

**Universidade Federal de São Carlos**  
**Centro de Ciências Exatas e tecnologia**  
**Programa de Pós-Graduação em Física**

**Márcia Lourenço Cardoso**

Nanoarquitetura em sistemas de alumina anódica porosa e  
configurações magnéticas de partículas de Co  
eletrodepositadas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Física da Universidade Federal de São Carlos como  
parte dos requisitos para a obtenção título de  
DOUTORA EM CIÊNCIAS. Área de Concentração:  
Física da Matéria Condensada

**Márcia Lourenço Cardoso**

Nanoarquitetura em sistemas de alumina anódica porosa e  
configurações magnéticas de partículas de Co  
eletrodepositadas

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Física da Universidade Federal de São Carlos como  
parte dos requisitos para a obtenção título de  
DOUTORA EM CIÊNCIAS. Área de Concentração:  
Física da Matéria Condensada

Orientador: Prof. Dr. Adilson J. A. de Oliveira – DF/UFSCar

Co-Orientador: Prof. Dr. Ernesto C. Pereira – DQ/UFSCar

- São Carlos, SP -  
2006

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

C268ns

Cardoso, Márcia Lourenço.

Nanoarquitetura em sistemas de alumina anódica porosa e configurações magnéticas de partículas de Co eletrodepositadas. -- São Carlos : UFSCar, 2006.  
125 p.

Tese (Doutorado) -- Universidade Federal de São Carlos, 2005.

1. Propriedades magnéticas. 2. Alumina porosa. 3. Eletrodeposição. 4. Cobalto. 5. Exchange bias. I. Título.

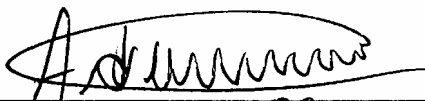
CDD: 538.3 (20<sup>a</sup>)

**MÁRCIA LOURENÇO CARDOSO**

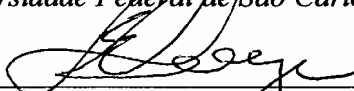
**Tese de Doutorado submetida à  
Coordenação do Programa de Pós-  
Graduação em Física, da Universidade  
Federal de São Carlos, como requisito  
parcial para a obtenção do título de  
Doutora em Ciências.**

Aprovada em 30 / 11 / 2005.

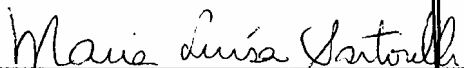
**BANCA EXAMINADORA**



*Prof. Dr. Adilson Jesus Aparecido de Oliveira (orientador)  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar*



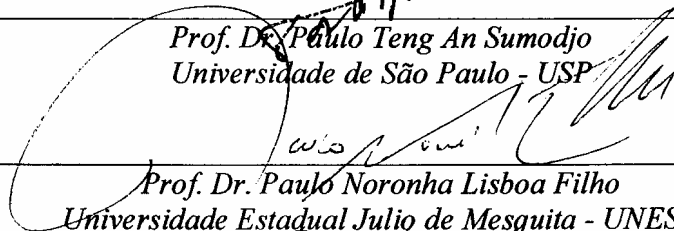
*Prof. Dr. Ernesto Chaves Pereira de Souza (co-orientador)  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar*



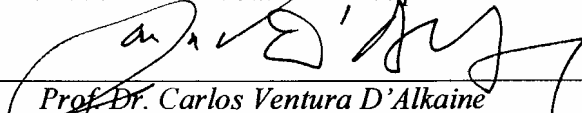
*Prof. Dra. Maria Luísa Sartorelli  
Universidade Federal de Santa Catarina - UFSC*



*Prof. Dr. Paulo Teng An Sumodjo  
Universidade de São Paulo - USP*



*Prof. Dr. Paulo Noronha Lisboa Filho  
Universidade Estadual Júlio de Mesquita - UNESP*



*Prof. Dr. Carlos Ventura D'Alkaine  
Universidade Federal de São Carlos - UFSCar*

...e finalmente,  
após dias e dias colando delicadamente todos aqueles pedaços de papel,  
ela terminou suas asas,  
saiu de casa,  
se dirigiu alegremente até a beira do penhasco,  
respirou fundo e saltou.

M.

## *Agradecimentos*

- Aos Profs. Drs. Adilson J. A. de Oliveira e Ernesto C. Pereira, pela orientação e disposição a mim dedicada;

- Ao Prof. Dr. Wilson Aires Ortiz pela ajuda e sugestões durante a realização deste trabalho;

- Aos colegas de laboratório, em especial ao José Varalda, Paulo Souza, Flora que muito me ajudaram com nossas discussões;

- Aos técnicos da criogenia, vidraria, microscopia e das oficinas mecânica e eletrônica pela disponibilidade na prestação de serviços;

- À FAPESP pela bolsa concedida e ao CNPq pelo apoio financeiro;

- Aos colegas de trabalho do GSM e do LIEC, e a todos que direta ou indiretamente contribuíram para a execução deste trabalho;

- À minha família, incluindo o Surdinho, que tanto me fortaleceu e compreendeu nestes anos.

Em especial gostaria de agradecer às pessoas que ao longo destes dez anos de UFSCar foram muito especiais em minha vida. Agradeço:

À Dri, seu nome sozinho aqui já diz tudo. Valeu, culega!;

Aos professores Paulo Daniel, Alcaraz, Paulo César, Lima, Pizani, Rino e Lúcia Mascaro e D'Alkaine;

Aos figuras mais figuras: XUCRO!, Lemão, Gambá (ah-ha), Ti ti ti, Strix, Loira, Bio Bento XVI, TG, Colato, Ferrnándó (paraguaio), Sandra, Rogério, Rulli, Carlos

Eduardo, Blilvinho, P. Noronha, Marlan, Valéria Cabeleireira, Mininho, Edson, Valyffffe9ria (ostra), Pati, Lu (e família), Clark, Pocrifka e Briminha e à Mãe do menino da bolha;

Aos técnicos Luís (pactuado com Deus) e Cláudio (e sombra) por sempre me atenderem com paciência, bastante paciência...;

Aos que sempre estiveram lá quando precisei: Bife (em todos estes anos), I., Inha, Lúcia Ortiz, Guinim, Lanfredi, Manga,... foram muitos... MUITOS...

Aos amigos de prato, cinema e festas e àqueles de todo dia, cujos nomes não caberiam aqui... (ou caberiam?)

## *Resumo*

A presente de doutorado apresenta os resultados sobre o processo de fabricação de filmes de alumina anódica porosa, da eletrodeposição de Co-CoO e do comportamento magnético desta estrutura.

Foram obtidos filmes de alumina com distribuição superficial mono e bi-modal de raio de poros a partir do processo anodização de duas etapas. Observamos que a modificação dos valores da corrente de anodização e temperatura da solução da primeira para a segunda etapa levaram a formação de poros não paralelos. Esse processo foi principalmente afetado pela mudança do primeiro parâmetro.

Os íons de Co foram eletrodepositados sobre substrato de alumina aplicando um potencial pulsado de forma senoidal. Este procedimento proporcionou a formação de um sistema granular de Co-CoO. As amostras apresentaram grandes campos coercivos, sendo que esse campo foi maior na direção perpendicular ao plano do substrato para a amostra feita com o menor tempo de deposição. Para tempos maiores o eixo fácil de magnetização esteve no plano da superfície da amostra, onde o campo coercivo foi maior.

A presença do óxido de Co foi verificada a partir da observação do fenômeno de “exchange bias”, tanto na direção paralela e perpendicular ao plano do substrato, estando este presente até a temperatura de 250 K. Os resultados também mostraram que porção antiferromagnética é composta por domínios e que a rotação dos momentos da interface ferromagnética/antiferromagnética ocorre próximo à temperatura de bloqueio.



## *Abstract*

This thesis presents results on tailoring porous anodic alumina films, the Co-CoO electrodeposition on alumina template and the magnetic behavior of such system.

Mono and bi-modal pore distribution at the film surface were obtained in a two-step anodization. It was observed the growth of non parallel pores when temperature or current were modified from the first to the second step. The current plays the great role in the top layer morphology modification.

The Co ions were electrodeposited on regular  $\text{Al}_2\text{O}_3$  membrane under an sine waveform potential. This procedure provided the formation of a granular system of Co-CoO. For small times of deposition the sample presents major value of the coercive field in the perpendicular to plan of the substrate direction. Carrying out the electrodeposition for a long period the magnetization easy axis goes to the sample surface plane, where the coercive field was major.

The existence of Co oxide was inferred through of magnetization measurements. It was detected "exchange bias" fields, results of the coupling between antiferromagnetic/ferromagnetic portion of the sample. This phenomenon was observed in both directions of the samples at 250 K. The results also show the domain formation on a antiferromagnetic portion at the ferro/antiferromagnetic interface. Such domains were allowed to rotation near the blocking temperature.

## Índice de Figuras

Figura 1	: Compatibilidade dimensional de agentes químicos e biológicos para materiais nanoestruturados e faixa de aplicação de técnicas comumente utilizadas na detecção <sup>[5]</sup> ...	3
Figura 2	: Curva de fluorescência de cápsulas de alumina com diâmetro de poros de 25, 40 e 55 nm <sup>[6]</sup> . A normalização foi feita pelo valor da concentração média em um tempo infinitamente longo, $C_{\infty}$ .....	4
Figura 3	: Simulação do caminho óptico realizado em um material convencional (a) e em um cristal fotônico (b) <sup>[7]</sup> .....	5
Figura 4	: Representação esquemática da formação de domínios em uma média granular do tipo CGC <sup>[9]</sup> .....	6
Figura 5	: Representação esquemática da estrutura da camada porosa de alumina sobre um substrato de Al. ....	8
Figura 6	: Representação esquemática do transporte iônico durante o crescimento anódico da alumina na região com maior atividade durante o processo de oxidação <sup>[20]</sup> .....	10
Figura 7	: Esquema representativo do da formação da estrutura porosa <sup>[22]</sup> .....	13
Figura 8	: Curva de anodização do alumínio em solução de 4% de ácido $H_3PO_4$ com 5 mA/cm <sup>2</sup> à temperatura ambiente <sup>[23]</sup> . Os pontos indicam na curva os tempos de 0 s (I), 10 s (II), 50 s (III), 100 s (IV), 150 s (V), 420 s (VI) .....	13
Figura 9	: Micrografias de AFM para a anodização do alumínio em solução de 4% de ácido $H_3PO_4$ com 5 mA/cm <sup>2</sup> à temperatura ambiente <sup>[23]</sup> por diferentes tempos. A superfície texturizada do eletrodo eletropolido pode ser observada nas imagens (a) e (b) e representam o ponto I na curva de anodização. As imagens obtidas com os tempos de anodização de 10, 50, 100, 150 e 420 s são mostradas nas imagens (c), (d), (e), (f) e (g) e representam respectivamente os pontos II, III, IV, V, VI mostrados na curva de anodização. ....	14
Figura 10	: Representação esquemática da composição da parede do poro ao longo da distância radial <sup>[27]</sup> , visão superior em (a) e lateral em (b). Em (c) e (d) é mostrada a visão inferior dos poros antes e depois do ataque químico <sup>[29]</sup> , respectivamente. ....	17
Figura 11	: Representação esquemática da célula porosa em vista superior e lateral <sup>[12]</sup> .....	18
Figura 12	: Representação esquemática da evolução no formato do poro durante a anodização de uma folha de alumínio com irregularidades superficiais <sup>[33]</sup> .....	21
Figura 13	: (a) Vista lateral dos poros ramificados. (b) a (e) modelo de surgimento da ramificação na base da célula porosa <sup>[34]</sup> .....	22
Figura 14	: Modelo da célula utilizada nas anodizações do alumínio. ....	24
Figura 15	: Processo de determinação da área média dos poros a partir de uma micrografia obtida por um microscópio eletrônico de varredura. Em (a) é mostrada a imagem original. Em (b) é definida a escala de tons de cinza que o software considerará como sendo um poro. Em (c) a imagem com os poros selecionados é binarizada e em seguida contada (d) .....	27
Figura 16	: Curva de diferença de potencial versus tempo (a) e micrografia (b) da amostra obtida a partir da anodização realizada em solução de 0,1 M $H_3PO_4$ à 24 °C com densidade de corrente de 10 mA/cm <sup>2</sup> por 1000 s. ....	30
Figura 17	: Curvas de corrente versus tempo dos eletrodos S02 e S03, obtidos a partir da anodização realizada em solução de 0,3 M $H_2C_2O_4$ à 2 °C com potencial de 40 V (a) e 10	

- V (b), respectivamente. Foram realizadas duas etapas de anodização, de 2400 e 600 s e entre estas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1. .... 31
- Figura 18 : Micrografia do eletrodo S02, obtidos a partir da anodização realizada em solução de 0,3 M  $H_2C_2O_4$  à 2 °C com potencial de 40 V (a). Foram realizadas duas etapas de anodização, de 2400 e 600 s e entre estas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico. Conforme Tabela 1. .... 33
- Figura 19 : (a) Micrografias do eletrodo S04 anodizado à temperatura ambiente por 90 min em 0,1 M  $H_3PO_4$  com 20 mA/cm<sup>2</sup>. (b) Distribuição do raio de poro; as linhas são guia para os olhos. .... 34
- Figura 20 : (a) Micrografias do eletrodo S05 anodizado à temperatura ambiente em duas etapas de 60 e 30 minutos em 0,1 M  $H_3PO_4$  com 20 mA/cm<sup>2</sup>. (b) Distribuição do raio de poro; as linhas são guia para os olhos.. .... 35
- Figura 21 : Micrografias lateral do eletrodo S05 anodizado à temperatura ambiente em duas etapas de 60 e 30 minutos em 0,1 M  $H_3PO_4$  com 20 mA/cm<sup>2</sup>. .... 36
- Figura 22 : (a) Curvas de diferença de potencial versus tempo do eletrodo S06. O filme, anodizado em 0,1 M  $H_3PO_4$  com 20 mA/cm<sup>2</sup>, foram obtidas em duas etapas. A primeira realizada por 3600 s à 6 °C e a segunda por 1800 s à 24 °C, mostradas no gráfico em preto e azul, respectivamente. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1. Em detalhe são mostrados os instantes iniciais da curva. (b) Micrografia da estrutura porosa com ampliações de 30.000  
37
- Figura 23 : Micrografias de diferentes regiões do eletrodo S06, anodizado em 0,1 M  $H_3PO_4$  com 20 mA/cm<sup>2</sup> em duas etapas. A primeira realizada por 3600 s à 6 °C e a segunda por 1800 s à 24 °C. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1. .... 38
- Figura 24 : Micrografias transversal do eletrodo S06, anodizado em 0,1 M  $H_3PO_4$  com 20 mA/cm<sup>2</sup> em duas etapas. A primeira realizada por 3600 s à 6 °C e a segunda por 1800 s à 24 °C. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1. .... 39
- Figura 25 : Micrografias de diferentes regiões do eletrodo S07, anodizado em 0,1 M  $H_3PO_4$  em duas etapas. A primeira realizada por 3600 s à 6 °C com 10 mA/cm<sup>2</sup> e a segunda por 1800 s à 24 °C com 20 mA/cm<sup>2</sup>. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1. .... 40
- Figura 26 : Esquema representativo das estruturas porosas regulares e assimétricas, (a) e (b), respectivamente. (c) apresenta as diferentes regiões obtidas devido à existência de diferentes direções de eixo de poro, como indicado em (d). .... 41
- Figura 27 : Curva de diferença de potencial versus tempo do Al comercial (eletrodo S08) com 1 cm<sup>2</sup> realizada por 40 minutos à 7 °C em solução de 0,1 M  $H_3PO_4$  com 3,5 mA/cm<sup>2</sup>. Em detalhe o período inicial da curva de crescimento. A seta indica o descolamento de uma grande região protegida por esmalte. .... 42
- Figura 28 : Micrografias da estrutura porosa crescida sobre um substrato de alumínio comercial, eletrodo S08, por 40 minutos à 7 °C em solução de 0,1 M  $H_3PO_4$  com 3,5 mA/cm<sup>2</sup>. A estrutura de poros crescida do lado mais, (a), e menos polido, (b). .... 42
- Figura 29 : Micrografias do eletrodo S09, anodizado em 0,1 M  $H_3PO_4$  com 7 mA/cm<sup>2</sup> em duas etapas. A primeira realizada por 1800 s à 7 °C e a segunda por 600 s à 26 °C. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1. .... 43
- Figura 30 : Micrografias de diferentes regiões do eletrodo S09, anodizado em 0,1 M  $H_3PO_4$  com 7 mA/cm<sup>2</sup> em duas etapas. A primeira realizada por 1800 s à 7 °C e a segunda por

