicas, muitas vezes, tornam-se impraticáveis para utilização em larga escala, como é necessário em escala industrial, devido ao alto custo associado ou baixo rendimento apresentados. Neste contexto enquadram-se as técnicas de nanolitografia e epitaxia por feixe molecular (*MBE* – “*Molecular Beam Epitaxy*”), por exemplo.

Diante deste cenário, o desenvolvimento e aplicação de técnicas de nanofabricação com baixo custo, alta qualidade e alto rendimento são grandes desafios da nanociência e nanotecnologia atualmente. Neste contexto, a utilização de materiais nanoporosos como *templates* para crescimento controlado de nanoestruturas mostra-se bastante interessante. Em particular, as *templates* de alumina anódica porosa obtidas por anodização controlada em folhas de alumínio têm se destacado por suas características interessantes, como alto grau de ordenamento (poros circulares em um arranjo hexagonal), controle das dimensões nanoscópicas, boa reprodutibilidade e baixo custo. A Figura 2.1 apresenta uma imagem de uma típica estrutura porosa de alumina anódica, em vista superior e lateral, obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (THOMPSON, 1983).



**Figura 2.1:** Imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão de uma *template* porosa de alumina em A) vista superior e B) vista lateral (THOMPSON, 1983).

O uso deste tipo de *template* para fabricação de nanoestruturas têm sido amplamente empregado, sobretudo combinado à técnica de eletrodeposição para obtenção de nanofios, como no caso deste trabalho, no qual nanofios magnéticos de Co e Ni foram fabricados e caracterizados.

Nas próximas seções serão apresentados os fundamentos teóricos da anodização do alumínio e as características da alumina anódica porosa obtida, além dos conceitos sobre magnetismo necessários para compreensão do comportamento magnético exibidos para nanofios de Co e Ni.

## 2.1- Alumina Anódica Porosa

A anodização do alumínio (via oxidação eletroquímica) é um processo no qual ocorre a formação de um filme de alumina porosa (óxido de alumínio) sobre o alumínio por meio da imersão do mesmo em um eletrólito (geralmente ácido), durante o qual o alumínio é conectado ao pólo positivo de uma fonte de tensão (ou corrente, dependendo do método empregado).

O tratamento anódico do alumínio foi amplamente utilizado na indústria para promover proteção superficial em objetos do metal, além de um possível efeito decorativo (DIGGLE, 1969). Contudo, mais recentemente, no final do século XX, aplicações da alumina vislumbrando suas características porosas têm sido exploradas, devido à sua elevada área superficial e estreita distribuição de tamanho de poros em escala “nano”. Desde então, anodizações baseadas em ácido sulfúrico, oxálico ou fosfórico como eletrólito vem sendo constante e cuidadosamente exploradas.

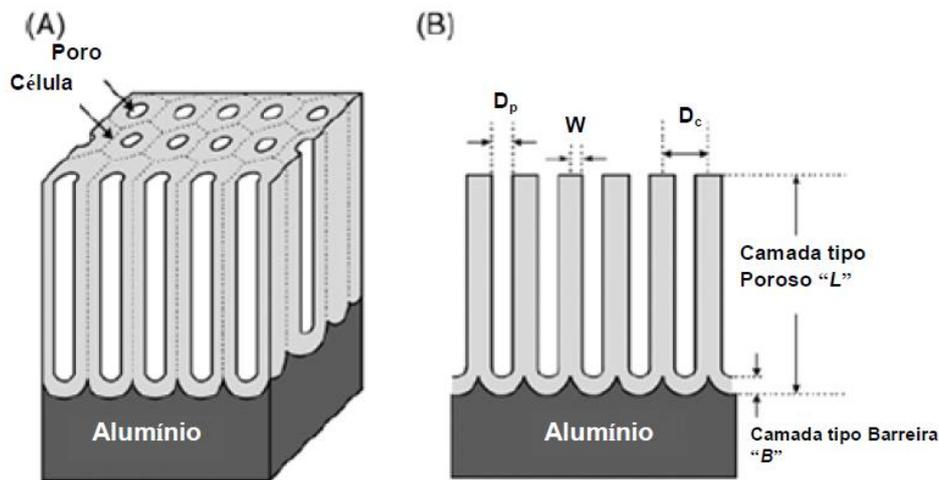
O desenvolvimento da técnica de microscopia eletrônica possibilitou um enorme avanço com relação à compreensão da estrutura da alumina anódica porosa. Em 1953, Keller e colaboradores apresentaram à comunidade científica um artigo no qual a estrutura da alumina é descrita como um arranjo de células hexagonais consistindo de uma camada tipo barreira e uma camada tipo porosa (KELLER, 1953). Neste mesmo trabalho, foi demonstrada a relação existente entre tensão aplicada e características geométricas apresentadas. Vários trabalhos foram realizados desde então, e possibilitaram enormes avanços nas técnicas de produção e compreensão de suas propriedades. Recentemente, Sulka (2008) publicou um extenso trabalho de revisão sobre o tema, incluindo rotas e características de preparação da alumina anódica porosa. Esse trabalho é considerado a principal referência para pesquisadores na área.

Um fator importante para determinação do tipo de óxido formado sobre alumínio (barreira ou poroso) é a natureza química do eletrólito empregado. Nos filmes de óxido poroso, geralmente são empregadas soluções eletrolíticas ácidas, tais como soluções de  $H_2SO_4$ ,  $H_2C_2O_4$ ,  $H_3PO_4$ ,  $H_2CrO_4$ , além de combinações de ácidos ou mesmo outros sistemas.

A estrutura da alumina anódica porosa auto-organizada produzida por anodização de alumínio em eletrólitos específicos pode ser descrita como um arranjo empacotado de células organizadas hexagonalmente (estrutura do tipo “*honeycomb*” – favo de abelha), contendo um poro cilíndrico em cada célula, como esquematizado na Figura 2.2 (A).

Na Figura 2.2 (B) são apresentadas as características da estrutura, na qual  $D_p$  representa o diâmetro do poro,  $W$  a espessura da parede,  $B$  a espessura

da camada barreira na parte inferior dos poros,  $D_c$  a distância interporo (centro-a-centro) e  $L$  o comprimento dos poros (espessura da camada porosa). Estes parâmetros geométricos podem ser alterados através de variações nas condições de anodização (SULKA, 2008)



**Figura 2.2:** Representação esquemática da alumina anódica porosa. (A) vista em seção transversal e (B) vista lateral destacando características importantes.

Diversos trabalhos apontam a existência de uma relação direta entre diâmetro do poro ( $D_p$ ) e potencial de anodização

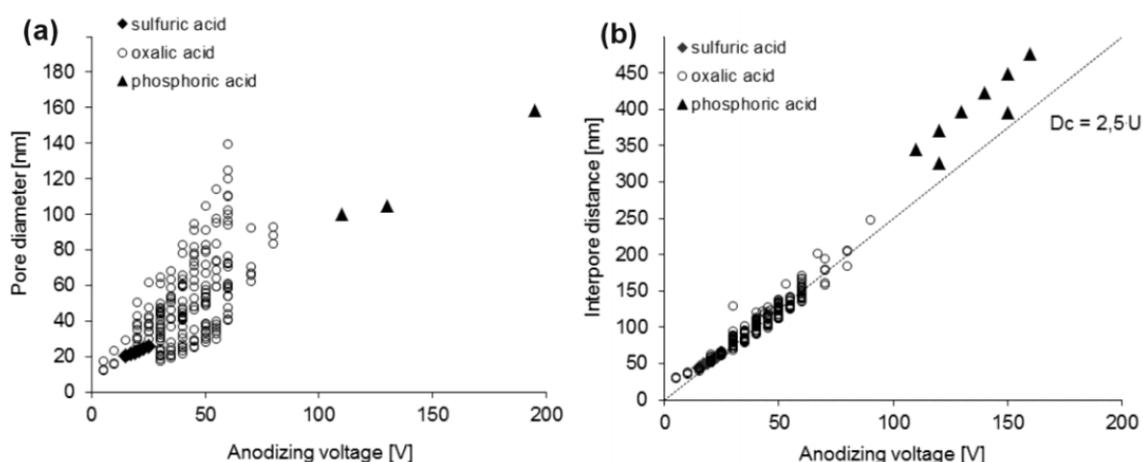
$$D_p = \lambda V \quad (2.1)$$

na qual  $\lambda$  é uma constante de proporcionalidade e  $V$  o potencial aplicado na anodização (O'SULLIVAN, 1970). A temperatura, concentração e tipo de eletrólito empregado, além de outros parâmetros, exercem influência no diâmetro dos poros. Desde então, muitos trabalhos investigam empiricamente essa relação.

Ao analisar a porosidade das estruturas, NIELSCH e colaboradores (2001) sugeriram que o diâmetro do poro formado nas melhores condições de anodização pode ser calculado a partir da seguinte relação

$$D_p = \sqrt{\frac{2\sqrt{3}P}{\pi}} kV \quad (2.2)$$

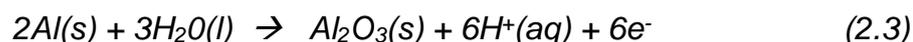
na qual  $P$  é a porosidade exibida (tipicamente 10% em condições ideais),  $k$  uma constante de proporcionalidade e  $V$  o potencial aplicado. Além do diâmetro do poro, outras características são dependentes do potencial de anodização, como espessura da camada barreira e distância interporo. A Figura 2.3 apresenta alguns resultados obtidos em função do potencial de anodização para ácido sulfúrico, oxálico e fosfórico como soluções eletrolíticas.



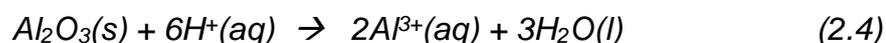
**Figura 2.3:** Influência da tensão de anodização no valor do diâmetro de poro ( $D_p$ ) em (a) e distância interporo ( $D_c$ ) em (b) (SOUZA *et al*, 2014).

A formação da estrutura da alumina anódica porosa, em geral, depende de um equilíbrio entre a formação de óxido assistida por campo elétrico na interface metal/óxido e a dissolução do óxido na interface eletrólito/óxido. A Figura 2.4 ilustra essa situação.

Os processos eletroquímicos que ocorrem na formação do óxido podem ser simplificados da seguinte maneira:



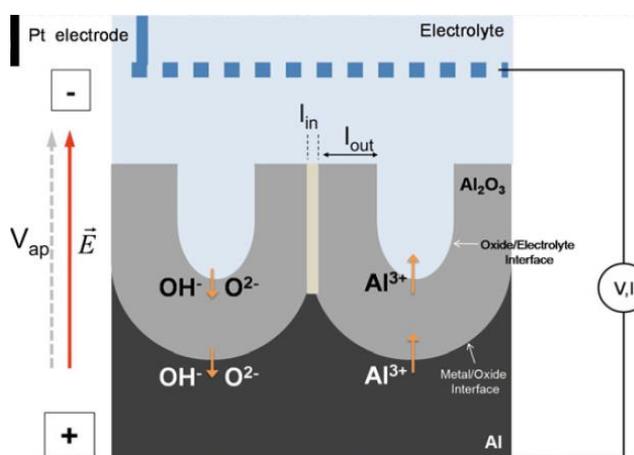
e



que correspondem à formação e dissolução do óxido no ânodo, respectivamente, enquanto ocorre evolução de hidrogênio gasoso no catodo



Apesar dessas reações retratarem um processo relativamente simples, os processos envolvidos na anodização são muito mais complexos, e muitas outras teorias foram empregadas desde então pra descrevê-los.



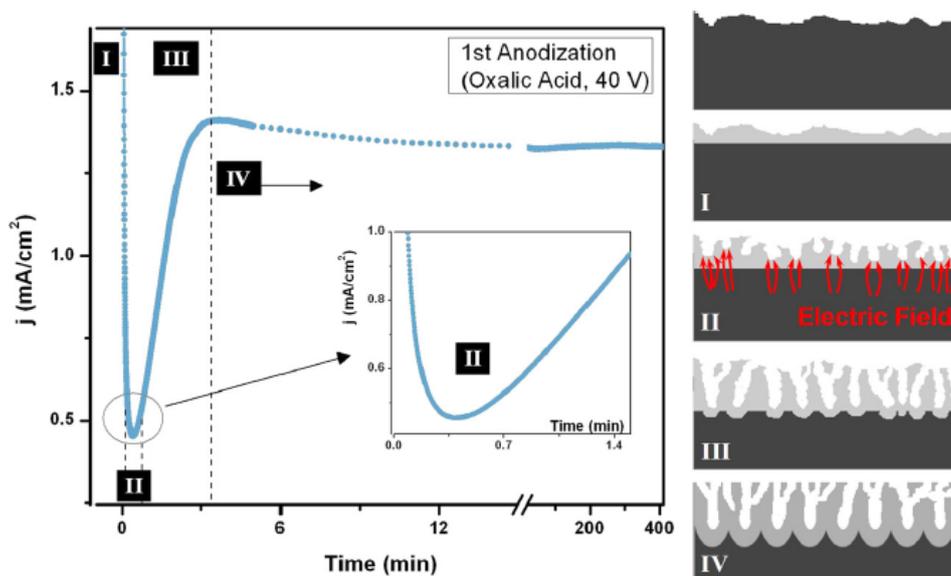
**Figura 2.4:** Processo eletroquímico existente no ânodo durante a anodização: na interface óxido/eletrolito, os íons  $Al^{3+}$  são incorporados na solução, enquanto que na interface metal/óxido, a camada de óxido aumenta (SOUZA *et al*, 2014).

THOMPSON e WOOD (1981) foram os pioneiros no estudo e interpretação dos processos envolvendo morfologia, transporte iônico e estágios iniciais de formação dos poros. A teoria de formação e dissolução do óxido assistida por campo elétrico foi proposta pela primeira vez por HOAR e MOTT (1959), mas seus efeitos sobre tamanho de poro, espaçamento e outras propriedades só foram propostos em detalhes alguns anos mais tarde. Suas conclusões indicaram que a espessura da camada barreira, dada pelo balanço entre formação e dissolução do óxido, determina o tamanho da célula e dos poros por um simples mecanismo geométrico. SHIMIZU e colaboradores (1991) descreveram o processo de formação inicial dos poros como uma transição de

uma camada do tipo barreira para uma camada porosa, originado por fraturas geradas no filme pelo surgimento de tensões de *stress*, onde localizadamente, regiões menos espessas se tornariam preferenciais para desenvolvimento dos poros.

Um modelo teórico baseado no crescimento de óxido nas interfaces metal/óxido e óxido/eletrólito com dissolução facilitada por campo elétrico no fundo do poro, foi proposto por PARKHUTIK e SHERSHULSKY (1992). Apesar de algumas teorias sobre a formação da estrutura porosa terem sido apresentadas, nenhuma discussão sobre suas características havia sido incluída, e apenas algumas evidências experimentais haviam sido relatadas.

Alguns estudos sobre a dependência da densidade de corrente em função do tempo de anodização forneceram algumas ideias referentes ao processo de crescimento dos poros. A Figura 2.5 exibe uma curva típica de densidade de corrente registrada durante o crescimento dos poros, na qual é possível notar claramente regiões de comportamentos distintos, que fazem referência à diferentes estágios no processo de anodização.



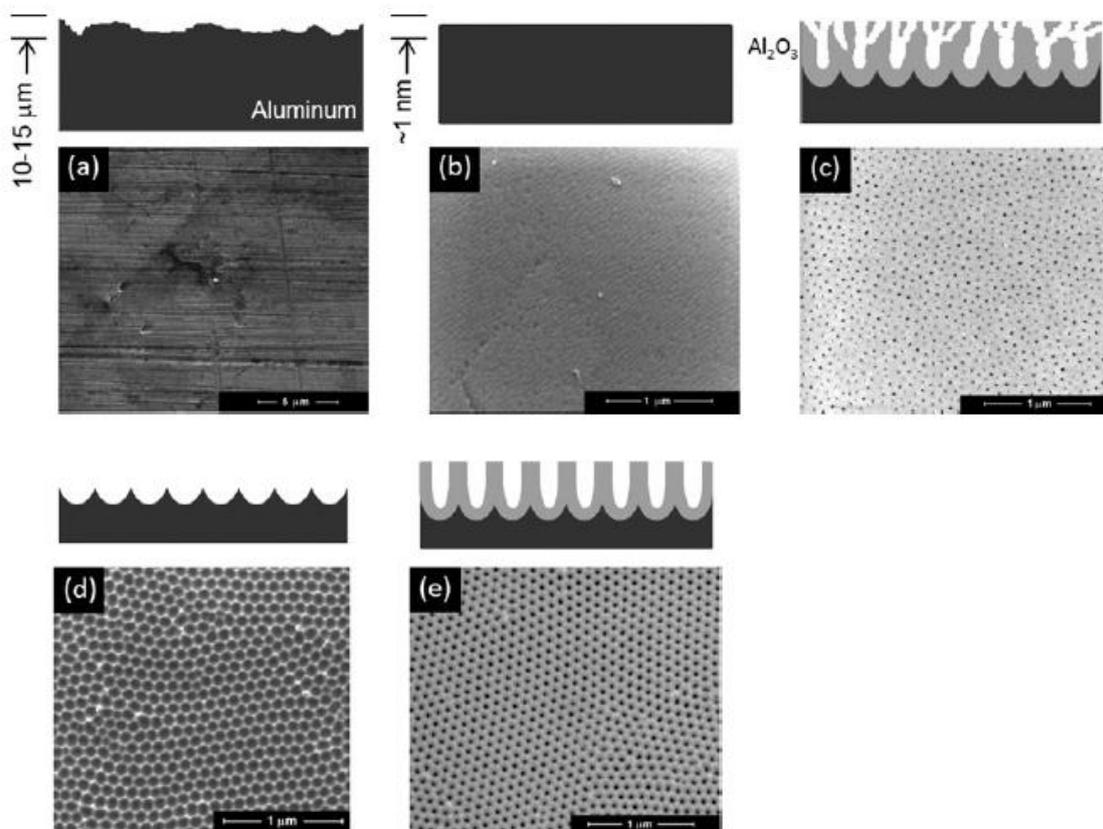
**Figura 2.5:** Transientes na densidade de corrente de anodização observados durante o crescimento dos poros, mostrando os diferentes estágios existentes (SOUZA *et al*, 2014).

A diminuição acentuada no valor da densidade de corrente elétrica no estágio I é decorrente da formação de uma camada contínua de óxido na superfície, altamente resistiva (tipicamente maior que  $10^{15}\mu\Omega.cm$ ) e na forma de uma camada barreira. Em seguida, poros começam a surgir na camada de óxido, preferencialmente nas regiões que exibem irregularidades superficiais. Nestas regiões, as linhas de campo elétrico estão mais concentradas (focadas), dando origem a um aquecimento local provocado por dissipação de energia. Esse efeito implica em uma melhora no processo de dissolução do óxido, conduzindo a um valor mínimo da corrente de anodização, que corresponde a um balanço entre crescimento de óxido e sua dissolução (estágio II). Em seguida, a densidade de corrente aumenta no sentido de um máximo local (estágio III), correspondente à primeira etapa de nucleação e crescimento dos poros. Vários caminhos de condução de íons (poros) surgem neste estágio, levando a uma diminuição da resistência elétrica do sistema, o que leva a um aumento de corrente. Finalmente, devido ao estabelecimento dos canais principais, alguns canais menores se fecham ou se combinam com os vizinhos, provocando uma ligeira diminuição da corrente de anodização até alcançar um estado estacionário (estágio IV). O valor constante da corrente é indicativo do equilíbrio existente entre a dissolução do óxido e crescimento do mesmo, promovendo uma taxa de crescimento constante para os nanoporos. Segundo esse processo, uma barreira contínua de óxido sempre existirá no fundo dos poros.

Apesar de ser relativamente fácil a obtenção dos filmes porosos, o alto ordenamento e padrão esperados é dependente da escolha de vários fatores e técnicas. Em 1995, MASUDA e FUKUDA propuseram um método de anodização em duas etapas (“*two-step anodization*”) capaz de produzir templates de alumina anódica porosa com alto padrão de ordenamento. Esse procedimento envolve dois processos de anodização separados: um longo primeiro estágio de anodização, seguido de uma total remoção da camada de óxido formada e uma subsequente segunda anodização.

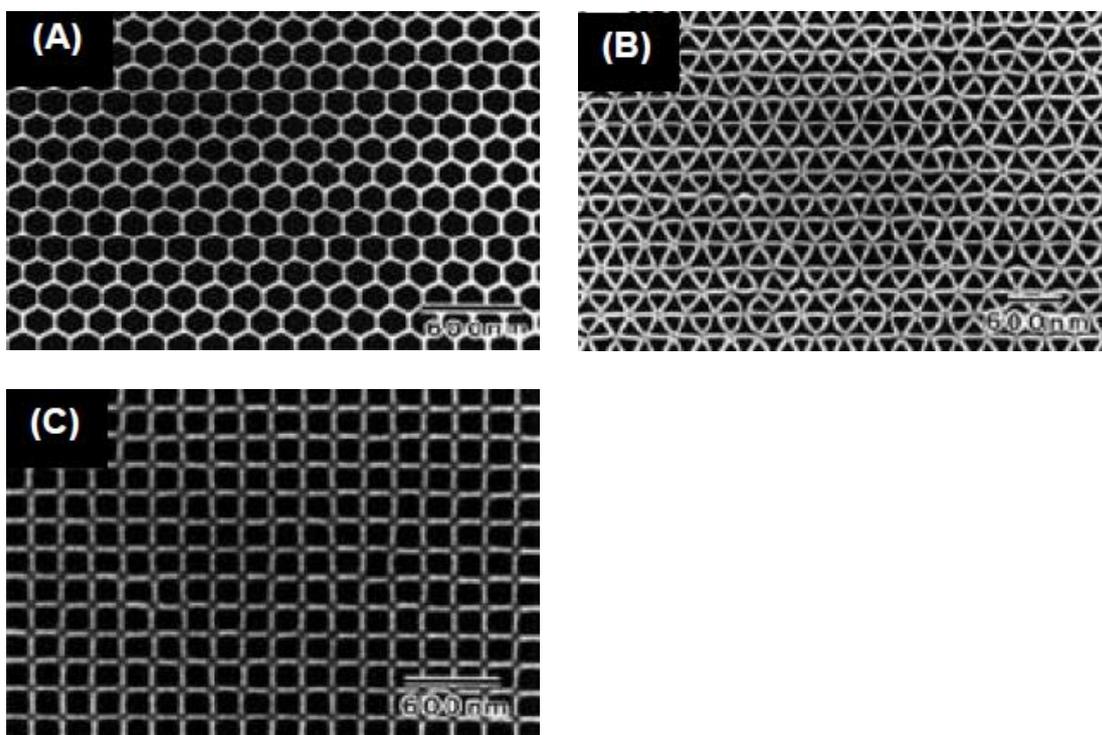
A Figura 2.6 ilustra as etapas deste processo. Em (a) podemos observar uma imagem do substrato de alumínio como fornecido pelo fabricante e em (b) depois de eletropolido. Apesar da nucleação de poros se iniciar de maneira relativamente aleatória sobre o alumínio eletropolido (Figura 2.6 (c)), após um

longo período de anodização seguido de remoção total do óxido formado, observa-se um padrão de alta regularidade “impresso” sobre o alumínio com o formato semi-circular (idêntico ao fundo dos poros), como observado na Figura 2.6 (d). Durante a segunda anodização, os poros irão nuclear preferencialmente nas depressões já existentes na folha de alumínio, geradas na primeira etapa de anodização. O padrão existente funciona como um “guia” para o crescimento dos poros durante o segundo processo, acarretando na obtenção de uma estrutura altamente ordenada, como exibido na Figura 2.6 (e).



**Figura 2.6:** Método de anodização em duas etapas: diagramas esquemáticos e suas correspondentes imagens obtidas por MEV em estruturas porosas reais, obtidas por anodização em ácido oxálico 0,3M, 40V, T=4°C. (a) Folha de Al como fornecida pelo fabricante; (b) Folha de alumínio após tratamento superficial (eletropolimento); (c) Vista superior da alumina porosa com distribuição aleatória de pontos de nucleação de poros. (d) Substrato de Al após ataque químico para remoção do óxido poroso formado durante a primeira etapa de anodização, evidenciando os padrões circulares estampados; (e) vista superior da *template* porosa depois da segunda anodização (SOUZA *et al*, 2014).

O método de anodização em duas etapas ganhou ainda mais destaque após os resultados obtidos em experimentos de anodização de alumínio “pré-estampado”. Neste processo, um arranjo de cavidades é formado sobre a superfície do alumínio a partir da compressão de um “molde mestre”, normalmente feito de silício cristalino preparado por litografia de feixe de elétrons. As cavidades formadas funcionam como sítios de nucleação dos poros durante os estágios iniciais da anodização. A Figura 2.7 apresenta as estruturas porosas obtidas em diferentes arquiteturas empregando-se este método: estruturas “tipo grafite”, triangulares e quadradas.

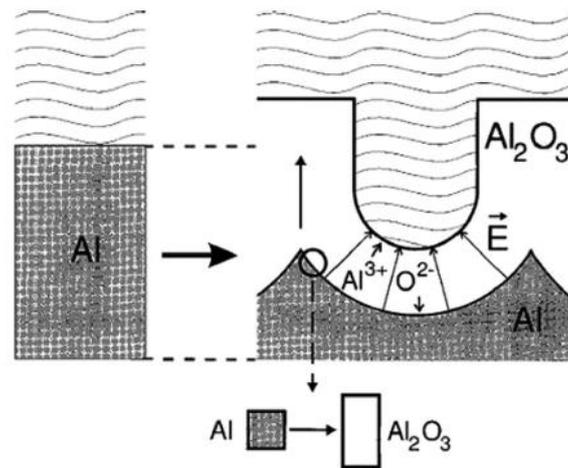


**Figura 2.7:** Imagem obtida por MEV das configurações de alumina anódica porosa obtidas por técnica de endentação por moldes. (A) estrutura “tipo grafite”; (B) estrutura triangular; (C) estrutura quadrada (MASUDA *et al*, 2001).

O modelo mais aceito atualmente para a formação do arranjo de poros em alumina anódica foi proposto por Jessensky e colaboradores (JESSENSKY, 1998). O modelo leva em conta a existência do processo de formação/dissolução de óxido assistido por campo elétrico, mas propõe a existência de forças de repulsão entre poros vizinhos como o mecanismo físico responsável pelo regime de auto-ordenação observado. Durante o crescimento de óxido na interface metal/óxido, ocorre uma expansão de volume, em decorrência da menor

densidade apresentada pela alumina, em comparação com alumínio metálico. Uma representação esquemática deste mecanismo é mostrada na Figura 2.8.

Enquanto ocorre o crescimento do óxido, a expansão de volume decorrente do processo ( $\xi = V_{Al_2O_3}/V_{Al}$ ) induz o surgimento de tensões mecânicas (*stress*) na camada barreira, obrigando as paredes dos poros a crescerem na direção vertical apenas.



**Figura 2.8:** Expansão de volume durante a anodização (JESSENSKY, 1998).

Apesar da evolução dos modelos teóricos, todos apresentam-se bastante limitados em relação à inclusão da grande quantidade de fatores da qual depende a formação da alumina anódica porosa altamente ordenada, como efeitos de temperatura, tipo de eletrólito, valor de pH, agitação da solução, distância entre eletrodos e outros. A maior parte dos modelos envolve apenas uma dessas variáveis.

## 2.2- Fabricação de Nanofios Metálicos por Eletrodeposição em *Templates* de Alumina Anódica Porosa

A eletrodeposição é uma das técnicas mais usuais para preenchimento de templates porosas e, conseqüentemente, de fabricação de nanofios em arranjos regulares. O método consiste basicamente no crescimento de material metálico sobre a superfície de um substrato condutor, a partir da redução eletroquímica dos íons do metal presentes em uma solução eletrolítica (PAULUS, 2001). Normalmente uma célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência) é empregada para o processo. Durante o processo de deposição, o substrato sobre o qual será depositado o metal de interesse funciona como o catodo da reação (eletrodo de trabalho) e como anodo (contra-eletrodo) geralmente utiliza-se um eletrodo de platina. A reação genérica do processo de redução do metal pode ser descrita por



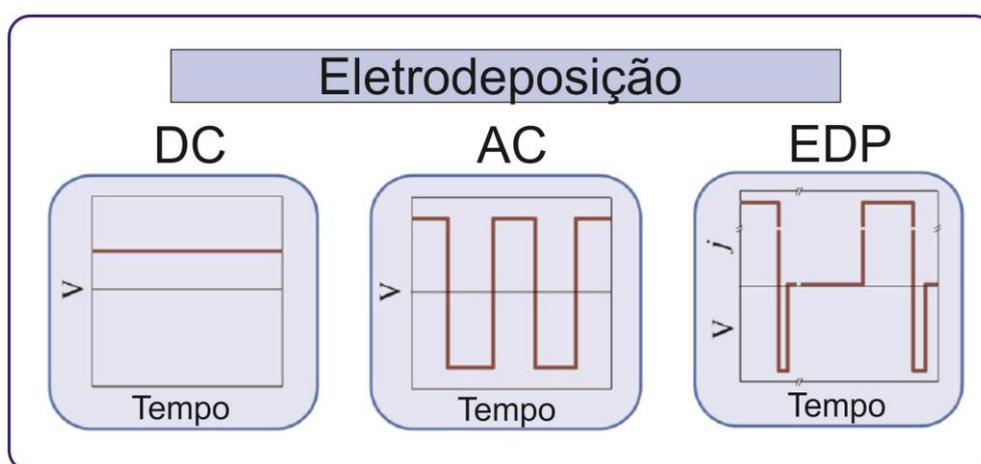
na qual  $Z$  representa o íon metálico que sofrerá redução pelo processo de transferência de carga. A quantidade de elétrons envolvida na reação é representada por  $n$ . Para a deposição de um átomo do metal envolvido, é necessário a transferência de um ou mais elétrons via solução, ou seja, uma carga de  $ne$  Coulombs. Medindo a corrente elétrica ( $I$ ) que atravessa o circuito durante o processo de eletrodeposição e o tempo de duração, podemos estimar a quantidade de carga transferida no processo de redução ( $Q = \int I dt$ ). Desta forma, usando a Lei de Faraday

$$m = \frac{QA}{nF}, \quad (2.7)$$

a massa de metal depositada pode ser estimada, na qual  $A$  representa a massa atômica do metal e  $F$  a constante de Faraday ( $F=96485 \text{ C/mol}$ ) (SCHLESINGER, 2000).

A eletrodeposição de nanofios metálicos em *templates* de alumina anódica porosa normalmente é realizada por emprego de uma das três técnicas explicitadas a seguir, esquematizadas na Figura 2.9.

- **eletrodeposição por corrente contínua (DC)**: neste método, uma diferença de potencial é estabelecida e uma corrente contínua é aplicada durante o processo de redução do metal. Entretanto, é necessária a existência de um canal condutor entre os poros e o eletrodo de trabalho, impossibilitando o uso direto das *templates* porosas assim como fabricadas. Devido à alta resistividade da camada barreira no fundo dos poros, seria necessária a aplicação de potenciais muito elevados a fim de promover a existência de uma efetiva corrente de eletrodeposição. Normalmente são empregadas técnicas de remoção da camada barreira por ataque químico, seguidas de “*sputtering*” de material, o que promove desta forma, um canal direto de ligação entre o eletrólito e o fundo eletrodo de trabalho conectado à camada condutora então existente no fundo dos poros. Uma grande vantagem apresentada neste método de eletrodeposição é observada para construção de estruturas tubulares (nanotubos), entretanto, não é um método indicado para produção em larga escala.



**Figura 2.9:** Ilustração dos três diferentes métodos comumente empregados para os processos de eletrodeposição de metais em templates de alumina anódica porosa.

- **eletr deposição por corrente alternada (AC)**: neste método, uma corrente alternada é aplicada no processo de eletr deposição. Alguns métodos de redução da camada barreira tornam-se necessários, como ataque químico ou formação de dendritos, mas a alta resistividade existente é contornada pela aplicação de altas voltagens e frequências na corrente AC. O método é relativamente simples e mais aplicável em grande escala, mas é eficiente apenas para produção de nanofios de pequeno comprimento. Outra desvantagem é que o fator de preenchimento normalmente é baixo, pois a utilização de potenciais elevados favorece a formação e evolução de hidrogênio nos poros, o que pode inibir o processo de eletr deposição, localizadamente.

- **eletr deposição pulsada (EDP)**: neste método, a camada barreira deve ser diminuída de alguma forma e o substrato de alumínio funciona como eletrodo de trabalho. As principais vantagens do método estão relacionadas à flexibilidade de ajuste da amplitude e tempo de duração dos pulsos de corrente (ou tensão), que confere possibilidade de inclusão de um atraso (*delay*) entre os pulsos para promover um reestabelecimento da concentração dos íons metálicos na interface de deposição, aumentando assim a uniformidade no processo de crescimento dos nanofios. Este método têm sido reportado com o mais eficiente para obtenção de nanofios com ótima relação comprimento/diâmetro, uniformidade e bom fator de preenchimento (SOUSA et al, 2014).

### 2.3- Magnetismo de Nanofios

Um ramo promissor da nanociência e nanotecnologia está relacionado às propriedades magnéticas únicas que surgem quando o tamanho dos materiais é reduzido à nanoescala. Do ponto de vista fundamental, novos e interessantes

fenômenos físicos podem emergir quando as dimensões das nanoestruturas tornam-se comparáveis a alguns tamanhos críticos, como o tamanho dos domínios magnéticos ou das paredes de domínio (20 – 130 nm), raio de bloqueio para o limite superparamagnético (~5 – 20nm) ou mesmo livre-caminho-médio eletrônico (~1 – 100nm) (COEY, 2009 e GUIMARÃES, 2009). Associadas a esses fatores, as características geométricas peculiares dos nanofios fazem despertar enorme interesse de estudo em magnetismo para esses sistemas.

A Tabela 2.1 resume mais alguns comprimentos relevantes em magnetismo de escala reduzida.

**Tabela 2.1:** Alguns comprimentos relevantes no magnetismo e suas magnitudes características (GUIMARÃES, 2009)

Símbolo	Comprimento	Valor típico (nm)
$d_a$	Distância interatômica (Fe)	$2,5 \times 10^{-1}$
$d_{tr}$	Alcance da interação de troca	$\sim 10^{-1} - \sim 1$
$d_{RKKY}$	Alcance da interação de RKKY	$\sim 10^{-1} - \sim 10$
$D_{crit}$	Tamanho máximo de domínio	$10 - 10^4$
$\delta$	Largura de parede de domínio	$\sim 1 - \sim 10^2$
$d_{tr}$	Comprimento de troca	$\sim 1 - \sim 10^2$
$d_{ds}$	Comprimento de difusão de spin	$\sim 10 - 10^2$
$l_{cm}$	Livre caminho médio	$\sim 1 - 10^2$
$\zeta$	Comprimento de coerência	$\sim 1 - 10^2$
$\lambda_F$	Comprimento de onda de Fermi/metal	$\sim 0,1$
$\lambda_F$	Comprimento de onda de Fermi/semicondutor	$\sim 10^2$

### 2.3.1- Introdução ao Magnetismo da Matéria

O comportamento magnético da matéria só pode ser explicado satisfatoriamente levando-se em conta os princípios da mecânica quântica e

mecânica estatística. De uma forma simplificada, podemos dizer que o momento magnético dos átomos resultam de uma composição do momento angular orbital ( $L$ ) e do momento angular de spin ( $S$ ) (momento intrínseco) dos elétrons desemparelhados.

O momento magnético de uma amostra ( $\vec{\mu}_{total}$ ), de um modo geral, é dado pela soma de seus momentos atômicos

$$\vec{\mu}_{total} = \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.8)$$

na qual  $\vec{\mu}_i$  representa o momento magnético de cada átomo.

Considerando uma amostra magnética macroscópica, podemos definir sua magnetização como

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.9)$$

na qual  $V$  é o volume da amostra e a soma é realizada por todo o volume da amostra, de forma a levar em consideração todos seus momentos magnéticos atômicos.

Quando um campo magnético  $\vec{H}$  é aplicado em um material, o mesmo responde com uma magnetização dada por

$$\vec{M} = \hat{\chi} \vec{H} \quad (2.10)$$

na qual  $\hat{\chi}$  representa a suscetibilidade magnética do material, representada por um tensor. De acordo com o comportamento exibido para a suscetibilidade magnética, podemos classificar os materiais quanto á sua natureza magnética. As categorias mais comuns são: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos e antiferromagnéticos.

Nos materiais diamagnéticos, o principal efeito do campo magnético aplicado sobre eles é o surgimento de um momento magnético pouco intenso e oposto ao campo aplicado. Este fenômeno é basicamente uma manifestação da Lei de Lenz, mas ocorrendo na escala atômica, devido ao movimento dos elétrons ao redor do núcleo. A suscetibilidade diamagnética é negativa e muito fraca comparada a outros tipos de contribuições magnéticas. Em geral, apresenta-se constante em função da temperatura. O diamagnetismo é inerente

a todos os tipos de materiais, contudo, devido à sua baixa magnitude, na maioria dos casos, sua contribuição é irrelevante na resposta magnética total. Sem a aplicação de campo magnético externo, a magnetização é nula.

Nos materiais paramagnéticos, em decorrência da agitação térmica, os momentos magnéticos atômicos orientam-se em direções aleatórias na ausência de campo aplicado. Quando um campo magnético é aplicado, até uma certa faixa de campo, existe uma dependência forte e direta da magnetização com o mesmo, devido ao alinhamento dos momentos individuais na direção do campo. Para campos magnéticos mais altos, um estado de saturação é atingido, ou seja, todos os momentos atômicos estão alinhados na direção do campo aplicado, implicando que nesta faixa, a magnetização seja constante com o campo magnético. Nos paramagnetos há ainda forte dependência da magnetização com a temperatura, devido às competições energéticas existentes entre a agitação térmica (que tende a desorientar o sistema) e a parcela decorrente da interação com o campo.

A dependência da magnetização com o campo magnético e temperatura para um paramagneto, levando-se em conta características quânticas, resulta na seguinte expressão (função de Brillouin):

$$M = n g \mu_B J \left( \frac{2J+1}{2J} \right) \left[ \coth \left( \left( \frac{2J+1}{2J} \right) x \right) - \left( \frac{x}{2J} \right) \right] \quad (2.11)$$

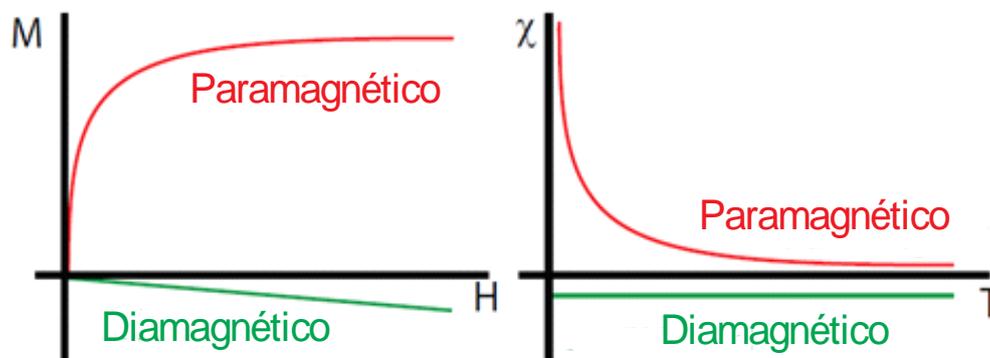
na qual  $x = \left( \frac{g \mu_B J \mu_0 H}{k_B T} \right)$ ,  $n$  é a densidade de momentos magnéticos  $g \mu_B J$  na amostra,  $g$  é o fator giromagnético eletrônico,  $\mu_B$  é o magneton de Bohr,  $H$  o módulo do campo magnético aplicado,  $T$  é a temperatura e  $J$  o número quântico de momento angular total ( $J=L+S$ ).

Usando algumas aproximações pertinentes, ou seja, no limite da razão  $H/T$  pequenos, podemos escrever a suscetibilidade paramagnética como

$$\chi = \frac{ng^2\mu_0\mu_B^2J(J+1)}{3k_B T} = \frac{C}{T} \quad (2.12)$$

na qual C é conhecida como constante de Curie. Esta expressão é conhecida como Lei de Curie para o paramagnetismo.

A Figura 2.10 apresenta o comportamento da magnetização em função do campo magnético aplicado e da suscetibilidade magnética em função a temperatura para sistemas diamagnéticos e paramagnéticos.



**Figura 2.10:** Comportamento da magnetização e suscetibilidade magnética para materiais paramagnéticos e diamagnéticos em função do campo magnético aplicado (H) à temperatura constante e em função da temperatura (T) à campo magnético constante (adaptado de SCHIO, 2012).

No paramagnetismo de Curie, não existe uma interação que tenta alinhar os momentos magnéticos nos átomos com o campo aplicado. A dependência com a temperatura é resultado da competição entre energia térmica (que tende a levar o sistema a um estado desordenado) e magnética. Quando uma pequena interação entre os momentos magnéticos de diferentes átomos é adicionada à interação com o campo aplicado, temos o paramagnetismo de Curie-Weiss. Esta interação, definida como campo molecular, entre os momentos pode ajudar a alinhar os momentos subjacentes na mesma direção ou na direção oposta. A suscetibilidade de Curie-Weiss é dada por

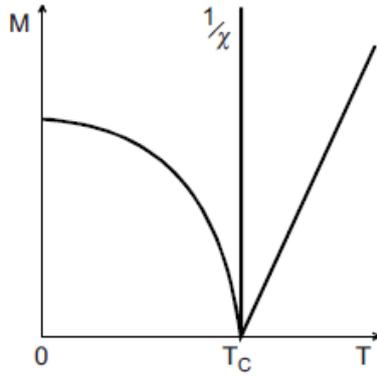
$$\chi_{CW} = \frac{C}{T-\theta} \quad (2.13)$$

na qual  $\theta$  é chamada temperatura de Curie, e está relacionada com a intensidade da interação entre os dipolos. Quando temos  $\theta > 0$  a interação do campo molecular é do tipo ferromagnética. Quando  $\theta < 0$  a interação é do tipo antiferromagnética.

Outra forma de paramagnetismo é o de Pauli, observado em metais devido ao fato dos elétrons de condução terem momentos magnéticos que podem se alinhar com o campo aplicado. Uma característica deste tipo de paramagnetismo é que a suscetibilidade é praticamente independente da temperatura e possui valor muito pequeno.

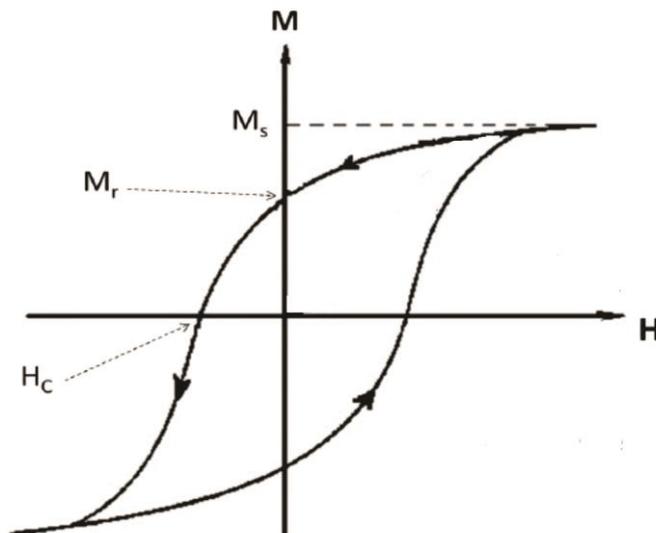
O ferromagnetismo é um estado magnético auto-ordenado, no qual os momentos magnéticos tendem a se orientar paralelamente. Trata-se da classe de materiais magnéticos de maior interesse em aplicações tecnológicas. A origem deste ordenamento espontâneo é a interação de troca, um efeito fundamentalmente quântico. Experimentalmente, o ferromagnetismo caracteriza-se pela existência de um momento magnético permanente independente de um campo magnético aplicado. Em uma amostra, esse comportamento é evidenciado pela magnetização espontânea em função da temperatura. Outra característica evidente é existência da histerese magnética.

A interação de troca nos ferromagnetos implica na existência de um estado magnético ordenado. Contudo, a uma certa temperatura, chamada temperatura de Curie ( $T_c$ ), a energia térmica é suficientemente alta para vencer o ordenamento ferromagnético. A partir dessa temperatura a magnetização espontânea cai a zero. Acima de  $T_c$  o material encontra-se no estado paramagnético. A dependência da magnetização de um ferromagneto com a temperatura é apresentada na Figura 2.11, a partir de uma curva modelo típica.



**Figura 2.11:** Curva típica da dependência da magnetização de um ferromagneto com a temperatura abaixo de  $T_c$  e inverso da suscetibilidade para a fase desordenada, paramagnética, acima de  $T_c$ .

Na Figura 2.12 podemos observar uma curva de histerese típica para um ferromagneto, na qual são destacados alguns parâmetros importantes, como: magnetização remanente ( $M_r$ ), que é a magnetização que permanece quando o campo aplicado é nulo; campo coercivo ( $H_c$ ), que é o campo magnético que deve ser aplicado para que a magnetização se anule; a magnetização de saturação ( $M_s$ ), que é a máxima magnetização que o material pode assumir, ou seja, remete à situação em que todos os momentos magnéticos apontam na direção do campo aplicado.



**Figura 2.12:** Curva típica de histerese para um ferromagneto.

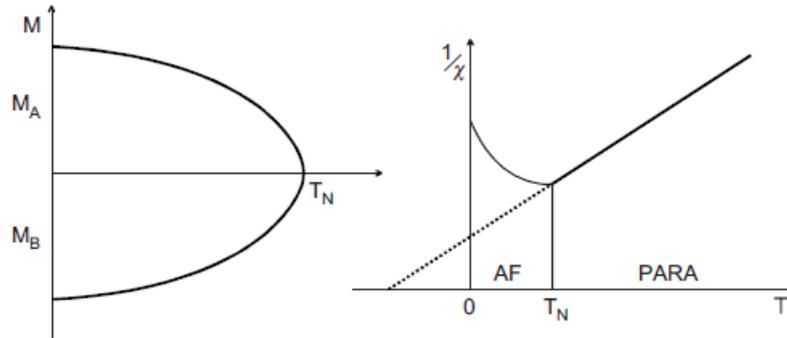
A interação de troca, responsável pela ordem ferromagnética, é uma interação forte e de curto alcance. A origem da interação é consequência de uma ação simultânea da interação coulombiana entre os elétrons e o princípio de exclusão de Pauli. O termo de energia de troca entre dois spins pode ser escrito como

$$E_{troca} = -2JS_i \cdot S_j \quad (2.14)$$

na qual  $S_i$  e  $S_j$  são os momentos magnéticos de spin de dois átomos interagentes e  $J$  é conhecida como a integral de troca, que inclui informações sobre as funções de onda. Quando  $J > 0$ , o ordenamento é do tipo ferromagnético, indicando que os spins tendem a se alinhar paralelamente entre si. Por outro lado, se  $J < 0$ , o alinhamento é do tipo antiparalelo e a interação dá origem a outro comportamento magnético, o antiferromagnetismo.

A energia total num ferromagneto possui várias contribuições distintas, além da energia de troca. As energias de anisotropia, energia Zeeman e a energia de interação magnetostática também devem ser considerados, além da possível existência de magnetostricção.

No antiferromagnetismo, os momentos atômicos se alinham antiparalelamente, com magnetização resultante igual a zero. A origem do comportamento, como já citado, advém da interação de troca com valores de  $J$  negativos. O sistema pode ser interpretado como um conjunto de duas redes ferromagnéticas intercaladas, orientadas antiparalelamente. Acima da temperatura de ordenamento, denominada temperatura de Neél ( $T_N$ ), o inverso da suscetibilidade magnética segue um comportamento tipo Curie-Weiss. O comportamento da magnetização e inverso da suscetibilidade em função da temperatura são mostrados na Figura 2.13.



**Figura 2.13:** Representação esquemática da dependência com a temperatura da magnetização das duas sub-redes em um material antiferromagnético e a variação do inverso da suscetibilidade magnética.

### 2.3.2- Magnetismo em Nanofios Ferromagnéticos

O comportamento magnético geral para um sistema composto por uma rede de nanofios é determinado a partir da minimização da energia livre total do sistema

$$E = E_{troca} + E_z + E_A + E_M \quad (2.15)$$

na qual  $E_{troca}$  representa a energia de troca, responsável pelo surgimento da fase ferromagnética em cada nanofio,  $E_z$  é a energia Zeeman,  $E_A$  as energias relativas às anisotropias e  $E_M$  a energia de interação magnetostática.

A energia Zeeman é decorrente da interação da magnetização da amostra com o campo aplicado. Se a magnetização e o campo magnético aplicado forem uniformes em todo o volume da amostra, a energia Zeeman pode ser calculada por

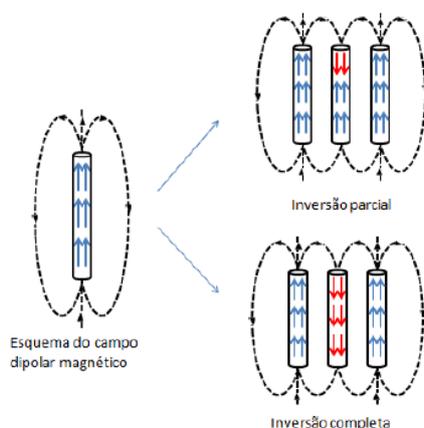
$$E_z = -\mu_0 \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (2.16)$$

Esta energia é minimizada quando a magnetização é paralela ao campo magnético aplicado.

Os aspectos morfológicos nos nanofios magnéticos favorecem o alinhamento da magnetização ao longo do seu comprimento, devido à existência de forte anisotropia de forma. No entanto, outras contribuições devem ser levadas em consideração, como efeitos de interação dipolar (interação internanofios), anisotropia magnetocristalina e anisotropia magnetoelástica devido à possível existência de magnetostricção.

A interação magnetostática (interação internanofios) mostra-se bastante complexa em uma rede de nanofios ferromagnéticos, pois para se calcular a interação entre eles é necessário considerar todos os nanofios da rede, pois o campo de interação, a princípio, é de longo alcance. Entretanto, é comum que se aproxime o campo de interação como um campo dipolar, no qual cada nanofio é considerado um “dipolo magnético” (VELAZQUEZ, 1999).

Apesar de complexa, esta interação pode ser interpretada qualitativamente. A interação dipolar tende a manter a rede de nanofios com momento magnético total nulo, pois o campo produzido por um dado nanofio tende a inverter a magnetização do nanofio vizinho, no sentido de minimizar a energia do sistema. Esta situação é ilustrada na Figura 2.14.



**Figura 2.14:** Representação esquemática do efeito do campo de interação entre nanofios na configuração paralela. A interação tende a inverter a magnetização do nanofio vizinho.

### 2.3.3- Anisotropia Magnética em Nanofios

Além da evidente anisotropia de forma presente nos nanofios ferromagnéticos, outros tipos de anisotropia podem desempenhar um papel importante na determinação da magnetização do sistema, como é o caso da anisotropia magnetocristalina e anisotropia magnetoelástica.

A anisotropia de forma é reflexo da existência de grande diferença nos valores dos fatores de desmagnetização em diferentes direções, em decorrência dos altos valores obtidos na razão comprimento/diâmetro. A constante de anisotropia de forma pode ser calculada, de forma geral, pela expressão

$$k_{forma} = \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 \Delta N \quad (2.17)$$

na qual  $M_s$  representa a magnetização de saturação e  $\Delta N$  a diferença entre os fatores de desmagnetização das direções relevantes (no caso de nanofios, direção do comprimento e direção radial).

A anisotropia magnetocristalina está relacionada à possibilidade de que a energia do sistema dependa da orientação dos momentos em relação aos eixos cristalinos do material. Há dois tipos mais comuns de anisotropia magnetocristalina: cúbicas, quando o cristal possui simetria cúbica e do tipo uniaxial, quando o cristal tem simetria hexagonal. A energia de anisotropia magnetocristalina pode ser expressa em termos dos cossenos diretores da magnetização em relação aos eixos do cristal.

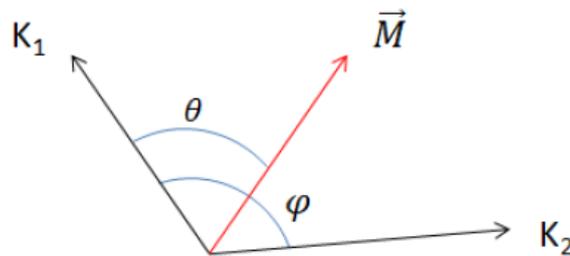
Para cristais que exibem um eixo cristalográfico preferencial, a expressão mais simples para a densidade de energia de anisotropia magnetocristalina é dada por

$$E_{AMC} = K_{MC} \text{sen}^2 \theta \quad (2.18)$$

na qual  $\theta$  é o ângulo entre a magnetização e o eixo preferencial,  $K_{MC}$  é a constante de anisotropia magnetocristalina.

Quando há dois ou mais termos de anisotropia em um sistema magnético, normalmente o termo de maior intensidade prevalece. Vale salientar que a soma de dois termos anisotrópicos uniaxiais não é uma soma vetorial. Por exemplo, se há dois termos de anisotropia com constantes  $K_1$  e  $K_2$ , como ilustrado na Figura 2.15, a energia de anisotropia efetiva será

$$E_{Aef} = K_1 \text{sen}^2 \theta + K_2 \text{sen}^2 (\theta - \varphi) \quad (2.19)$$



**Figura 2.15:** Representação esquemática de dois eixos de anisotropia uniaxial com constantes de anisotropia  $K_1$  e  $K_2$ . O ângulo entre esses dois eixos é dado por  $\varphi$ .

Se os dois eixos forem paralelos ( $\varphi=0$ ) os termos se somam e aumentam o valor da energia de anisotropia, que continuará sendo uniaxial,

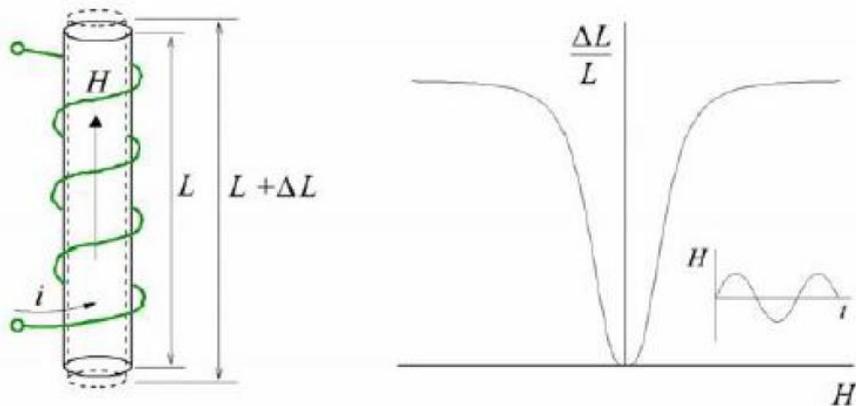
$$E_{Aef} = K_{ef} \text{sen}^2 \theta \quad (2.20)$$

Com constante de anisotropia efetiva  $K_{ef}=K_1+K_2$ . Se os eixos forem perpendiculares ( $\varphi=\pi/2$ ) a anisotropia continua sendo uniaxial, mas sua intensidade é reduzida  $K_{ef}=K_1-K_2$ .

A energia de anisotropia magnetoelástica está relacionada à existência de um fenômeno conhecido como magnetoelasticidade, ou magnetostricção, que

consiste numa mudança nas dimensões de um material quando o mesmo é submetido a um campo magnético. Dentro da rede cristalina, a energia de interação entre os momentos magnéticos atômicos depende da separação entre eles e suas orientações, isto é, da direção da magnetização. Um campo aplicado muda a orientação dos momentos magnéticos de tal forma que a energia de interação aumenta e as distâncias entre as ligações se ajustam para reduzir a energia total. Este mecanismo produz tensões que resultam em mudanças na forma do material ferromagnético. A magnetostricção é positiva se o material se alonga na direção da magnetização ou negativa se o mesmo se contrai nesta direção. Os materiais magnetostrictivos experimentam também o efeito inverso, ou seja, diante de uma deformação, um campo magnético é induzido.

A Figura 2.16 ilustra a aplicação de um campo magnético ao longo de um fio de material ferromagnético e a sua deformação correspondente medida em termos da variação do comprimento relativa ao comprimento original. Podemos observar também que para campos magnéticos mais intensos existe uma saturação do efeito.



**Figura 2.16:** Magnetostricção causada pela aplicação de campo magnético ao longo de um fio e deformação em função do campo magnético aplicado.

A deformação que se apresenta é independente do sinal do campo aplicado, ou seja, é unipolar e se manifesta com campos magnéticos em ambos os sentidos. A razão entre a variação do comprimento,  $\Delta L$ , e o comprimento,  $L$ ,

define o coeficiente de magnetostricção,  $\lambda_M$ . O subscrito S é usado para identificar seu valor de saturação ( $\lambda_{MS}$ ).

A dependência da magnetostricção com a magnetização é dada pela equação

$$e = \frac{3}{2} \lambda \left( \frac{M}{M_s} \right)^2 \quad (2.21)$$

na qual  $e$  representa a magnetostricção (variação de volume),  $\lambda$  a magnetostricção espontânea,  $M$  a magnetização e  $M_s$  a magnetização de saturação.

Para o caso de nanofios magnéticos em uma matriz, como é o caso dos nanofios em *templates* de alumina anódica porosa, o efeito de magnetostricção pode ser relevante para a anisotropia magnetoelástica. Como os nanofios estão envoltos na membrana de alumina anódica porosa e sustentados sobre um substrato de alumínio residual, alguma tensão de deformação pode ser induzida aos nanofios com variação de temperatura, uma vez que cada parte do sistema apresenta diferentes coeficientes de expansão térmica. Esta tensão induzida termicamente resulta em uma anisotropia magnetoelástica importante, cujo “campo” pode ser expresso de forma simplificada por

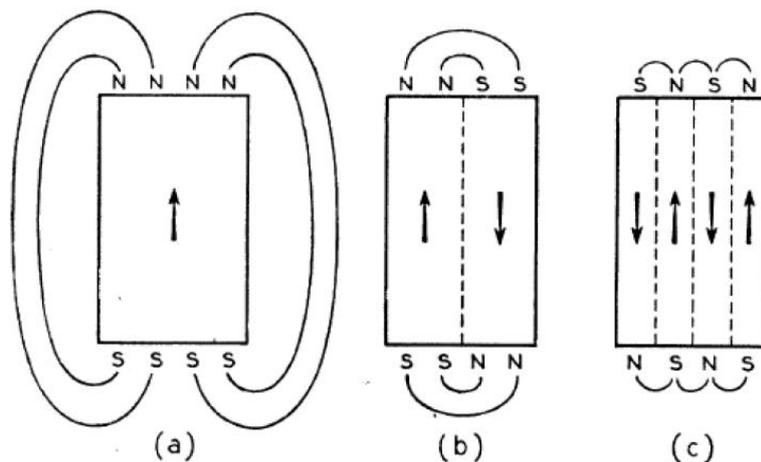
$$H_{me} = 3\gamma_s \sigma / M_s \quad (2.22)$$

em que  $\sigma$  é o “stress” externo aplicado aos nanofios devido às tensões de deformação induzidas,  $\gamma_s$  é a constante magnetostrictiva e  $M_s$  a magnetização de saturação (CHIKAZUMI, 1959). Quando ocorre diminuição da temperatura, os nanofios ficam sujeitos a uma tensão de compressão lateral, em decorrência da grande diferença existente entre os coeficientes de expansão térmica do conjunto.

### 2.3.4- Domínios Magnéticos em Nanofios

Em alguns casos, a energia magnetostática em um sistema ferromagnético pode ser tão grande que, para minimizá-la, o sistema se fraciona em domínios magnéticos.

A formação de domínios magnéticos aproxima os polos magnéticos e conseqüentemente diminui a extensão do campo magnético gerado, reduzindo assim, a energia magnetostática armazenada. A Figura 2.17 ilustra a formação de domínios em um sistema simplificado.



**Figura 2.17:** Esquema representativo da origem de domínios magnéticos.

À medida que o sistema se fraciona em domínios magnéticos (ilustrado pela sequência a→c na Figura 2.17), a extensão do campo magnético gerado pela distribuição de polos diminui, logo, a energia magnetostática armazenada também diminui. Como cada parede de domínio tem uma energia associada, existe um número ótimo de domínios magnéticos a serem formados.

A região intermediária que separa os domínios magnéticos é chamada de parede de domínio. A configuração de domínios magnéticos e a forma da parede

de domínio dependem fortemente do material, envolvendo a constante de troca, anisotropias, magnetização e saturação, geometria da amostra e outros. A parede de domínio é uma região onde a densidade de energia de troca e de anisotropia é alta, devido à não-uniformidade da magnetização. A estrutura multidomínio se forma quando o custo energético de formação das paredes é compensado pela minimização da energia magnetostática. Como a interação magnetostática é de longo alcance, o balanço energético depende fortemente das dimensões do material: existe um diâmetro crítico abaixo do qual a partícula mostra-se como monodomínio magnético, pois o surgimento de uma parede não é energeticamente favorável.

No caso dos nanofios magnéticos, os diâmetros típicos podem se apresentar na mesma ordem de grandeza dos diâmetros críticos para formação de domínios, levando a formações interessantes e importantes para o comportamento magnético do sistema.

### **2.3.5- Mecanismos de reversão da Magnetização**

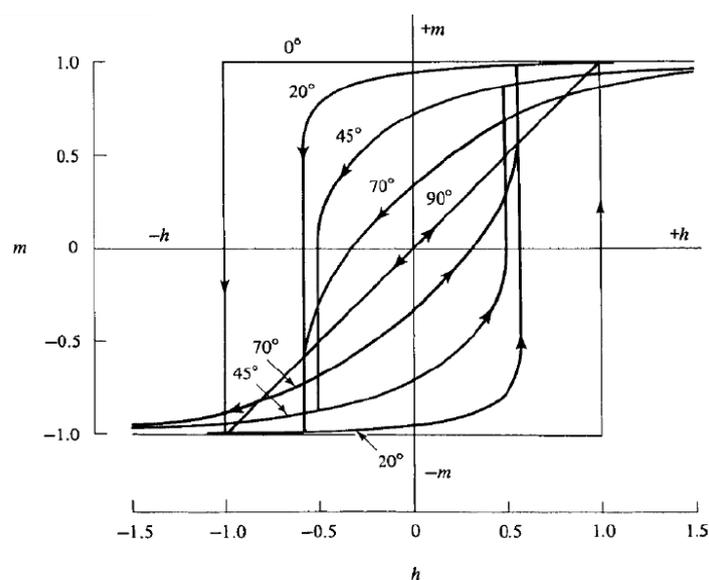
A reversão da magnetização refere-se à mudança entre dois estados magnéticos estáveis e opostos que o sistema pode apresentar, diante da aplicação de campo magnético. Os mecanismos de reversão da magnetização sugerem a forma que a configuração magnética do sistema muda quando ele é levado a se alterar entre esses estados, ou seja, quando  $\vec{M} \rightarrow -\vec{M}$ .

Levando em conta o princípio da minimização de energia, esperamos que a inversão ocorra de tal forma que o sistema sempre esteja numa posição de mínima energia, local ou global. O mecanismo depende fortemente das características do sistema e também da direção da inversão induzida.

Os mecanismos mais comuns para a reversão são: rotação coerente, rotação por ondulação (*curling*) e nucleação e propagação de paredes de domínio.

O modelo de rotação coerente foi proposto por STONER e WOLFART (1948) e descreve de forma satisfatória o comportamento da reversão da magnetização em partículas monodomínio. Este modelo é baseado no princípio de minimização da energia, considerando o momento magnético da nanopartícula como um “macrospin”, ou seja, a magnetização é uniforme.

A partir do modelo é possível avaliar-se a dependência da magnetização com o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo fácil da magnetização. A Figura 2.18 apresenta algumas curvas de histerese obtidas a partir do modelo.



**Figura 2.18:** Curvas de histerese obtidas pelo modelo de Stoner-Wolfarth para diferentes ângulos entre campo magnético aplicado e eixo de anisotropia (CHIKAZUMI, 1964).

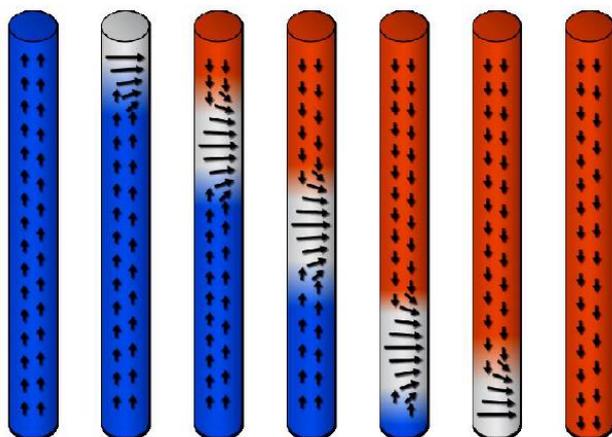
Quando o campo magnético é aplicado paralelamente ao eixo fácil, uma forma “quadrada” é observada na curva de histerese, com uma transição abrupta quando o campo coercivo é alcançado. Para a configuração de campo perpendicular, nenhum salto abrupto ocorre, e a reversão da magnetização

ocorre de maneira contínua de uma direção para a outra. Um comportamento misto é observado nos ângulos entre as configurações paralela e perpendicular.

A rotação por ondulação deve ocorrer apenas em nanofios com comprimentos pequenos e grandes diâmetros, ou de forma geral, em nanofios com baixo aspecto comprimento/diâmetro.