600 s à 26 °C. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.....	44
Figura 31 : Micrografias do eletrodo S10, anodizado em 0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> em duas etapas. A primeira realizada por 1800 s à 7 °C com 4 mA/cm <sup>2</sup> e a segunda por 600 s à 26 °C com 8 mA/cm <sup>2</sup> . Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.....	44
Figura 32 : Micrografias de diferentes regiões do eletrodo S10, anodizado em 0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> em duas etapas. A primeira realizada por 1800 s à 7 °C com 4 mA/cm <sup>2</sup> e a segunda por 600 s à 26 °C com 8 mA/cm <sup>2</sup> . Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.....	45
Figura 33 : Micrografia da secção transversal da amostra obtida a partir da anodização em duas etapas realizadas em solução de 0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> à 7 °C com densidade de corrente de 4 mA/cm <sup>2</sup> por 30 minutos e com 8 mA/cm <sup>2</sup> por 10 min à 26 °C, nas primeira e segunda etapas, respectivamente. ....	45
Figura 34 : Representação da desidratação dos íons para diferentes regiões do eletrodo <sup>[40]</sup> .	49
Figura 35 : Esquema representativo da distribuição de corrente na superfície de arranjo regular <sup>[43]</sup> . ....	50
Figura 36 : Estruturas fcc (direita) e hcp (esquerda) do cobalto metálico. As setas verde, amarela e branca indicam respectivamente as direções [100], [110] e [111]. As setas verde e branca indicam respectivamente as direções [10 $\bar{1}$ 0] e [0001] para a fase hcp...	52
Figura 37 : Cronoamperogramas da eletrodeposição de cobalto sobre cobre em eletrólitos de diferentes pHs <sup>[49]</sup> . ....	53
Figura 38 : A direita uma micrografia de SEM dos nanotubos de cobalto <sup>[52]</sup> . ....	56
Figura 39 : Potencial como função do número de pulsos, obtido na deposição de prata em nanotubos de alumina <sup>[48]</sup> . ....	57
Figura 40 : Micrografias obtidas por MEV de nanofios de prata crescidos sobre alumina porosa <sup>[48]</sup> . Em (a) vista superior após o termino da deposição, em (b) logo após a decapagem superficial e em (c) a visão lateral do filme.....	58
Figura 41 : Micrografias fios de Ni crescidos em alumina porosa como função do aumento da frequência de deposição <sup>[55]</sup> de (a) para (d), cujas curvas de corrente como função do tempo são mostradas à direita.....	59
Figura 42 : Micrografia do filme utilizado na voltametria cíclica d Figura 44.....	60
Figura 43 : Representação esquemática da célula e eletrodo (a) vista lateral, e (b) vista da tampa, onde CE é o contra eletrodo, ET o eletrodo de trabalho e ER o eletrodo de referência. ....	61
Figura 44 : Voltametrias cíclicas em solução de 0,07 M de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> e 0,54 M CoSO <sub>4</sub> . As três voltametrias foram realizadas seqüencialmente no mesmo substrato, mostrando a evolução do comportamento eletroquímico da superfície do eletrodo.....	62
Figura 45 : Voltametrias cíclicas em solução de 0,48 M de H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> e 0,96 M CoSO <sub>4</sub> , 0,17 M CoCl <sub>2</sub> e 0,09 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> .....	63
Figura 46 : Curva de corrente versus tempo obtida na eletrodeposição ac de cobalto em solução de 0,96 M CoSO <sub>4</sub> , 0,09 M C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>6</sub> e 0,48 M H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub> com tensão de 11 V ac e frequência de 200 Hz.....	64
Figura 47 : Micrografia do estrutura granular de cobalto depositado por 20 minutos sob a superfície da alumina anódica. ....	65
Figura 48 : Representação esquemática da curva de magnetização de um monocristal de cobalto <sup>[63]</sup> hcp, cujos valores foram obtidos na direção do eixo fácil (vermelho) e duro (azul). 68	68
Figura 49 : Representação esquemática do cristal de CoO.....	69

- Figura 50 : Suscetibilidade magnética de um cristal de CoO como função da temperatura<sup>[65]</sup>.  
70
- Figura 51 : Suscetibilidade magnética de um cristal monocristal em pó (A) e em (B) o pó de Co foi aquecido em ar seco e em seguida resfriado rapidamente ao ar (B)<sup>[67]</sup>. ..... 70
- Figura 52 : Curvas de magnetização como função do campo magnético para amostras de Co eletrodepositado (pH=3,7). As espessuras dos filmes são de 2,5 nm em (a) e de 100 nm em (b)<sup>[50]</sup>. ..... 71
- Figura 53 (a) Curva de magnetização em função do campo magnético de um filme de Co com nanopontos de Co ordenados. A curva pontilhada foi obtida quando o campo aplicado no plano é paralelo ao eixo maior dos pontos de Co. A linha sólida foi obtida com o campo aplicado fora do plano da amostra e paralelo ao eixo menor. (b) A curva pontilhada foi obtida quando o campo foi aplicado fora do plano e paralelo ao eixo menor dos pontos de Co (em substrato de silício). A curva sólida foi obtida quando o campo aplicado estava perpendicular ao filme de Co sem os pontos de Co<sup>[68]</sup>. ..... 72
- Figura 54 : Curvas de magnetização realizadas à 77 K do sistemas de partículas de Co revestidas por CoO<sup>[60]</sup> com (linha contínua) e sem (linha tracejada) a presença de “exchange bias”. ..... 73
- Figura 55 : Esquema representativo da configuração dos momentos magnéticos em diversos pontos do ciclo de histerese de um sistema composto por um ferromagneto e um antiferromagneto.  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  representam os campo coercivos na varredura negativa e positiva, respectivamente. .... 74
- Figura 56 : Configuração do antiferromagneto na interface compensada (superior) e não compensada (inferior)<sup>[69]</sup>. ..... 76
- Figura 57 : Esquema representativo do domínio magnético formado na porção volumétrica, fora da interface F/AF, no modelo de DAAF aplicado à “exchange bias”<sup>[62]</sup>. ..... 77
- Figura 58 : Esquema representativo do diagrama de fase de um DAAF tridimensional<sup>[62]</sup>. A linha  $T_c(B)$  delimita a região antiferromagnética e  $T_i(B)$  mostra a linha que separa a configuração de estado de domínio e a fase paramagnética. .... 78
- Figura 59 : Modelo do sistema F/AF usado nas simulações feitas por Nowak et al.<sup>[62]</sup>. ..... 79
- Figura 60 : Ciclo de histerese FC e ZFC de amostras de Co revestidas por CoO<sup>[70]</sup>. ..... 80
- Figura 61 : Efeito da temperatura no deslocamento do ciclo de histerese<sup>[70]</sup>. A seta indica a temperatura na qual o deslocamento é zero para as amostras com diferentes diâmetros. O Deslocamento\* foi calculado como sendo  $H_{C1}(FC)-H_{C1}(ZFC)$ . ..... 80
- Figura 62 : Catodoluminescência pancromática de CoO como função da temperatura<sup>[73]</sup>. ... 81
- Figura 63 : (a) Curvas de magnetização realizadas à 50 K. (b) e (c) apresentam os resultados de reflexão de nêutrons realizados à 10 K nas regiões de  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , respectivamente<sup>[74]</sup>.  
82
- Figura 64 : (a) Esquema representativo das respostas de magnetometria e de reflexão de nêutrons para diferentes tipos de magnetização. (b) Ciclo de histerese obtido derivado de imagens de magnetometria de efeito Kerr<sup>[75]</sup>. ..... 83
- Figura 65 : Curvas de magnetização FC e ZFC como função da temperatura de grãos de Co revestidos por CoO<sup>[76]</sup>. ..... 83
- Figura 66 : (a) Campo coercivo e de exchange como função da temperatura<sup>[77]</sup>. para amostras com diâmetros de 56 nm (S2) e 87 nm (S3). (b)  $-H_{C1}$  e  $H_{C2}$  como função da temperatura. .... 84
- Figura 67 : (a) Ciclo de histerese magnética do sistema de bicamadas de NiO/NiFe. De (b) a (h) é mostrada a evolução dos domínios magnéticos obtidos a partir do uso da técnica de MOIF e referentes aos pontos indicados no ciclo mostrado em (a). ..... 85
- Figura 68 : À esquerda é mostrado o diagrama esquemático da região amostral - 1- Suporte de amostra; 2- Mecanismo para girar a amostra; 3- Mecanismo para posicionar a

amostra; 4- Visor; 5- Sensor de nível de He; 6- Magneto supercondutor; 7- Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8- Cápsula do sensor SQUID; 9- Pick-up Coil Supercondutor. À direita é mostrada a fotografia do magnetômetro SQUID completo, incluindo gabinete do dewar, dewar, fonte do magneto supercondutor, controlador de temperatura, gabinete, unidade de potência, controlador geral, unidade de controle do fluxo de gás e do magneto, microcomputador, monitor e impressora.....	88
Figura 69 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 5 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra A). .....	91
Figura 70 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 300 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra A). .....	92
Figura 71 : Valores do campo coercivo como função da temperatura obtidos medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme para a Amostra A.	92
Figura 72 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 50 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra A).....	93
Figura 73 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 100 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra A).....	94
Figura 74 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10.000 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra A).....	94
Figura 75 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 5 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra B). .....	95
Figura 76 : Valores do campo coercivo como função da temperatura obtidos medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme para a Amostra B.	96
Figura 77 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 50 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra B).....	97
Figura 78 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 100 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra B).....	98
Figura 79 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 1.0 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra B).....	98
Figura 80 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra B).....	99
Figura 81 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 5 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra C) .....	100
Figura 82 : Valores do campo coercivo como função da temperatura obtidos medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme para a amostra C.	101
Figura 83 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 100 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra C).....	102

Figura 84	: Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra C).....	102
Figura 85	: Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra C).....	103
Figura 86	: Magnetização normalizada como função do campo magnético em 5 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra D).....	104
Figura 87	: Magnetização normalizada como função do campo magnético em 300 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra D).....	105
Figura 88	: Valores do campo coercivo como função da temperatura obtidos medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme para a amostra D.	105
Figura 89	: Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 50 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra D).....	106
Figura 90	: Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 100 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra D).....	107
Figura 91	: Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra D).....	107
Figura 92	: Curva de campo coercivo como função da temperatura para as amostras A, B, C e D obtidas com o campo magnético aplicado na direção paralela ao substrato.....	108
Figura 93	: Curva de campo coercivo como função da temperatura para as amostras A, B, C e D obtidas com o campo magnético aplicado na direção perpendicular ao substrato. .	109
Figura 94	: Centro dos ciclos de histerese FC e ZFC realizados à 5 K. Em detalhe são mostrados os ciclos completos (amostra B). .....	110
Figura 95	: Curvas de $-H_{C1}$ e $H_{C2}$ , obtidos a partir do ciclo FC, como função da temperatura (amostra B) para o campo aplicado na direção perpendicular (a) e paralela (b) à superfície da amostra.....	111
Figura 96	: Curva de campo de “exchange bias” como função da temperatura (amostra B). 112	
Figura 97	: Centro dos ciclos de histerese FC e ZFC realizados à 5 K. Em detalhe são mostrados os ciclos completos (amostra C). .....	113
Figura 98	: Curvas de $-H_{C1}$ e $H_{C2}$ , obtidos a partir do ciclo FC, como função da temperatura (amostra C) para o campo aplicado na direção perpendicular (a) e paralela (b) à superfície da amostra.....	113
Figura 99	: Curva de campo de “exchange bias” como função da temperatura (amostra C). 114	
Figura 100	: Centro dos ciclos de histerese FC e ZFC realizados à 5 K. Em detalhe são mostrados os ciclos completos (amostra D). .....	115
Figura 101	: Curvas de $-H_{C1}$ e $H_{C2}$ , obtidos a partir do ciclo FC, como função da temperatura (amostra D) para o campo aplicado na direção perpendicular (a) e paralela (b) à superfície da amostra.....	115
Figura 102	: Curva do campo de “exchange” como função da temperatura para a amostra D. 116	

Figura 103 : Curva de campo de “exchange bias” como função da temperatura para as amostras B, C e D obtidas com o campo magnético aplicado na direção paralela ao substrato. 117

Figura 104 : Curva de campo de “exchange bias” como função da temperatura para as amostras B, C e D obtidas com o campo magnético aplicado na direção perpendicular ao substrato. 117



# Sumário

<b>I. INTRODUÇÃO .....</b>	<b>1</b>
<b>II. FILMES DE ALUMINA ANÓDICA POROSA .....</b>	<b>8</b>
<b>II.1. Processo de oxidação anódica.....</b>	<b>9</b>
<b>II.2. Estrutura da alumina anódica porosa .....</b>	<b>12</b>
II.2.1. Filme de poros ramificados .....	19
<b>II.3. Procedimento experimental.....</b>	<b>23</b>
II.3.1. Equipamentos e reagentes.....	23
<b>II.4. Resultados e discussões .....</b>	<b>29</b>
II.4.1. Filme anódico poroso regular .....	29
II.4.2. Filme anódico de alumina contendo por poros não paralelos entre si .....	33
<b>III. ELETRODEPOSIÇÃO PULSADA DE Co-CoO SOBRE FILME ANÓDICO DE ALUMINA POROSA .....</b>	<b>47</b>
<b>III.1. Estrutura e morfologia do cobalto eletrodepositado .....</b>	<b>52</b>
<b>III.2. Técnicas experimentais.....</b>	<b>55</b>
III.2.1. Deposição contínua.....	55
III.2.2. Deposição por pulsos.....	56
<b>III.3. Procedimento experimental.....</b>	<b>59</b>
III.3.1. Equipamentos e reagentes.....	59
<b>III.4. Resultados e discussões .....</b>	<b>61</b>
<b>IV. COMPORTAMENTO MAGNÉTICO DO COMPÓSITO Co-CoO ELETRODEPOSITADO SOBRE FILME DE ALUMINA ANÓDICA POROSA .....</b>	<b>66</b>
<b>IV.1. Anisotropia em sistemas magnéticos composto por cobalto .....</b>	<b>67</b>
<b>IV.2. “Exchange bias” .....</b>	<b>73</b>
<b>IV.3. Procedimento experimental.....</b>	<b>87</b>
IV.3.1. Equipamentos e técnicas.....	87
<b>IV.4. Resultados e discussões .....</b>	<b>89</b>
IV.4.1. Amostras estudadas .....	89
IV.4.2. Anisotropia magnética.....	90

Amostra A.....	90
Amostra B.....	95
Amostra C.....	99
Amostra D.....	103
IV.4.3. “Exchange Bias”.....	110
<b>V. CONCLUSÕES.....</b>	<b>119</b>
<b>VI. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>122</b>

# ***I. Introdução***

*O imenso universo nanoscópico*

As revoluções científicas têm grande impacto tanto em centros acadêmicos quanto na indústria. Estas revoluções podem ser classificadas de um modo geral em dois grupos. O primeiro é responsável por revoluções conceituais, as verdadeiras revoluções, como aceito por Thomas Kuhn, no qual, ao longo dos últimos quinhentos anos, podemos citar poucos nomes como os de Copérnico, Newton, Darwin, Maxwell, Freud e Einstein, que realizaram mudanças no paradigma existente. O segundo grupo traz as revoluções tecnológicas, que possibilitam descobertas a serem explicadas e comprovações experimentais de teorias já existentes. Neste grupo encontramos inúmeros exemplos como o uso do telescópio na astronomia, a aplicação de raios-X no estudo de sistemas biológicos e a utilização das simulações computacionais na pesquisa, iniciada por John von Neumann<sup>[1]</sup>.

Em particular, os avanços ocorridos nas últimas décadas são em sua maioria fruto de revoluções tecnológicas, como ocorrido na área de genética, na qual os grandes avanços atuais são fundamentados nos conceitos propostos por Darwin. Neste aspecto, a tecnologia desenvolvida em todas as áreas levou ao estudo de sistemas de baixa dimensionalidade. Nas instituições de pesquisa o estudo de fenômenos associados à baixa dimensionalidade possibilita o aperfeiçoamento de teorias, bem como de equipamentos em um processo de auto-alimentação. Na indústria, a utilização de novas tecnologias pode significar otimização de processos, aumento de produção, redução de custos e, além disso, avanços em nova área de atuação.

É importante notar, assim como feito por Feymann em seu discurso *There's Plenty of Room at the Bottom*<sup>[2]</sup>, que o estudo de sistema de baixa dimensionalidade não está limitado pelo campo da miniaturização, pois estaríamos fadados às mesmas barreiras macroscópicas, como o tempo de produção ou de envio de informação. Neste sentido, uma nova área de pesquisa, voltada para sistemas formados por estruturas de dimensões da ordem de nanômetros, tem se tornado o foco da ciência atual: a nanotecnologia.

Destacam-se sistemas nanométricos em áreas como a de gravação e leitura magnética de informação, envolvendo correntes polarizadas e de tunelamento. Outra aplicação está na medicina que apresenta diariamente novos resultados relacionados ao baixo impacto de procedimentos, à medicamentos com menores efeitos colaterais e à tratamentos com menor tempo para recuperação oriundos da pesquisa em sistemas nanométricos.

Neste sentido, a nanotecnologia vem sendo amplamente incentivada pelos governos e por instituições privadas. Como exemplo temos a criação do Programa Nacional de Nanotecnologia que incentivará ações na área, considerada estratégica para a política industrial e tecnológica do Brasil. O resultado de tais esforços por toda a sociedade é refletido na ciência com o aumento da interdisciplinaridade das novas áreas de pesquisa. Esta comunhão de conhecimentos é encontrada desde o processo de produção e caracterização até a etapa de aplicação nos mais diversos ramos da tecnologia.

Outro importante ramo da nanotecnologia está no monitoramento efetivo e sistemas de controle para detecção e quantificação de fontes de poluição atmosférica<sup>[3,4]</sup>. Desta forma, a ciência busca a produção de sensores biocompatíveis, quimicamente inertes, mas capazes de alterar propriedades eletrônicas na presença de alguma espécie química. Estes materiais devem ser compostos por estruturas com dimensões comparáveis às moléculas e ter características eletrônicas para aplicação como sensores bioquímicos na medicina, bem como no monitoramento ambiental.

A Figura 1 mostra a região de aplicações de técnicas de fabricação de materiais. Como mostrado, as técnicas eletroquímicas possuem grande aplicabilidade na confecção, bem como na detecção em sistemas da ordem de alguns nanômetros até centenas de micrometros<sup>[5]</sup>.

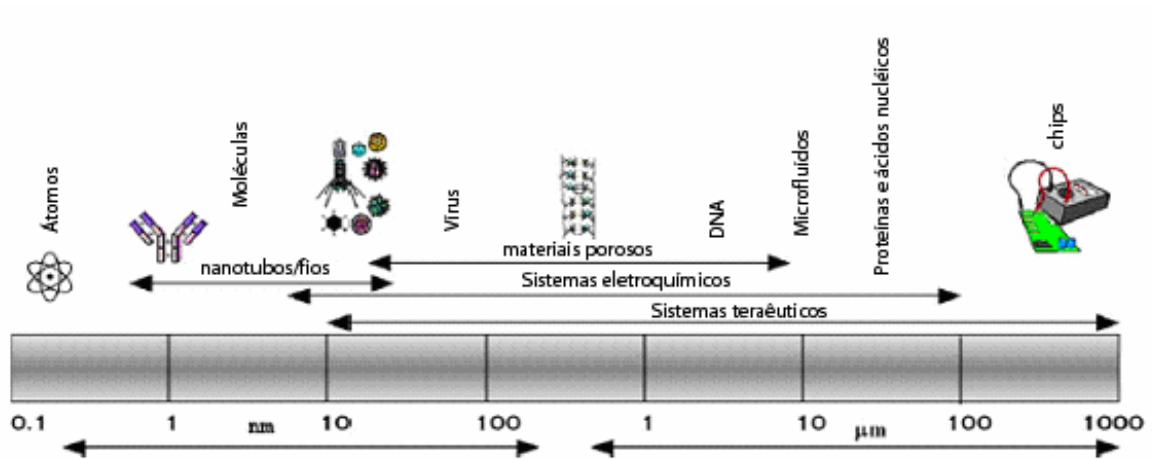


Figura 1 : Compatibilidade dimensional de agentes químicos e biológicos para materiais nanoestruturados e faixa de aplicação de técnicas comumente utilizadas na detecção<sup>[5]</sup>.

Estes fatos nos mostram a grande importância do estudo de materiais e sistemas nanométricos via eletroquímica. Dentre os sistemas de grande impacto atualmente podemos citar o processo de anodização anódica utilizado na fabricação da alumina porosa, cuja aplicação deixou de ser domínio exclusivo de eletroquímicos, sendo utilizada em diversos tipos de sistemas, como o de filtração de gases ou de cápsulas em sistemas biológicos<sup>[6]</sup>.

Um exemplo destes trabalhos foi realizado por Gong et. al.<sup>[6]</sup>. Em seu trabalho, as cápsulas de alumina porosa foram preenchidas por moléculas fluorescentes e seladas com silicone. O sistema foi então colocado em uma solução salina sob agitação e a fluorescência desta solução foi acompanhada ao longo do tempo. Como é mostrado na Figura 2 a difusão das moléculas aprisionadas nas cápsulas foi sensível à variação do diâmetro dos poros de alumina, o que tornará possível o uso de tal sistema no controle do tempo em que um medicamento é liberado das cápsulas para o corpo de um paciente.

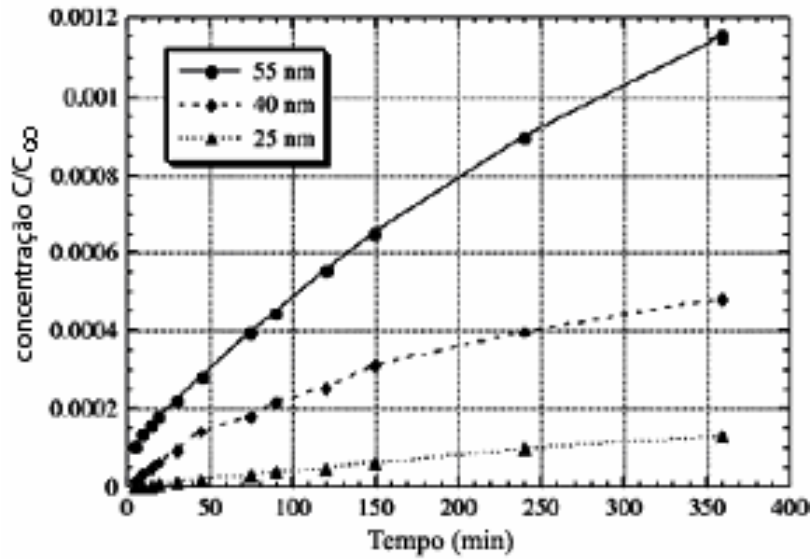


Figura 2 : Curva de fluorescência de cápsulas de alumina com diâmetro de poros de 25, 40 e 55 nm<sup>[6]</sup>. A normalização foi feita pelo valor da concentração média em um tempo infinitamente longo,  $C_{\infty}$ .

Outra aplicação recente da alumina anódica porosa é como cristal fotônico<sup>[7]</sup>.

Neste sistema os fótons que compõem a luz se comportam de maneira similar ao elétron em um semicondutor. Portanto, se um material apresenta periodicidade espacial do índice de refração da ordem do comprimento de onda da luz, poderá existir para certas condições da modulação desta constante, a formação de “band gaps” fotônicos, para as quais não há propagação da luz. Nestas regiões os modos óticos, a emissão espontânea e as flutuações de energia não estão presentes. Desta forma, a manipulação ótica, que teve seu primeiro impacto na ciência após a descoberta do laser em 1960, tem apresentado novas perspectivas após o aprimoramento na fabricação dos materiais nanoestruturados. Este fato possibilitará a criação de dispositivos nos quais exista a curvatura no caminho ótico da luz, como mostra a simulação na Figura 3 (b), isto é, a criação de guias de ondas no domínio ótico com baixa perda de energia. A Figura 3 (a) é mostrada a dispersão esperada sem o uso do cristal fotônico.

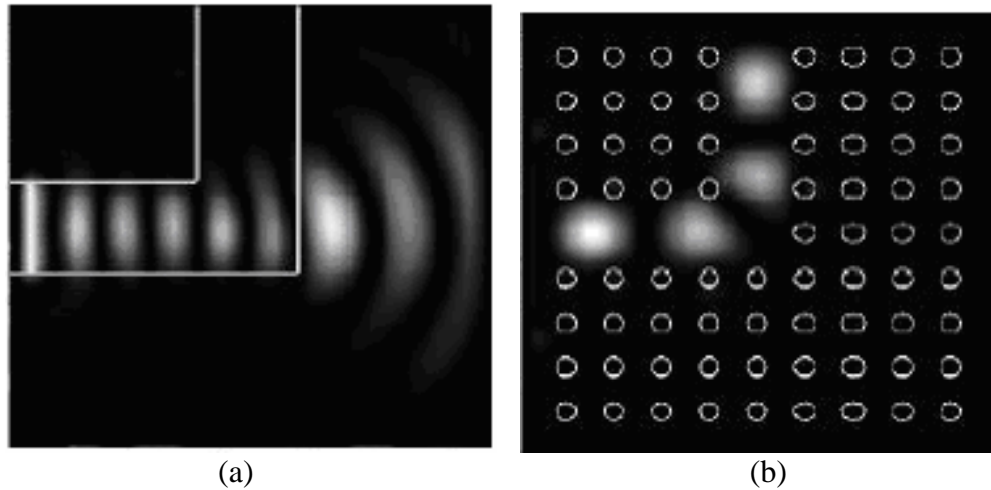


Figura 3 : Simulação do caminho óptico realizado em um material convencional (a) e em um cristal fotônico (b)<sup>[7]</sup>.

Como mostrado na Figura 3 (b) o caminho óptico neste tipo de material será determinado pelo arranjo formado pelos defeitos da rede, os quais introduzem regiões permitidas no interior do “gap”. Desta forma, o feixe de luz estará confinado na região de defeitos, sendo proibida sua propagação em outras direções. A alumina anódica porosa pode ser utilizada para a criação de cristais fotônicos bi-dimensionais quando crescida em condições em que a razão área /comprimento é grande, como mostrado por Masuda<sup>[8]</sup>.

Outros sistemas são os materiais granulares. Nesta área podemos citar duas aplicações distintas; a primeira trata do uso destes materiais em sistema de armazenagem de informação, como esquematizado na Figura 4, para um sistema de mídia CGC (“coupled granular continuous media”). Neste trabalho, realizado por Goodman et. al<sup>[9]</sup>, a informação magnética é armazenada, não em grãos isolados, mas no conjunto de grãos, abaixo de uma camada contínua de filme, cuja densidade de sítios de aprisionamento, “pinning”, é determinada pelo tamanho do grão.



Figura 4 : Representação esquemática da formação de domínios em uma media granular do tipo CGC<sup>[9]</sup>.

A segunda aplicação de sistemas granulares está no processo de formação de nanotubos de carbono. No trabalho realizado por Huh et. al<sup>[10]</sup>, partículas de cobalto depositadas sobre silício serviram como catalisadores, tornando possível o controle do alinhamento e a densidade dos nanotubos à partir do ajuste do tamanho dos grãos.

Com estes exemplos, vemos que são inúmeras as possibilidades de aplicações de sistemas nanométricos, assim como são grandes os desafios a serem enfrentados neste imenso universo nanoscópico.

Neste sentido, esta tese apresenta a nossa contribuição para essa área de conhecimento. São relatados os resultados do crescimento da alumina anódica e o comportamento magnético do cobalto depositado eletroquimicamente. Para facilitar a compreensão o texto foi dividido em três capítulos principais. O primeiro deles trata do estudo da alumina anódica crescida como filme regular para uso na eletrodeposição de cobalto, bem como do filme composto por poros não paralelos entre si, cujo arranjo superficial pode possibilitar a seletividade espacial na deposição de diferentes materiais.

O segundo capítulo contém os resultados da realização de voltametrias cíclicas, para caracterização dos processos de redução e oxidação dos íons de cobalto sobre alumina anódica porosa. Em seguida são mostrados os resultados obtidos a partir da utilização da



técnica de eletrodeposição por pulsos de potencial alternados. O estudo das propriedades magnéticas do sistema Co-CoO formados são apresentadas no terceiro capítulo.

Por fim é apresentado um resumo sucinto das conclusões sobre os dados discutidos.

## II. Filmes de alumina anódica porosa

### *Nanoarquitetura na colméia*

O óxido anódico de alumínio é descrito na literatura desde a década de 30<sup>[11]</sup>. A sua maior aplicação naquela época era em revestimento de superfícies para a proteção à corrosão e no uso decorativo, devido a sua grande capacidade de absorção de pigmentos de coloração e metais eletrodepositados.

Atualmente, o estudo intensivo da oxidação anódica do alumínio<sup>[12,13]</sup> tem levado a um aumento na qualidade das estruturas formadas. Em particular foram desenvolvidas metodologias que permitiram a produção de óxidos porosos de alta qualidade. A Figura 5 mostra o esquema representativo de um filme poroso sobre o substrato metálico de alumínio.