O processo de nucleação e propagação de paredes de domínio ocorre seguindo o princípio de minimização da energia magnetostática. Desta forma, quando submetemos um material monodomínio a um campo magnético externo, dois processos ocorrem: 1) as paredes de domínio se movem até que restem apenas domínios energeticamente equivalentes; 2) após a configuração de domínios com mínima energia ser atingida, os domínios rotacionam para fora do eixo fácil e se alinham com o campo magnético externo.

O movimento das paredes de domínio precede a rotação porque a energia envolvida no movimento das paredes, que é de natureza magnetostática, é menor que a energia envolvida no processo de rotação de domínios, de origem anisotrópica. Se não houver paredes de domínios nos nanofios, é necessário ocorrer sua nucleação antes da propagação. O processo de nucleação depende do material, características geométricas e da direção do campo magnético externo em relação ao eixo fácil do nanofio. A Figura 2.19 ilustra o processo de reversão da magnetização por nucleação e propagação de paredes de domínio.



**Figura 2.19:** Representação esquemática do processo de reversão da magnetização por nucleação e propagação de paredes de domínio em um nanofio magnético. As figuras representam estágios de propagação em tempos crescentes da esquerda para

a direita a partir da aplicação de um campo magnético vertical para baixo (BÉRON, 2008).

### **3- Procedimentos Experimentais**

Neste capítulo apresentaremos os procedimentos experimentais adotados no desenvolvimento desta tese: pré-preparação do substrato, anodização (obtenção das *templates* porosas), eletrodeposição dos nanofios metálicos, caracterização morfológica e estrutural e investigação das propriedades magnéticas.

As etapas de fabricação das amostras foram realizadas no *LIEC* (Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica) do Departamento de Química e no *GSM* (Grupo de Supercondutividade e Magnetismo) do Departamento de Física, da UFSCar – São Carlos. A caracterização magnética foi realizada na estação experimental MPMS3 – SQUID VSM, da UFSCar – São Carlos.

#### **3.1- Pré-preparação do substrato - Eletropolimento**

Para se obter filmes porosos de alumina com alta regularidade, diversos fatores devem ser considerados, em particular a qualidade do substrato de

alumínio utilizado, tanto no que se refere à sua pureza como as propriedades estruturais e superficiais.

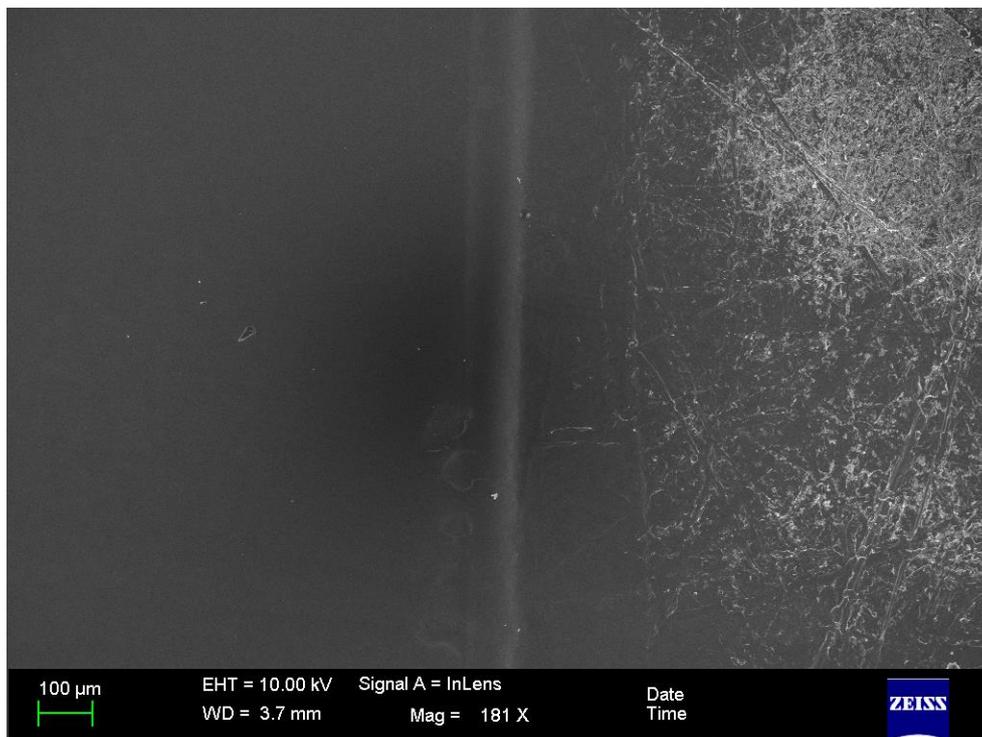
A formação das estruturas porosas ocorre na direção perpendicular à superfície do alumínio durante a anodização. Dessa forma, eventuais ondulações ou ranhuras presentes na superfície do alumínio afetam de forma significativa a direção e regularidade de crescimento dos poros. Portanto, faz-se necessária uma preparação prévia da superfície do alumínio para garantir uma superfície completamente plana e limpa.

Os substratos de alumínio utilizados foram fornecidos pela “Alfa Aesar”, com 99,998% de pureza e 0,5mm de espessura. Antes de qualquer procedimento os mesmos foram cortados em forma retangular (0,5 cm x 2 cm) e limpos com acetona em cuba ultrassônica.

O objetivo do eletropolimento é reduzir a rugosidade superficial da lâmina de alumínio. Para tal, foi utilizada uma solução 75%(mol) de ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ) e 25%(mol) de etanol ( $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ ) e uma fonte de tensão contínua (DC) ajustada para 15 V. Durante o eletropolimento a temperatura foi mantida constante em  $0^\circ\text{C}$  e a solução sob vigorosa agitação, por meio da utilização de um agitador magnético. Durante este procedimento, cada lâmina de alumínio é utilizada como eletrodo de trabalho conectado ao pólo positivo da fonte de tensão em conjunto com um contra-eletrodo de platina, conectado ao pólo negativo. O tempo de eletropolimento utilizado foi de 4 minutos para cada substrato.

À medida que o processo se inicia (estabelecimento da diferença de potencial entre alumínio e o contra-eletrodo via solução), o campo elétrico existente se torna mais intenso nas regiões pontiagudas da superfície, pelo “efeito de pontas” possibilitando um ataque químico mais efetivo nestas regiões, onde ocorre ionização (dissolução) local do alumínio. A Figura 3.1, obtida por microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostra as diferenças existentes em um substrato de alumínio com uma região eletropolida seguida de uma não-eletropolida, destacando a eficiência do processo. Após o processo, os substratos foram lavados com água, secos em fluxo de nitrogênio e guardados para sequente anodização.

Em todos os procedimentos, quando se fez necessária a utilização de água, um cuidado especial foi tomado com relação à sua pureza. Sempre foi utilizada água purificada por sistema de osmose reversa seguida de deionização e purificação microbacteriológica.

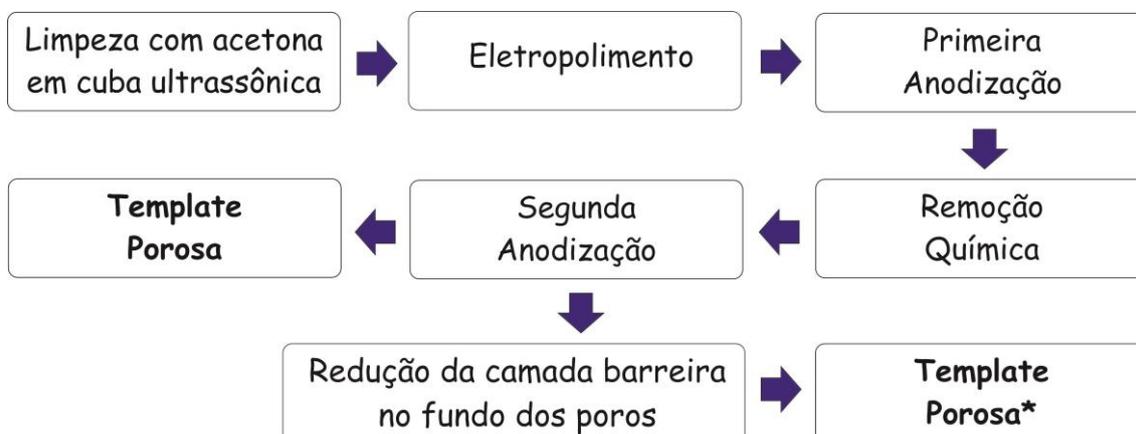


**Figura 3.1:** Imagem de MEV em vista superior de um substrato de alumínio com uma região eletropolida (à esquerda) e outra não-eletropolida, na qual se nota a eficiência do processo utilizado.

### **3.2- Procedimento para a obtenção das templates porosas: Anodização**

Para obtenção das *templates* porosas foi empregado o método de anodização em duas etapas (“*Two Step Anodization*”), proposto por Masuda e Fukuda (2005), no modo potenciostático (controle da tensão aplicada). O

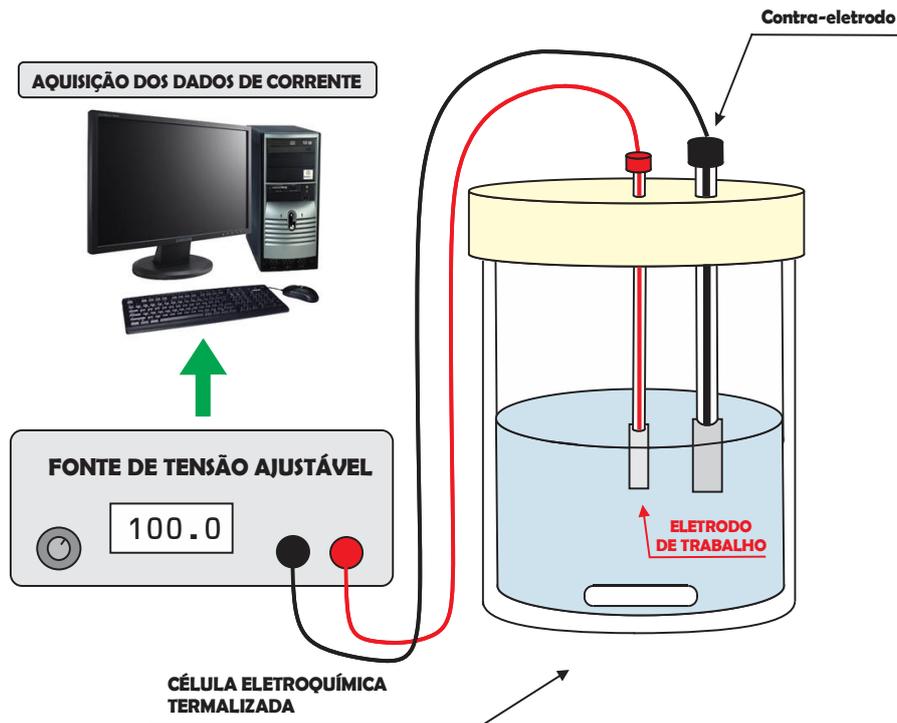
fluxograma apresentado na Figura 3.2 resume as rotinas de preparação adotadas partindo dos substratos de alumínio já cortados.



**Figura 3.2:** Fluxograma representativo das etapas empregadas no processo de obtenção das templates porosas no método de anodização em duas etapas.

Em todos os casos, foram utilizados substratos de alumínio já eletropolidos com uma das faces protegida, para promover total isolamento elétrico, utilizando-se uma espessa camada de esmalte, garantindo desta forma que a anodização ocorresse em apenas uma das faces.

A Figura 3.3 apresenta um esquema do aparato experimental utilizado. Cada substrato de alumínio pré-preparado foi utilizado como eletrodo de trabalho em uma célula eletroquímica convencional termalizada de dois eletrodos, com contra-eletrodo de platina. A agitação do eletrólito foi realizada por meio da utilização de um agitador magnético. Para aplicação do potencial de anodização foi empregada uma fonte de tensão projetada e construída especificamente para este trabalho, com saída estabilizada ajustável de 1 V a 130 V em corrente contínua. A aquisição dos valores de corrente em função do tempo de anodização foi realizada por meio de um multímetro *Keithley* interfaceado via software desenvolvido em plataforma *HPVEE*. O controle de temperatura foi feito por meio de “banho termostático” de fluxo forçado no exterior da célula por meio de um termostato *HX521/3D*, *Nova Ética*.



**Figura 3.3:** Diagrama esquemático do aparato experimental utilizado nas etapas de anodização.

As concentrações dos eletrólitos utilizados (ácido fosfórico ou ácido oxálico) e os outros parâmetros escolhidos estão listados na Tabela 3.1. A linha destacada em negrito (última linha) refere-se às condições que levaram aos melhores resultados e que foram adotadas na fabricação das *templates* utilizadas para eletrodeposição dos nanofios.

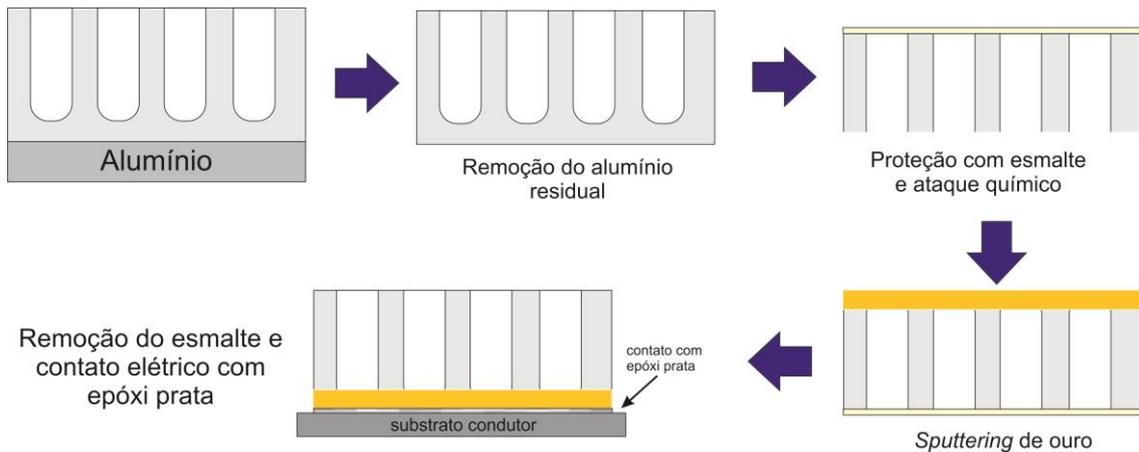
**Tabela 3.1:** Valores e características adotadas para os diferentes procedimentos adotados nas etapas de anodização.

	<b>ELETRÓLITO</b>	<b>TEMPERATURA</b>	<b>TENSÃO</b>	<b>TEMPO 1<sup>a</sup> ANODIZAÇÃO</b>	<b>TEMPO 2<sup>a</sup> ANODIZAÇÃO</b>
1	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M	10° C	120 V	3 h	3 h
2	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M	10° C	100 V	3 h	3 h
3	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M	6° C	120 V	12 h	3 h
4	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> 0,1M	10° C	120 V	3 h	3 h
5	H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O <sub>4</sub> 0,3M	5° C	45 V	3 h	3 h
<b>6</b>	<b>H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> 0,3M</b>	<b>5° C</b>	<b>45 V</b>	<b>12 h</b>	<b>3 h</b>

A etapa de remoção química logo após a primeira anodização é feita por meio da imersão da amostra em solução 0,4M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  + 0,2M  $\text{CrO}_3$  a 60° C por uma hora sob agitação. Após esta etapa uma limpeza com água foi realizada para eliminação de qualquer resíduo de cromo.

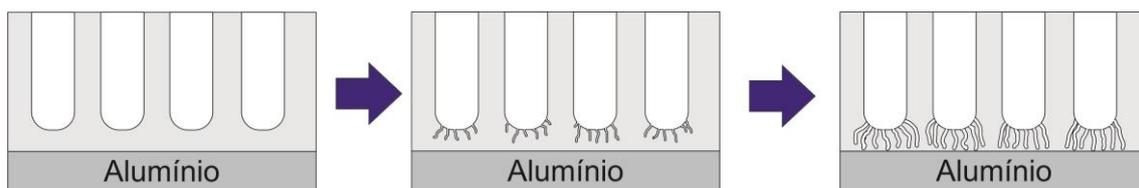
As templates obtidas pelo método “convencional” de duas etapas apresentam-se com os poros “fechados” na parte inferior, devido à existência de uma camada de alumina do tipo barreira. Para promover um melhor contato elétrico entre o interior dos poros e o substrato residual de alumínio (utilizado então como eletrodo suporte para o eletrodo de trabalho), foram empregados dois métodos distintos, explicitados a seguir.

**- abertura dos poros seguida de “sputtering”:** após o estágio final da segunda anodização, a amostra foi imersa em solução  $\text{HgCl}_2$  saturada ou solução HCl 20% +  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  0,1M para remoção (dissolução) completa do alumínio residual. Após essa remoção, o filme de alumina (com a parte superior dos poros protegida por esmalte) foi imerso em solução ácida  $\text{H}_3\text{PO}_4$  5% para dissolução da camada barreira na parte inferior dos poros por 25 minutos à temperatura ambiente sob moderada agitação. Em seguida, sobre esta região foi depositada uma fina camada de ouro por *sputtering*, que posteriormente foi conectada mecânica e eletricamente a um substrato condutor de alumínio por meio da utilização de cola condutiva à base de prata. A camada de esmalte protetora foi removida ao final do processo de *sputtering* por dissolução em acetona. Este procedimento está esquematizado na Figura 3.4.



**Figura 3.4:** Fluxograma da preparação de contato elétrico do interior dos poros por *sputtering* de ouro.

- **formação de dendritos:** neste método, após o tempo total da segunda anodização, a amostra foi submetida à reduções gradativas de potencial de acordo com a faixa de potencial aplicado. Este procedimento possibilita a formação dos canais dendríticos (poros de menor diâmetro) na camada barreira, devido à dependência direta do diâmetro do poro com a tensão aplicada. Entre os potenciais de 45 V e 30 V, a tensão foi diminuída de 2 V a cada minuto. Entre 30 V e 5 V a diminuição foi de 1 V a cada minuto. Ao final do processo a tensão foi mantida constante em 5 V por mais 10 minutos. Em seguida, a amostra foi imersa em solução de  $H_3PO_4$  5% por 25 minutos para dissolução parcial da alumina, promovendo alargamento dos poros e estreitamento da camada barreira residual na região dendrítica. A Figura 3.5 ilustra a evolução do processo de formação de dendritos.



**Figura 3.5:** Fluxograma da evolução do processo de formação de dendritos por redução gradativa de potencial seguido de ataque químico.

Logo após a finalização do processo de anodização, as templates porosas foram lavadas e imersas em água tomando o cuidado de não deixar o filme poroso exposto ao ar, pois a possível entrada de ar no interior dos poros pode se tornar um obstáculo para a eletrodeposição. As templates foram utilizadas na eletrodeposição imediatamente após a finalização do processo de anodização, pois a imersão em água pode induzir a formação de alumina hidratada no interior dos poros, o que aumentaria sua resistência elétrica, dificultando o processo de eletrodeposição.

No capítulo 4 apresentamos os resultados referentes aos diferentes processos de crescimento das *templates* de alumina anódica porosa e a escolha do processo.

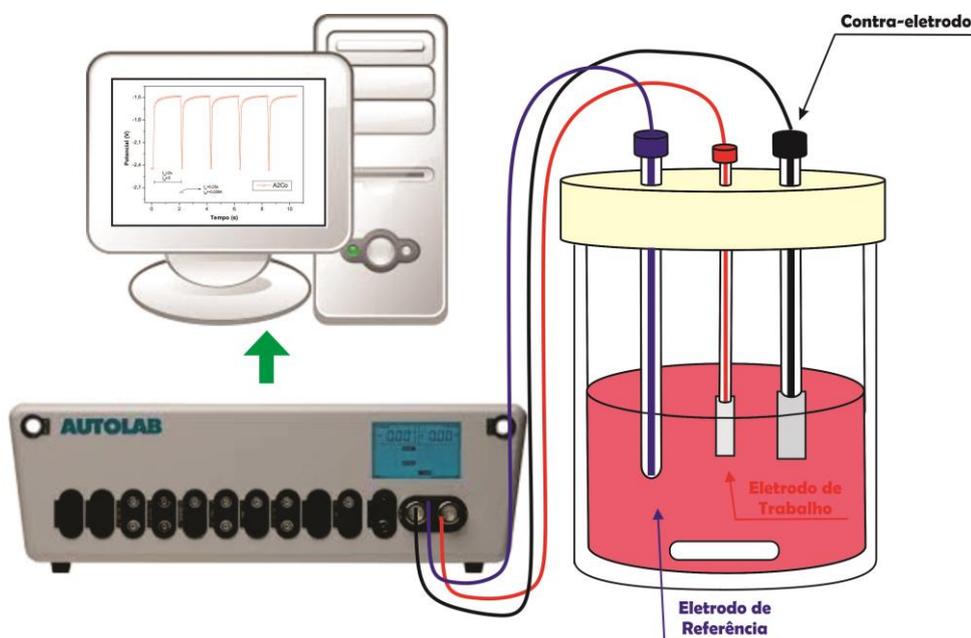
### **3.3- Crescimento dos nanofios: Eletrodeposição**

O crescimento dos nanofios de cobalto e níquel foi feito a partir de eletrodeposição pulsada galvanostática utilizando-se um *AUTOLAB* modelo *PGSTAT30 (Metrohm)* para controle e monitoramento dos pulsos de corrente.

As eletrodeposições foram realizadas em célula eletroquímica convencional de três eletrodos (eletrodo de trabalho, contra-eletrodo e eletrodo de referência). Como eletrodos de trabalho foram utilizadas as templates porosas resultantes dos processos de anodização, e como contra-eletrodo foi utilizada uma placa de platina. Os potenciais foram medidos contra um eletrodo de referência de Pt/H<sup>+</sup>/H<sub>2</sub> (hidrogênio), preparado a partir de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,1M com aplicação de 15 V por 10 segundos. A Figura 3.6 mostra uma representação da montagem experimental para a eletrodeposição.

Antes do início da eletrodeposição, as *templates* porosas, montadas na célula como eletrodos de trabalho, foram deixadas imersas na solução de

deposição por 20 minutos sob agitação para possibilitar uma efetiva migração dos íons em solução para o interior dos poros.



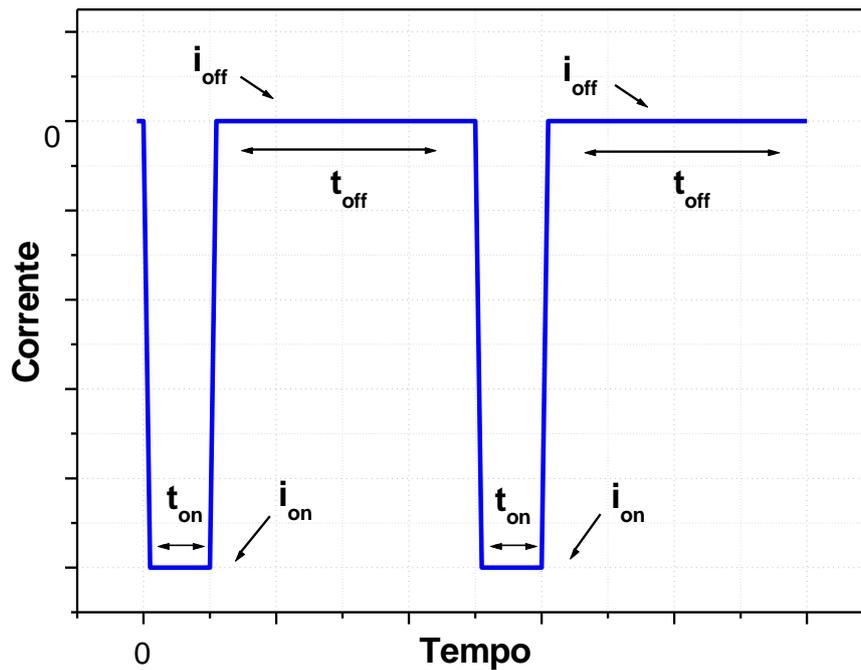
**Figura 3.6:** Diagrama esquemático do arranjo experimental utilizado nas etapas de eletrodeposição

A eletrodeposição pulsada consistiu da aplicação de dois níveis de corrente com tempos de duração distintos em cada ciclo, identificados por  $i_{on}/t_{on}$  e  $i_{off}/t_{off}$  ( $i_{off}$  = corrente nula em todos os casos), explicitados na Tabela 3.2. Durante a aplicação do pulso de corrente  $i_{on}$  pelo tempo  $t_{on}$ , ocorre a redução dos íons para o estado metálico no interior dos poros. Durante esse processo é possível observar a evolução de hidrogênio ( $H_2$ ) pela superfície da amostra. Os pulsos de corrente nula  $i_{off}$  foram aplicados por um tempo maior, com o objetivo de garantir um transporte de massa mais efetivo para o interior dos poros, pelo reestabelecimento da concentração das espécies eletroativas. A quantidade de pulsos utilizados também está contida na Tabela 3.2. Os valores destacados em negrito resultaram em depósitos mais eficientes, empregados para a fabricação das amostras estudadas neste trabalho.

**Tabela 3.2:** Parâmetros adotados para os processos de eletrodeposição dos nanofios.

<b>COMPOSIÇÃO DO NANOFIO</b>	<b>SOLUÇÃO UTILIZADA</b>	<b>ELETRÓLITO SUPORTE</b>	$I_{on}$ (mA)	$t_{on}$ (ms)	$I_{off}$ (mA)	$t_{off}$ (s)	<b>Nº DE CICLOS</b>
cobalto	80g/L CoSO <sub>4</sub> 10g/L CoCl <sub>2</sub> 50g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	140g/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-25	0,5	0	1	1000
cobalto	80g/L CoSO <sub>4</sub> 10g/L CoCl <sub>2</sub> 50g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	-	-25	0,5	0	1	1000
cobalto	80g/L CoSO <sub>4</sub> 10g/L CoCl <sub>2</sub> 50g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	140g/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-10	0,05	0	1	3000
cobalto	80g/L CoSO <sub>4</sub> 10g/L CoCl <sub>2</sub> 50g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	140g/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-50	0,05	0	1	3000
<b>cobalto</b>	<b>80g/L CoSO<sub>4</sub> 10g/L CoCl<sub>2</sub> 50g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	-	<b>-28</b>	<b>0,05</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>5000</b>
níquel	80g/L NiSO <sub>4</sub> 10g/L NiCl <sub>2</sub> 50g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	140g/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-25	0,5	0	1	1000
níquel	80g/L NiSO <sub>4</sub> 10g/L NiCl <sub>2</sub> 50g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	-	-25	0,5	0	1	1000
níquel	80g/L NiSO <sub>4</sub> 10g/L NiCl <sub>2</sub> 50g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	140g/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-15	0,5	0	1	3000
níquel	80g/L NiSO <sub>4</sub> 10g/L NiCl <sub>2</sub> 50g/L H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	140g/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	-50	0,5	0	1	3000
<b>níquel</b>	<b>80g/L NiSO<sub>4</sub> 10g/L NiCl<sub>2</sub> 50g/L H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub></b>	-	<b>-28</b>	<b>0,05</b>	<b>0</b>	<b>2</b>	<b>5000</b>

A Figura 3.7 exibe uma representação do perfil de aplicação de corrente em função do tempo no modo pulsado. O ácido bórico, utilizado em todos os procedimentos, é utilizado como agente tamponante local, com o objetivo de impedir o surgimento de um gradiente de pH. Todas as eletrodeposições foram realizadas à temperatura ambiente em sala climatizada, com solução mantida sob moderada agitação.



**Figura 3.7:** Representação do método empregado no processo de eletrodeposição pulsada.

Ao final do processo de eletrodeposição as amostras foram lavadas com água e secas em fluxo de nitrogênio.

### 3.4- Caracterização morfológica e estrutural: Microscopia Eletrônica de Varredura e Difração de Raios X

A caracterização morfológica foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (*MEV*), utilizando-se um microscópio *ZEISS*, modelo *DSM940A*. A partir das imagens obtidas foi possível avaliar a qualidade das *templates* porosas

e dos nanofios eletrodepositados, além de possibilitar a determinação dos tamanhos característicos das estruturas nanoscópicas.

Foram realizadas imagens em vista superior e lateral. Para as imagens de vista superior, as amostras foram fracionadas e o “pedaço” escolhido foi fixado mecânica e eletricamente ao suporte do microscópio com tinta condutiva à base de prata. Para as imagens de vista lateral, antes do processo de fixação no suporte do microscópio, as amostras foram submetidas a uma “dobra” antes do fracionamento, o que possibilitou a formação de diversas “fraturas” na estrutura porosa, expondo, desta forma, a vista lateral dos poros ou nanofios.

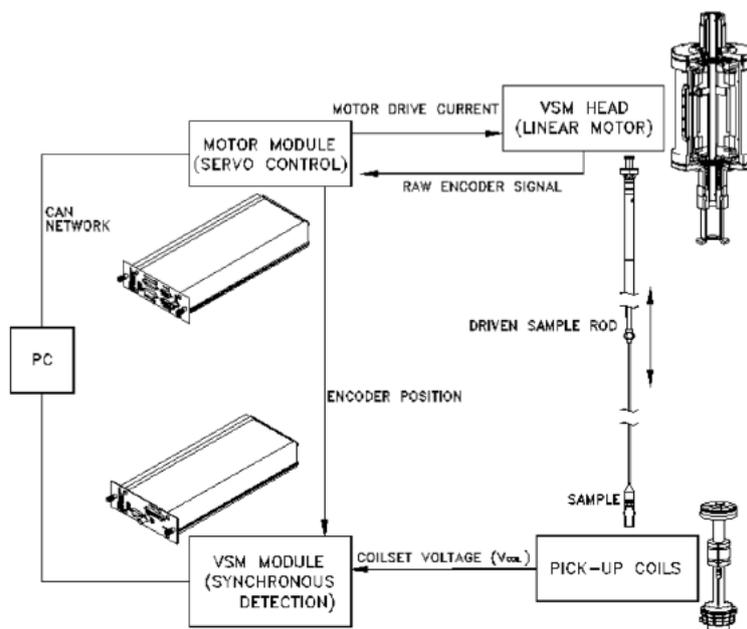
As medidas de difração de raios X foram realizadas em difratômetro *SHIMADZU* modelo *XRD6000* na geometria  $\theta - 2\theta$ , com os nanofios imersos na matriz porosa de alumina ainda aderidos ao substrato residual de alumínio. A indexação dos picos foi realizada a partir de comparações com dados obtidos em bases de dados cristalográficos.

### **3.5- Caracterização Magnética: Magnetometria SQUID**

A caracterização magnética foi realizada por técnicas de magnetometria de amostra vibrante (*VSM – Vibration Sample Magnetometry*) em magnetômetro dotado de sensor *SQUID* modelo *MPMS<sup>®</sup>3 (Magnetic Property Measurement System)*, *Quantum Design*. O sistema possui controle de temperatura na faixa de 1,8 K a 400 K com circuito criogênico “fechado” e campo magnético de -70 kOe a 70 kOe.

As amostras são fixadas em uma vareta apropriada e posicionadas entre as bobinas de detecção numa região de campo magnético homogêneo. O módulo *VSM*, que permite ajustes de amplitude e frequência, controla a vibração da amostra nesta região. A variação do fluxo magnético produzida pela vibração da amostra na região das bobinas detectoras induz sobre elas uma diferença de

potencial variável, detectada e amplificada por um sensor *SQUID* (*Superconductor Quantum Interference Device*), que lhe confere uma resolução de medida  $<10^{-8}$  emu. A Figura 3.8 ilustra os módulos responsáveis pelas medidas *VSM* no *MPMS*<sup>®</sup>3.



**Figura 3.8:** Diagrama em blocos dos estágios de medida no modo *VSM* do *MPMS*<sup>®</sup>3 – *Quantum Design*.

Como o sinal das amostras é alto em comparação com o limite de resolução do equipamento, um cuidado especial com relação à amplitude de oscilação deve ser tomado. Para todas as medidas realizadas, uma amplitude de 3 mm foi adotada no modo *VSM*.

Foram realizadas medidas de momento magnético em função do campo magnético aplicado, temperatura e ângulo (medido entre a direção paralela ao comprimento dos nanofios e a direção do campo magnético aplicado).

Para as medidas em função do ângulo, foram utilizados suportes de teflon confeccionados de maneira a possibilitar o posicionamento das amostras nas direções desejadas. Os suportes foram caracterizados magneticamente por completo (momento magnético em função do campo e temperatura) para futura subtração do sinal composto medido (amostra + suporte). Um comportamento diamagnético padrão foi observado para todos os suportes.