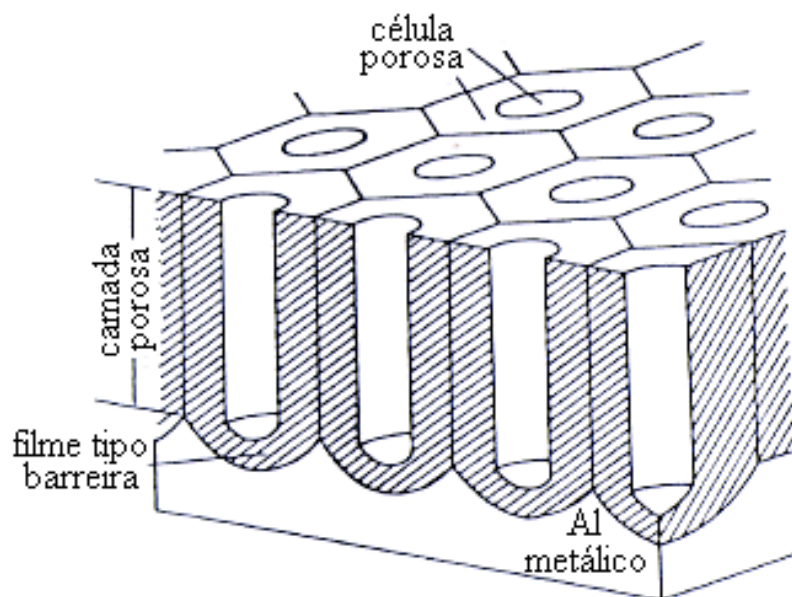


Figura 5 : Representação esquemática da estrutura da camada porosa de alumina sobre um substrato de Al.

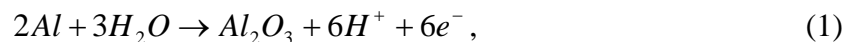
O filme poroso, cujo processo de formação será discutido posteriormente, apresenta poros perpendiculares à superfície em um auto-arranjo de células hexagonais com grande regularidade. Além disso, o baixo custo e facilidade de produção destas estruturas permitem uma ampla utilização como “templates” para a fabricação de diversos materiais<sup>[14]</sup>, como magnéticos<sup>[15]</sup>, semicondutores<sup>[16]</sup> e fotônicos<sup>[17]</sup>.

Estes materiais são utilizados, em escala comercial<sup>[18]</sup>, em diversas aplicações, tais como em biocapsulas nanoporosas<sup>[6]</sup> ou como suporte na formação de membranas de lipídios<sup>[19]</sup>.

Neste capítulo apresentamos novas rotinas de preparação de alumina anódica porosa. Os resultados obtidos mostraram que é possível obter um alto grau de controle nas estruturas formadas. Primeiramente discutiremos as reações envolvidas na formação do óxido, para em seguida compreender o processo de formação e as características da estrutura porosa.

## ***II.1. Processo de oxidação anódica***

O crescimento anódico da alumina está associado a vários processos, cuja equação geral é escrita na forma:



que expressa a quebra da molécula de água para a formação do óxido.

No crescimento anódico, no qual existe a presença de campo elétrico externo, os processos eletroquímicos são decorrência da migração de ânions em direção ao eletrodo de alumínio e de cátions em direção oposta. Desta forma, assim que foi crescida a primeira camada de óxido, tais reações ocorrem em diferentes regiões do sistema alumínio/filme

óxido/eletrólito. Os processos envolvidos na anodização do alumínio serão descritos aqui para a condição em que o filme poroso já está formado. A região escolhida para tal descrição será a base de uma célula porosa, esquematizada na Figura 6, cuja formação será discutida na próxima seção. Esta região do filme foi escolhida, pois apresenta maior atividade dos processos eletroquímicos, tendo em vista que é nela que a espessura, e conseqüentemente a resistividade devido ao filme óxido, são menores. Com a aplicação campo do elétrico externo formam-se linhas de campo que se dirigem ao centro do poro<sup>[20]</sup>, como indicado pelas setas tracejadas na Figura 6, favorecendo o processo de oxidação nesta região.

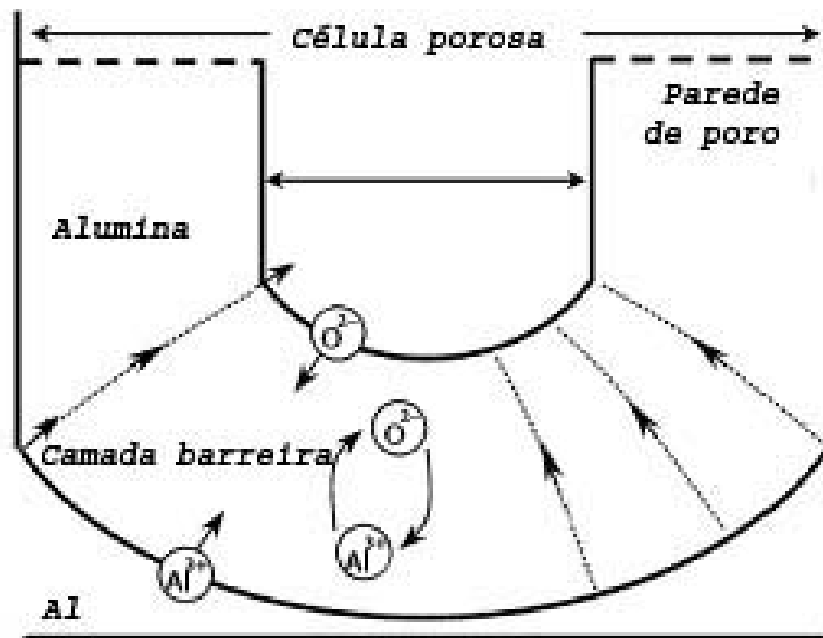


Figura 6 : Representação esquemática do transporte iônico durante o crescimento anódico da alumina na região com maior atividade durante o processo de oxidação<sup>[20]</sup>.

Em condições favoráveis à formação do filme poroso os processos de migração dos ânions de oxigênio da interface óxido/solução em direção ao eletrodo de Al e a formação de H<sub>2</sub> no cátodo ocorrerão de acordo com as reações:



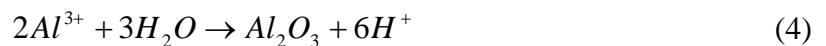
e



respectivamente.

Outro processo possível é a formação do óxido hidratado,  $Al_2O_3 \cdot H_2O$ . Segundo Murphy<sup>[21]</sup> o selamento dos poros ocorre quando as espécies de hidróxidos penetram na camada porosa, substituindo os ânions do eletrólito em que o óxido foi formado. Quando conduzida por tempo suficiente, o selamento impedirá a utilização da estrutura porosa como suporte para a deposição de material no interior de seus poros ou como máscara para transferência de padrão.

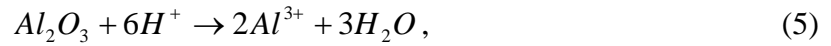
A migração de íons de alumínio em direção ao eletrólito também é possível durante o processo de formação da alumina, como mostra a reação (4):



a qual ocorre na interface óxido/metal. Entretanto, no trabalho de Thompson<sup>[22]</sup> o número de transporte dos íons de alumínio, obtido a partir do uso de um marcador de Xe, foi o mesmo, para filmes crescidos com alta (não poroso) e baixa (poroso) eficiência de corrente. O número de transporte igual a 0,4 foi obtido transformando a concentração de alumínio no eletrólito em filme óxido. Desta forma nas condições em que o filme poroso é formado não há contribuição do íon do metal na formação do óxido, sendo este ejetado para solução.

A perda do alumínio para a solução implica em uma baixa eficiência de corrente para a formação do óxido. À altas eficiências de corrente está associado o crescimento do filme não poroso.

A dissolução do óxido formado, que ocorre ao longo de toda a superfície da estrutura porosa, torna-se muito importante na base do poro, onde existe a maior concentração das linhas de campo. Nesta situação, a dissolução poderá ocorrer em duas etapas; a primeira delas, reação (5) mostra a quebra da molécula de óxido devido à presença de prótons, ou seja, maior acidez, em sua vizinhança. Na segunda, reação (6), o íon  $Al^{3+}$  se liga ao ânion oriundo do ácido presente na solução para a formação de um sal solúvel.



onde  $An$  representa o ânion resultante da dissociação do ácido em solução.

Na presença de alto campo elétrico<sup>[22]</sup> o processo de dissolução é favorecido. Desta forma, as ligações Al-O serão polarizadas de forma a aumentarem a taxa com que o óxido é dissolvido. A dissolução pode passar de valores como 0,1 nm por minuto (dissolução química, sem a presença de campo) para 300 nm por minuto (dissolução assistida por campo), favorecendo o processo de crescimento dos poros, descrito na próxima seção.

Os processos descritos acima são válidos para o crescimento anódico da alumina porosa, no entanto, existem particularidades oriundas do tipo de eletrólito, que determina sua incorporação na estrutura porosa, acidez do meio e do pré-tratamento que serão apresentados na próxima seção. Será discutido também o processo de ruptura que dá origem à estrutura porosa.

## ***II.2. Estrutura da alumina anódica porosa***

O processo de formação da estrutura porosa<sup>[22]</sup> é mostrado esquematicamente na Figura 7. O filme anódico formado nos instantes iniciais, mostrado em (a), desenvolve caminhos de penetração, (b), que para tempos posteriores serão propagados e alargados de forma acentuada em sítios privilegiados, (c), dando origem às células porosas. Este modelo de formação da estrutura porosa é verificado experimentalmente<sup>[23]</sup>.

A Figura 8 mostra a evolução da curva de anodização do alumínio em meio ácido, cuja morfologia do óxido resultante foi acompanhada por microscopia de força atômica (AFM), como mostra a Figura 9. A curva de crescimento anódico da alumina porosa possui

características gerais<sup>[22,29,30]</sup>, que podem ser descritas a partir da curva de anodização<sup>[23]</sup> da Figura 8.

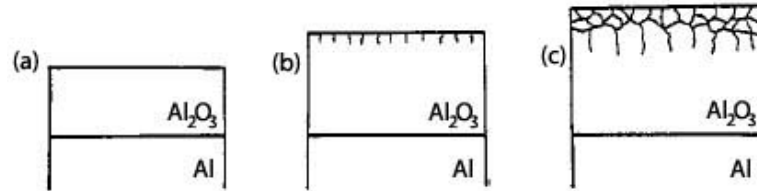


Figura 7 : Esquema representativo da formação da estrutura porosa<sup>[22]</sup>.

No instante inicial, indicado por I na curva, o eletrodo possui a superfície resultante do pré-tratamento, como mostram as micrografias (a) e (b) da Figura 9. Assim que o processo de anodização é iniciado, estágio II, podem ser vistos os caminhos de penetração, mostrados na Figura 9 (c). Isto indica que o processo de nucleação de poros ocorre logo nos instantes iniciais do processo de anodização, ou mesmo, que este processo de texturização pode ser obtido durante o eletropolimento do substrato.

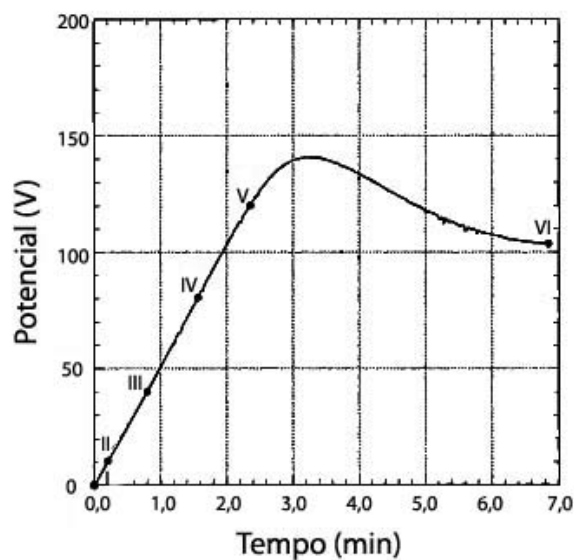


Figura 8 : Curva de anodização do alumínio em solução de 4% de ácido  $H_3PO_4$  com  $5 \text{ mA/cm}^2$  à temperatura ambiente<sup>[23]</sup>. Os pontos indicam na curva os tempos de 0 s (I), 10 s (II), 50 s (III), 100 s (IV), 150 s (V), 420 s (VI).

Para tempos superiores, estágios III, IV e V na Figura 8, a curva de anodização apresenta crescimento linear do potencial com o tempo, o que mostra que ainda há aumento

efetivo na espessura do filme, cujas superfícies podem ser vistas em (d), (e) e (f) na Figura 9, respectivamente. Nesta região os caminhos de penetração já formados são desenvolvidos até que haja a coalescência de caminhos vizinhos, o que ocorre na região de máximo da curva de anodização, estágio V. Em seguida, isto é, para tempos superiores ao qual foi atingido o valor máximo do filme tipo barreira, o potencial tende ao valor de equilíbrio, a partir do qual a célula porosa estará formada, estágio VI, como mostra a Figura 9 (h).

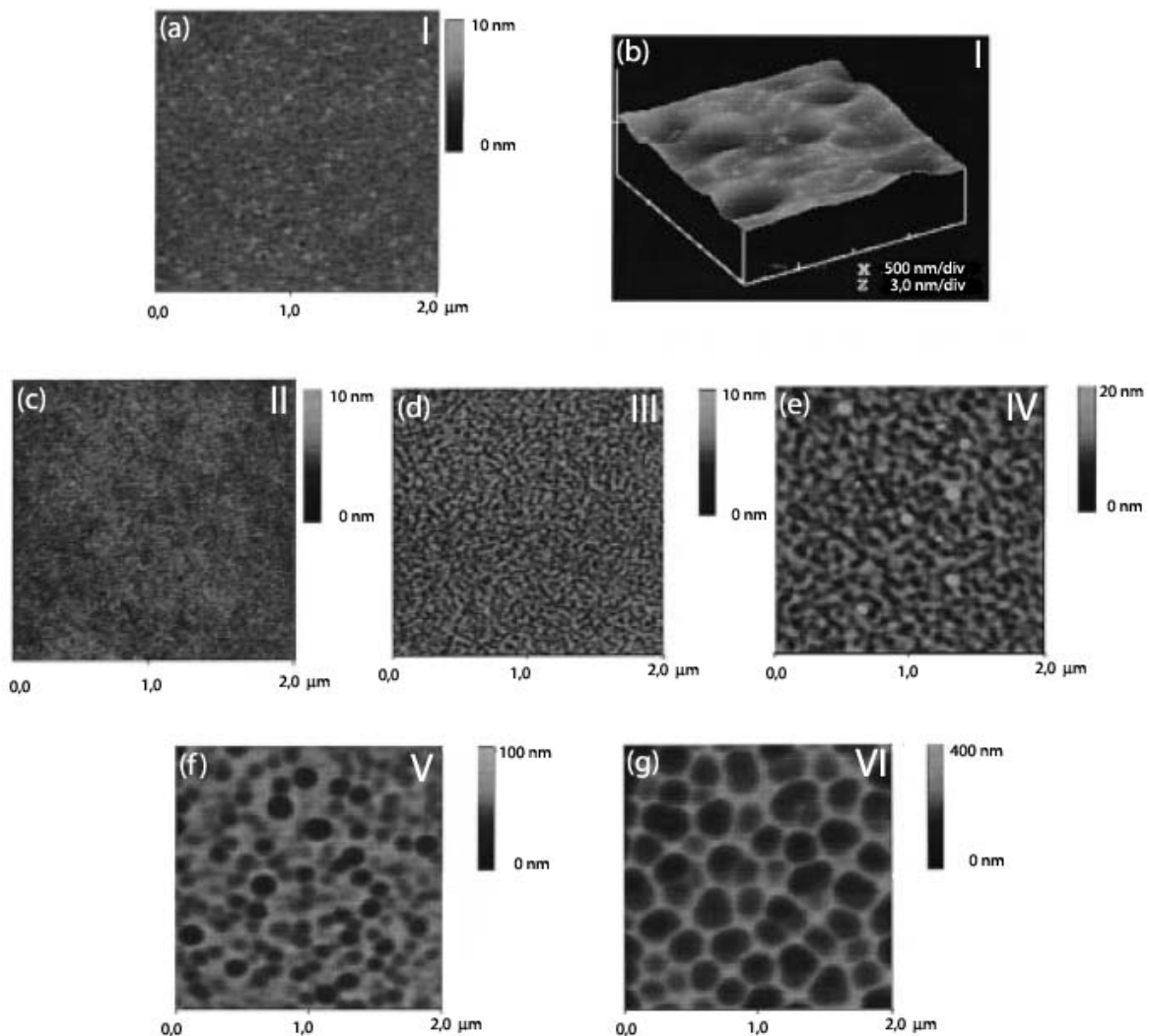


Figura 9 : Micrografias de AFM para a anodização do alumínio em solução de 4% de ácido  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com  $5 \text{ mA/cm}^2$  à temperatura ambiente<sup>[23]</sup> por diferentes tempos. A superfície texturizada do eletrodo eletropolido pode ser observada nas imagens (a) e (b) e representam o ponto I na curva de anodização. As imagens obtidas com os tempos de anodização de 10, 50, 100, 150 e 420 são mostradas nas imagens (c), (d), (e), (f) e (g) e representam respectivamente os pontos II, III, IV, V, VI mostrados na curva de anodização.



Como mostra a Figura 8 esta passagem pelo valor de máximo não é abrupta, tendo em vista que irregularidades superficiais podem acelerar localmente este processo. Como consequência deste fato tem-se que as células podem apresentar irregularidades no tamanho e na distribuição de tamanhos de raios.

Este modelo discutido por Parkhutik<sup>[24]</sup> e baseado na formulação proposta por Yahalom<sup>[25]</sup> se difere do modelo tradicional feito por Ikonopisov<sup>[26]</sup> para o processo de ruptura. No modelo de formação da estrutura porosa regular<sup>[22, 24]</sup> a dissolução assistida por campo é tida como um fator importante no processo de formação dos poros. Por outro lado, no modelo de ruptura eletrônica<sup>[26]</sup> o choque de elétrons na superfície do óxido será responsável pelo início do processo de avalanche eletrônica, cujo resultado é a destruição local do filme. Segundo Ikonopisov<sup>[26]</sup> este processo possui probabilidade muito pequena de ocorrer duas vezes no mesmo sítio (núcleo que dá origem ao poro), isto ocorrerá porque logo após a ruptura local do filme, uma camada espessa de óxido será formada, diminuindo nesta região o valor do campo. Desta forma, o processo de ruptura varrerá toda a superfície e não proporcionará a formação de poros regulares. Por outro lado, o mecanismo de dissolução assistida por campo<sup>[22,24]</sup> descrito ocorrerá até o fim da anodização em um processo de auto-alimentação, pois a medida em que a espessura do filme é diminuída, devido à dissolução, na interface metal/óxido o filme continuará a ser formado devido à relativamente baixa resistividade elétrica local. Desta forma, a camada porosa continuará crescendo e se expandindo verticalmente.

O trabalho de Thompson<sup>[22]</sup> descreve as condições que levam à formação do filme tipo barreira e poroso. Na condição de baixa eficiência de corrente, a formação do óxido na interface solução/óxido é pequena, tendo em vista que todo  $\text{Al}^{3+}$  que chega até esta

interface logo é dissolvido como descrito anteriormente<sup>1</sup>. Logo, o óxido será formado na interface óxido/metal.

Portanto, assim como descrito pelo modelo de Thompson<sup>[22]</sup>, a diminuição do pH favorece a formação de poros, tendo em vista que em soluções ácidas a concentração de  $H^+$  na superfície do óxido será maior.

A dependência com a composição do eletrólito se deve ao fato de existir a incorporação de ânions, adsorvidos na superfície do óxido em contato com o eletrólito, fato que também proporciona a ocorrência de caminhos de penetração. Esta incorporação pode chegar a valores como 2,4% em ácido oxálico e de 6-8% em ácido fosfórico<sup>[22]</sup>.

A Figura 10 (a) e (b) mostra as visões superior e lateral, respectivamente, da célula porosa. Em preto é mostrada a região mais compacta, formada por alumina amorfa, ao passo que a região mais próxima ao centro do poro é formada por hidróxido de alumínio formado pelo ânion do eletrólito<sup>[27,28]</sup>. Este esquema pode ser verificado comparando-se a estrutura convencional de células hexagonais de poros cilíndricos com a estrutura obtida por meio de ataque químico<sup>[29]</sup>. A Figura 10 (c) e (d) mostra o fundo das células porosas fechadas e abertas, respectivamente. Quando o ataque químico é realizado por tempo suficiente a estrutura central do poro é removida e, com isto a morfologia circular do interior do poro é gradualmente perdida até que a forma hexagonal da camada externa da parede do poro seja atingida, indicando a região de mesma composição.

A descrição do desenvolvimento da estrutura porosa foi realizada por Patermarakis<sup>[12]</sup> a partir dos resultados experimentais do crescimento galvanostático da alumina em solução de ácido sulfúrico. Foi mostrado que a porção do filme inicialmente formado, que fica por baixo da estrutura porosa, torna-se constante durante todo o processo de

---

<sup>1</sup> Conforme reação (4) descrita na página 11 e (5) e (6) descritas na página 12.

formação de poros, sendo que este filme é coberto com um grande número de depressões hemisféricas, que correspondem ao germe de cada poro.

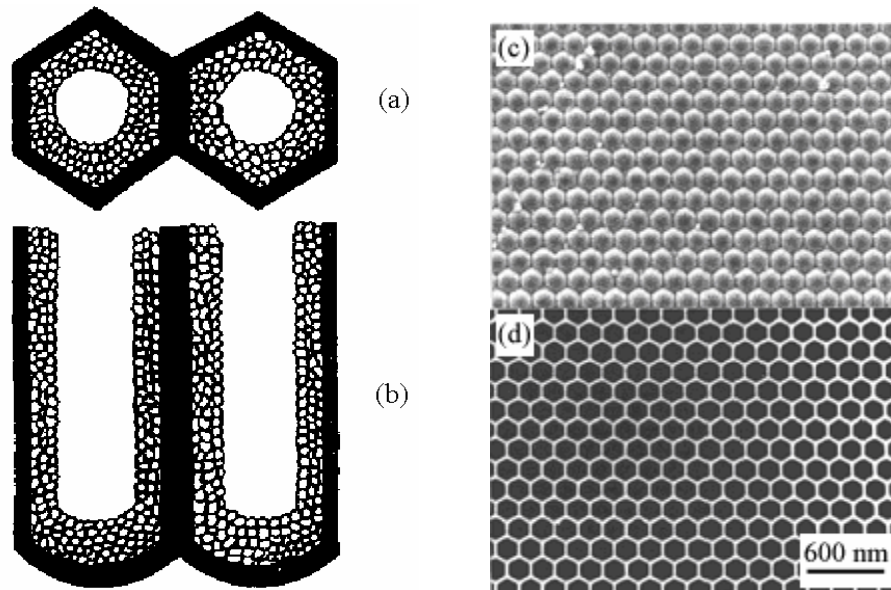


Figura 10 : Representação esquemática da composição da parede do poro ao longo da distância radial<sup>[27]</sup>, visão superior em (a) e lateral em (b). Em (c) e (d) é mostrada a visão inferior dos poros antes e depois do ataque químico<sup>[29]</sup>, respectivamente.

Patermarakis e Papandreadis<sup>[30]</sup> verificaram em experimentos realizados utilizando o ácido sulfúrico como eletrólito que a concentração de  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$  aumenta ao longo do comprimento do poro, na direção da superfície para a base. O modelo de célula proposto por Patermarakis<sup>[12]</sup> é apresentado na Figura 11. Neste modelo, a base do poro é formada pelo filme de óxido do tipo “barreira” que apresenta depressões hemisféricas de raio  $D_0$ .

De acordo com esse modelo, quando o filme é crescido a partir de uma superfície regular e com os parâmetros da anodização, tais como temperatura e densidade de corrente, uniformes em todos os pontos, haverá uma passagem abrupta pelo potencial de ruptura, a partir do qual a variação média do potencial com o tempo tende a zero. Para sistemas reais esta passagem é menos abrupta, como já mostrado<sup>2</sup>.

<sup>2</sup> Conforme Figura 8, página 13.

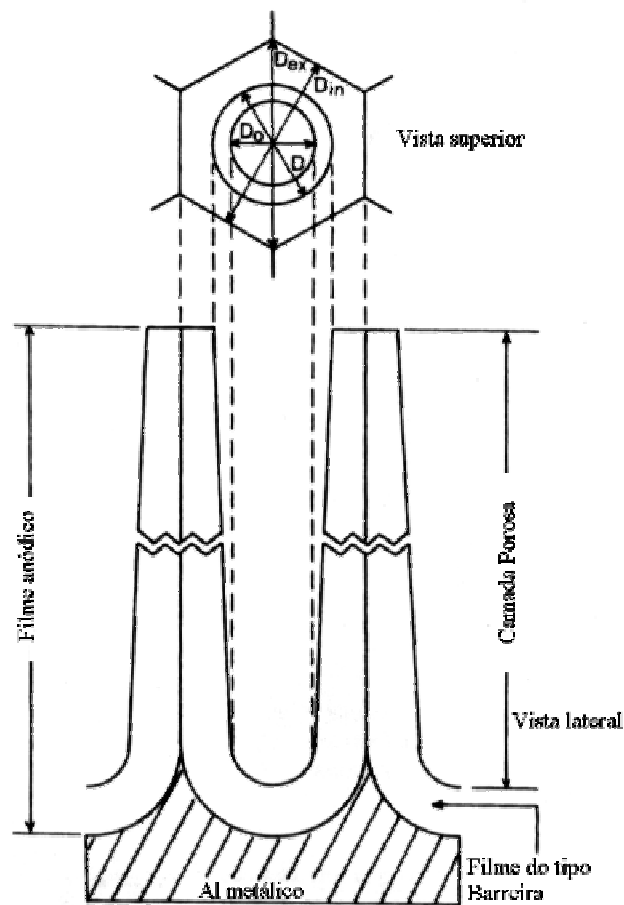


Figura 11 : Representação esquemática da célula porosa em vista superior e lateral<sup>[12]</sup>.

Ao conduzir a anodização por um período suficiente o raio interno do poro,  $D$ , que tem inicialmente um valor  $D_o$ , tenderá ao valor  $D_{in}$ , que descreve a maior circunferência inscrita na célula hexagonal, como mostra a Figura 11. Este modelo de Patermarakis<sup>[12]</sup> leva em consideração a dissolução química ao longo de toda a parede do poro, o que introduz um fator adicional, que é a espessura máxima que pode ser atingida pelo filme óxido para uma determinada condição experimental.

As idéias contidas no modelo desenvolvido por Patermarakis e Papandreadis<sup>[30]</sup>, apesar de não explicarem o caso geral do comportamento do crescimento do filme de óxido poroso em diferentes tipos de soluções, trazem consigo os fundamentos gerais. A dificuldade para esta unificação de modelos está na passagem suave entre os diferentes comportamentos descritos na literatura. Um estudo detalhado sobre estas considerações é

encontrado no trabalho de Despic´ e Parthutik<sup>[31]</sup>, no qual o processo de anodização anódica do alumínio nas mais diversas regiões experimentais, que proporcionam o processo de dissolução uniforme ou localizada, é discutido.

Apesar do grande esforço encontrado na literatura para descrever da evolução morfológica da estrutura porosa, ainda não existe uma descrição matemática satisfatória que compreenda a passagem da distribuição de potencial na superfície, que a princípio pode ser considerada próxima de uma equipotencial, para uma distribuição tridimensional que resulta na formação de poros com auto-arranjo.

### ***II.2.1. Filme de poros ramificados***

A alumina quando crescida em condições ideais, como em um substrato pré-texturizado, ou quando é utilizado o método potenciostático, apresenta grande regularidade no arranjo de cadeia de poros. No entanto, sabemos que vários fatores podem modificar este arranjo. Um destes fatores é a texturização do substrato utilizado, o que pode ser obtido, por exemplo, a partir do eletropolimento.

O processo de anodização em duas etapas é usualmente empregado para que o número de defeitos na rede de poros seja minimizado. O termo “two-step anodization” aplicado à este procedimento refere-se a sucessão de anodizações intercalada pela remoção do óxido entre duas etapas consecutivas. Na realidade este procedimento pode ter mais que dois passos de anodização, no entanto, permanecendo com a finalidade de melhorar a superfície metálica a cada etapa até que seja realizada a última anodização.

Neste procedimento, a primeira anodização é efetuada por tempo suficiente para desbastar o alumínio superficial, que normalmente apresenta grandes quantidades de defeitos e tensões superficiais oriunda dos processos de fabricação e pré-tratamento. Desta forma, as concavidades formadas no metal durante a primeira anodização servirão como “marcas” para o crescimento do óxido durante a segunda anodização.

Paralelamente, anodizações consecutivas podem ser utilizadas para obter filmes que apresentam o crescimento de cadeias de poros de tamanhos diferentes, descritos na literatura<sup>[32]</sup> como poros ramificados (“branched pores”). Neste caso, os parâmetros experimentais das primeira e segunda anodizações são diferentes e entre estas duas etapas não existe remoção do óxido formado.

A Figura 12 apresenta o esquema representativo de um filme com poros ramificados. Como mostra a figura, o poro crescido durante a primeira anodização apresenta o arranjo de células maiores. Ao modificar os parâmetros experimentais na segunda anodização, como por exemplo, a corrente ou o potencial, a fim de formar uma estrutura com menor tamanho de célula porosa, a base do poro é modificada de forma a alcançar uma nova condição de contorno. É importante lembrar que esta modificação se dá na base do poro<sup>[33]</sup>, pois como já vimos<sup>3</sup>, esta é a região de maior formação de óxido.

O resultado desse processo leva a uma estrutura com maior área superficial. Aplicações possíveis para esse material é o uso como catalisador, ou “template” na fabricação de conectores de carbono em sistemas nanométricos, ou para diminuir a espessura da camada barreira em procedimentos de formação de fios no interior dos poros. Além disso, a formação de poros maiores serve como suporte mecânico da estrutura de poros menores e melhora a eficiência em sistemas de filtragem, como mostrado por Gong et al.<sup>[6]</sup>. Outra vantagem é que podem ser facilmente encontrados na literatura processos para o crescimento de poros com

---

<sup>3</sup> Figura 6, página 10.

raio médio de alguns nanômetros até alguns décimos de micrometros. Por fim sua espessura também pode ser ajustada por ataque químico.