## **4- Templates de Alumina Anódica Porosa e Nanofios de Cobalto e Níquel: Fabricação das Amostras**

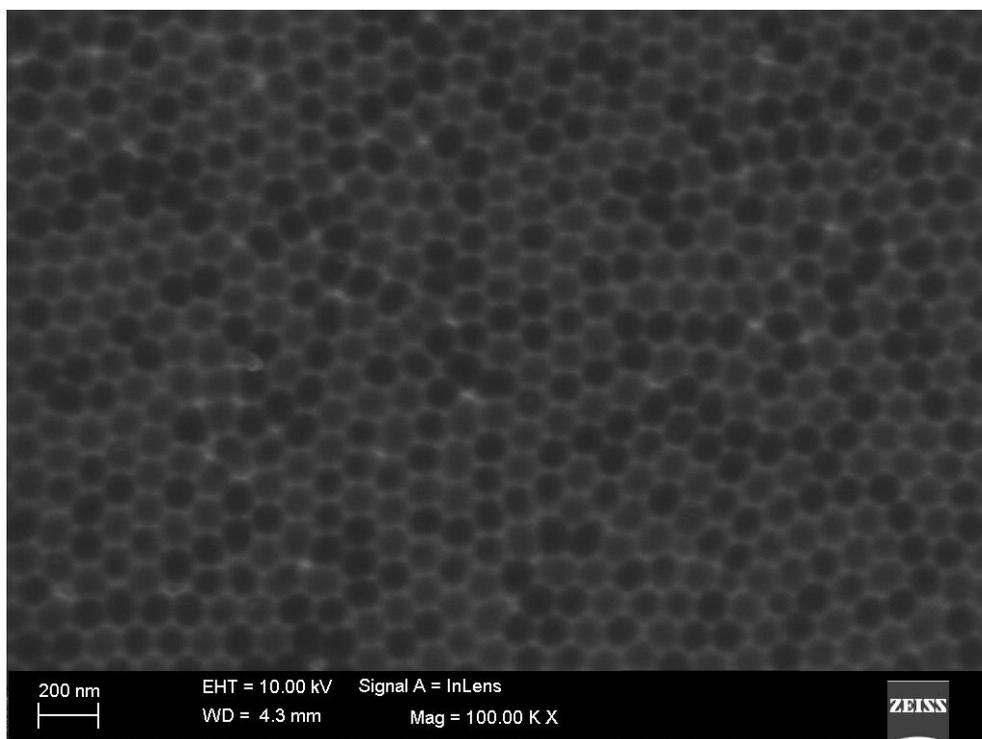
Neste capítulo serão apresentados os resultados referentes ao processo de fabricação das amostras, incluindo os passos iniciais e a evolução das etapas até a obtenção das *templates* de alumina porosa em condições ideais, além do processo de crescimento dos nanofios de Co e Ni, por meio de técnicas de eletrodeposição.

### **4.1- *Templates* de Alumina Anódica Porosa (AAP)**

As *templates* foram fabricadas utilizando-se sempre o método de anodização em duas etapas, separadas por um estágio de remoção da alumina formada, tendo em vista as vantagens apresentadas por este método com relação à alta regularidade no padrão dos poros (SULKA, 2008), característica fundamental para a obtenção das amostras como inicialmente idealizadas. Em todos os casos partimos de um substrato de alumínio já eletropolido, como descrito na seção de procedimentos.

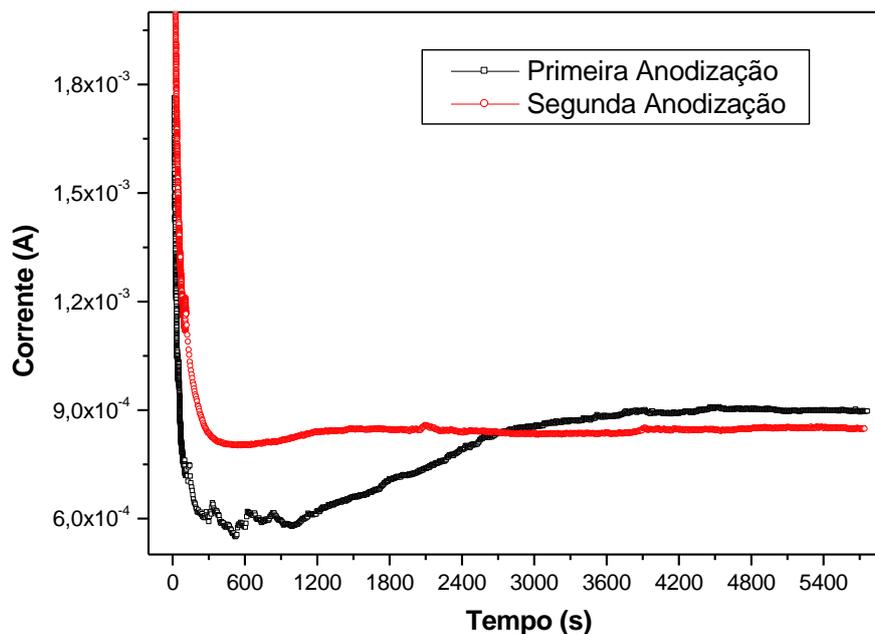
A Figura 4.1 mostra como exemplo, um substrato de alumínio eletropolido submetido à anodização pelo procedimento 5 (Tabela 3.1) após remoção total da alumina em solução 0,4M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> + 0,2M CrO<sub>3</sub> a 60° C por uma hora sob

agitação. As nanocavidades observadas na superfície do alumínio funcionam como precursores para a formação dos poros na segunda etapa de anodização, possibilitando, desta forma, a alta regularidade desejada.



**Figura 4.1:** Imagem de *MEV* de vista superior de um substrato de alumínio submetido à anodização e remoção total da alumina formada, evidenciando as cavidades “impressas” na superfície, para utilização posterior no método de anodização em duas etapas.

Inicialmente optou-se pela utilização de solução de ácido fosfórico ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) como meio de anodização, dada a experiência do grupo até o momento em trabalhos anteriores envolvendo AAP e às características apresentadas, como diâmetro de poro, resistência mecânica entre outras (CARDOSO, 2006 e DE OLIVEIRA, 2009). Na Figura 4.2 podemos observar uma curva típica da corrente de anodização em função do tempo para as duas etapas, realizadas no método potencioestático com tensão ajustada para 120 V e temperatura constante em  $10^\circ\text{C}$ , utilizando-se uma solução 0,1M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ . A segunda etapa de anodização ocorreu sob as mesmas condições da primeira após total remoção da camada porosa em solução de cromo por 1 hora a  $60^\circ\text{C}$ .



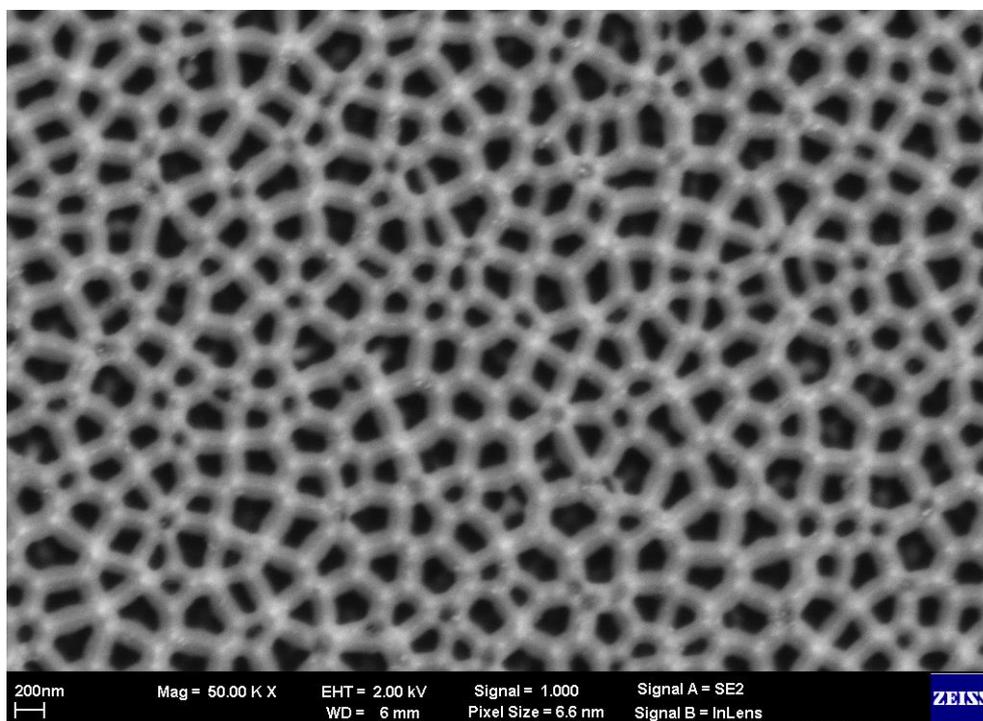
**Figura 4.2:** Curva típica da corrente de anodização em função do tempo para o método de anodização em duas etapas no modo potenciostático, utilizando-se solução 0,1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , temperatura de  $10^\circ\text{C}$  e potencial de 120V (método 1 – Tabela 3.1).

Os diferentes regimes de corrente em função do tempo são característicos dos estágios que ocorrem durante a formação do filme poroso. No primeiro estágio ocorre uma diminuição brusca na corrente de anodização, devido à formação de uma camada de óxido do tipo barreira isolante sobre a superfície do alumínio. A partir de um valor mínimo, a corrente aumenta até um certo valor máximo, devido ao início do processo de nucleação dos poros, onde se inicia a formação dos caminhos de penetração que darão origem aos poros. Quando a corrente máxima é atingida, o crescimento de poros menores é interrompido devido ao crescimento dominante de alguns poros e à interações com seus vizinhos, causando uma pequena diminuição no valor da corrente de anodização. A partir desse ponto, a corrente atinge um valor estacionário, na qual a velocidade de crescimento do filme tipo barreira é igual à velocidade de formação dos poros (dissolução da alumina) (SOUZA *et al*, 2014). As diferenças apresentadas entre as curvas da primeira e segunda anodizações refletem a situação desejada, ou seja, um crescimento de poros facilitado e mais ordenado

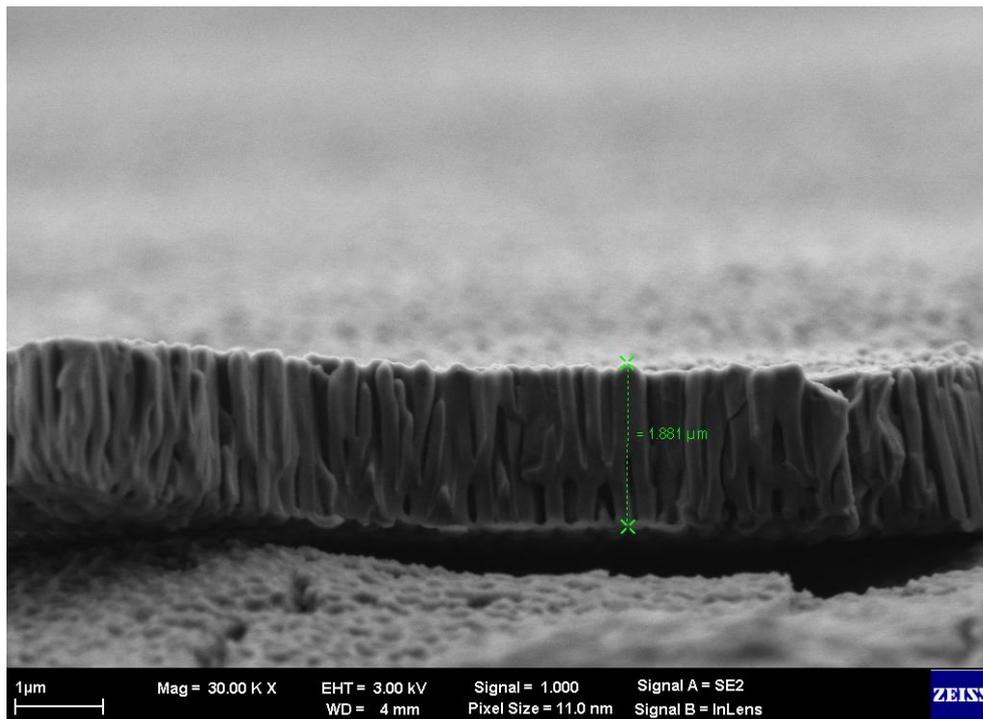
na segunda etapa, uma vez que os “caminhos” de formação dos poros já foram estabelecidos durante o primeiro estágio (MASUDA, 2001).

Nas Figuras 4.3 a 4.6 podemos observar as imagens das estruturas porosas resultantes da análise por microscopia eletrônica de varredura, em vista superior e lateral, utilizando-se tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa. O método de anodização empregado em cada caso está referenciado na descrição de cada imagem. Apesar da existência dos poros e de certa regularidade apresentada (arranjo hexagonal), não consideramos tal formação como adequada para ser usada como *template* para os nanofios magnéticos, pois muitos dos poros apresentaram ramificações (ou bifurcações), irregularidades ou razões comprimento/diâmetro muito baixas. Além disso, a existência de uma espessa camada barreira no fundo do poro torna-se um obstáculo no processo de preenchimento por eletrodeposição.

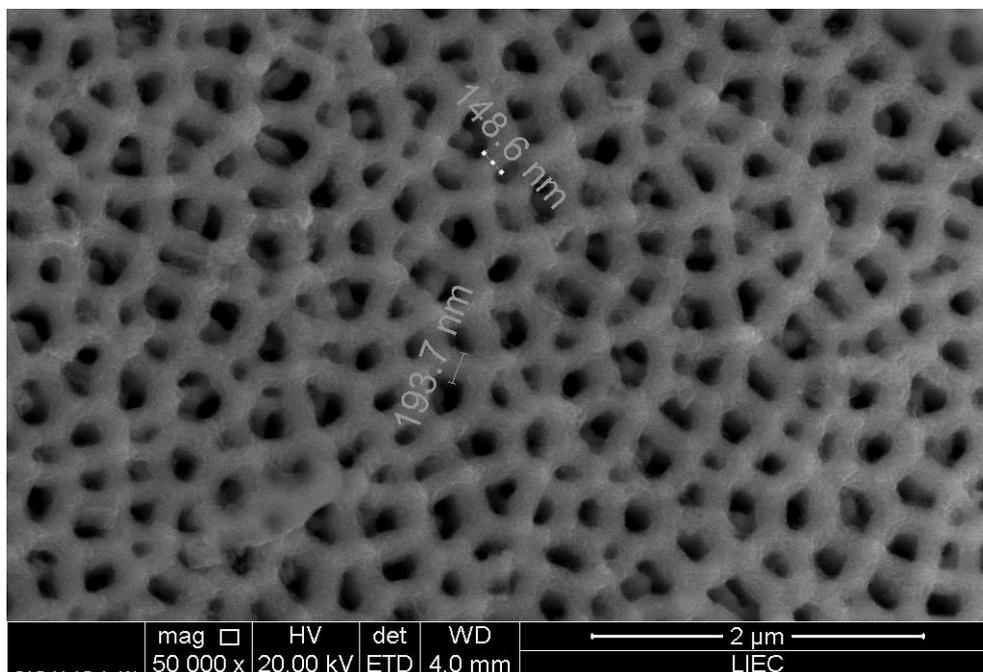
O diâmetro médio encontrado nestas condições foi de  $170\pm 50$  nm, a separação média entre os poros foi de  $160\pm 40$  nm e o comprimento médio (altura) entre  $1,5\ \mu\text{m}$  e  $2,8\ \mu\text{m}$ .



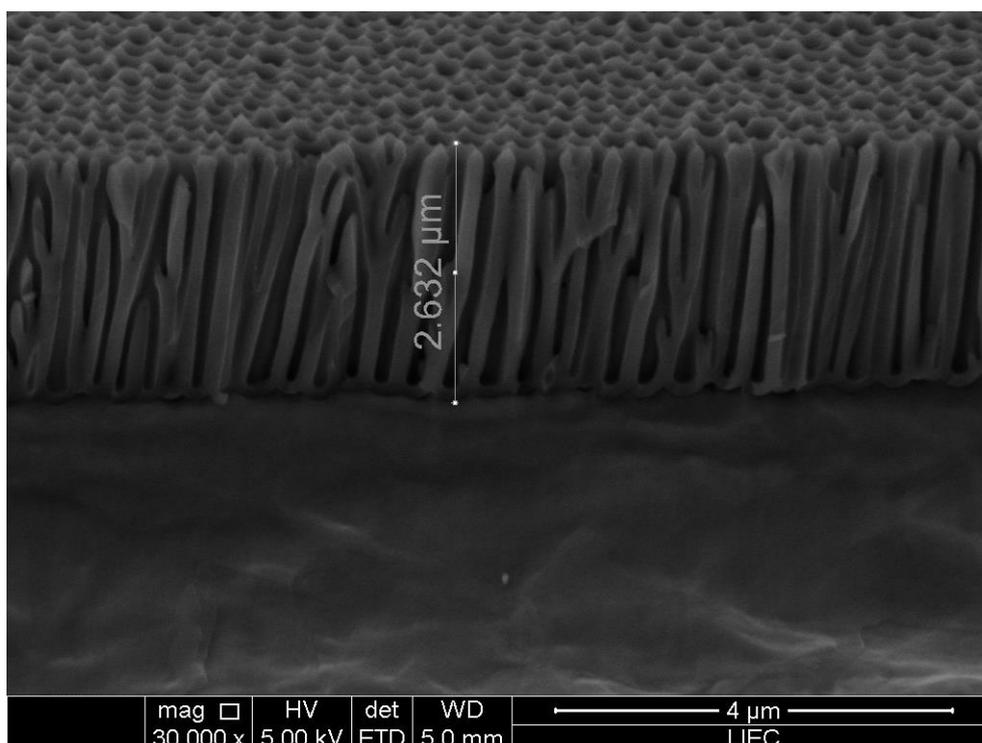
**Figura 4.3:** Imagem de MEV em vista superior de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução  $0,1\text{M H}_3\text{PO}_4$ ,  $T=10^\circ\text{C}$ ,  $120\text{V}$  e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 1 – Tabela 3.1).



**Figura 4.4:** Imagem de MEV em vista lateral de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, T=10°C, 120V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 1 – Tabela 3.1).

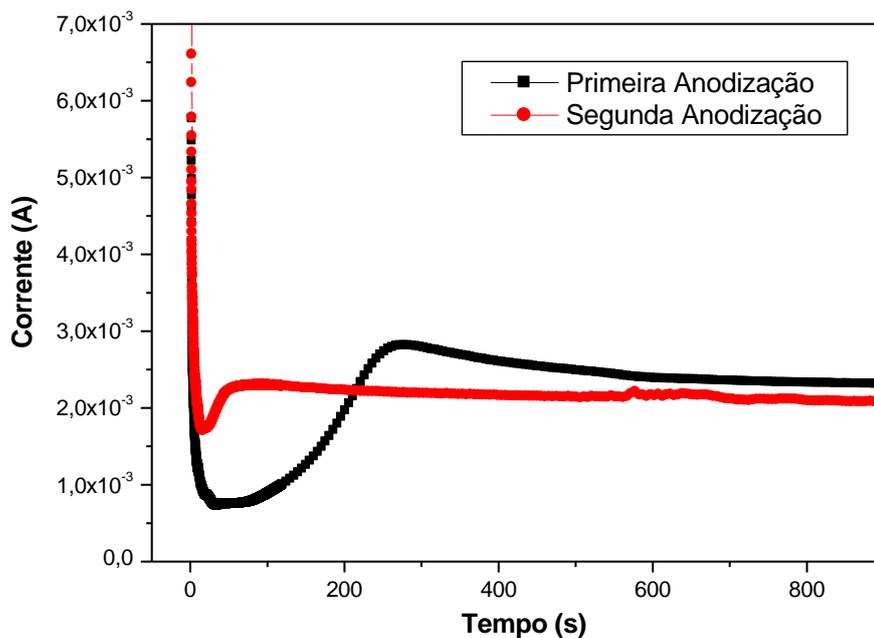


**Figura 4.5:** Imagem de MEV em vista superior de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, T=10°C, 100V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 2 – Tabela 3.1).



**Figura 4.6:** Imagem de MEV em vista lateral de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ,  $T=10^\circ\text{C}$ , 120V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 4 – Tabela 3.1).

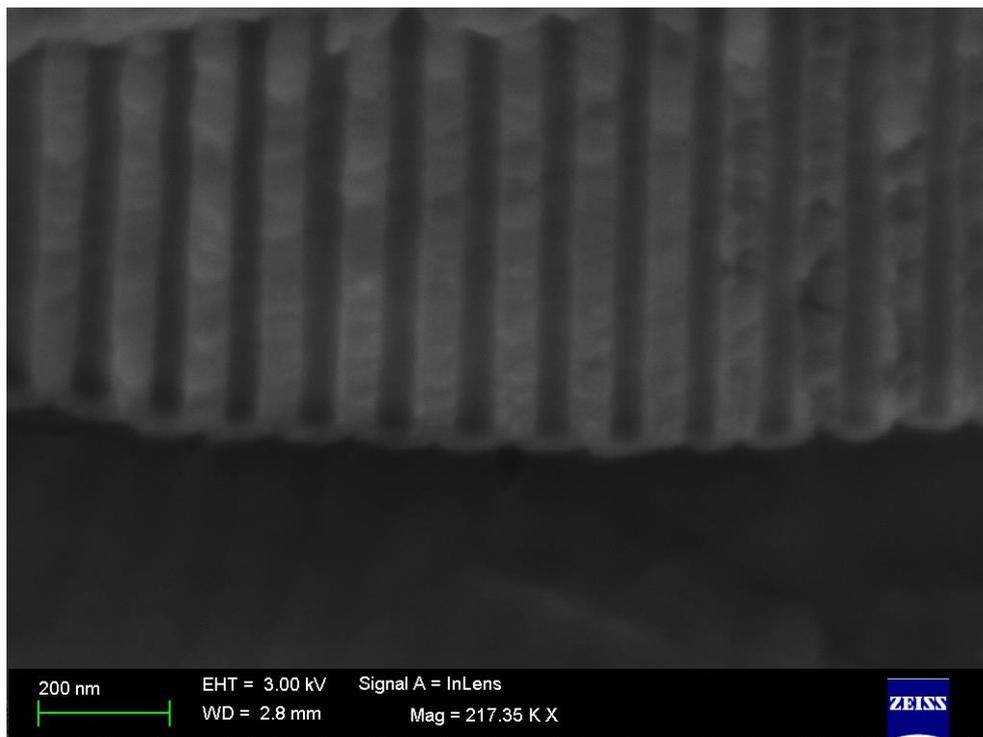
Algumas variações no processo de anodização, como diferentes temperaturas e tensões aplicadas, acarretaram em ligeiras diferenças no resultado final das estruturas porosas. Contudo, melhores resultados foram atingidos utilizando-se solução de ácido oxálico durante o processo. A Figura 4.7 apresenta uma curva típica para o processo de anodização em cada uma das duas etapas utilizando-se solução 0,3M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ , temperatura de  $5^\circ\text{C}$  e tensão de 45 V em tempos de anodização de 3 horas para cada etapa. Experimentos com variações na concentração da solução ácida, temperatura e potencial permitiram a obtenção dos parâmetros ideais adotados a partir de então.



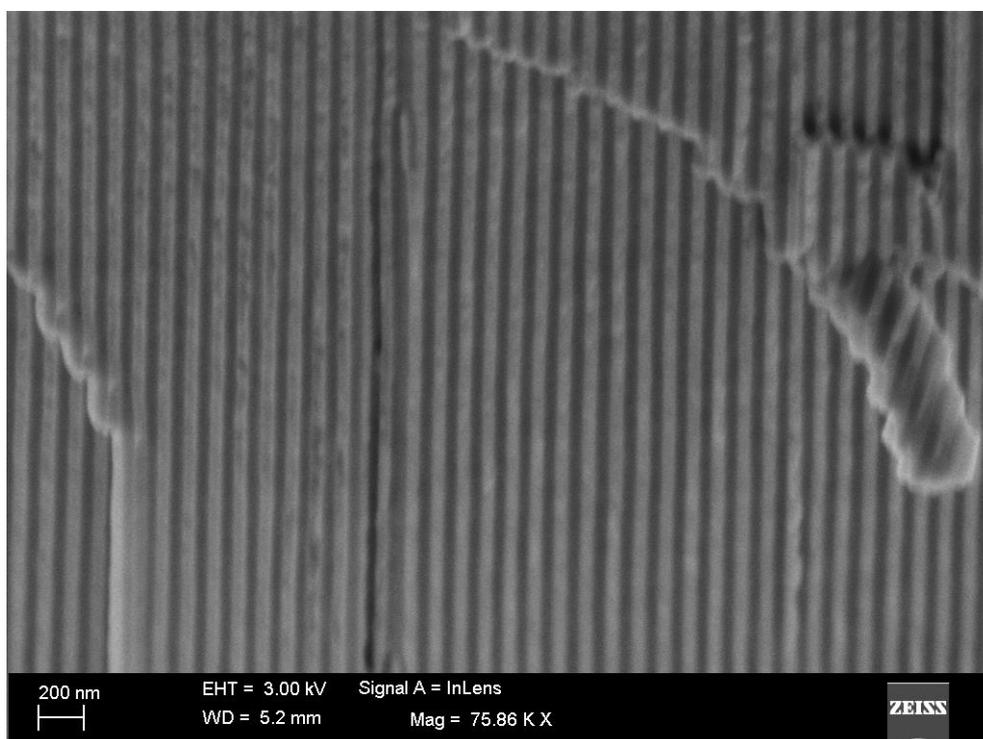
**Figura 4.7:** Curva típica da corrente de anodização em função do tempo para o método de anodização em duas etapas no modo potenciostático, utilizando-se solução 0,3M  $H_2C_2O_4$ , temperatura de 5°C e potencial de 45V (método 5 – Tabela 3.1).

Utilizando-se ácido oxálico podemos observar com mais definição as regiões características dos processos de formação dos poros anteriormente descritos na curva de corrente de anodização em função do tempo, indicando que possivelmente os processos ocorrem de forma mais ordenada e síncrona (coletivamente por toda a amostra), em decorrência de uma “pré-impressão” mais eficaz no substrato de alumínio durante o primeiro estágio de anodização.

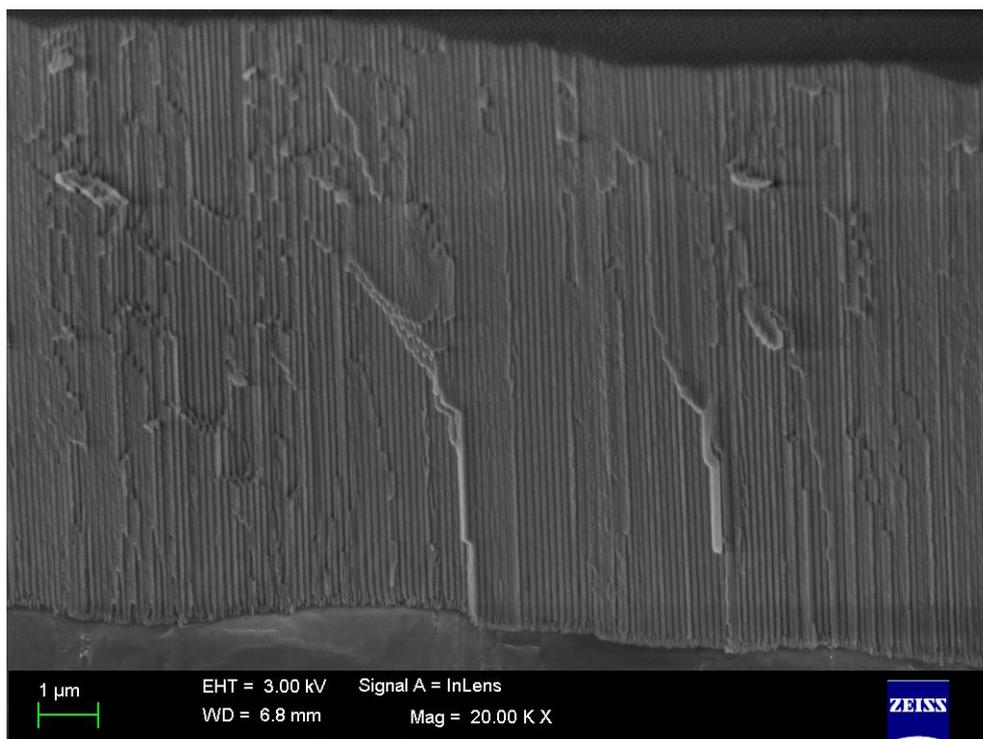
Este procedimento resultou em *templates* muito mais regulares, sem a formação de poros ramificados e com razões comprimento/diâmetro muito maiores, como se pode observar nas Figura 4.8, 4.9 e 4.10. Os valores médios de diâmetro do poro, separação e comprimento segundo esse processo foram de  $65 \pm 5$  nm,  $50 \pm 5$  nm e  $10 \pm 3$   $\mu$ m, respectivamente. Apesar do progresso obtido, a existência da camada barreira espessa no fundo dos poros ainda se apresentava como uma dificuldade para o processo de preenchimento, tendo em vista a alta resistividade elétrica apresentada pela alumina ( $>10^{15} \mu\Omega\text{cm}$ ).



**Figura 4.8:** Imagem de MEV em vista lateral de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $T=5^\circ\text{C}$ , 45V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 5 – Tabela 3.1).



**Figura 4.9:** Imagem de MEV em vista lateral de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $T=5^\circ\text{C}$ , 45V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 5 – Tabela 3.1).

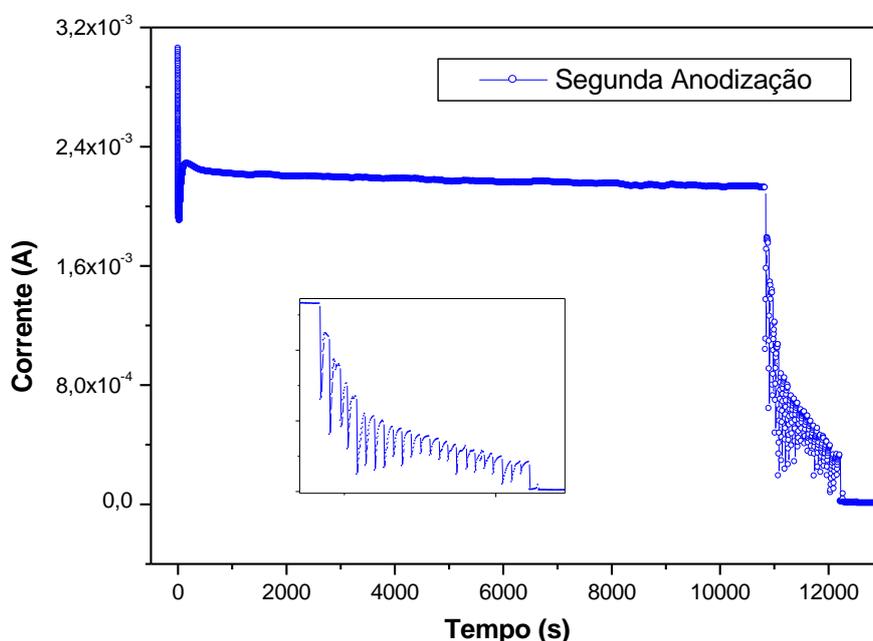


**Figura 4.10:** Imagem de MEV em vista lateral de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M  $H_2C_2O_4$ ,  $T=5^{\circ}C$ , 45V e tempo de anodização igual a 3 horas em cada etapa (método 5 – Tabela 3.1).

Devido à existência da camada barreira ao fundo dos poros, seria necessária a utilização de potenciais muito elevados para o processo seguinte de eletrodeposição. Tal situação não é adequada pois possibilita a formação de “espécies” indesejadas durante o processo. Este problema é eliminado quando, de alguma maneira, se possibilita a existência de um contato ôhmico entre o interior do poro e o eletrodo de trabalho. Seguindo esta ideia, procedemos como descrito no item 3.2 – *abertura dos poros seguida de “sputtering”*, dos procedimentos experimentais, ou seja, na separação da *template* porosa do substrato de alumínio, seguida de ataque químico para abertura do fundo dos poros, *sputtering* de ouro sobre uma das superfícies e contato elétrico com um eletrodo metálico. Este procedimento não levou a resultados favoráveis, pois o filme de alumina porosa desacoplado do substrato de alumínio é extremamente frágil, e sua manipulação nas várias etapas do processo acaba induzindo a deterioração do mesmo. Outro problema importante verificado foi a possibilidade de contaminação com algum material magnético durante as etapas, como por

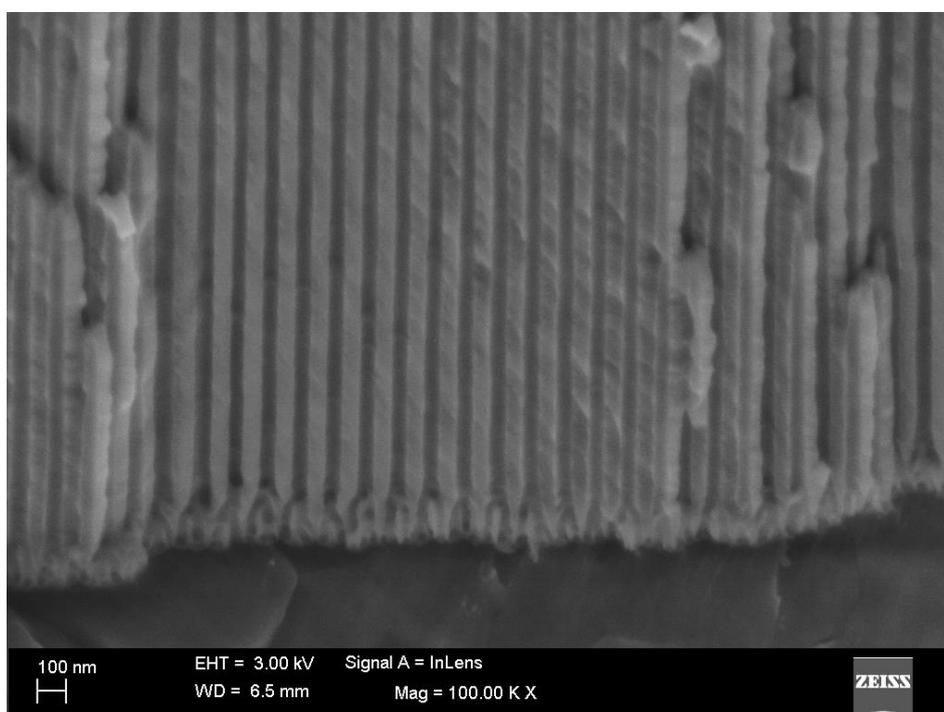
exemplo, no processo de *sputtering* de ouro ou no contato elétrico com o eletrodo utilizando-se cola à base de prata.