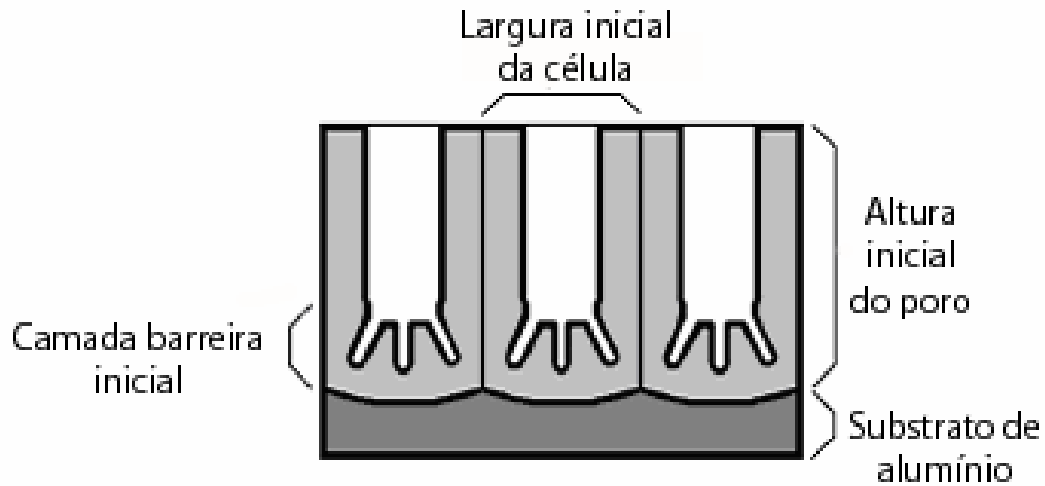


Figura 12 : Representação esquemática da evolução no formato do poro durante a anodização de uma folha de alumínio com irregularidades superficiais<sup>[33]</sup>.

O procedimento de anodização em mais de uma etapa foi introduzido por Masuda<sup>[13]</sup> na década de 90 o que proporcionou a possibilidade do crescimento de poros com geometria regular. No entanto, somente a partir de 2001 houve um maior interesse no estudo destes sistemas de poros ramificados<sup>[32, 34, 35]</sup> denominados “branchy alumina nanotubes” (bANTs).

Contudo, até agora a exploração de diferentes arquiteturas em filmes de alumina porosa tem enfatizado somente o controle do raio e da densidade de poros, o que fez com que um grande número de possibilidades, nesta área, ainda não tenha sido suficientemente explorado.

Zou et al<sup>[34]</sup> mostram que a ramificação de poros como mostrada na Figura 13 (a) pode ser obtida através da anodização de um filme de Al/Si. Neste trabalho um filme de Al foi depositado sobre um substrato de Si, desta forma, quando a anodização se estende por um período suficientemente longo para oxidar todo o Al, a superfície de silício é atingida. A partir deste momento, Figura 13 (b), a resistência do sistema óxido/Si torna-se muito maior do que a

metal/Si, existente anteriormente. Por este motivo, a partir deste momento as células que tiveram seu crescimento comprometido devido à formação de bolhas, como indica a Figura 13 (c) serão favorecidas. Nestas células o processo de ramificação ocorrerá até que o novo potencial de equilíbrio seja atingido, Figura 13 (d), sendo a ramificação em forma de Y obtida quando a tensão de crescimento decai de um fator  $1/\sqrt{2}$ .

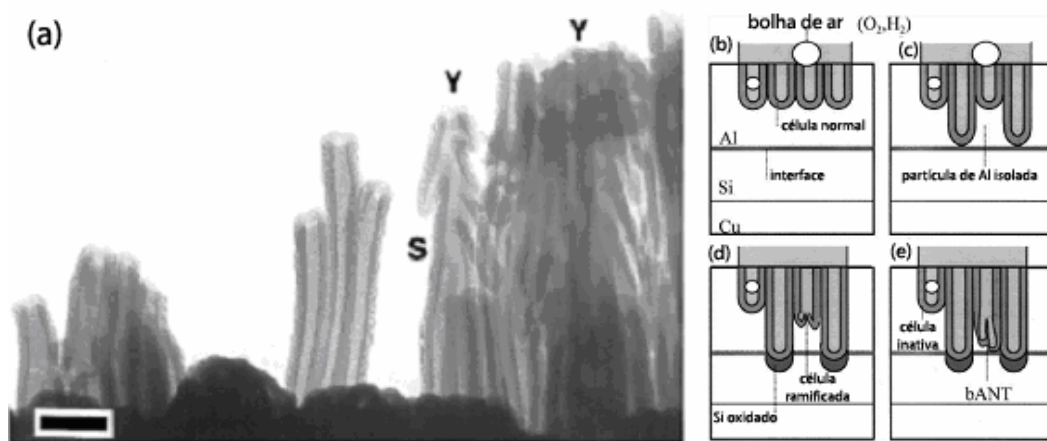


Figura 13 : (a) Vista lateral dos poros ramificados. (b) a (e) modelo de surgimento da ramificação na base da célula porosa<sup>[34]</sup>.

O mesmo tipo de estrutura foi obtido por Tia net al.<sup>[32]</sup> quando reduzido o potencial aplicado da primeira para a segunda etapa de anodização de  $1/\sqrt{2}$ . Este valor de  $1/\sqrt{2}$  não é arbitrariamente escolhido, pois se sabe de forma empírica<sup>[36]</sup> que o diâmetro do poro é proporcional à diferença de potencial aplicada entre os eletrodos e que a densidade de poros é inversamente proporcional ao quadrado da tensão.

Como descrito por Thompson<sup>[22]</sup> o óxido formado em solução aquosa de ácido fosfórico possui uma maior incorporação de ânions, por esta razão o óxido crescido nestas condições é menos compacto e mais suscetível às irregularidades superficiais, como as resultantes da pré-texturização do substrato, seja ela oriunda do processo de fabricação da folha ou resultante do polimento, mecânico, químico ou eletroquímico, realizado antes da anodização.



Por este motivo nesta tese, além do estudo do efeito das rotinas de preparação na qualidade dos filmes regulares, realizadas em grande parte em solução de ácido oxálico, foram obtidas filmes de óxido em ácido fosfórico, cuja rotina de preparação e estrutura dos poros se difere das comumente descritas na literatura. O procedimento para fabricação e os resultados obtidos são apresentados nas seções seguintes.

### ***II.3. Procedimento experimental***

#### ***II.3.1. Equipamentos e reagentes***

As anodizações foram realizadas em solução de ácido fosfórico e ácido oxálico. A água deionizada utilizada no preparo de soluções foi destilada e posteriormente purificada com um sistema de osmose reversa para garantir a pureza das soluções.

A célula utilizada para o crescimento da alumina possui dois contra-eletrodos de platina, de  $1 \text{ cm}^2$  cada, montados simetricamente ao eletrodo de trabalho, como esquematizado na Figura 14, para garantir a homogeneidade do campo elétrico sobre as duas faces do eletrodo de alumínio. A área geométrica de Al anodizado foi de  $1 \text{ cm}^2$ . As anodizações ocorreram à temperatura constante, controlada por um termostato da Nova Ética, modelo 512/3D. Durante as anodizações a solução foi mantida sob agitação para garantir a homogeneidade térmica e da concentração de íons.

Todas as anodizações foram realizadas com fonte de tensão e corrente, controlando-se a diferença de potencial e a corrente, respectivamente, entre o contra-eletrodo

e o eletrodo de trabalho. As fontes foram utilizadas devido a alta potência necessária para realizar as anodizações sob certas condições experimentais. Por este motivo não foi utilizado eletrodo de referência. Os gráficos obtidos nas anodizações realizadas com corrente constante são apresentados como *diferença de potencial* (ou *densidade de corrente*) onde se compreende que estes foram medidos da forma descrita acima.

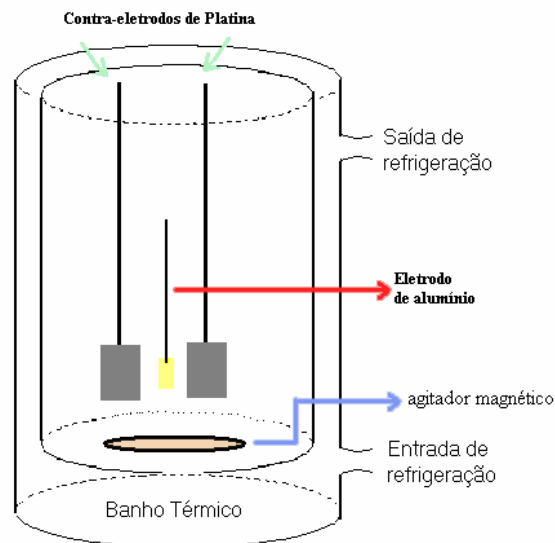


Figura 14 : Modelo da célula utilizada nas anodizações do alumínio.

As rotinas utilizadas na fabricação dos filmes apresentados neste capítulo, bem como as especificações do substrato de alumínio utilizado estão descritas na Tabela 1. Os eletropolimentos indicados nesta Tabela 1 foram realizados em solução de 75% de ácido perclórico e 25% de etanol, por 3 minutos à 0 °C e 15 V. Os ácidos utilizados, bem como os parâmetros estudados foram escolhidos a partir das influências verificadas durante a análise das respostas de um planejamento fatorial realizado previamente<sup>[37]</sup>.

A remoção do óxido crescido na primeira anodização foi realizada em solução mista de 0,4M  $H_3PO_4$  e 0,2 M  $H_2CrO_4$ , referida na Tabela 1 como (Cr+P), à 60 °C. Desta forma, o ácido crômico combina-se com a espécie hidratada da alumina formando  $(OAl)_2CrO_4$ . O possível processo de selamento é, então, retardado pela adsorção dos ânions, que é maior do que na solução de anodização.

Tabela 1 - Rotinas de preparação e especificações do substrato. (continua)

	S01	S02	S03
Espessura	0,1 mm;	0,1 mm;	0,5 mm;
Pureza	99,99%;	99,99%;	99,99%;
marca	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar
Pré-tratamento	- Limpeza em acetona; - eletropolimento; - 2 minutos em 0,1 M $H_3PO_4$	- Limpeza em acetona; - eletropolimento; - 2 minutos em 0,1 M $H_3PO_4$	- Limpeza em acetona; - eletropolimento; - 2 minutos em 0,1 M $H_3PO_4$
Primeira anodização	0,1 M $H_3PO_4$ , 10 mA/cm <sup>2</sup> , 24 °C, 1000 s	0,3 M $H_2C_2O_4$ , 40V, 2 °C, 2400 s	0,3 M $H_2C_2O_4$ , 10V, 2 °C, 2400 s
Remoção	Não houve	- (Cr+P) 60 °C, 40 min - 10 min, $H_2O$ , 0 °C	- (Cr+P) 60 °C, 40 min - 10 min, $H_2O$ , 0 °C
Segunda anodização	Não houve	0,3 M $H_2C_2O_4$ , 40V, 2 °C, 600 s	0,3 M $H_2C_2O_4$ , 10V, 2 °C, 2400 s

Tabela 1- Rotinas de preparação e especificações do substrato (continuação)

	S04	S05	S06
Espessura	0,5 mm;	0,5 mm;	0,5 mm;
Pureza	99,99%;	99,99%;	99,99%;
marca	Alfa Aesar	Alfa Aesar	Alfa Aesar
Pré-tratamento	- Limpeza em acetona; - (Cr+P) 60 °C, 30 min; limpeza em água	- Limpeza em acetona; - (Cr+P) 60 °C, 30 min; limpeza em água	- Limpeza em acetona; - (Cr+P) 60 °C, 30 min; limpeza em água
Primeira anodização	0,1 M $H_3PO_4$ , 20 mA/cm <sup>2</sup> , 24 °C, 5400 s	0,1 M $H_3PO_4$ , 20 mA/cm <sup>2</sup> , 24 °C, 3600 s	0,1 M $H_3PO_4$ , 20 mA/cm <sup>2</sup> , 6 °C, 3600 s
Remoção	Não houve	- (Cr+P) 60 °C, 3 h; limpeza em água	- (Cr+P) 60 °C, 3 h; limpeza em água
Segunda anodização	Não houve	0,1 M $H_3PO_4$ , 20 mA/cm <sup>2</sup> , 24 °C, 1800 s	0,1 M $H_3PO_4$ , 20 mA/cm <sup>2</sup> , 24 °C, 1800 s

Tabela 1 - Rotinas de preparação e especificações do substrato (conclusão)

	S07	S08	S09	S10
Espessura	0,5 mm;	Al comercial	Al comercial	Al comercial
Pureza	99,99%;	Sem pureza	Sem pureza	Sem pureza
marca	Alfa Aesar	especificada	especificada	especificada
Pré-tratamento	- Limpeza em acetona; - (Cr+P) 60 °C, 30 min; limpeza em água	- Limpeza em acetona; - 2 minutos em 0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	- Limpeza em acetona; - 2 minutos em 0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	- Limpeza em acetona; - 2 minutos em 0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>
Primeira anodização	0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 10 mA/cm <sup>2</sup> , 6 °C, 3600 s	0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 3,5 mA/cm <sup>2</sup> , 7 °C, 2400 s	0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 7 mA/cm <sup>2</sup> , 7 °C, 1800 s	0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 4 mA/cm <sup>2</sup> , 7 °C, 1800 s
Remoção	- (Cr+P) 60 °C, 3 h; limpeza em água	Não houve	- (Cr+P) 60 °C, 20 min; limpeza em água	- (Cr+P) 60 °C, 20 min; limpeza em água
Segunda anodização	0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 20 mA/cm <sup>2</sup> , 24 °C, 1800 s	Não houve	0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 7 mA/cm <sup>2</sup> , 26 °C, 600 s	0,1 M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> , 8 mA/cm <sup>2</sup> , 26 °C, 600 s

A superfície lateral dos poros mostrada nas micrografias foi preparada por ataque químico dos eletrodos em solução saturada de cloreto de mercúrio. Para isto, os eletrodos foram protegidos com esmalte e uma das laterais do eletrodo foi cortada a fim de expor o substrato metálico. O metal exposto foi colocado por 3 segundos na solução de mercúrio e em seguida lavado em água até que o processo de remoção do alumínio cessasse.

A aquisição de dados durante as anodizações foram feitas através de um multímetro, modelo HP 34410 A, com o uso do software HP VEE 5.0. As micrografias foram obtidas um microscópio eletrônico de varredura do tipo JSM-5800LV do Departamento de Física e por um ZEISS, modelo DSM 940, do Departamento de Química.

A quantificação dos poros a partir das micrografias foi realizada com o uso de software Scion Image<sup>®</sup>. O processo de tratamento das micrografias é mostrado na Figura 15. Anteriormente ao início do processo de quantificação a imagem pode ter o brilho e o contraste

ajustados de maneira que os poros fiquem mais definidos. A Figura 15 (a) mostra uma micrografia, assim como obtida e sem a barra de escala.