Tendo em vista as dificuldades e problemas encontrados até então, optou-se pelo método de formação de dendritos no fundo dos poros, como descrito na seção 3.2 – *formação de dendritos*. Neste procedimento, a partir de reduções gradativas no potencial de anodização no final da segunda etapa, seguidas de ataques químicos, torna-se possível a formação de dendritos (canais) de diâmetros menores na camada barreira localizada no fundo dos poros, criando uma ligação direta do poro com o substrato de alumínio (condutor), utilizado então como eletrodo de trabalho. A Figura 4.11 mostra uma curva de corrente de anodização em função do tempo na segunda etapa de anodização utilizando-se a redução de potencial ao final do processo de três horas. O aparecimento dos dendritos ocorre devido a um “desbalanço” gerado entre velocidade de crescimento e dissolução da alumina, e os caminhos mais estreitos surgem por conta da dependência direta (linear) entre diâmetro de poro e tensão de anodização (SOUZA *et al*, 2014).

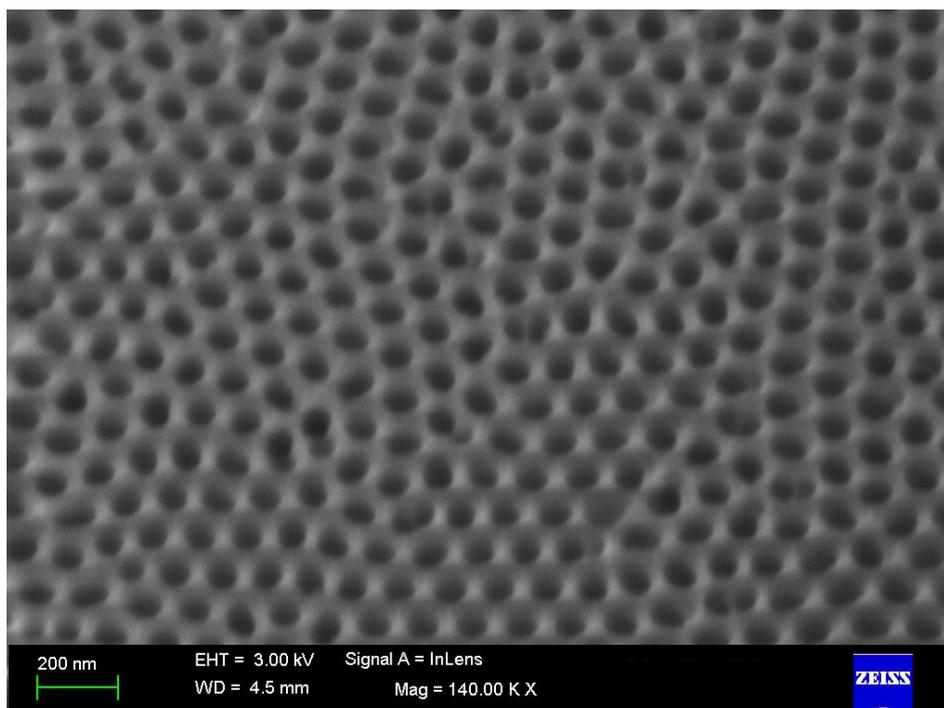


**Figura 4.11:** Curva típica da corrente em função do tempo para a segunda anodização utilizando-se o método de redução gradativa de potencial para formação de dendritos. Solução 0,3M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, temperatura de 5°C e potencial inicial de 45V. O *inset* representa uma ampliação da região final da curva, onde ocorreram as reduções gradativas de potencial.

Outra modificação escolhida neste ponto da fabricação das *templates* porosas foi com relação ao tempo da primeira anodização, aumentado de três para doze horas. Este procedimento (primeira anodização demorada) acarretou em melhora na regularidade e padrão dos poros. A Figura 4.12 evidencia a existência dos dendritos localizados no fundo dos poros, para uma *template* produzida em ácido oxálico nas mesmas condições já apresentadas, mas com tempo de primeira anodização alterado. A Figura 4.13 apresenta a vista superior da mesma *template*.



**Figura 4.12:** Imagem de MEV em vista lateral de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M  $H_2C_2O_4$ ,  $T=5^\circ C$ , 45V inicial, tempo de primeira anodização igual a 12 horas e segunda anodização de 3 horas seguida de redução gradativa de potencial para formação de dendritos (método 6 – Tabela 3.1).



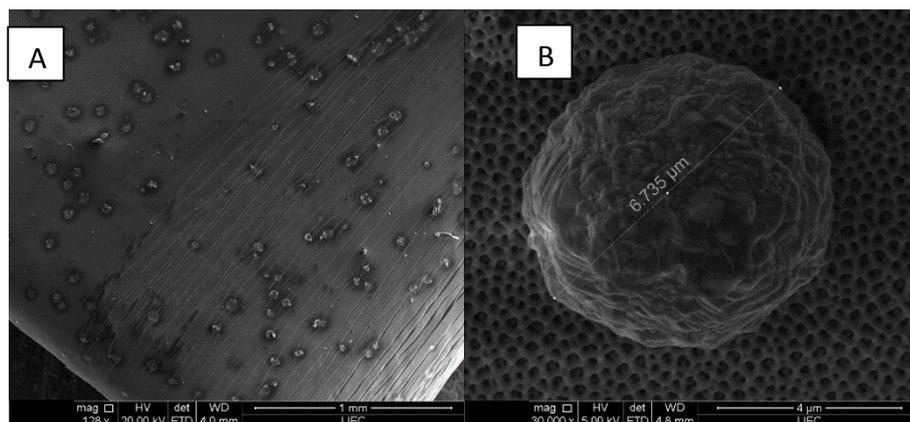
**Figura 4.13:** Imagem de MEV em vista superior de uma *template* porosa preparada no método de duas etapas de anodização utilizando-se solução 0,3M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ,  $T=5^\circ\text{C}$ , 45V inicial, tempo de primeira anodização igual a 12 horas e segunda anodização de 3 horas seguida de redução gradativa de potencial para formação de dendritos (método 6 – Tabela 3.1).

Os avanços obtidos na etapa de fabricação das templates, sobretudo no processo de formação dos dendritos para aumento da condutividade elétrica entre o interior do poro e o substrato condutor, foram fundamentais para o estabelecimento de condições ideais de crescimento dos nanofios, o que possibilitou a obtenção de amostras com boa uniformidade e alto fator de preenchimento.

## **4.2- Crescimento dos nanofios - Eletrodeposição**

As primeiras tentativas de preenchimento dos poros por eletrodeposição com os materiais de interesse (cobalto, inicialmente) não levaram a resultados

satisfatórios, como pode-se observar na Figura 4.14. Os depósitos de cobalto metálico, quando existentes, se formaram na superfície da *template*, sem apresentar qualquer evidencia de preenchimento dos poros, sequer parcialmente, mesmo variando aspectos importantes no processo de eletrodeposição, como concentração de eletrólito, ausência ou presença de eletrólito suporte em diferentes concentrações, corrente ou potencial de eletrodeposição e tempo.



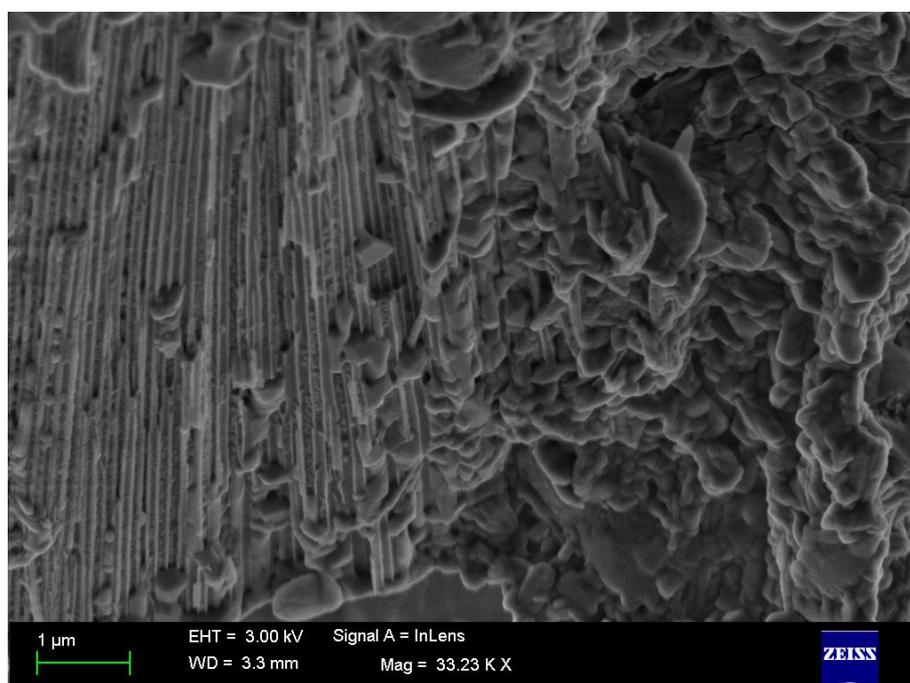
**Figura 4.14:** Imagem de MEV em vista superior de uma *template* porosa (fabricada pelo método 1 – tabela3.1) após o estágio de eletrodeposição de cobalto em modo galvanostático pulsado à temperatura ambiente, utilizando-se solução 80g/L  $\text{CoSO}_4$ , 50g/L  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 100g/L  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . A) aumento de 128X; B) aumento de 30000X.

A dificuldade no preenchimento dos poros pode ser explicada levando-se em conta as características da *template* porosa e parte do procedimento experimental. Nas amostras que exibiram formação de grandes aglomerados superficiais após a eletrodeposição, foram utilizadas *templates* anodizadas com ácido fosfórico ou oxálico com os fundos dos poros “tampados” pela camada de alumina, o que sem dúvida acarretou em uma diminuição drástica no processo de transferência de carga entre o eletrólito com íons presente no interior dos poros e o eletrodo de trabalho (substrato residual de alumínio), conectado à fonte de corrente. Outro fator a ser considerado é a lacuna de tempo existente entre a finalização do processo de anodização e o início da eletrodeposição, uma vez que após anodizadas as *templates* foram guardadas imersas em água (por alguns dias, normalmente), o que pode ter induzido a formação de alumina hidratada nas paredes dos poros, acarretando em maior dificuldade na difusão

dos íons por toda a extensão dos poros além do aumento da resistência elétrica no fundo dos mesmos.

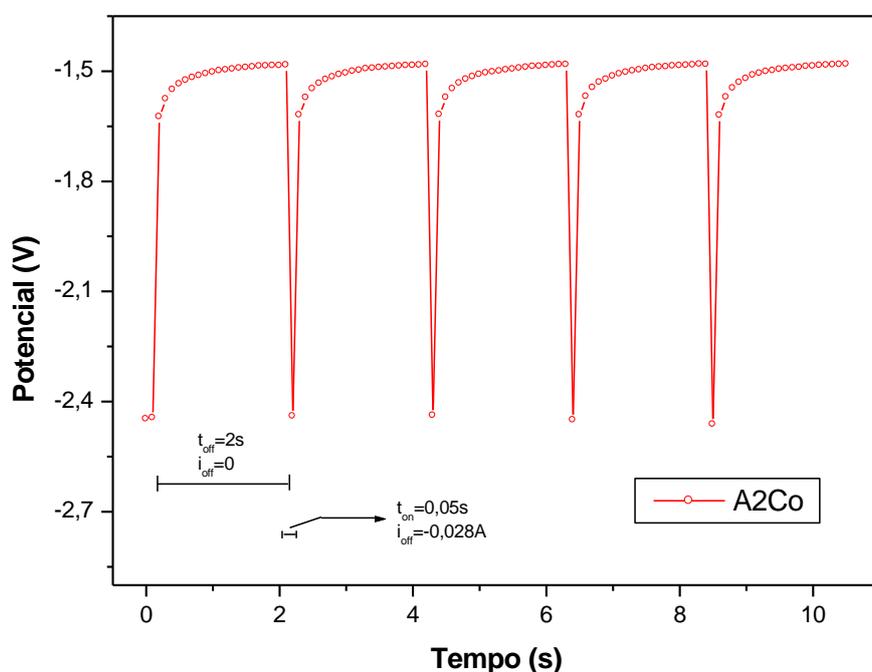
Estes resultados foram importantes para o estudo e estabelecimento das condições ideais de eletrodeposição, e em conjunto com a evolução da técnica de formação de dendritos nas *templates* possibilitaram avanços no processo de crescimento dos nanofios. Em todos os experimentos seguintes foram utilizadas *templates* anodizadas em ácido oxálico nas condições ideais com formação de dendritos (procedimento 6 – Tabela 3.1). As eletrodeposições foram realizadas imediatamente após a finalização do processo de obtenção das *templates* porosas.

A partir das análises voltamétricas realizadas para cobalto e níquel, utilizamos valores próximos dos máximos de corrente apresentados (na faixa de tensões analisada) para as eletrodeposições seguintes em modo pulsado, visando maximizar o processo de redução dos metais no interior dos poros. Este procedimento resultou em um crescimento descontrolado de Co ou Ni interna e externamente aos poros, causando rupturas nos mesmos, como pode ser observado na Figura 4.15.

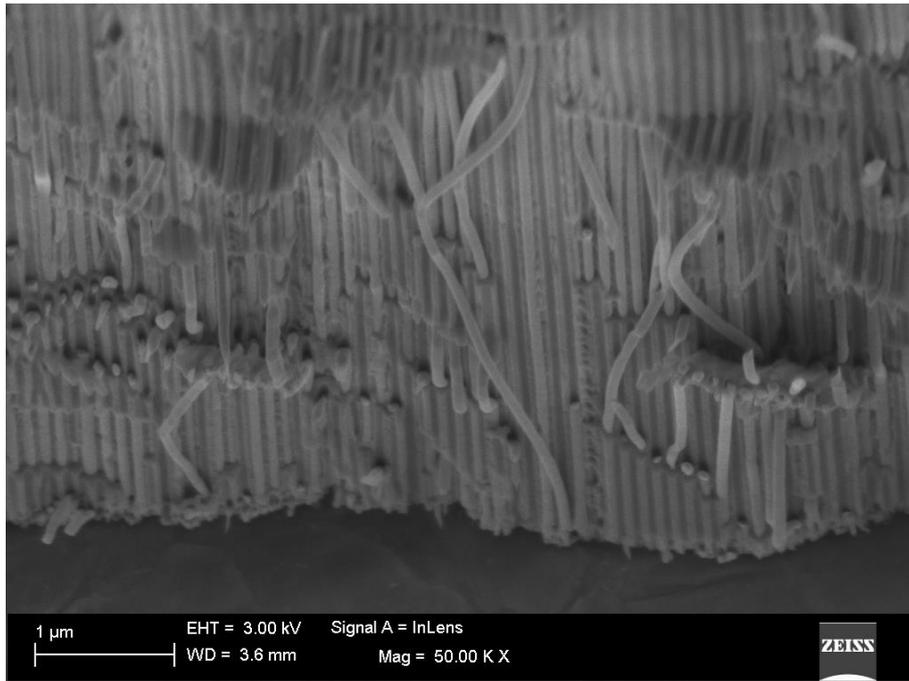


**Figura 4.15:** Imagem de MEV em vista lateral para cobalto eletrodepositado sobre AAP em condições maximizadas, evidenciando a ruptura dos poros e formação de grandes aglomerados metálicos expostos.

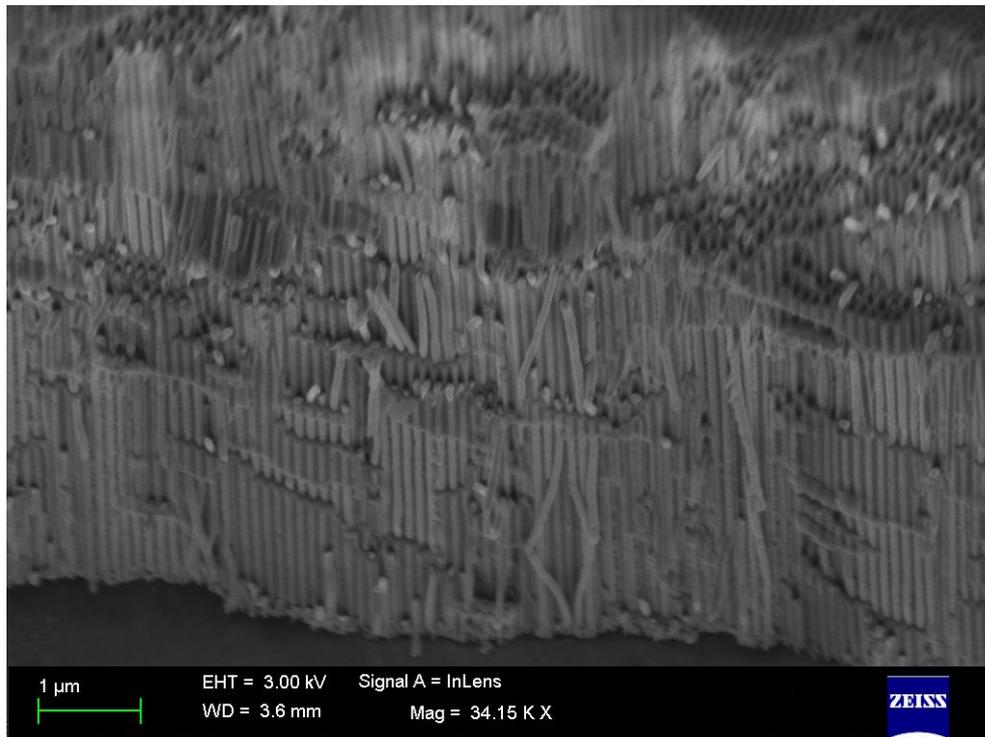
Uma vez determinadas e empregadas as condições ideais (descritas e destacadas em negrito na Tabela 3.2 da seção 3.2) obtivemos, a partir de eletrodeposição pulsada (Figura 4.16), uma amostra contendo nanofios de cobalto (identificada como A2Co) e duas com nanofios de níquel (identificadas como A4Ni e A5Ni), todas com alto fator de preenchimento e boa regularidade, como apresentadas nas Figuras de 4.17 a 4.22. Estas amostras foram os objetos dos estudos e investigações apresentados nas próximas seções.



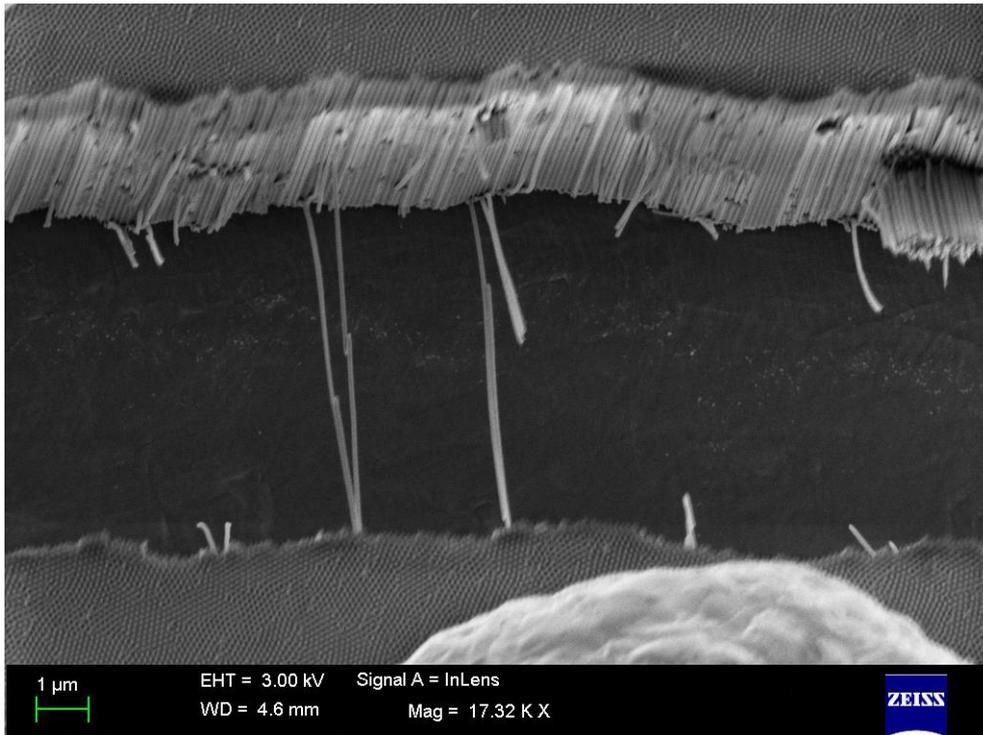
**Figura 4.16:** Potencial de eletrodeposição em modo pulsado medido contra eletrodo de referência de hidrogênio em função do tempo para amostra A2Co. Os pulsos apresentados correspondem aos últimos 5 de uma série de 1000.



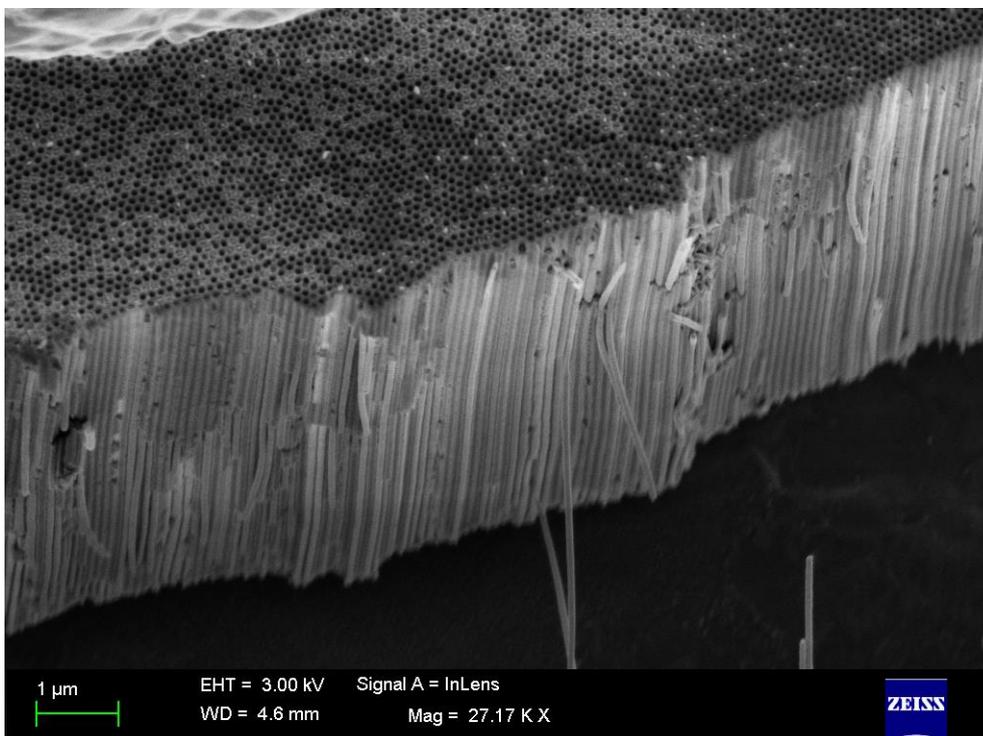
**Figura 4.17:** Imagem de MEV em vista lateral para amostra A2Co, revelando os nanofios de cobalto.



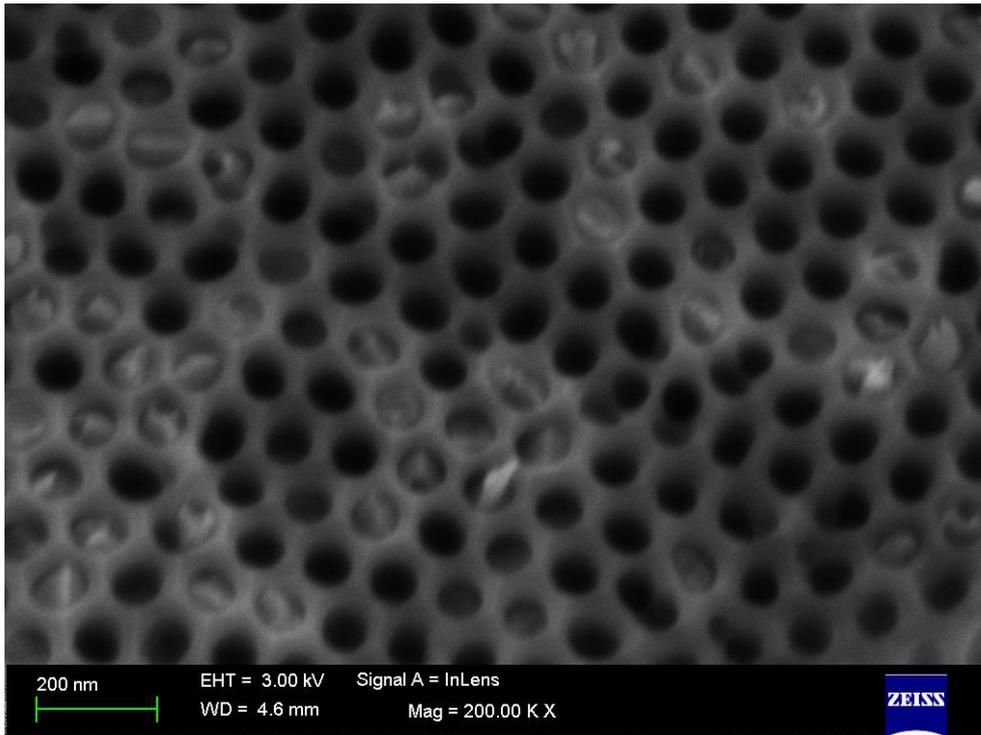
**Figura 4.18:** Imagem de MEV em vista lateral para amostra A2Co, revelando os nanofios de cobalto.



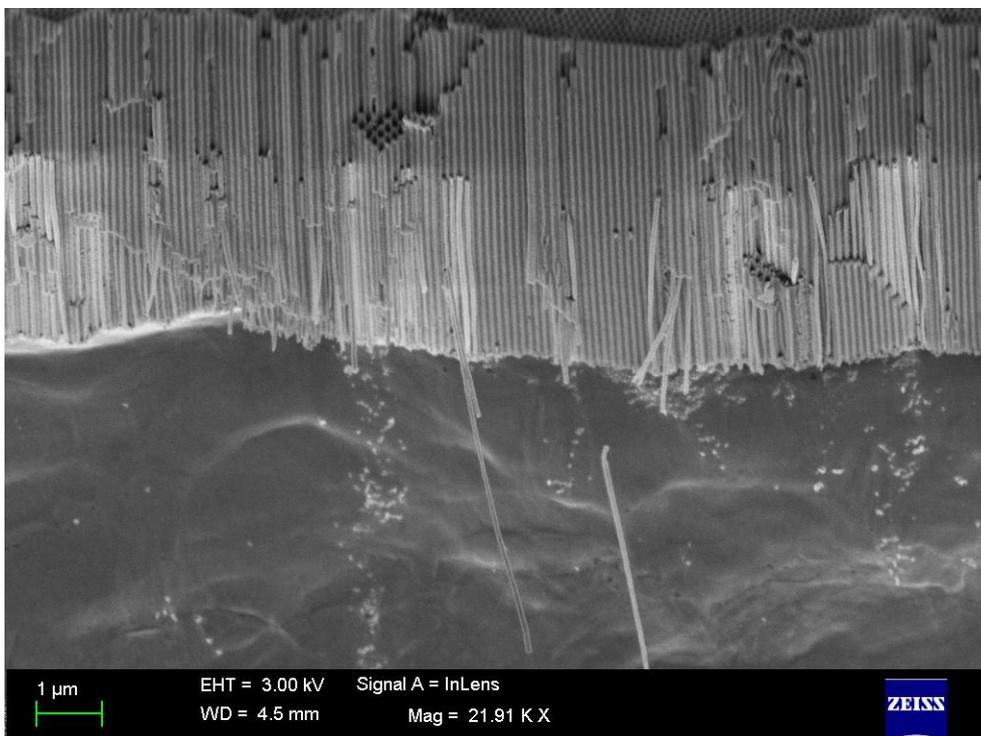
**Figura 4.19:** Imagem de MEV em vista lateral/superior para amostra A4Ni, revelando os nanofios de níquel.



**Figura 4.20:** Imagem de MEV em vista lateral/superior para amostra A4Ni, revelando os nanofios de níquel.



**Figura 4.21:** Imagem de MEV em vista superior para amostra A4Ni, revelando os nanofios de níquel.



**Figura 4.22:** Imagem de MEV em vista lateral para amostra A5Ni, revelando os nanofios de níquel.

A Tabela 4.1 resume as características morfológicas dos nanofios encontrados em cada uma das amostras.

**Tabela 4.1:** Características morfológicas médias das amostras contendo nanofios de cobalto e níquel eletrodepositadas em *templates* de AAP

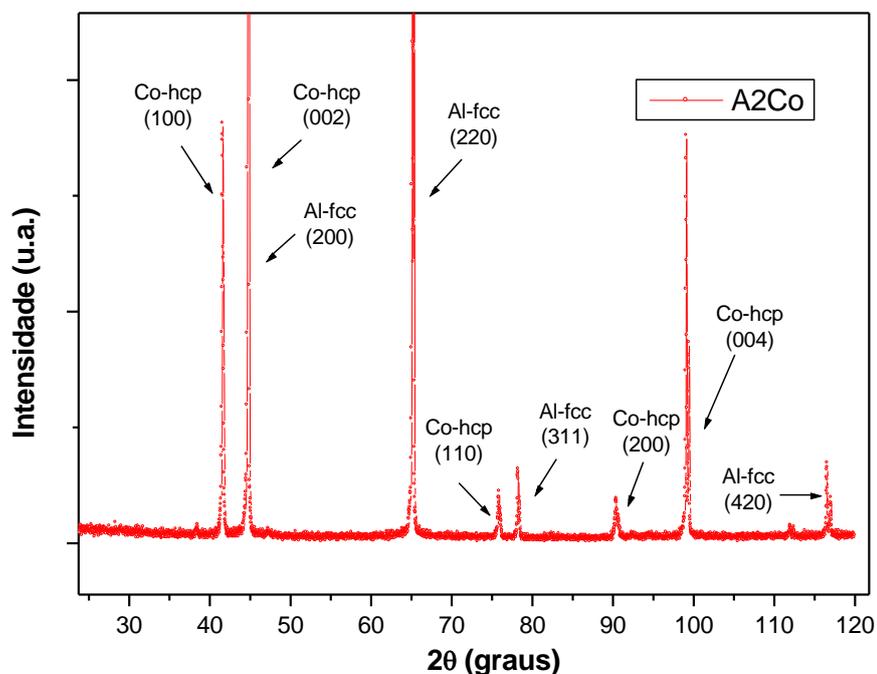
<b>AMOSTRA</b>	<b>MATERIAL</b>	<b>DIÂMETRO MÉDIO</b>	<b>DISTÂNCIA ENTRE FIOS</b>	<b>COMPRIMENTO MÉDIO</b>
A2Co	cobalto	65nm	45nm	6 $\mu$ m
A4Ni	níquel	65nm	45nm	6 $\mu$ m
A5Ni	níquel	80nm	30nm	6 $\mu$ m

Apesar das templates porosas usadas para as três amostras terem sido anodizadas segundo as mesmas condições, para a amostra A5Ni, após a etapa de formação de dendritos por redução gradativa de potencial, o tempo de ataque químico em solução de ácido fosfórico foi um pouco maior. Esse maior tempo de ataque possibilitou maior alargamento dos poros devido à maior dissolução da alumina, ocasionando portanto, uma diminuição da espessura da parede do mesmo. A distância “centro-a-centro” dos nanofios é a mesma para as duas amostras.

### **4.3- Caracterização Estrutural – Difração de Raios-X**

As medidas de difração de raios-X foram realizadas com o intuito de se confirmar a composição dos nanofios e principalmente fornecer informações sobre os tipos de estrutura cristalina preferencialmente apresentados para cada caso.

Na Figura 4.23 observamos o difratograma de raios-X obtido para a amostra A2Co, com os picos principais identificados a partir de comparações com dados encontrados em bases de dados cristalográficas. Os picos coincidem com a estrutura do tipo hexagonal esperada. Picos bastante intensos referentes ao substrato de alumínio estão presentes no difratograma devido à “transparência” frente aos raios-X exibida pela *template* porosa com os nanofios por conta da baixa espessura e também pelo fato da amostra possivelmente conter regiões em que o alumínio encontra-se exposto, como por exemplo nas bordas. Também foram contrastados, a partir das bases de dados, os picos referentes a cobalto *fcc* e óxido de cobalto, mas em ambos os casos não foram encontrados picos que pudessem ser indexados.

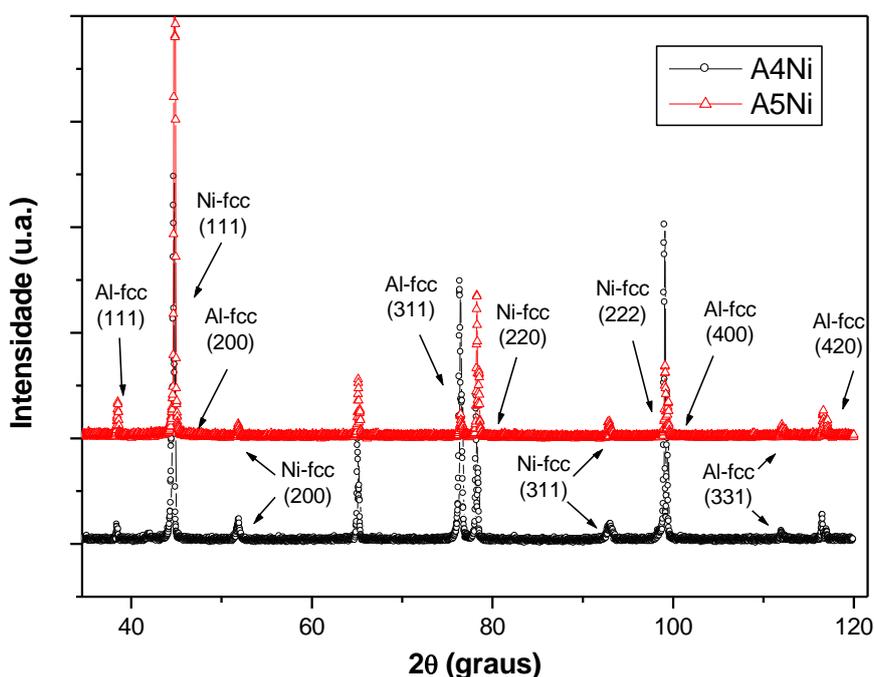


**Figura 4.23:** Padrão de difração de raios-X para a amostra A2Co. Indexação dos picos pelas fichas PDF#04-0787 e PDF#05-0727.

A estrutura cristalina de nanofios de cobalto crescidos em *templates* de alumina porosa já foi extensamente estudada e publicada em diversos trabalhos. Na grande maioria das vezes, a estrutura do tipo hexagonal *hcp* é apontada como predominante, e para eletrodeposições realizadas em meio com baixo pH

(tais quais realizadas neste trabalho), o eixo-c da estrutura hexagonal orienta-se preferencialmente na direção perpendicular ao eixo dos nanofios (VIVAS, 2012).

Os difratogramas das amostras A4Ni e A5Ni são mostrados na Figura 4.24. Como esperado, a estrutura apresentada é do tipo cúbica de face centrada (fcc). Os picos referentes ao alumínio estão presentes pelas mesmas razões explicitadas para o caso da amostra A2Co. Não foram identificadas fases diferentes da fcc ou presença de óxido de níquel nas amostras.



**Figura 4.24:** Padrão de difração de raios-X para as amostras A4Ni e A5Ni. Indexação dos picos pelas fichas PDF#04-0787 e PDF#04-0850.

Nos difratogramas não há picos relativos à estrutura das *templates* porosas, pois a alumina se apresenta amorfa em uma grande faixa de temperaturas. O início do processo de cristalização só ocorre para temperaturas muito elevadas, totalmente fora do intervalo de temperaturas estudado.

## 5- Caracterização Magnética dos Nanofios de Co e Ni

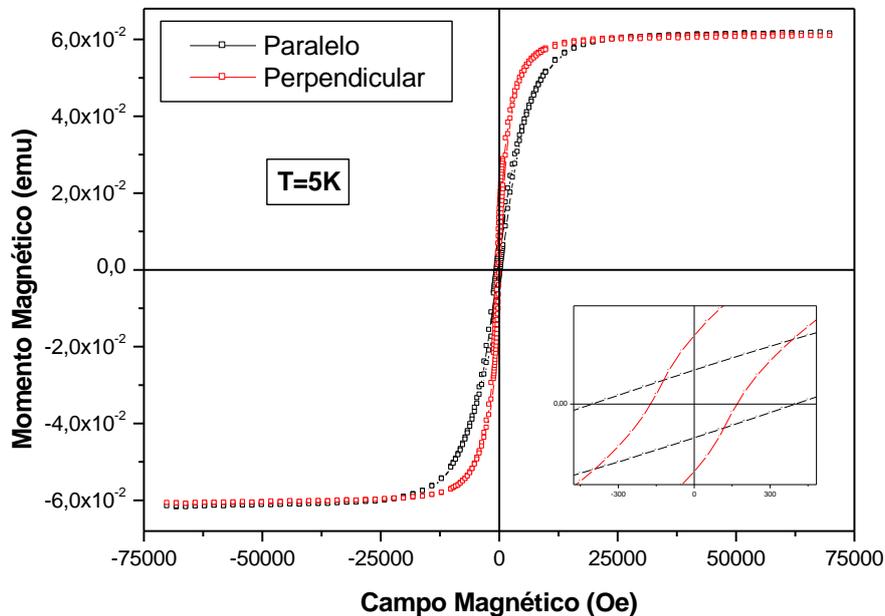
Neste capítulo apresentaremos os resultados e discussões referentes à caracterização magnética das amostras, realizadas a partir de magnetometria de amostra vibrante com sensor *SQUID* no magnetômetro *MPMS<sup>®</sup>3*, *Quantum Desgn*. Os resultados são mostrados em termos dos valores de momento magnético, pois não é possível estimar com precisão os valores de massa ou volume das amostras de nanofios estudadas.

### 5.1- Caracterização Magnética – Amostra A2Co

As curvas de histerese magnética (magnetização em função do campo magnético aplicado) realizadas em baixa temperatura ( $T=5$  K) para a amostra A2Co são apresentadas na Figura 5.1 nas configurações de campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente ao eixo principal dos nanofios.

O comportamento geral exibido é característico de materiais ferromagnéticos, no qual podemos observar e extrair valores importantes, como magnetização de saturação ( $M_s$ ), magnetização remanente ( $M_r$ ) e campo coercivo ( $H_c$ ). As dependências do campo coercivo e magnetização remanente com a temperatura ou outros fatores foram exploradas em detalhes para diferentes configurações e amostras. Contudo, como não foram observadas diferenças significativas no comportamento da remanência em comparação com

o campo coercivo frente a diferentes aspectos variados, optamos por explorar somente este último, por uma escolha particular, apesar de ambos fornecerem informações importantes acerca dos comportamentos magnéticos existentes.



**Figura 5.1:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A2Co com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos.

A existência de um comportamento anisotrópico com relação à orientação relativa ao campo magnético aplicado é bastante evidente. Para cada direção observamos diferentes valores de campo coercivo e remanência. A análise de  $H_c$  sugere que a anisotropia magnética apresenta-se de maneira que o eixo fácil da magnetização encontra-se na direção paralela ao comprimento dos nanofios. Foram observados  $H_c = 402 \text{ Oe}$  e  $H_c = 172 \text{ Oe}$  para as direções paralela e perpendicular, respectivamente. Este comportamento é esperado, uma vez que na sua configuração energética mais favorável (magnetização na direção do eixo fácil) torna-se mais difícil a reversão da magnetização, justificando o maior valor de  $H_c$  neste caso.

De um modo geral, o comportamento magnético da amostra como um todo (vários nanofios) é decorrente das interações inter e intra nanofios.

Além da anisotropia de forma evidente em nanofios, as energias de anisotropia magnetocristalina e magnetoelástica devem ser consideradas. Para os nanofios de cobalto, a fase hexagonal *hcp* mostra-se dominante na maior parte dos casos, e ao longo da direção do eixo-c temos o eixo de fácil magnetização magnetocristalina, conferindo para o sistema, desta forma, altos valores de anisotropia. Como já discutido, este eixo-c encontra-se na direção perpendicular aos nanofios, fazendo com que exista competição entre as energias de anisotropia de forma e magnetocristalina, que possuem valores comparáveis entre si. O efeito da anisotropia magnetoelástica em Co pode ser desprezado, pois os valores tipicamente encontrados são no mínimo uma ordem de grandeza menor que a anisotropia de forma ou magnetocristalina (SOUZA *et al*, 2014).

As interações entre nanofios (acoplamento dipolar) podem se tornar mais expressivas em amostras na qual a *template* exibe alta porosidade e alto fator de preenchimento, como é o caso das amostras aqui estudadas. O efeito global deste tipo de interação pode ser aproximado e interpretado propondo-se a existência de um “campo desmagnetizante macroscópico” devido a este tipo de acoplamento, dado pela expressão

$$H_{interfios} = M_s f \quad (5.1)$$

na qual  $M_s$  é a magnetização de saturação da amostra e  $f$  é o fator de preenchimento dos poros (SOUZA *et al*, 2014). Desta maneira, o campo efetivo ao qual a amostra está sujeita é dado por

$$H_{efetivo} = H_{aplicado} + H_{desmag} - H_{interfios} \quad (5.2)$$

em que  $H_{desmag}$  é o campo de desmagnetização que depende exclusivamente de fatores geométricos e da magnetização ( $H_{desmag} = -NM$ , sendo  $N$  o fator de desmagnetização dependente da geometria). Na configuração de campo

paralelo, admitimos que o comprimento seja muito maior que o diâmetro, e dessa forma o fator de desmagnetização  $N$  pode ser desprezado, uma vez que para um cilindro infinito este valor é igual a zero.

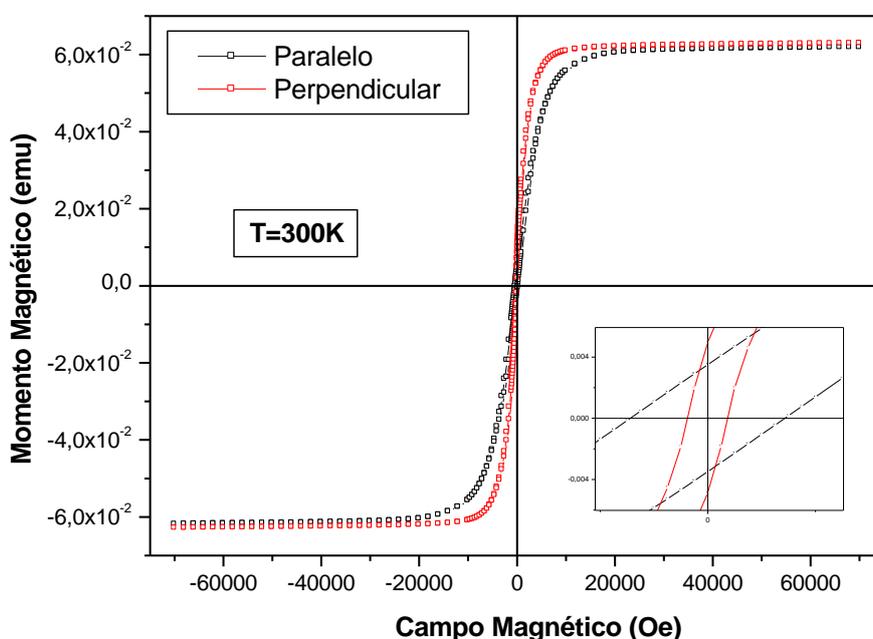
Outros fatores geométricos também são importantes na interação dipolar, tais como diâmetro dos nanofios, separação média e comprimento dos mesmos. Para amostras com baixo fator de preenchimento ( $f \sim 10\%$ ) e comprimentos várias vezes maiores que os diâmetros dos nanofios, o regime intra-nanofios prevalece, e as interações inter-nanofios podem ser desprezadas. Contudo, com o aumento do fator de preenchimento  $f$  e existência de amostras com nanofios de maior diâmetro ou nanofios mais próximos entre si, o campo  $H_{interfios}$  (acoplamento dipolar entre nanofios) começa a ser importante, competindo energeticamente com as interações decorrentes dos processos inter-nanofios.

Como o eixo-c da estrutura hexagonal dos nanofios de cobalto está orientado preferencialmente na direção perpendicular ao eixo dos nanofios e, devido ao diâmetro apresentado (65nm), é provável que a formação de domínios magnéticos ocorra de tal forma a existir muitas paredes de domínio transversas (perpendiculares ao eixo dos nanofios), uma vez que a formação das paredes ocorre preferencialmente em regiões energeticamente favoráveis e a geometria da estrutura cristalina possibilita essa configuração.

Em um processo de reversão da magnetização com campo aplicado paralelamente aos nanofios, certamente ocorrerá um deslocamento (rotação) dessas paredes de domínio. Conforme essas paredes de domínio se deslocam, passando para uma configuração longitudinal, as interações dipolares entre os nanofios aumentam, dificultando então a saturação das amostras, refletindo numa diminuição da suscetibilidade para campos mais altos, próximos à saturação. Esta situação é evidenciada nas histereses magnéticas apresentadas na Figura 5.1, nas quais observamos uma maior dificuldade em se atingir a saturação para a configuração paralela quando comparada com a perpendicular. Na configuração de campo perpendicular, a existência das paredes de domínio transversas diminui a interação dipolar, ocasionando o efeito oposto, ou seja, a saturação é atingida mais facilmente.

A maior remanência na configuração perpendicular (Figura 5.1) é decorrente de um complexo balanço entre diferentes termos de energia, oriundos sobretudo da competição entre anisotropia de forma e magnetocristalina, além das interações entre nanofios vizinhos.

As histereses nas configurações paralela e perpendicular foram realizadas para as temperaturas de 5K, 20K, 50K, 100K, 200K e 300K. Em todos os casos observamos comportamentos semelhantes, embora menos expressivos conforme o aumento da temperatura, como pode-se observar na Figura 5.2 as histereses paralela e perpendicular para a temperatura de 300K. Os valores de  $H_c$  para todas as temperaturas serão apresentados mais adiante.

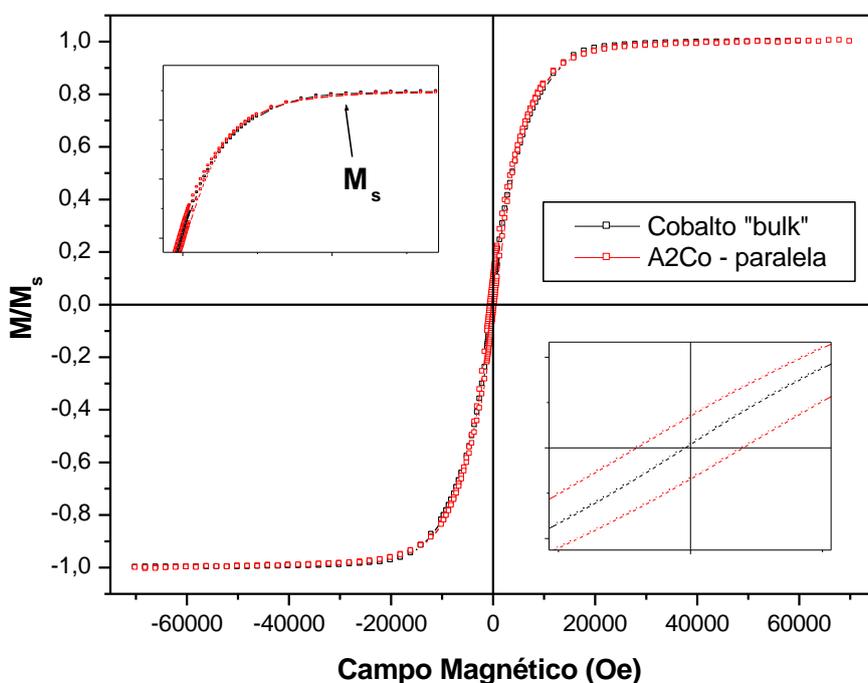


**Figura 5.2:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 300 K para a amostra A2Co com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos.

Na Figura 5.3 observamos a curva de histerese feita em 5 K para a amostra A2Co em conjunto com outra, do tipo cobalto “bulk” policristalina realizada nas mesmas condições. A amostra de cobalto “bulk” foi preparada a partir de um pedaço de cobalto metálico, Alfa Aesar, 99,98% de pureza, em

forma de um cubo de 1,5 mm de lado. Os dados de momento magnético foram normalizados pela saturação.

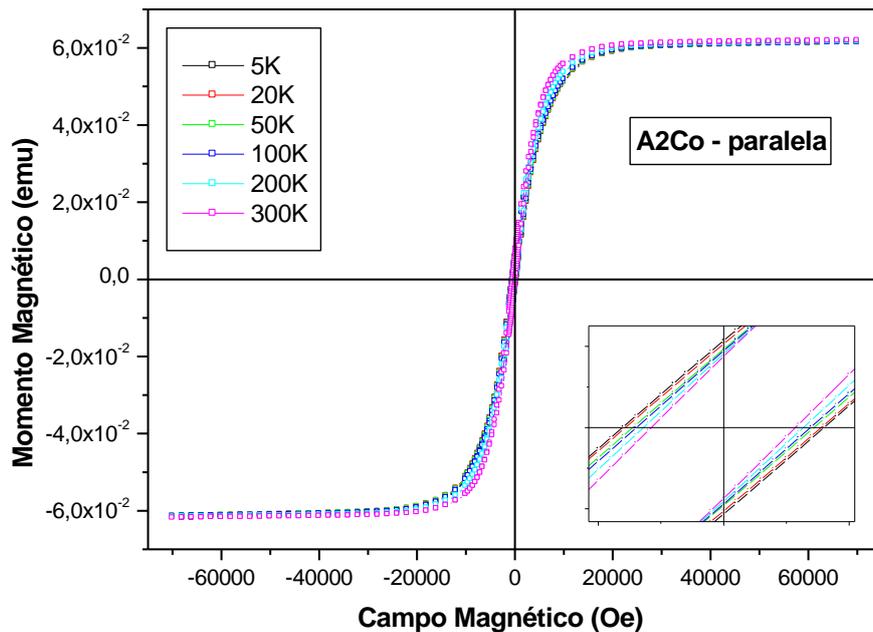
Comparando a amostra de Co “bulk” com a A2Co medida na direção paralela, observamos que ambas atingem a magnetização de saturação em valores de campo magnético semelhantes (aproximadamente 40 kOe), mostrando que sobre este ponto de vista a amostra A2Co se comporta como “bulk”. A diferença é observada nos valores de campo coercivo (401,5 Oe para os nanofios contra 35,6 Oe para o “bulk”). Para nanofios com diâmetros menores, esta diferença é ainda mais pronunciada, devido à maior anisotropia de forma apresentada, podendo chegar a campos coercivos de alguns kOe (Schio, 2012).



**Figura 5.3:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A2Co na direção paralela e amostra de cobalto “bulk”. O *inset* superior representa a ampliação da curva na região da magnetização de saturação (ramo positivo) e o *inset* inferior uma ampliação da curva na região de baixos campos.

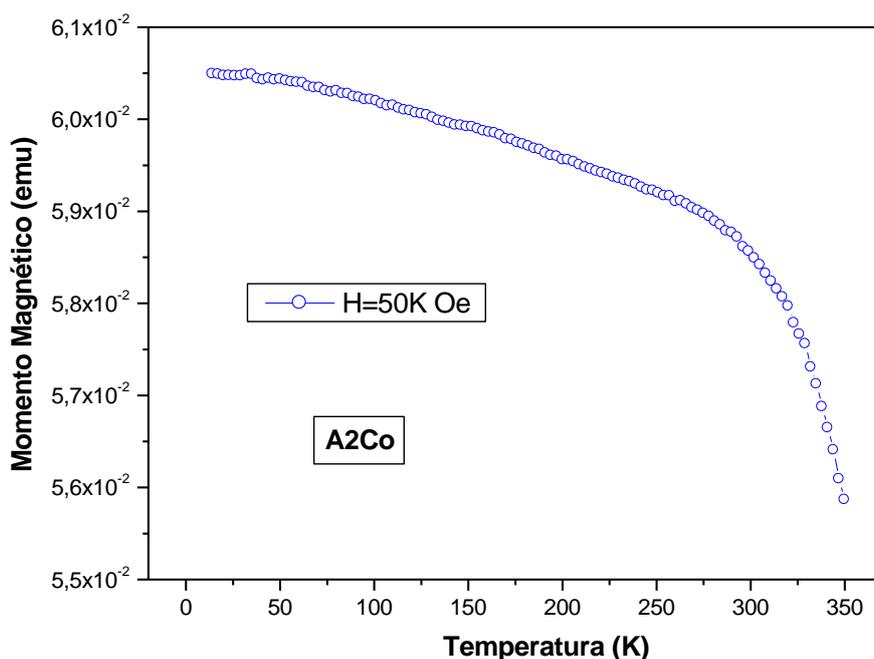
As histereses magnéticas realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2Co com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo principal dos nanofios são apresentadas na Figura 5.4. A magnetização de um material ferromagnético decresce com o aumento da temperatura, e observamos esse

comportamento para a amostra A2Co, analisando-se a remanência da amostra. O aumento da temperatura também implica em uma resposta “mais rápida” da magnetização com a aplicação do campo magnético, devido à competição gerada relativamente às energias térmica e magnética, o que pode ser evidenciado nas histereses observando que para as temperaturas mais altas o sistema atinge a saturação com campos ligeiramente menores.



**Figura 5.4:** Curvas de histerese magnética realizadas em diferentes temperaturas para a amostra A2Co com campo magnético aplicado paralelamente à direção do eixo dos nanofios. O *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos.

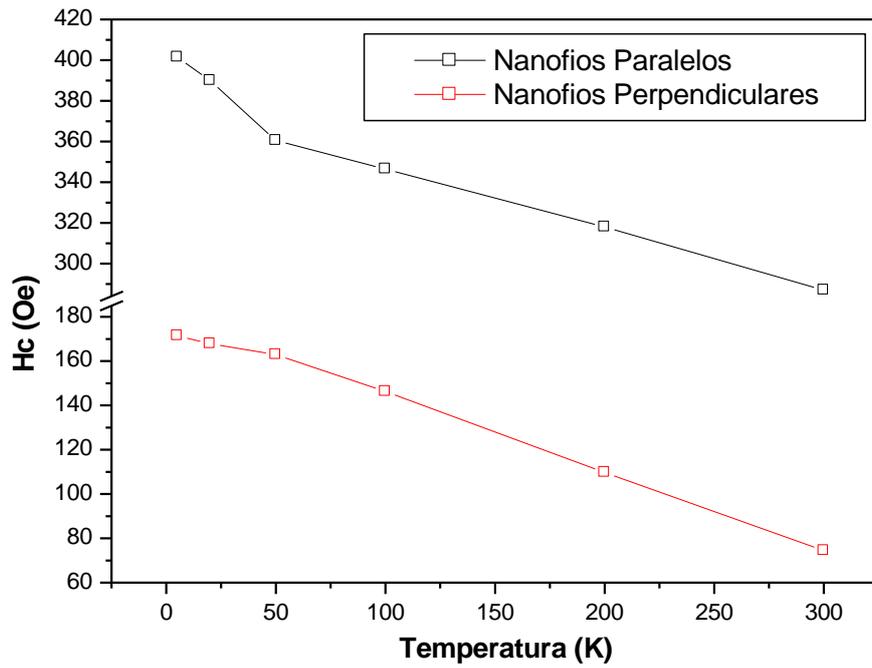
As medidas de magnetização em função da temperatura revelaram o comportamento padrão para materiais ferromagnéticos, ou seja, uma diminuição no valor do momento registrado com o aumento da temperatura, sem evidências de qualquer tipo de transição na faixa estudada (5 K a 350 K), como esperado, uma vez que a temperatura de Curie para cobalto é de 1708 K. A Figura 5.5 representa uma curva típica obtida, com campo aplicado de 50 kOe.



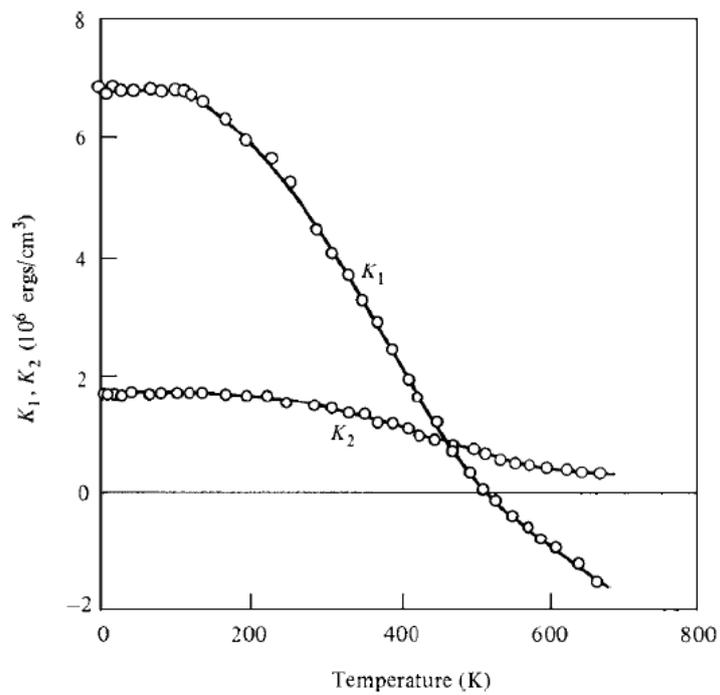
**Figura 5.5:** Momento magnético em função da temperatura para amostra A2Co com campo aplicado de 50 kOe na direção paralela aos nanofios.

A dependência de  $H_c$  com a temperatura é apresentada na Figura 5.6. O valor do campo coercivo está relacionado com os processos de nucleação das paredes de domínio existentes, pois estão diretamente relacionados ao processo de reversão da magnetização. Para Co, a constante de anisotropia magnetocristalina diminui (em módulo) com o aumento da temperatura (Figura 5.7), e como a anisotropia total do sistema depende deste valor, a dinâmica de rotação das paredes de domínio se altera com a mudança de temperatura. Esta modificação nos valores de anisotropia se reflete, desta forma, numa diminuição de  $H_c$  com aumento da temperatura.

Na Figura 5.6 observamos que o regime de variação de  $H_c$  não é o mesmo em toda a faixa de temperaturas. Há uma mudança de comportamento entre as temperaturas de 50 K e 100 K. Este comportamento está relacionado ao fato de que as constantes de anisotropia ( $K_1$  e  $K_2$ ) do Co apresentam forte dependência com a temperatura (de Carvalho, 2013).

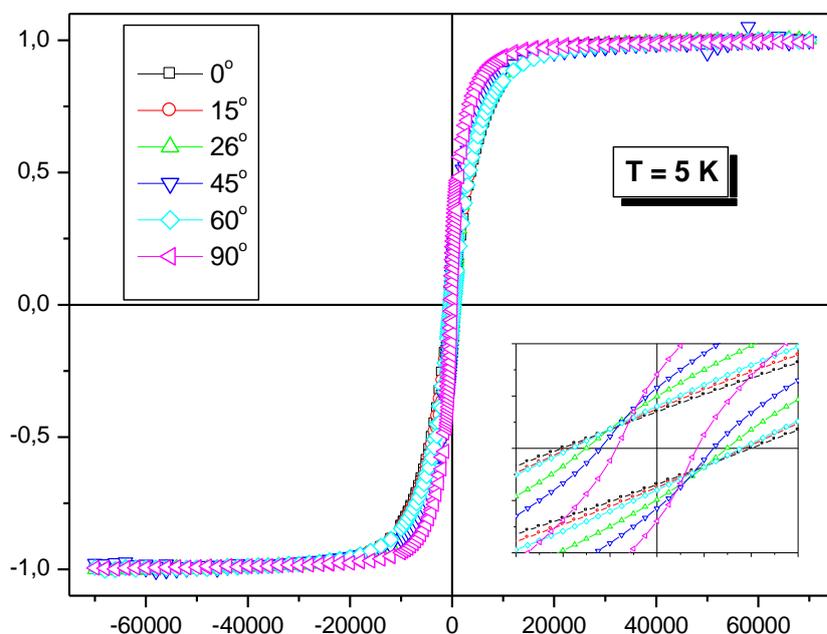


**Figura 5.6:** Dependência de  $H_c$  com a temperatura para a amostra A2Co nas configurações paralelo e perpendicular.



**Figura 5.7:** Variação com a temperatura das constantes de anisotropia magnetocristalina de Co hcp (extraído de de Carvalho, 2013)

A dependência angular do campo coercivo foi investigada alterando-se, para diferentes medidas, a posição relativa dos nanofios com o campo aplicado. A Figura 5.8 apresenta as histereses magnéticas realizadas em 5 K para a amostra A2Co nos diferentes ângulos.

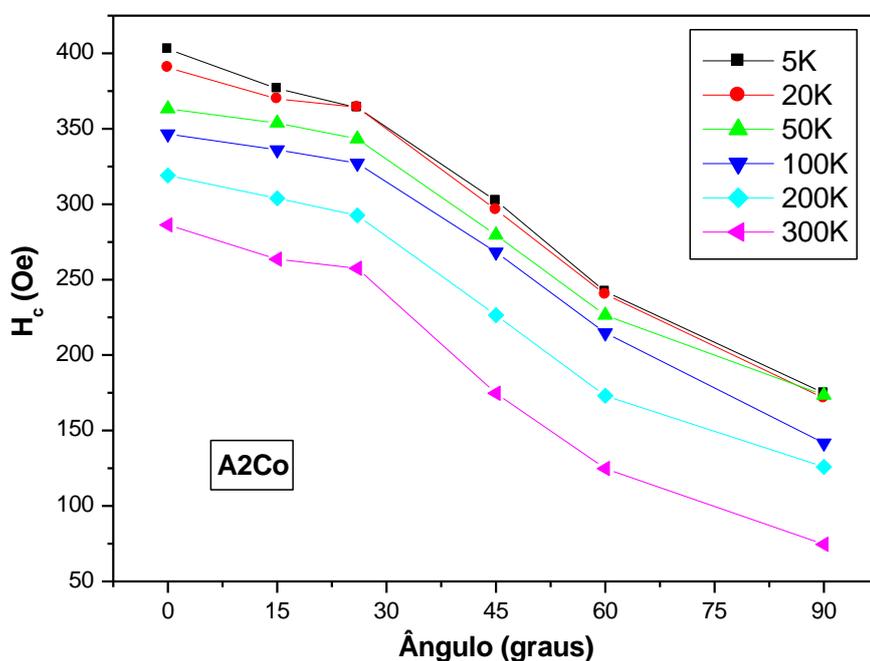


**Figura 5.8:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A2Co em diferentes ângulos. O *inset* representa uma ampliação da região de baixo campo.

A variação de  $H_c$  com o ângulo pode oferecer informações relacionadas aos mecanismos de reversão da magnetização apresentados, que no caso de nanofios pode se apresentar sobre três processos diferentes, como discutido na seção 2.3.5 (rotação coerente, nucleação de paredes de domínio e propagação em modo transversal ou vórtice).

Normalmente, o mecanismo de inversão da magnetização depende do ângulo entre campo aplicado e eixo do nanofio, sendo comum que diferentes mecanismos atuem de maneira diferente em diferentes intervalos angulares. A Figura 5.9 mostra a dependência de  $H_c$  com o ângulo para diferentes temperaturas, e evidencia a possibilidade de atuação de diversos mecanismos

de acordo com a faixa angular uma vez que sua diminuição não se apresenta de maneira “monotônica”.