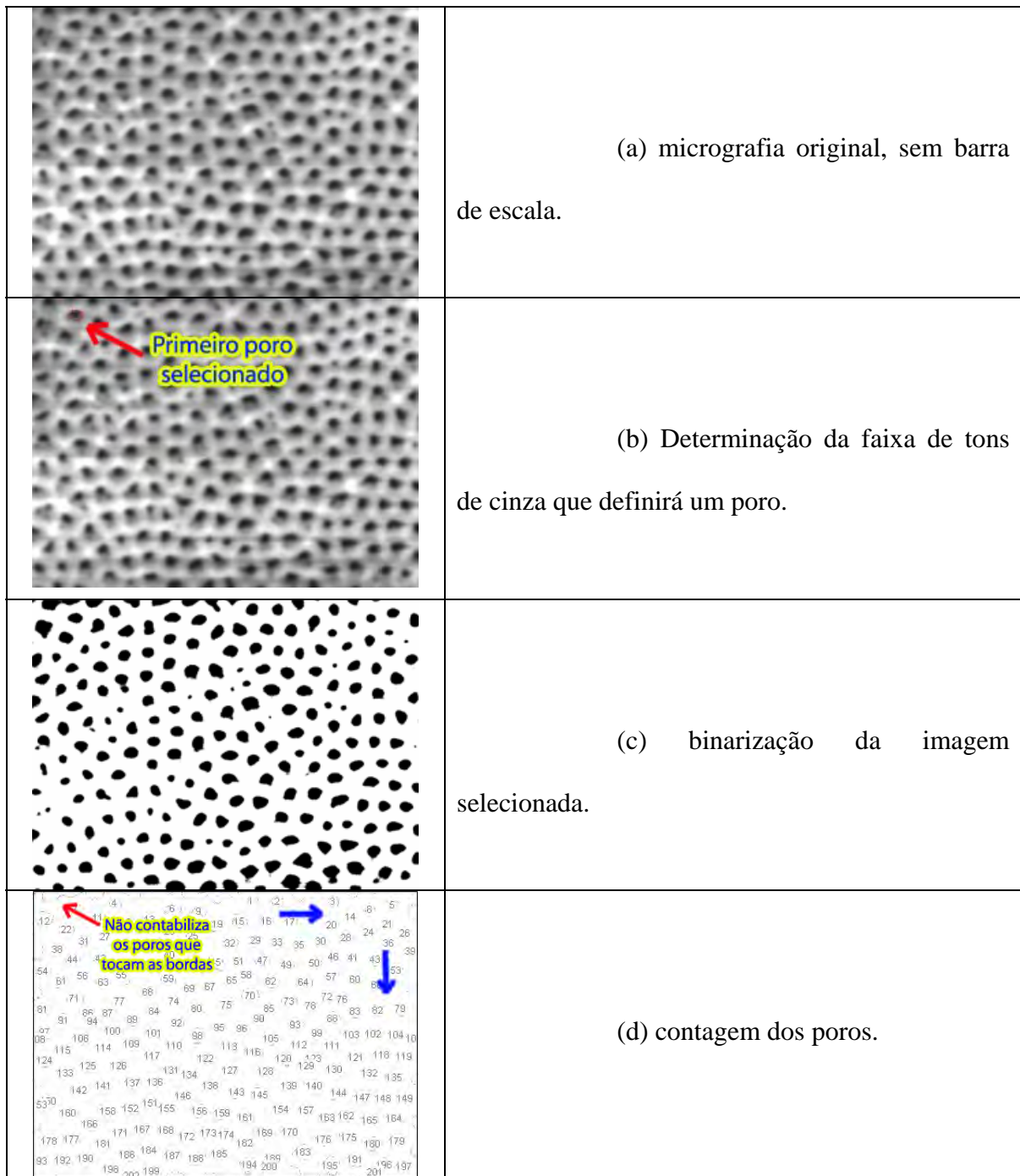


Figura 15 : Processo de determinação da área média dos poros a partir de uma micrografia obtida por um microscópio eletrônico de varredura. Em (a) é mostrada a imagem original. Em (b) é definida a escala de tons de cinza que o software considerará como sendo um poro. Em (c) a imagem com os poros selecionados é binarizada e em seguida contada (d).

O processo de quantificação é iniciado pela definição de um poro, como mostrado na Figura 15 (b). É importante notar que esta definição é dada pelo histograma de cores contidas em um poro e não pelo seu formato. Assim que definida a faixa do histograma que será utilizada, a região de poros é separada e binarizada, como mostra a Figura 15 (c). Ao final desta etapa a imagem está pronta para ser quantificada.

A imagem binarizada é escalonada de acordo com o valor fornecido durante a aquisição da micrografia. Alguns procedimentos ainda são tomados para que o valor do raio médio dos poros não seja comprometido. Primeiramente é definido que os poros que tocam as bordas da imagem não contribuam para a quantificação, como mostra a seta vermelha na Figura 15 (d). Em seguida, é definida a área mínima considerada como sendo um poro, para que possíveis “resíduos”, regiões do óxido que na etapa de binarização apresentaram tonalidade igual à dos poros, não sejam também contabilizados.

Assim como em uma rotina de um programa a contagem dos poros é feita da esquerda para direita e de cima para baixo como indicam as setas azuis na Figura 15 (d). A tabela resultante com a área de cada poro pode então ser exportada para que o valor médio seja calculado.

## ***II.4. Resultados e discussões***

### ***II.4.1. Filme anódico poroso regular***

A Figura 16 (a) mostra a curva de anodização do substrato S01, polido eletroquimicamente em solução mista de ácido perclórico e etanol e posteriormente anodizado em solução de 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 20 °C com densidade de corrente de 10 mA/cm<sup>2</sup> por 1000 s. O Curva de diferença de potencial versus tempo mostra o alto valor de potencial atingido, 175 V, cujo valor médio final de crescimento é obtido em torno de 800 s. Este longo período até a estabilização do potencial influi na morfologia da estrutura porosa, que pode ser verificadas na micrografia apresentada na Figura 16 (b).

Como observamos na Figura 16 (b) a superfície do eletrodo possui grande planaridade devido ao processo de eletropolimento, apresentando de forma destacada a grande regularidade dos poros nas regiões de contorno de grão, como indica a seta. No entanto, a Figura 16 também mostra que a realização da anodização sob corrente constante não foi suficiente para que todos os núcleos dos poros fossem estabelecidos no mesmo instante, o que provocou a formação de poros com diferentes valores de raio. Por este motivo tal formação não foi utilizada para o crescimento de fios magnético, para os quais o grande arranjo da estrutura é fundamental.

Para otimizar o resultado foram realizadas rotinas de preparação em solução de ácido oxálico, que proporcionaram a formação de poros menores e mais regulares. Além disso, as anodizações neste meio foram realizadas em potencial constante, o que trouxe maior

regularidade na distribuição espacial dos poros, bem como a pequena variação nos valores de seus raios.

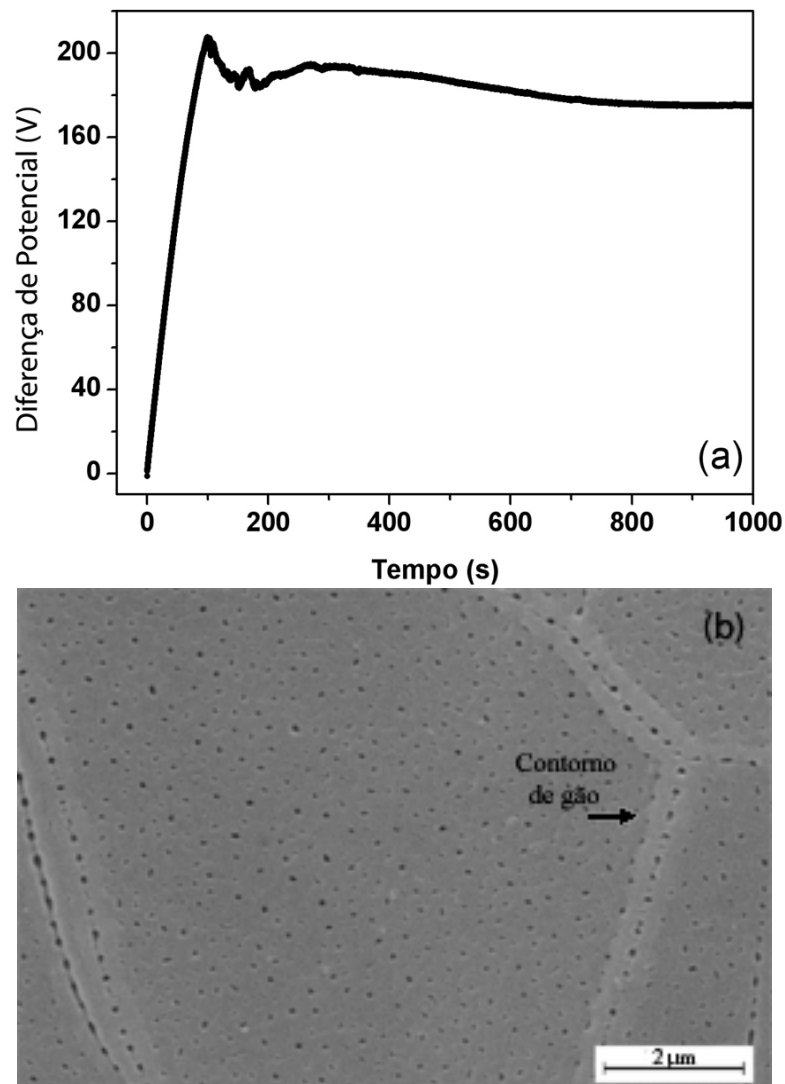


Figura 16 : Curva de diferença de potencial versus tempo (a) e micrografia (b) da amostra obtida a partir da anodização realizada em solução de 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 24 °C com densidade de corrente de 10  $\text{mA}/\text{cm}^2$  por 1000 s.

A Figura 17 (a) e (b) apresentam as curvas de corrente versus tempo dos substratos S02 e S03, respectivamente. Estes substratos foram obtidos a partir da anodização do alumínio em solução de 0,3 M de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  à 2 °C com potencial constante de 40 V para o eletrodo S02 e de 10 V para o eletrodo S03. Assim como no caso anterior foi utilizado o eletrodo eletropolido em solução mista de ácido perclórico e etanol. A primeira anodização foi realizada por 40 minutos para marcar o substrato com as concavidades do fundo do poro,



em seguida o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico por 40 minutos. Ao final deste período o eletrodo foi lavado em água à 0 °C em banho de ultra-som para que o processo de remoção cessasse. O eletrodo foi então reanodizado por 10 minutos nas mesmas condições da primeira anodização. O tempo da segunda anodização foi escolhido de forma que a diferença de potencial entre os eletrodos de trabalho e o contra-eletrodo fosse constante, ou seja, período a partir do qual o processo de formação se encontra no estado estacionário.

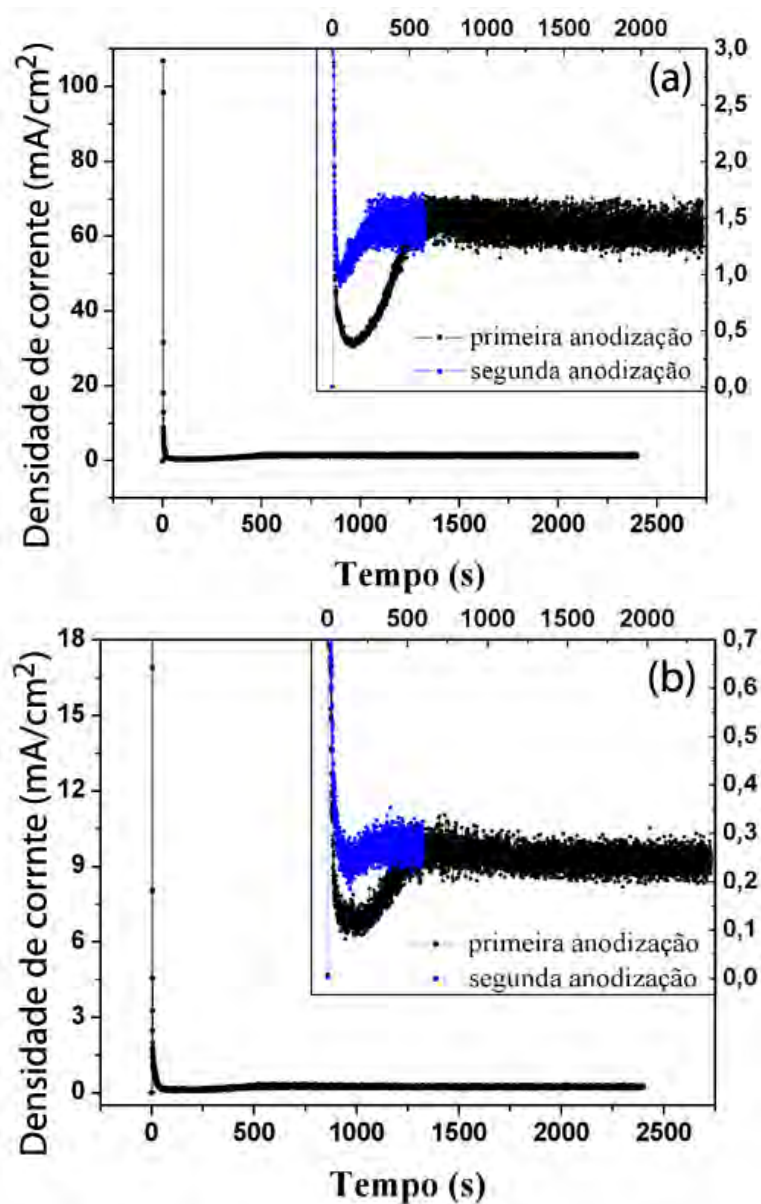


Figura 17 : Curvas de corrente versus tempo dos eletrodos S02 e S03, obtidos a partir da anodização realizada em solução de 0,3 M H<sub>2</sub>C<sub>2</sub>O<sub>4</sub> à 2 °C com potencial de 40 V (a) e 10 V (b), respectivamente. Foram realizadas duas etapas de anodização, de 2400 e 600 s e entre estas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.

Como pode ser verificado, as curvas apresentam o mesmo comportamento. No início, a corrente apresenta um valor máximo, associado ao carregamento da dupla camada elétrica e, para instantes posteriores seu valor decai, atingindo o mínimo quando a espessura do filme é máxima. Em detalhe são mostradas as curvas da primeira e segunda anodização de cada amostra.

Na segunda anodização, após a remoção do óxido crescido na primeira etapa, vemos que a diferença de potencial atinge o valor do estado estacionário mais rapidamente. Como já discutido, isto acontece porque a segunda anodização é realizada em uma superfície já texturizada, cujo padrão é o mesmo formado durante a segunda etapa. Desta forma, é possível diminuir o tempo a partir do qual morfologia da superfície do óxido já está bem definida. Para os dois casos esta diminuição foi de aproximadamente 270 s.

Neste caso, ao ser utilizado o procedimento de duas etapas de anodização foi possível obter o filme de óxido com grande regularidade, mesmo quando o tempo da segunda anodização foi de apenas 10 minutos. A Figura 18 apresenta as micrografias de vista superior, (a), e lateral, (b), do substrato S02, anodizado sob potencial constante de 40 V. Como mostrado a estrutura é bem regular e a espessura é de aproximadamente 200 nm.

Como pode ser verificado na Figura 18 a qualidade da estrutura porosa aumentou consideravelmente, ao passo que o tempo total do processo de fabricação, que é descrito na literatura<sup>[38, 39]</sup> como sendo de várias horas ou dias, neste caso foi de aproximadamente 2 horas. Este resultado confirma a importância da primeira etapa de anodização na fabricação de filmes regulares. A boa qualidade das estruturas obtidas fez com que este procedimento fosse adotado na confecção de filmes para a deposição de cobalto. Para isto foram utilizadas as filmes crescidas com potencial de 10 V, como o eletrodo S03.

Paralelamente ao estudo dos filmes regulares foram estudadas os filmes de poros não paralelos, cujos resultados são mostrados na seção seguinte.