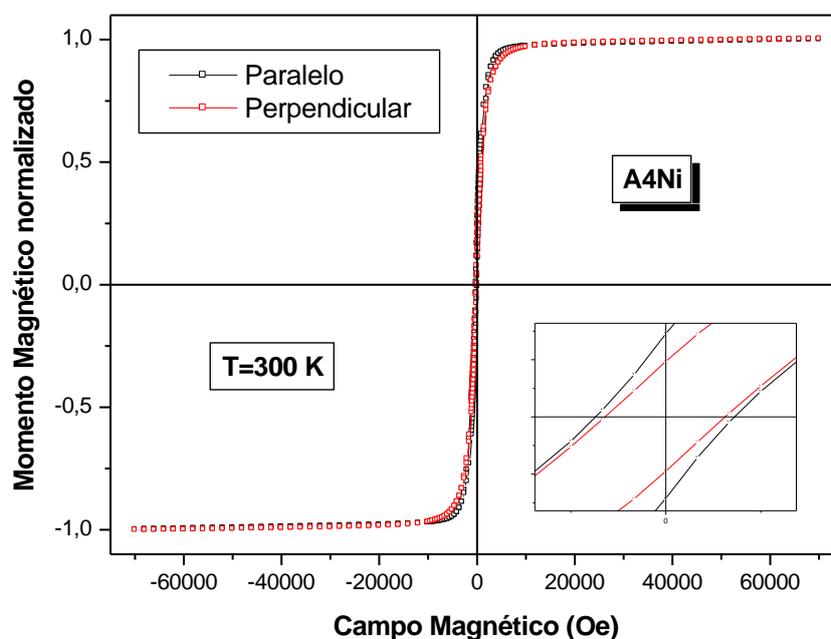
**Figura 5.9:** Dependência angular de  $H_c$  em diferentes temperaturas para a amostra A2Co.

Em sistemas reais com dimensões finitas e distribuições de tamanhos, é pouco provável que ocorra simplesmente rotação coerente na reversão da magnetização. Uma rotação do tipo coerente seria esperada somente para o caso de nanofios muito curtos, para os quais o surgimento de paredes de domínio seria energeticamente desfavorável. Contudo, para alguns sistemas com regiões onde possa existir flutuações na anisotropia, este fenômeno pode ocorrer de maneira localizada (Vidal et. al., 2012), contribuindo significativamente para o processo global de reversão da magnetização. No sistema aqui estudado, não tivemos ferramentas ou oportunidade para quantificar as contribuições de cada tipo de mecanismo, mas diversos estudos publicados sugerem coexistência dos três modos, evidenciados por comparação dos resultados experimentais com modelos teóricos e simulações de micromagnetismo.

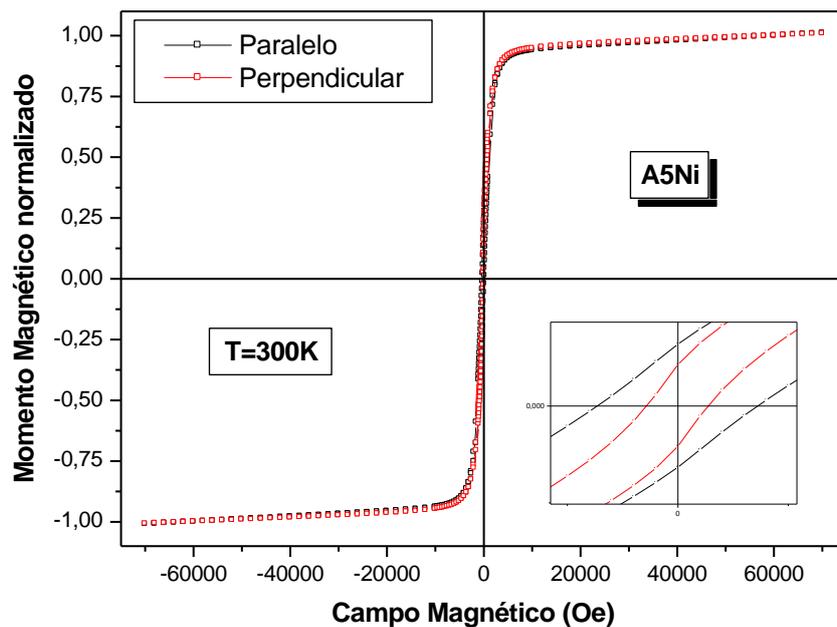
## 5.2- Caracterização Magnética – Amostras A4Ni e A5Ni

A caracterização magnética para as amostras com nanofios de Ni foi realizada seguindo-se os mesmos procedimentos utilizados para a amostra A2Co. Devido a diferenças morfológicas entre as amostras A4Ni e A5Ni, que apontamos como responsáveis pelos comportamentos magnéticos distintos, organizamos os resultados de forma a possibilitar comparações. Estas diferenças de carácter morfológico estão apresentadas na Tabela 4.1 da seção 4.2. A distância entre os nanofios refere-se à distância entre a borda de um nanofio até a borda do seu vizinho imediato, ou seja, corresponde à largura da parede do poro. O motivo da diferença entre o diâmetro e a distância dos nanofios de Ni foi discutido no capítulo anterior. Essas diferenças são fundamentais para compreendermos as respostas magnéticas das amostras.

Nas Figura 5.10 e 5.11 são apresentadas as curvas de histerese magnética para as amostras A4Ni e A5Ni, respectivamente, para as configurações paralelo e perpendicular, realizadas à temperatura de 300 K.

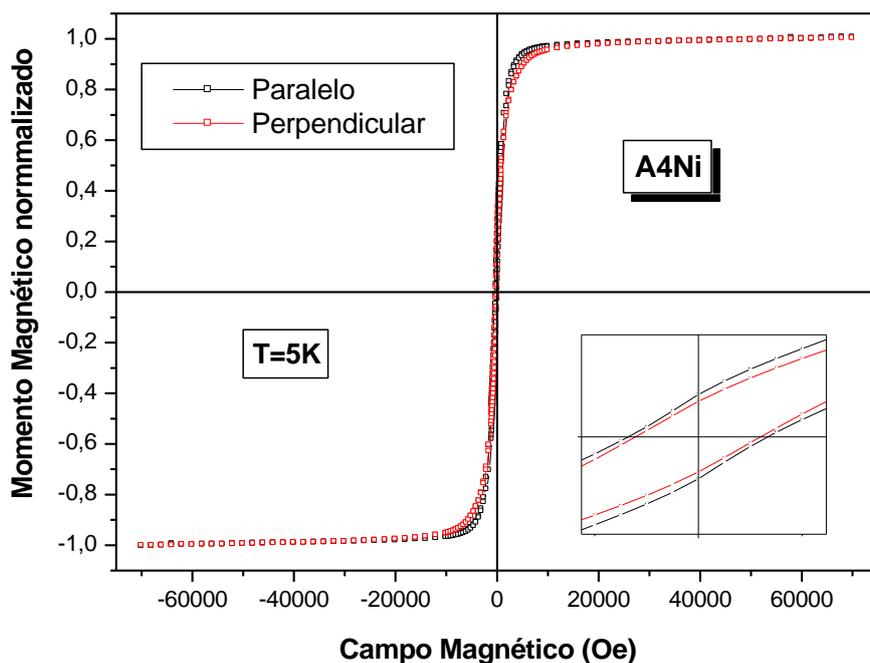


**Figura 5.10:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 300 K para a amostra A4Ni com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos.



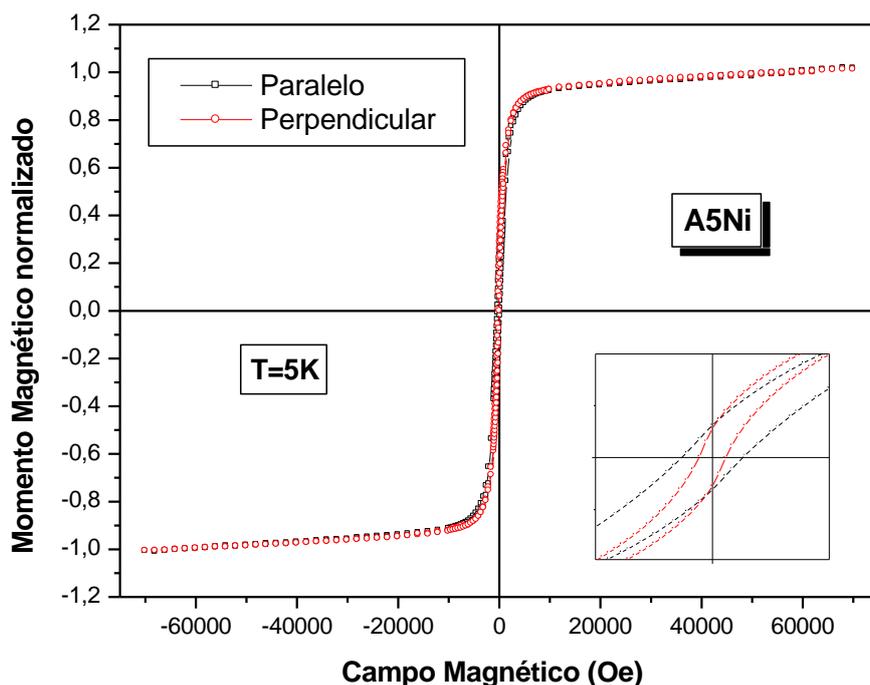
**Figura 5.11:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 300 K para a amostra A5Ni com campo magnético aplicado paralelamente e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos.

As medidas também foram realizadas em outras temperaturas (5 K, 20 K, 50 K, 100 K e 200 K). Os valores de momento magnético apresentados estão normalizados pelo valor de saturação para possibilitar melhor comparação entre as curvas das diferentes amostras. Os comportamentos observados nas diferentes temperaturas são semelhantes, porém, como os efeitos são mais evidenciados em baixa temperatura, analisaremos com detalhes as histereses feitas a 5 K, apresentadas nas Figuras 5.12 e 5.13.



**Figura 5.12:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A4Ni com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos.

A existência de uma anisotropia referente à orientação dos nanofios é verificada a partir dos diferentes valores de campo coercivo apresentados para cada amostra nas configurações de campo paralelo e perpendicular. Observamos  $H_c = 142$  Oe e 256 Oe para a configuração paralela e  $H_c = 123$  Oe e 111 Oe para a configuração perpendicular, respectivamente para as amostras A4Ni e A5Ni. Este resultado permite concluir que a anisotropia de forma é parte fundamental na anisotropia efetiva total das amostras e que o eixo fácil está (a princípio) orientado na direção do comprimento dos nanofios.

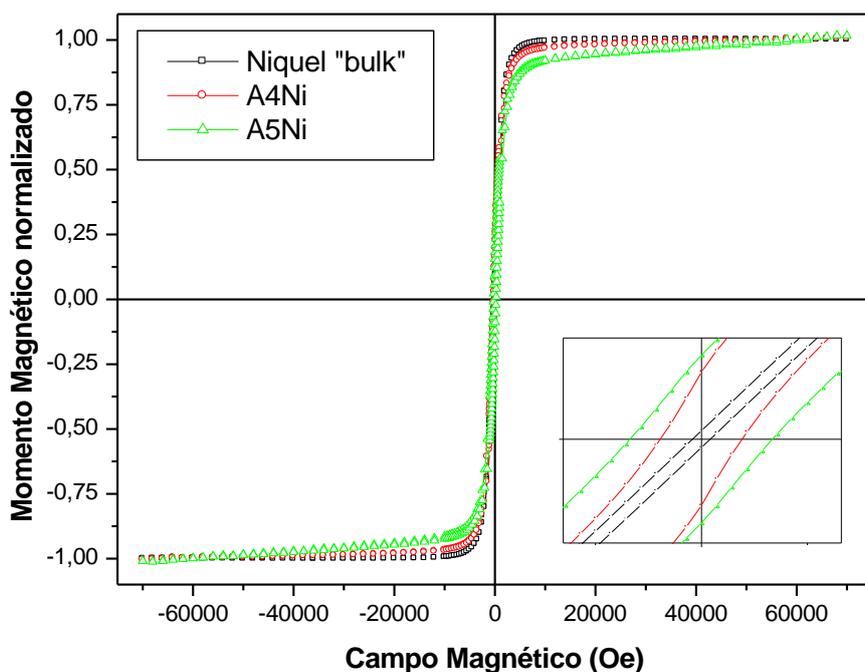


**Figura 5.13:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5 K para a amostra A5Ni com campo magnético aplicado paralela e perpendicularmente à direção do eixo dos nanofios. O *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos.

A diferença entre os valores de  $H_c$  é mais pronunciada para a amostra A5Ni. Contudo, diferentemente do esperado, a magnetização de saturação é atingida com um valor de campo magnético menor na configuração perpendicular. Este comportamento pode ser explicado pela existência de uma maior interação dipolar entre nanofios, que na direção paralela acaba por diminuir a magnetização total do sistema. Este efeito de interação dipolar é facilitado na amostra A5Ni pela maior proximidade dos nanofios entre si.

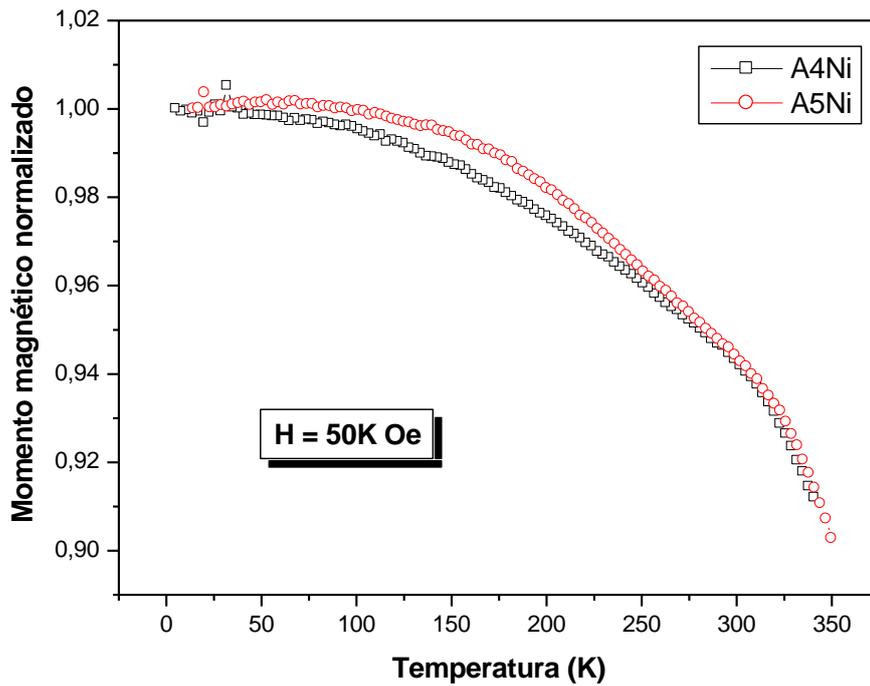
Na Figura 5.14 são mostradas as histereses feitas à temperatura de 5K para as amostras A4Ni, A5Ni (com campo aplicado paralelamente aos nanofios) e níquel “bulk” (preparada a partir de um pedaço de níquel metálico, Alfa Aesar, 99,98%). Da mesma forma que observamos nos nanofios de cobalto, a semelhança entre as curvas dos nanofios e do material “bulk” é um indicativo de que o Ni depositado no interior dos poros é de natureza metálica. As diferenças nos valores de remanência e campo coercivo são indicativos do comportamento

anisotrópico apresentado nas amostras de nanofios, sobretudo relativo à sua forma. Comparando as amostras A4Ni e A5Ni, observamos que esta última apresenta-se magneticamente “mais dura” que a primeira na configuração paralela, pois a saturação da magnetização somente acontece em campos maiores.



**Figura 5.14:** Curvas de histerese magnética realizadas à temperatura de 5K para as amostras A4Ni, A5Ni (com campo magnético aplicado paralelamente aos nanofios) e amostra de níquel “bulk”. O *inset* representa a ampliação da curva na região de baixos campos.

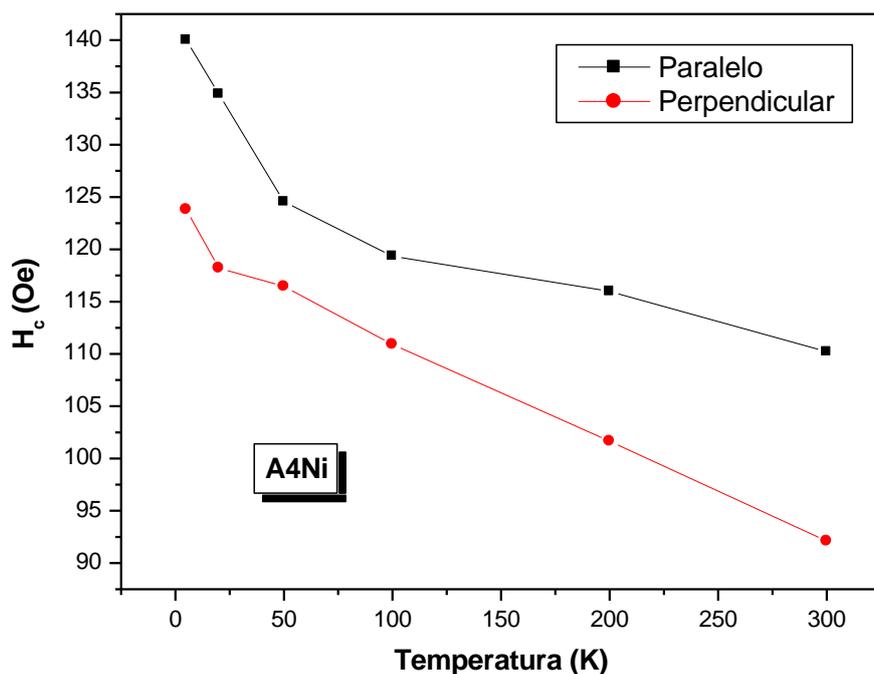
Assim como no caso dos nanofios de Co, as medidas de magnetização em função da temperatura revelaram o comportamento padrão para materiais ferromagnéticos (uma diminuição no valor do momento registrado com o aumento da temperatura), sem evidências de transição na faixa estudada (5 K a 350 K). A Figura 5.15 representa uma curva típica obtida, com campo aplicado de 50K Oe para as amostras A4Ni e A5Ni na configuração paralela. Os valores apresentados estão normalizados pelo momento magnético à 5 K.



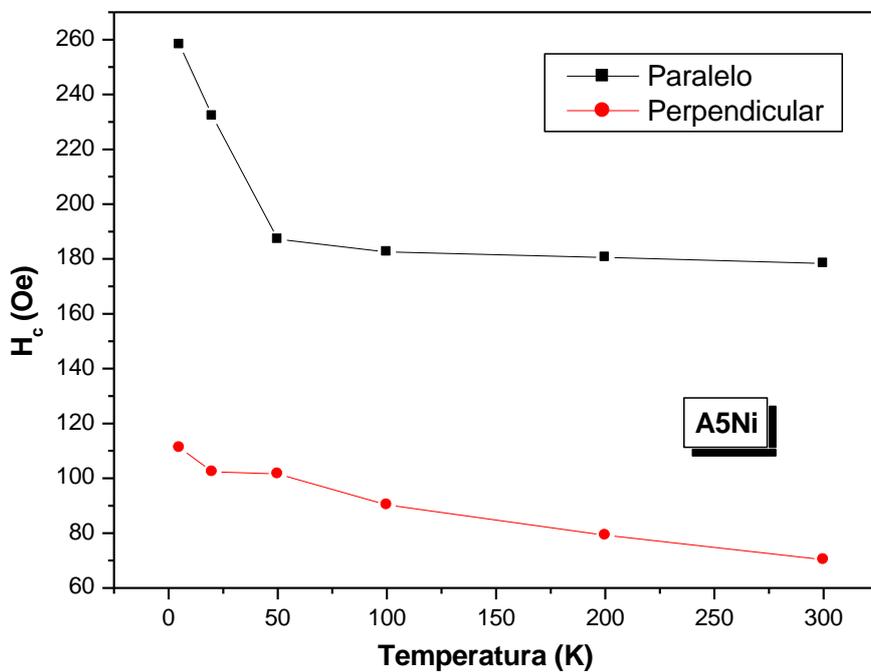
**Figura**

**5.15:** Momento magnético em função da temperatura para as amostras A4Ni e A5Ni com campo aplicado de 50K Oe na direção paralela aos nanofios.

A dependência de  $H_c$  com a temperatura para as duas amostras nas configurações paralela e perpendicular é apresentada nas Figuras 5.16 e 5.17. Um comportamento “não-monotônico” é observado para as duas amostras, que visivelmente são diferentes do ponto de vista magnético. Esta mudança de comportamento ocorre em temperaturas próximas de 50 K.



**Figura 5.16:** Dependência de  $H_c$  com a temperatura para a amostra A4Ni nas configurações paralelo e perpendicular.



**Figura 5.17:** Dependência de  $H_c$  com a temperatura para a amostra A5Ni nas configurações paralelo e perpendicular.

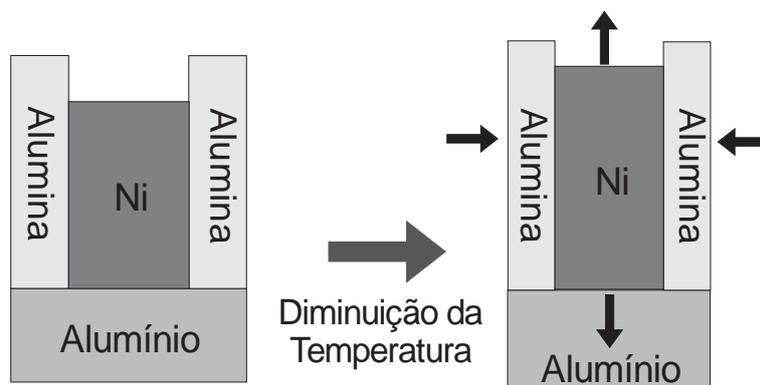
Como já discutido anteriormente, a anisotropia efetiva das amostras é composta pelos termos referentes às energias de anisotropia de forma (bastante relevante para o caso dos nanofios), magnetocristalina e magnetoelástica. Para os nanofios de Ni, o efeito da anisotropia magnetocristalina pode ser desconsiderado, uma vez que a partir da análise dos dados de difração de raios-X e dados da literatura concluímos que a estrutura predominante é do tipo cúbica *fcc*, que resulta em constantes de anisotropia ao menos uma ordem de grandeza inferiores às demais ( $k_{forma} \approx 8,1.10^5 \text{ ergs/cm}^3$  e  $k_{magnetocristalina} \approx 0,3.10^5 \text{ ergs/cm}^3$ ) (SOUZA *et al*, 2014). Em contrapartida, alguns comportamentos anômalos como aqui observados (aumento de  $H_c$  com aumento da temperatura, como mostraremos a seguir) para as amostras com nanofios de níquel, têm sido atribuídos à presença de uma anisotropia magnetoelástica expressiva. Como os nanofios estão envoltos na membrana de alumina anódica porosa e sustentados sobre um substrato de alumínio residual, surge uma tensão de deformação induzida aos nanofios com variação de temperatura, uma vez que cada parte do sistema apresenta diferentes coeficientes de expansão térmica. Esta tensão induzida termicamente resulta em uma anisotropia magnetoelástica importante, expressa em termos de um campo dado por

$$H_{me}=3\gamma_s\sigma/M_s \quad (5.3)$$

em que  $\sigma$  é o “stress” externo aplicado aos nanofios devido às tensões de deformação induzidas,  $\gamma_s$  é a constante magnetostrictiva e  $M_s$  a magnetização de saturação (CHIKAZUMI, 1959). Quando ocorre a diminuição da temperatura, os nanofios ficam sujeitos a uma tensão de compressão lateral, em decorrência da diferença existente entre os coeficientes de expansão térmica da alumina, níquel e alumínio, como esquematizado na Figura 5.18.

Ao contrário de outros metais (como ferro e suas ligas, por exemplo) que exibem constante magnetostrictiva positiva ou nula, para o Ni observa-se um alto valor negativo desta constante, que dá origem a uma constante de anisotropia magnetoelástica comparável à anisotropia de forma, e que compete com a

mesma por conta de seu valor negativo ( $k_{forma} \approx 8,1 \cdot 10^5 \text{ ergs/cm}^3$  e  $k_{magnetoelástica} \approx -5,3 \cdot 10^5 \text{ ergs/cm}^3$ ) (Souza et al, 2014).

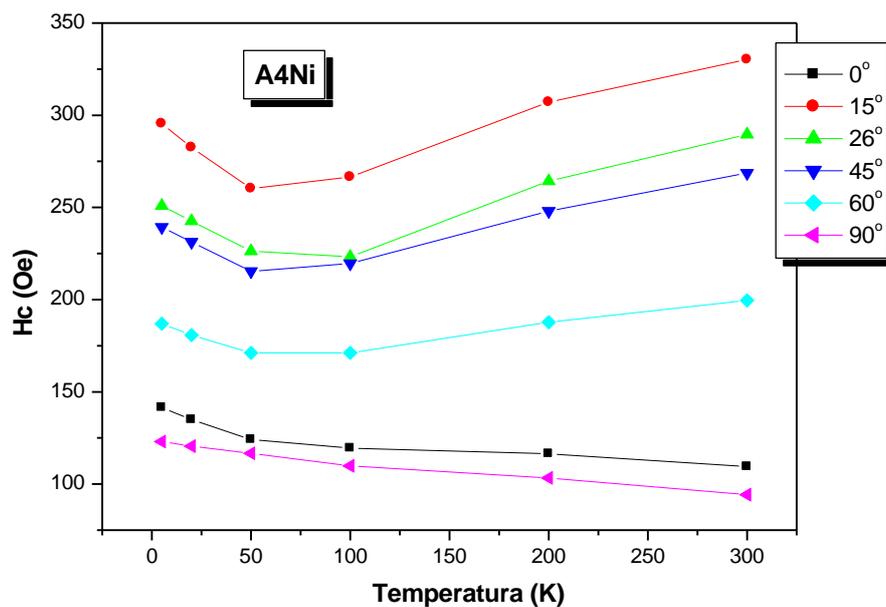


**Figura 5.18:** Diagrama esquemático do efeito da tensão mecânica gerada nos nanofios de níquel em *templates* de alumina anódica porosa sujeitos à resfriamento (adaptado de KUMAR *et al*, 2006)

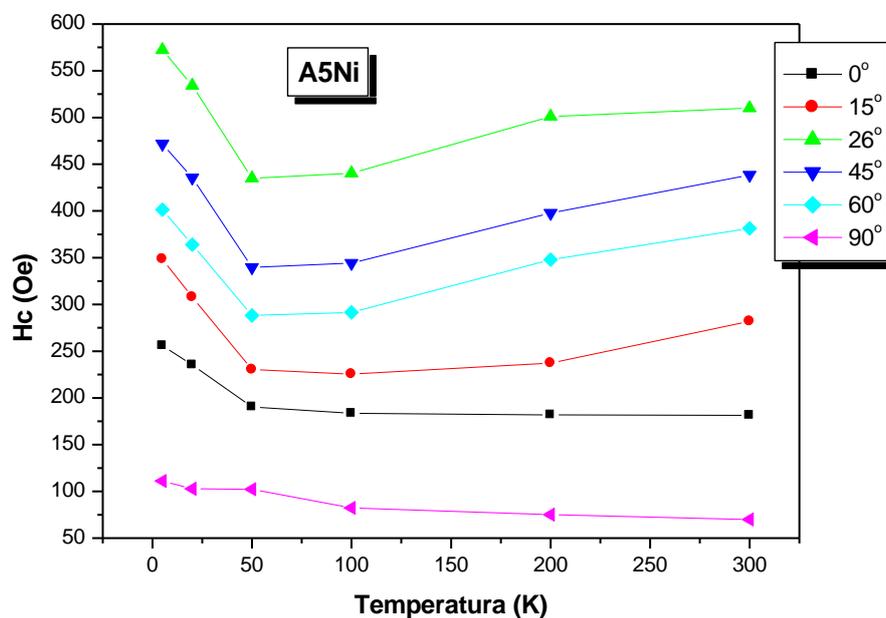
Como consequência desse comportamento, ocorre uma diminuição da anisotropia efetiva do sistema com a diminuição da temperatura, causada pela contribuição magnetoelástica, influenciando na diminuição de  $H_c$  até um determinado valor, no qual provavelmente a anisotropia de forma volta a dominar e o resultado padrão é observado (aumento de  $H_c$  com diminuição de temperatura).

A não-linearidade da contribuição magnetoelástica provavelmente é decorrente da complexidade envolvida no processo de expansão térmica no sistema heterogêneo que compõe a amostra com nanofios (alumínio + alumina porosa + nanofios de níquel). Os efeitos associados à magnetostricção serão mais detalhados na seção 5.3.

Ao investigarmos a dependência do campo coercivo com o ângulo entre o eixo dos nanofios e o campo magnético aplicado observamos um interessante comportamento. As Figuras 5.19 e 5.20 (amostra A4Ni e A5Ni respectivamente) exibem os valores de  $H_c$  em função da temperatura, obtidas a partir de curvas de histerese realizadas em diferentes temperaturas e ângulos.



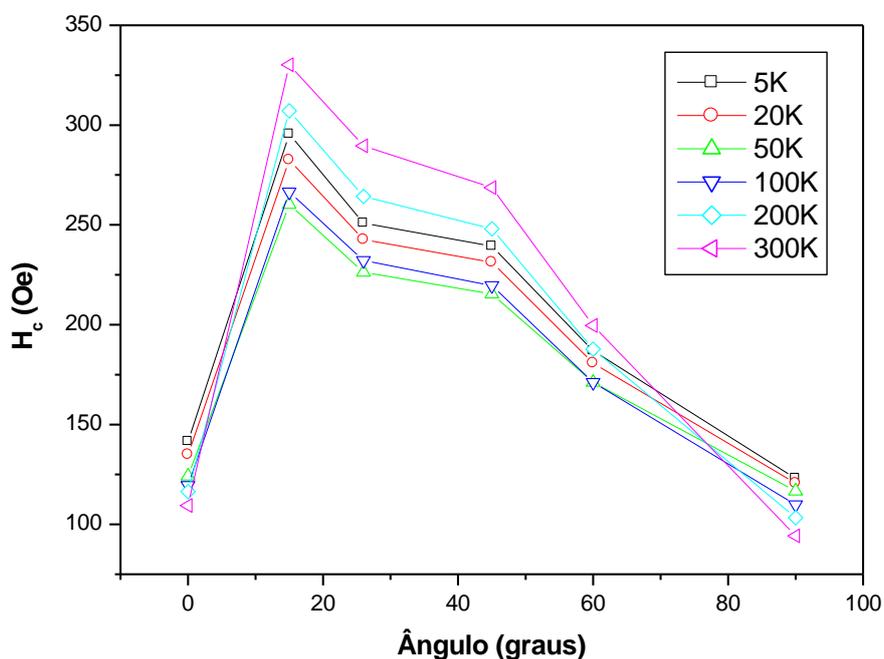
**Figura 5.19:** Campo coercivo em função da temperatura para diferentes ângulos para a amostra A4Ni.



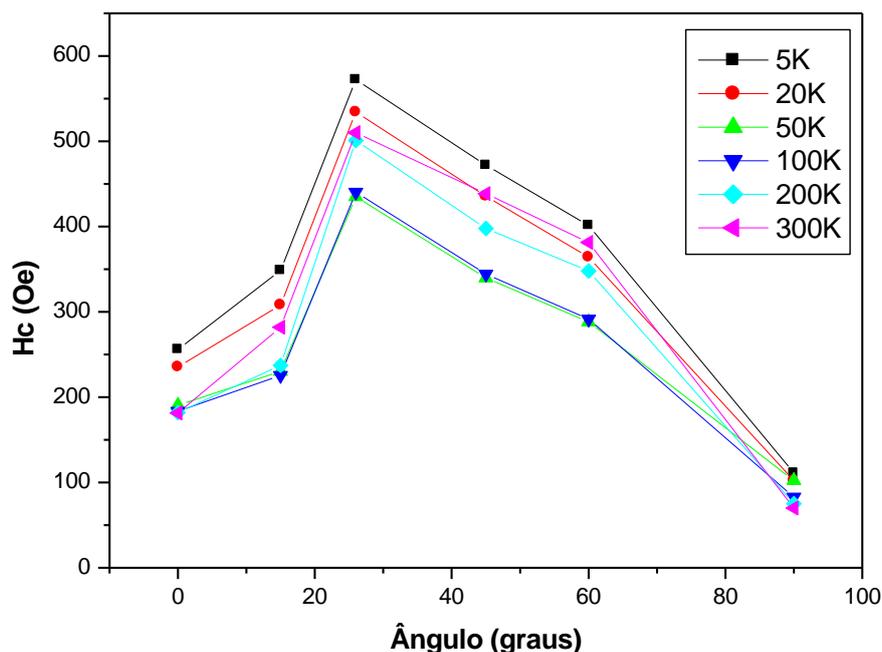
**Figura 5.20:** Campo coercivo em função da temperatura para diferentes ângulos para a amostra A5Ni.

Dois comportamentos anômalos podem ser observados: a dependência de  $H_c$  com a temperatura não é do tipo monotônica para as duas amostras, e o mesmo pode-se dizer sobre  $H_c$  quando observamos para cada temperatura sua dependência com o ângulo.

Na dependência de  $H_c$  em função do ângulo para diversas temperaturas temos o outro comportamento anômalo. Para um sistema de nanofios em que a anisotropia de forma seja a mais expressiva, espera-se que exista uma anisotropia efetiva uniaxial na direção do eixo principal dos nanofios, mas observamos experimentalmente que a competição entre os tipos de anisotropia pode alterar não só o módulo da constante de anisotropia efetiva, mas também a direção do eixo de anisotropia. As Figuras 5.21 e 5.22 refletem esse comportamento anômalo de  $H_c$  em função do ângulo para cada temperatura, para as amostras A4Ni e A5Ni, respectivamente.



**Figura 5.21:** Campo coercivo em função do ângulo para diferentes temperaturas para a amostra A4Ni.



**Figura 5.22:** Campo coercivo em função do ângulo para diferentes temperaturas para a amostra A5Ni.

Para ambas amostras observa-se claramente que o eixo fácil não coincide com o eixo principal dos fios, pois o valor máximo de  $H_c$  não é obtido na configuração de campo magnético paralelo (0 graus). Para a amostra A4Ni o valor máximo de  $H_c$  é obtido em  $15^\circ$  e para A5Ni em  $26^\circ$ . Resultados similares foram publicados para sistemas com diâmetros de nanofios compatíveis com os aqui utilizados (HAN, 2003). Neste trabalho, Han e colaboradores observaram o valor máximo de  $H_c$  em  $60^\circ$  para nanofios de Ni com diâmetro de 50 nm e comprimento de 60  $\mu\text{m}$ .

Este comportamento diferenciado é decorrente da existência de interações dipolares entre nanofios, maximizadas pelo alto fator de preenchimento, maior diâmetro e menor espaçamento entre os mesmos. Estas interações, que refletem diretamente nos valores de  $H_c$ , estão intimamente relacionadas com alterações nos mecanismos de reversão de magnetização presentes nos sistemas. Por alguns motivos (geométricos, morfológicos, cristalográficos, etc), as interações dipolares são maximizadas em determinado ângulo, provocando flutuações na anisotropia e possibilitando então, a partir

desse ponto (transição), o surgimento mais efetivo de processos localizados de reversão por rotação coerente (VIDAL, 2012), que contribuem significativamente para o processo global de reversão da magnetização, implicando na diminuição de  $H_c$ .

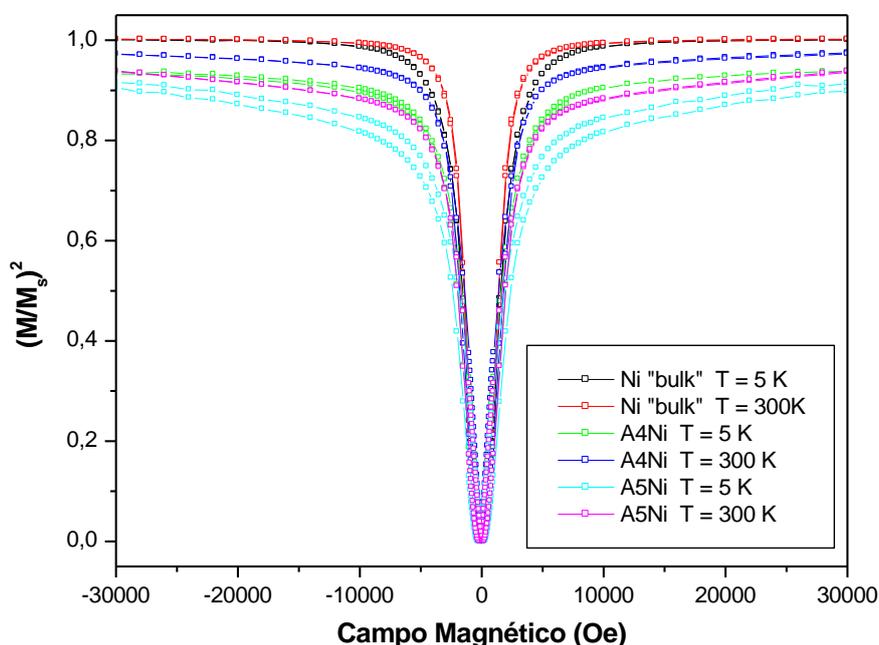
Estudos sobre dependência angular da coercividade em função do raio de nanofios de Ni (ESCRIG, 2007) relatam que o ângulo de transição aumenta com o aumento do diâmetro do nanofio, tal qual aqui observado, o que reforça a proposta de que aumento das interações dipolares entre nanofios a partir de um determinado ângulo de transição seja o responsável pela alteração no mecanismo principal de reversão da magnetização.

### **5.3- Caracterização Magnética – Evidências de Magnetostricção nas amostras**

Nas seções precedentes, a existência de magnetostricção nos nanofios foi apontada como fator fundamental para estabelecimento da anisotropia efetiva dos sistemas. Apesar de não termos medidas diretas desse efeito, podemos, a partir das medidas magnéticas, estimar sua relevância nos processos estudados.

A Figura 5.23 apresenta os valores do quadrado da magnetização normalizada pela magnetização de saturação em função do campo magnético aplicado para a amostra A4Ni e A5Ni na posição paralela e níquel “bulk”, revelando um perfil como o esperado. Os valores estão apresentados para as duas amostras nas temperaturas de 5K e 300K. Como os nanofios foram crescidos no interior dos poros à 300K, espera-se que exista *stress* devido à

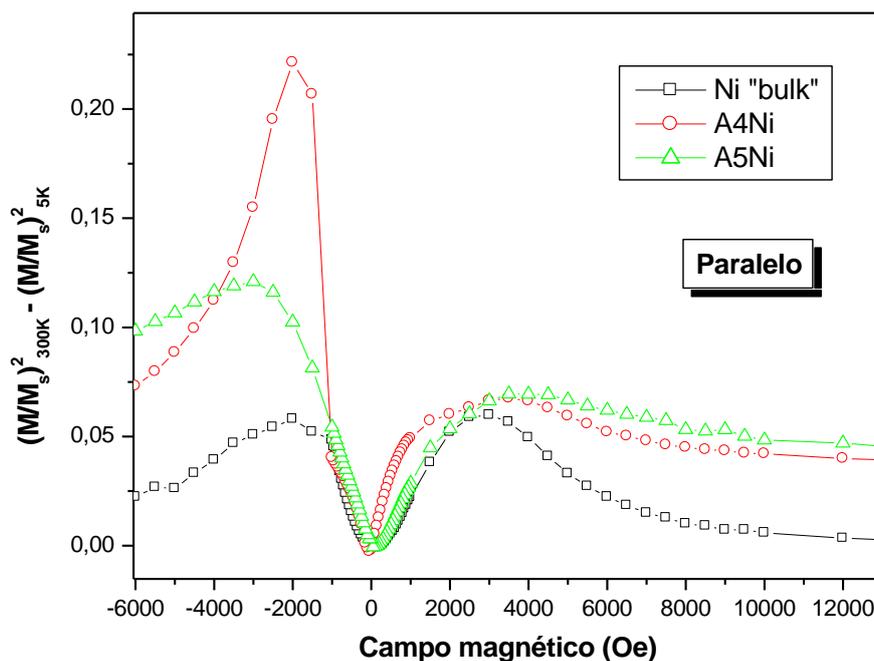
dilatação térmica em baixa temperatura, gerando desta forma o efeito de magnetostricção.



**Figura 5.23:** Quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para a amostra A4Ni, A5Ni e níquel “bulk”, realizadas em 5 e 300 K.

A Figura 5.24 mostra as diferenças desses valores  $((M/M_s)^2_{300K} - (M/M_s)^2_{5K})$ , que devem ser tão mais evidentes quanto maior a existência da magnetostricção.

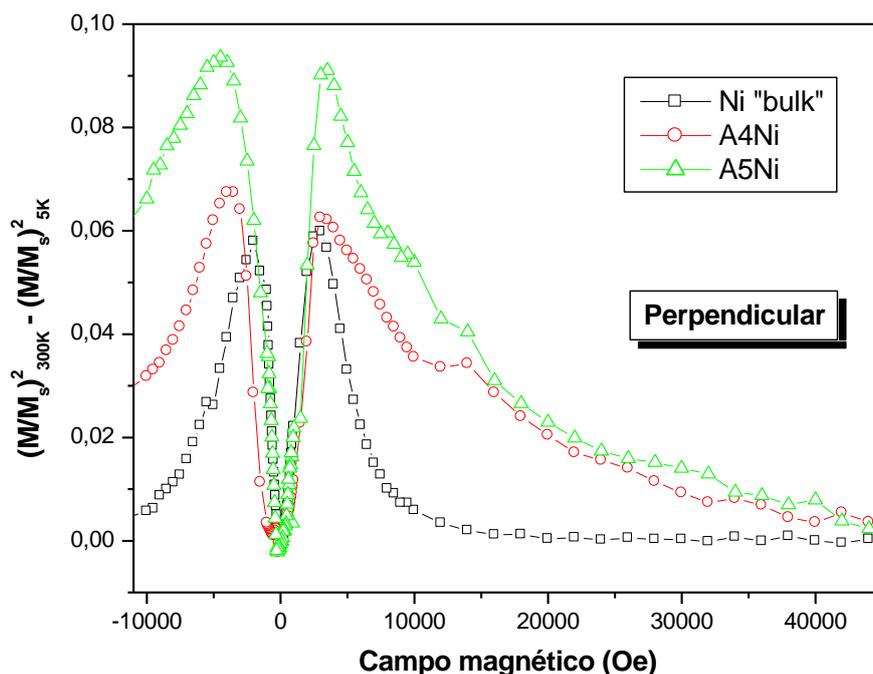
Para a amostra de Ni “bulk”, em campos mais altos, a magnetização já se encontra próxima ao seu valor de saturação, e o efeito não é observado, de forma que a diferença resulta em valor nulo, como esperado. Nas regiões de mais baixo campo, os valores diferentes de zero exibidos (simétricos em relação ao zero de campo) para essa diferença surgem possivelmente devido à movimentação de paredes de domínio e conseqüentemente à magnetostricção, apesar de não haver nenhum tipo de *stress* gerado mecanicamente.



**Figura 5.24:** Diferença entre quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para as amostras A4Ni, A5Ni (ambas na posição paralela) e níquel "bulk", realizadas em 300 e 5 K.

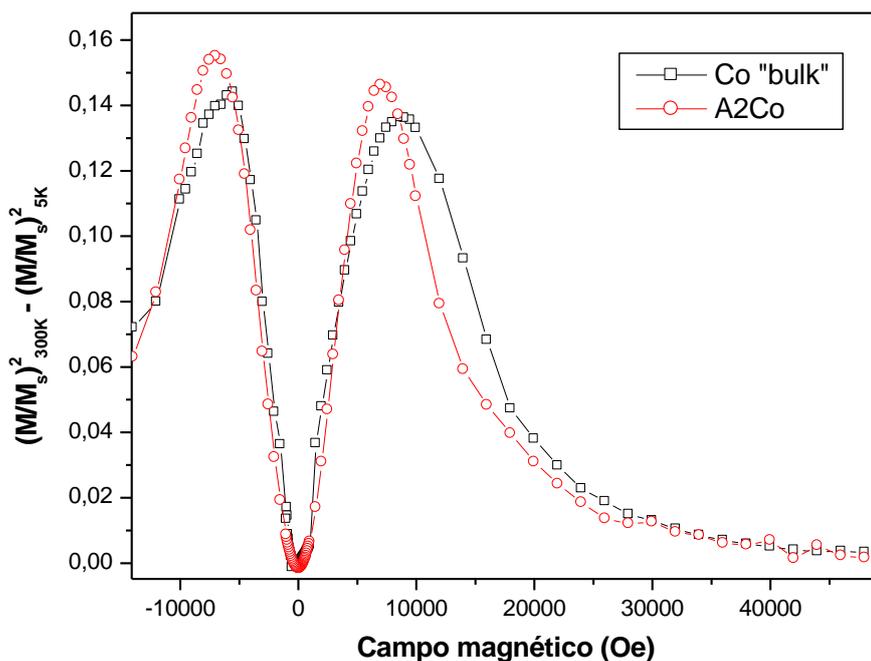
Para as amostras com nanofios (A4Ni e A5Ni), o valor da diferença em altos campos é diferente de zero, como era de se esperar, pois as amostras atingem a saturação em campos mais altos. A falta de simetria no entorno do campo magnético nulo é indicativo da ocorrência de um *stress* gerado de forma expressiva, uma vez que o efeito de magnetostricção é maximizado quando o material passa de um estado desmagnetizado para um estado magnetizado (lado esquerdo da curva), o que justifica a existência de um pico nesta região da curva.

O efeito é menos pronunciado para a configuração perpendicular, mostrada na Figura 5.25. Além do pico à esquerda ser bem menor, as diferenças de valores entre as curvas é pequena quando comparada à configuração paralela.



**Figura 5.25:** Diferença entre quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para as amostras A4Ni, A5Ni (ambas na posição perpendicular) e níquel "bulk", realizadas em 300 e 5 K.

Para o caso da amostra A2Co, com nanofios de cobalto, apesar de existente, o efeito de magnetostricção tem pouca importância para a magnetização geral frente a outros processos envolvidos, relacionados à anisotropia de forma e magnetocristalina, como discutido na seção 5.1. A Figura 5.26 mostra os valores das diferenças entre os quadrados das magnetizações normalizadas realizadas a 300K e 5K para a amostra A2Co e Co "bulk". Apesar dos valores serem comparáveis aos das amostras de níquel, a proximidade entre os valores de pico apresentados nos dois lados da curva (em relação ao zero de campo magnético) sugerem que o efeito não representa papel importante no comportamento magnético geral da amostra, como já havia sido proposto.



**Figura 5.26:** Diferença entre quadrado da magnetização normalizada pela saturação em função do campo magnético aplicado para as amostras Co “bulk” e A2Co (na posição paralela), realizadas em 300 e 5 K.

Esses resultados sugerem que de fato para as amostras de nanofios de níquel, a anisotropia magnetoelástica representa uma parcela fundamental na anisotropia efetiva, diferentemente do que ocorre para a amostra com nanofios de cobalto.

#### 5.4- Caracterização Magnética – Comparações entre as amostras

As comparações entre os resultados magnéticos para as três amostras podem trazer informações importantes devido às semelhanças e diferenças

apresentadas. A amostra A2Co (Co) apresenta composição diferente de A4Ni e A5Ni (Ni), mas mesmas características morfológicas que A4Ni. Desta forma, poderemos analisar as contribuições gerais devido a aspectos morfológicos e/ou características específicas de cada sistema (composição, estrutura cristalina, etc).

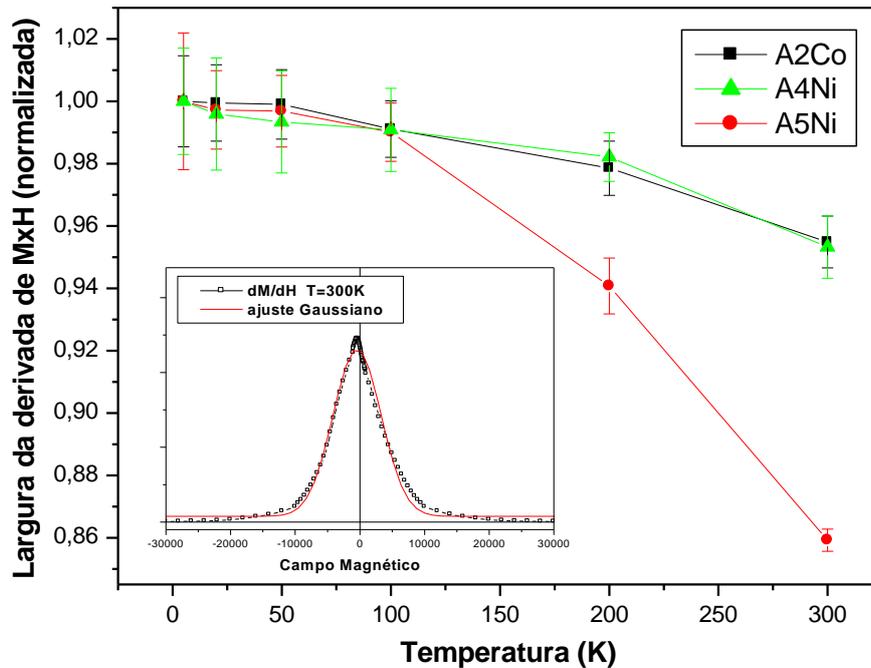
Ao analisar-se uma curva de histerese magnética, deve-se dar bastante atenção à sua forma. Em um sistema ideal, de monodomínio magnético, que sofre reversão da magnetização de forma totalmente coerente e síncrona, uma forma “retangular” é esperada para o *loop*. Para estes sistemas simples, não-interagentes, o modelo de Stoner-Wolfarth descreve de forma satisfatória as características magnéticas apresentadas. Histereses inclinadas são características de sistemas interagentes ou que apresentam ligeiras diferenças entre seus constituintes (diferentes tamanhos de grãos ou defeitos, por exemplo), de maneira que os valores representados refletem de fato uma média do que ocorre na amostra como um todo.

Para verificar esse comportamento, foram calculados os valores das “meia-larguras” das derivadas das histereses magnéticas ( $dM/dH$  = suscetibilidade magnética) no primeiro processo de reversão, isto é, do campo máximo até o campo mínimo aplicados. As derivadas (suscetibilidade) apresentam um pico em valores próximos aos de campo coercivo para todas as amostras, com forma Gaussiana. Na Figura 5.27 observamos uma curva típica da derivada da magnetização e seu ajuste do tipo Gaussiano, do qual obteve-se o valor da meia-largura. Estes valores estão graficados na mesma figura, normalizados e em função da temperatura.

Quanto maior o valor da meia-largura, mais distante do sistema ideal a amostra se encontra. Observamos que para as três amostras, o efeito de interação é dependente da temperatura, mas é muito mais pronunciado na amostra A5Ni.

Essa maior dependência com a temperatura para a amostra A5Ni provavelmente é decorrente da existência de imperfeições e distribuições nos tamanhos de grão, por exemplo, maximizados pelo maior diâmetro dos nanofios. Estes fatores podem exercer grande influência na magnetização do sistema,

promovendo uma distribuição nos valores de energia locais característicos, implicando na existência de uma distribuição de campos de reversão da magnetização.

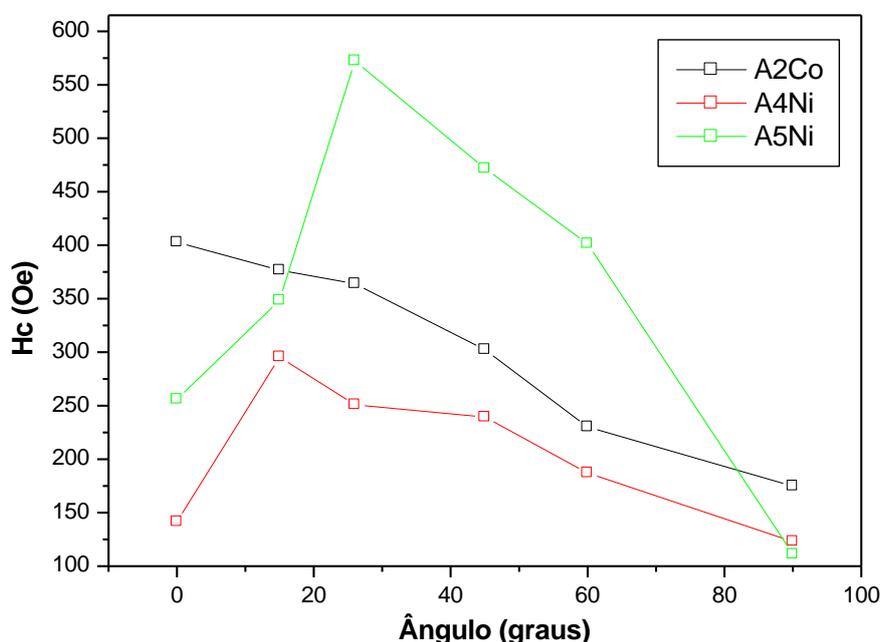


**Figura 5.27:** Largura da suscetibilidade magnética (derivada da curva MxH) normalizada em função da temperatura para cada amostra. O “inset” representa uma curva típica da qual foram retirados os valores da largura da derivada e seu respectivo ajuste do tipo gaussiano, para a amostra A2Co em T=300 K na configuração paralela.

Para as amostras A2Co e A4Ni, que possuem mesmo diâmetro, o comportamento é o mesmo, apesar das composições e estruturas cristalinas diferentes, sugerindo desta forma, que de fato o diâmetro maior e conseqüentemente menor separação entre nanofios são fatores determinantes no processo de aumento da interação dipolar entre nanofios, apontado como fator crucial para explicação das anomalias observadas em cada caso.

O comportamento de  $H_c$  com o ângulo, mostrado na Figura 5.28 para a temperatura de 5K, está de acordo com o que já foi exposto anteriormente. Para cada faixa de ângulos, os mecanismos de reversão da magnetização podem

atuar de maneiras distintas, e são amplamente influenciados pela existência de interações do tipo dipolares entre os nanofios, mais evidentes na amostra A5Ni, de maior diâmetro. Para a amostra A2Co, a existência de uma alta anisotropia do tipo magnetocristalina é suficiente para minimizar o efeito de aparecimento de um ângulo para o qual ocorre a transição entre principais mecanismos de reversão da magnetização. Para cada amostra foi possível se determinar a direção do eixo fácil da magnetização, a partir do máximo valor de  $H_c$  encontrado em cada caso.

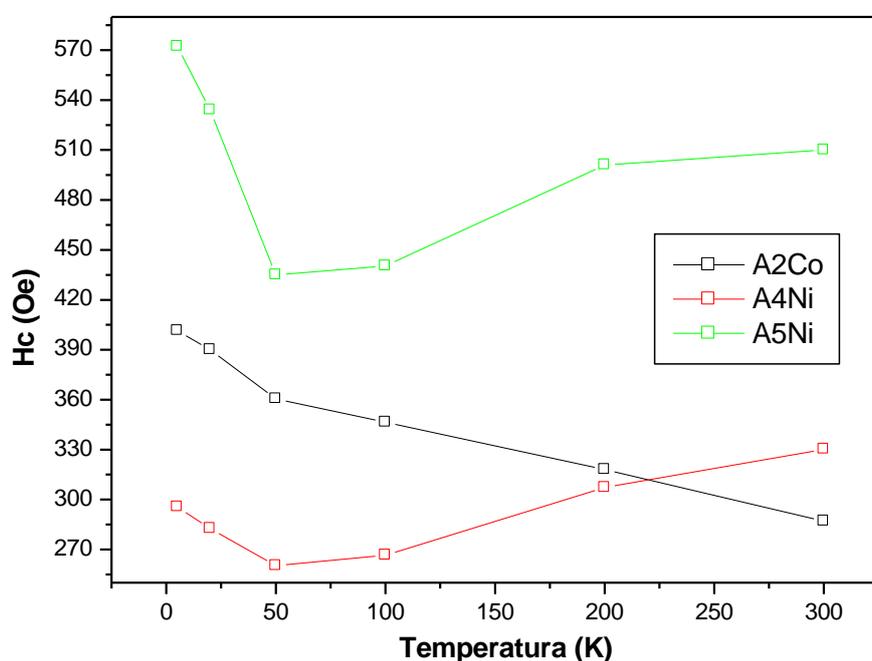


**Figura 5.28:** Campo coercivo ( $H_c$ ) em função do ângulo para as três amostras, obtidos a partir das curvas de histerese realizadas em 5 K.

Na Figura 5.29 observamos os valores de  $H_c$  em função da temperatura para as três amostras, obtidos a partir das curvas de histerese realizadas na direção do eixo fácil ( $0^\circ$  para A2Co,  $15^\circ$  para A4Ni e  $26^\circ$  para A5Ni). O comportamento da curva referente à amostra A2Co é nitidamente diferente das demais, em decorrência (muito provavelmente) da existência de uma forte

anisotropia magnetoelástica nas amostras de níquel, completamente dependente da temperatura.

As comparações sugerem, desta forma, que tanto os processos de definição do eixo fácil quanto os mecanismos de reversão da magnetização atuantes, são dependentes de fatores intimamente relacionados, como existência ou não de anisotropia magnetocristalina e/ou magnetoelástica e interações dipolares entre os nanofios.



**Figura 5.29:** Campo coercivo ( $H_c$ ) em função da temperatura para as três amostras, obtidos a partir das curvas de histerese realizadas na direção do eixo de fácil magnetização ( $0^\circ$  para A2Co,  $15^\circ$  para A4Ni e  $26^\circ$  para A5Ni).

## 6- Conclusões e Perspectivas

Devido à sua relativa facilidade de fabricação e características peculiares apresentadas em escala nano, as *templates* de alumina anódica porosa são atualmente utilizadas como alternativa a métodos mais sofisticados e caros de nanofabricação. Neste trabalho foram fabricadas e caracterizadas amostras formadas por arranjos de nanofios magnéticos (Co e Ni) utilizando-se *templates* porosas de alta qualidade.

Um grande avanço foi obtido com relação à qualidade das *templates* fabricadas, em comparação com os outros trabalhos já desenvolvidos pelo grupo. As condições ideais foram determinadas experimentalmente e possibilitaram a obtenção de *templates* com alta densidade de poros regulares em uma arquitetura que favoreceu o processo de eletrodeposição dos nanofios, utilizando-se o método de anodização em duas etapas. O processo de formação de dendritos ao fundo dos poros, criando canais onde a condução elétrica é facilitada, promoveu um grande aumento na eficiência do processo de deposição, possibilitando a obtenção de amostras com excelente fator de preenchimento a partir da técnica de eletrodeposição pulsada.

As peculiaridades observadas na caracterização magnética possibilitaram um maior entendimento dos mecanismos relacionados à definição do eixo de fácil magnetização e de reversão da magnetização. Os efeitos decorrentes das diferentes formas de energias de anisotropia também foram analisados.

Para a amostra A2Co, composta de nanofios de Co de 6  $\mu\text{m}$  de comprimento e 65 nm de diâmetro médio, os resultados sugerem que:

- o efeito da anisotropia magnetocristalina é importante devido ao tipo de estrutura exibida (*hcp*), mas a anisotropia de forma é dominante para os nanofios estudados, o que implica na definição do eixo de fácil magnetização na direção paralela ao comprimento dos nanofios;
- as características geométricas, como diâmetro e distância dos nanofios, são fatores determinantes para o comportamento da magnetização, pois possibilitam a existência de interação inter-nanofios, por acoplamento dipolar;
- apesar de existente, o efeito de magnetostricção não desempenha papel importante nos processos estudados;
- a variação do campo coercivo com o ângulo entre o eixo dos nanofios e campo magnético aplicado sugere a existência de faixas angulares para as quais um dos processos possíveis de reversão da magnetização tornam-se mais expressivos.

Para as amostras de Ni (A4Ni e A5Ni) podemos sumarizar os seguintes resultados:

- o efeito da anisotropia magnetocristalina não desempenha papel importante na determinação das características magnéticas das amostras, pois apresenta valores de energia pequenos comparados à outras formas de anisotropia, em decorrência do tipo de estrutura exibida (cúbica *fcc*);
- as interações inter-nanofios desempenham papel importante, evidenciados pelas diferenças exibidas entre as duas amostras com diâmetros e separação entre nanofios diferentes;
- a energia de anisotropia magnetoelástica apresenta-se em valores comparáveis com a energia de anisotropia de forma, desempenhando papel fundamental na definição do eixo de fácil magnetização em cada caso;

- o estudo do campo coercivo em função do ângulo sugere a existência de um ângulo crítico a partir do qual o processo de reversão da magnetização é alterado.

O estudo comparativo entre amostras de diferentes composições mas com mesmas características morfológicas (mesmo diâmetro e comprimento de nanofios) e entre amostras com mesma composição mas morfologias diferentes, possibilitou uma interpretação importante quanto à origem dos comportamentos observados, permitindo diferenciar efeitos inerentes à natureza nos materiais, como cristalinidade ou magnetoelasticidade, e efeitos decorrentes de interações favorecidas geometricamente, como é o caso das interações magnetostáticas inter-nanofios.

As perspectivas de continuidade do trabalho são baseadas na obtenção de novos arranjos de nanofios com dimensões diferenciadas (maiores ou menores diâmetros) e/ou materiais diferentes, além de uma possível caracterização por meio de medidas de transporte elétrico.

## 7- Referências Bibliográficas

- BÉRON, F., “Propriétés magnétostatiques de réseaux de nanofils via les courbes de renversement du premier ordre”, *Ph. D. thesis, Université de Montréal, Montréal, Canada* (2008)
- CARDOSO, M. L., “Nanoarquitetura em Sistemas de Alumina Anódica Porosa e Configurações Magnéticas de Partículas de Co Eletrodepositadas”. *Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar* (2006).
- CHIKAZUMI, S. *Physics of Magnetism*, John Wiley & Sons, (1964)
- COEY, J. M. D., *Magnetism and Magnetic Materials*, Cambridge University Press, New York, (2009).
- DE OLIVEIRA, C. P., “Aspectos Teóricos da Eletrodeposição de Nanoestruturas de Cobalto em Alumina Anódica Porosa e sua Caracterização Magnética”, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar* (2009).
- DIGGLE, J. W., DOWNIE, T. C. and GOULILDING, C. W., “Anodic oxide films on aluminum”, *Chemical Review*, 69, 365 (1969)
- ESCRIG, J. *et al*, *Nanotechnology*, 18, 445706 (2007)
- GUIMARAES A. P., *Principles of Nanomagnetism* (Springer, 2009).
- HAN, G. C., ZONG, B. Y., LUO, P., WU, Y. H., *Journal of Applied Physics*, 93, 9202-9207 (2003)
- HOAR, T. P. AND N. F. MOTT, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 9, 97 (1959).

JESSENSKY, O., F. MULLER, and U. GOSELE, *Applied Physics Letters* 72, 1173 (1998).

JESSENSKY, O., F. MULLER, and U. GOSELE, *Journal of The Electrochemical Society* 145, 3735 (1998).

KAITSU, I.; INAMURA, R.; TODA, J. & MORITA, T., "Ultra high density perpendicular magnetic recording technologies", *Fujitsu Scientific and Technical Journal*, 42(1), 122 – 130. (2006)

KELLER, F., HUNTER, M., ROBINSON, D., "Structural features of coating on aluminum", *Journal of Electrochemical Society*, 100, 411 (1953)

KUMAR, A., S. FAHLER, H. SCHLORB, K. LEISTNER, AND L. SCHULTZ, *Physical Review B*, 73, 064421 (2006).

MASUDA H. *et al*, "Square and Triangular Nanohole Array Architectures in Anodic Alumina", *Advanced Materials*, 13, 189 (2001)

MASUDA, H. and K. FUKUDA, *Science* 268, 1466 (1995).

NIELSCH, K. *et al*, "Self-ordering Regimes of Porous Alumina: The 10% Porosity Rule", *Nano Letters*, 2, 677 (2002)

O'SULLIVAN, J. P. and WOOD, G. C., "Morphology and Mechanism of formation of porous films on aluminum", *Proceeding of the Royal Society of London Series A – Mathematical and Physical Science*, 317, 511 (1970)

OZIN, G. A., CADEMARTIR, L., *Nanochemistry*, 5, No. 11, pp. 1240–1244 (2009).

- PARKHUTIK, V. P. and V. I. SHERSHULSKY, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 25, 1258 (1992).
- PARKIN, S. S. P., HAYASHI, M. and THOMAS, L., *Science*, 320, 190 (2008).
- PAULUS, P. M., F. LUIS, M. KROLL, G. SCHMID, and L. J. DE JONGH, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 224, 180 (2001).
- SCHIO, P. N. M., “Propriedades Magnéticas de nanofios de Cobalto auto-formados por deposição à laser pulsado”, *Tese de Doutorado, Universidade Federal de São Carlos - UFSCar* (2012).
- SCHLESINGER, M., and M. PAUNOVIC, *Modern Electroplating*, Wiley (2000).
- SHIMIZU, K., K. KOBAYASHI, G. E. THOMPSON, and G. C. WOOD, *Philosophical Magazine Part B*, 64, 345 (1991).
- SOUZA *et al.*, “Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications”, *Applied Physics Reviews*, 1, 031102, 2014
- STONER E. C. AND WOHLFARTH, E. P., *Philosophical Transactions of the Royal Society A*, 240, 599 (1948).
- SULKA, G. D., “Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing”, *Nanostructured Materials and Eletrochemistry*, 1-116 (2008)
- THOMPSON, G. E., WOOD, G., “Anodic films on aluminium”, *Treatise on Materials Science and Technology*, v.23 (1983)
- THOMPSON, G. E. AND WOOD, G. C., *Nature* 290, 230 (1981).

VELAZQUEZ, J., C. GARCIA, M. VAZQUEZ, AND A. HERNANDO, *Journal of Applied Physics*, 85, 2768 (1999).

VIDAL, F. et al, "Mechanism of Localization of the Magnetization Reversal in 3 nm Wide Co Nanowires", *Physical Review Letters*, 109, 117205 (2012)

VIVAS, L. G., M. VÁZQUEZ, V. VEGA, J. GARCÍA, W. O. ROSA et al., *Journal of Applied Physics*, 111, 07A325 (2012).