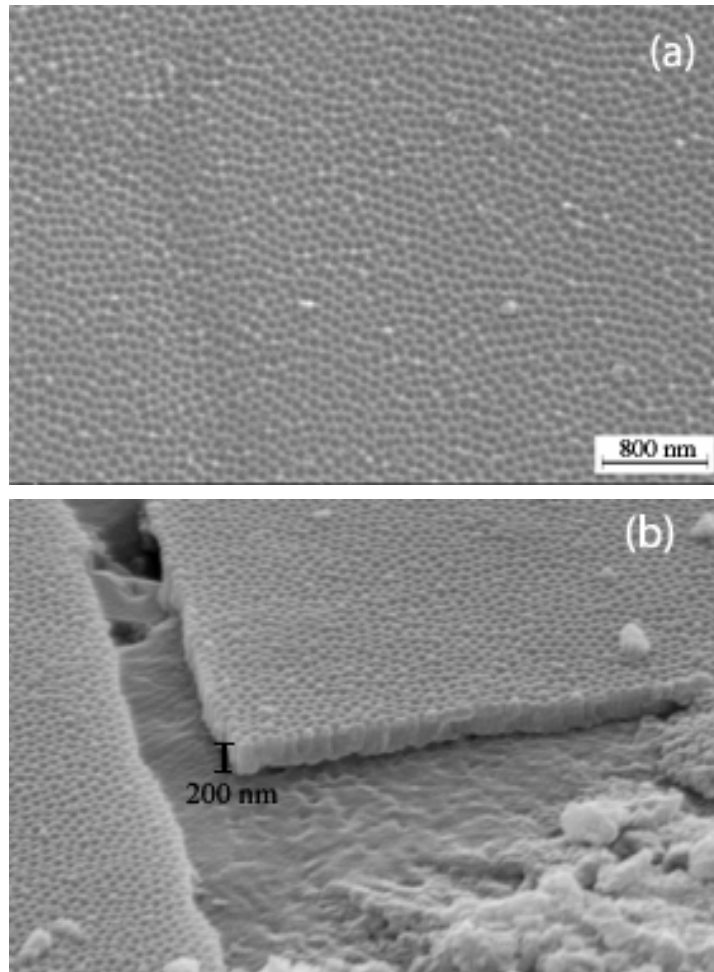


Figura 18 : Micrografia do eletrodo S02, obtidos a partir da anodização realizada em solução de 0,3 M  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  à 2 °C com potencial de 40 V (a). Foram realizadas duas etapas de anodização, de 2400 e 600 s e entre estas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico. Conforme Tabela 1.

#### ***II.4.2. Filme anódico de alumina contendo poros não paralelos entre si***

A Figura 19 (a) apresenta o resultado da anodização durante 90 minutos à temperatura ambiente, da amostra S04. Nela observa-se que a estrutura porosa acompanha a texturização resultante do processo de fabricação da folha de alumínio, causando o alinhamento dos poros em determinadas regiões. Por este motivo, apesar do arranjo de poros

ser bastante regular, não é conveniente utilizá-lo por questões de reprodutibilidade, uma vez que tal texturização depende de fatores de fabricação do substrato metálico, tornando-o um parâmetro não controlável. O raio médio dos poros é de  $150\pm 44$  nm. O elevado valor do desvio da média, mostrado na Figura 19 (b), é devido à coalescência de poros adjacentes, como mostra a distribuição dos valores de raios; as linhas são guia para os olhos.

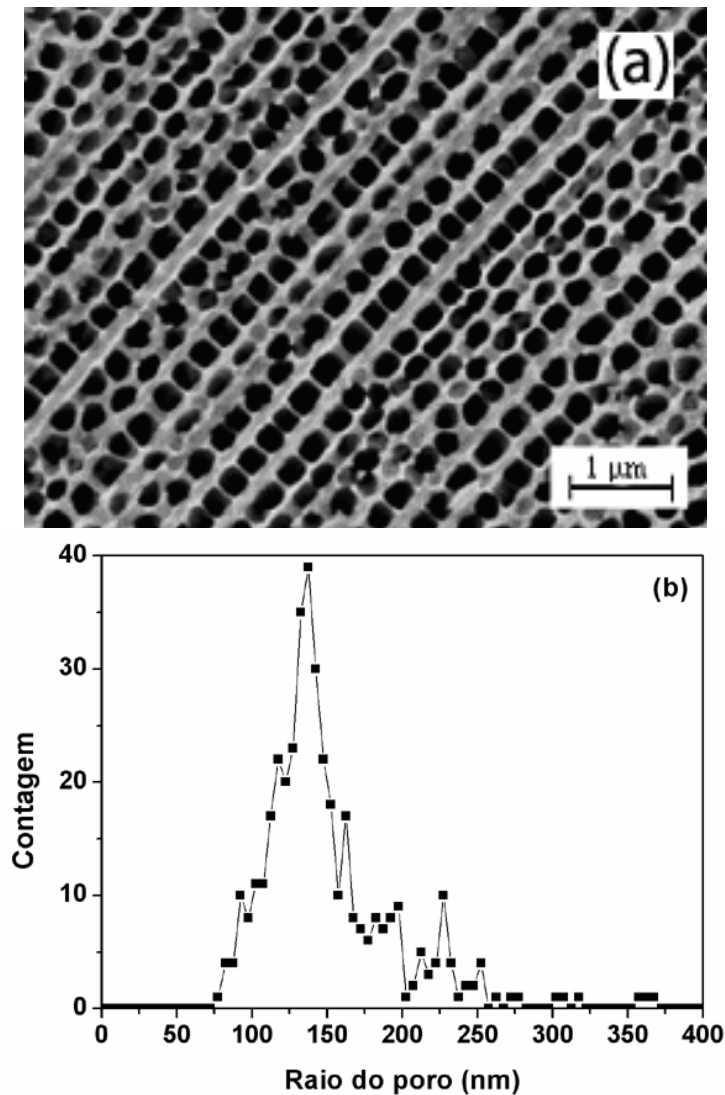


Figura 19 : (a) Micrografias do eletrodo S04 anodizado à temperatura ambiente por 90 min em 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com  $20 \text{ mA/cm}^2$ . (b) Distribuição do raio de poro; as linhas são guia para os olhos.

A Figura 20 (a) mostra a micrografia do eletrodo S05, obtido via duas etapas de anodização idênticas, mas com tempos de 60 e trinta minutos na primeira e segunda

anodização, respectivamente. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico.

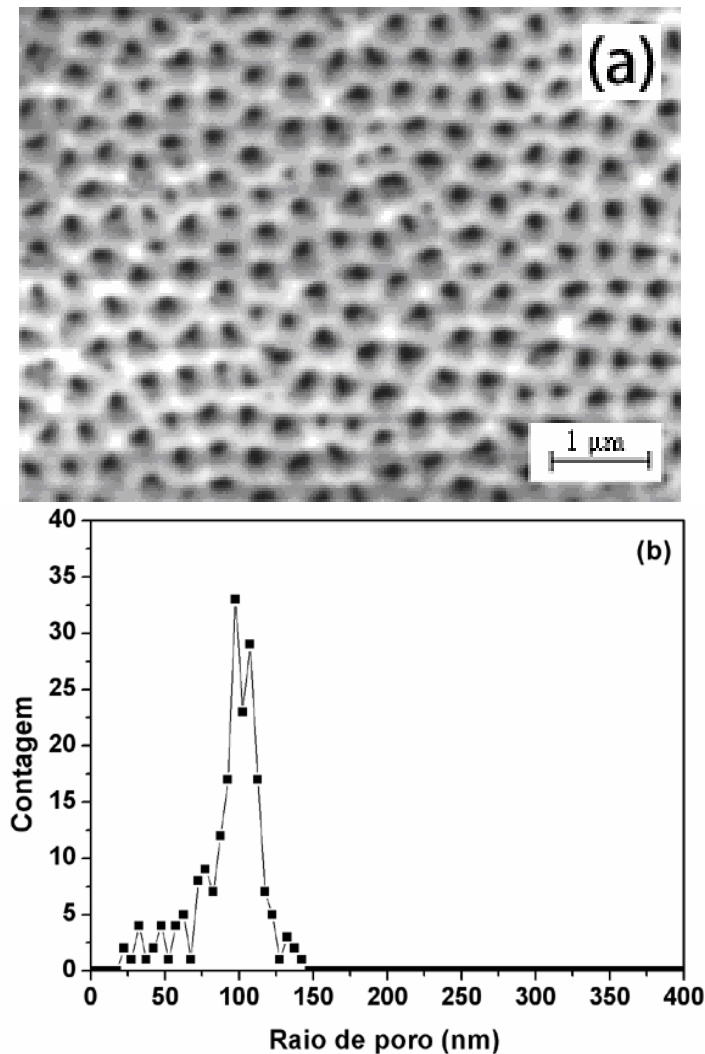


Figura 20 : (a) Micrografias do eletrodo S05 anodizado à temperatura ambiente em duas etapas de 60 e 30 minutos em 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . (b) Distribuição do raio de poro; as linhas são guia para os olhos..

O resultado obtido foi um auto-arranjo dos poros mais ordenado e o valor do raio médio foi de  $94 \pm 22$  nm, cuja distribuição do raio de poro é mostrada na Figura 20 (b); as linhas são guia para os olhos. À diminuição da média e do desvio associado ao valor do raio se deve à melhor regularidade da superfície e à não coalescência dos poros adjacentes.

Na Figura 21 é mostrado a vista lateral do óxido formado, cuja espessura é de aproximadamente 11 μm. Observa-se também que a regularidade da estrutura pode ser

observada ao longo de todo seu comprimento, ou seja, os poros são paralelos uns aos outros ao longo de toda a espessura do filme.

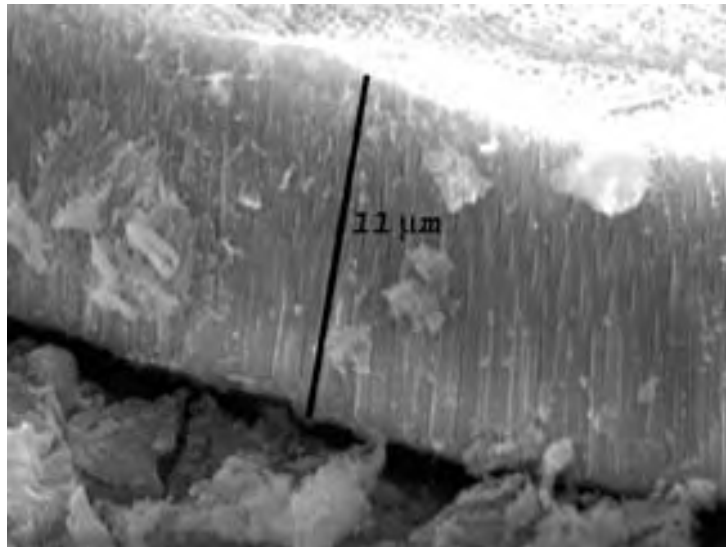


Figura 21 : Micrografias lateral do eletrodo S05 anodizado à temperatura ambiente em duas etapas de 60 e 30 minutos em 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ .

Utilizando-se a anodização em duas etapas foi estudada primeiramente a influência da temperatura no crescimento do filme, eletrodo S06. Foram estudadas duas temperaturas, 6 °C e 24 °C, durante a primeira e segunda anodizações respectivamente, realizada com 20  $\text{mA}/\text{cm}^2$ . Na Figura 22 (a) observam-se as curvas de anodização típicas para o crescimento do óxido de alumínio em solução de ácido fosfórico. A curva obtida em 6 °C, durante 1 h, atinge maior valor de potencial antes de chegar ao estado estacionário, tendo em vista que o óxido crescido nestas condições é mais compacto. Na segunda etapa, realizada durante 30 min em 24 °C, o potencial atinge valor menor devido à reestruturação da camada barreira e pelo aumento da incorporação iônica pelo óxido nesta temperatura. A modificação inicial da superfície durante o processo de anodização é verificada pela variação linear do potencial desde os primeiros instantes de crescimento e a modificação do potencial inicial de aproximadamente -1,1 V para 0,11 V da primeira para a segunda anodização, respectivamente. Além disso, como pode ser visto no detalhe da Figura 22 (a) a taxa de crescimento linear até o valor de máximo da curva é aumentada de 4,69 V/s para 5,28 V/s, no

entanto, o potencial de ruptura é atingido de forma menos abrupta na segunda etapa devido ao aumento na irregularidades superficiais. Na Figura 22 (b) observa-se que as camadas de filme óxido crescidos na primeira e segunda etapas da anodização apresentam os eixos dos poros em diferentes sítios.

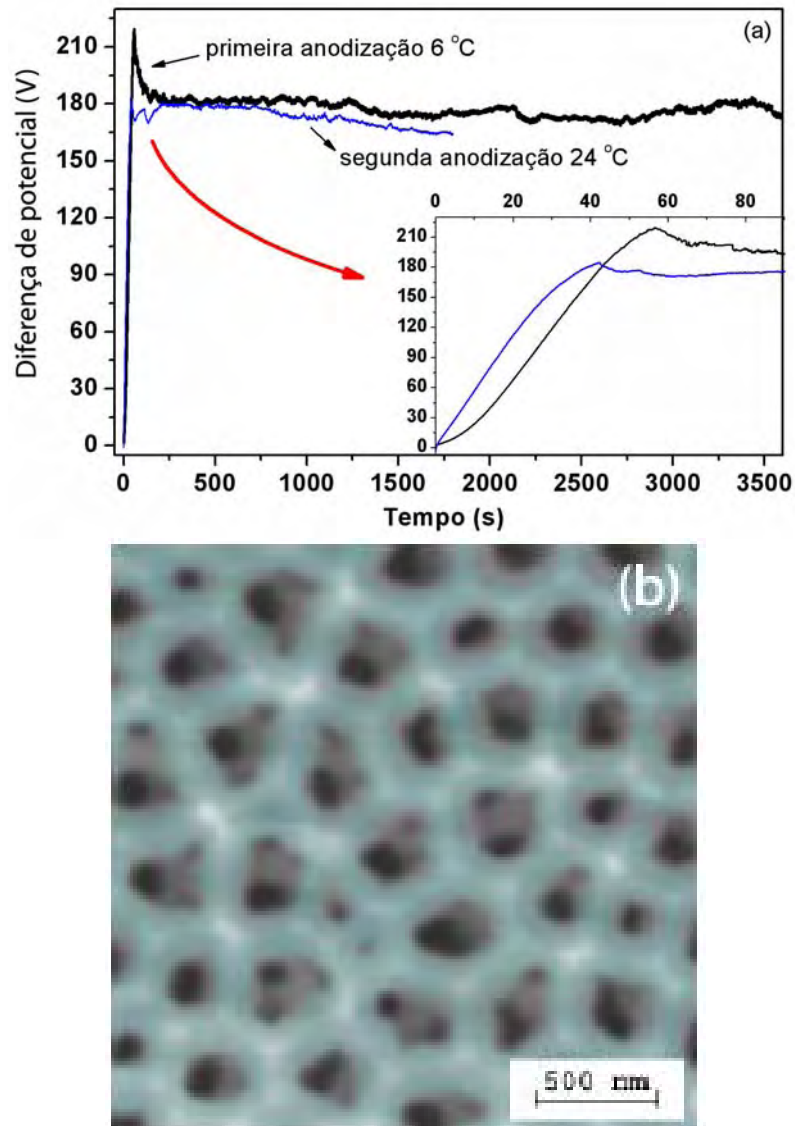


Figura 22 : (a) Curvas de diferença de potencial versus tempo do eletrodo S06. O filme, anodizado em 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com  $20 \text{ mA/cm}^2$ , foram obtidas em duas etapas. A primeira realizada por 3600 s à  $6^\circ\text{C}$  e a segunda por 1800 s à  $24^\circ\text{C}$ , mostradas no gráfico em preto e azul, respectivamente. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1. Em detalhe são mostrados os instantes iniciais da curva. (b) Micrografia da estrutura porosa com ampliações de 30.000

A Figura 23 (a) mostra uma região maior da superfície do óxido, na qual podemos observar a passagem gradual de uma região com maior raio médio para outra com

menor valor. A Figura 23 (b) mostra em detalhe a região intermediária destas duas zonas, para a qual foi calculado o raio médio dos poros na cadeia superior apresentada na Figura 23 (b) de  $111\pm 27$  nm e o da inferior.

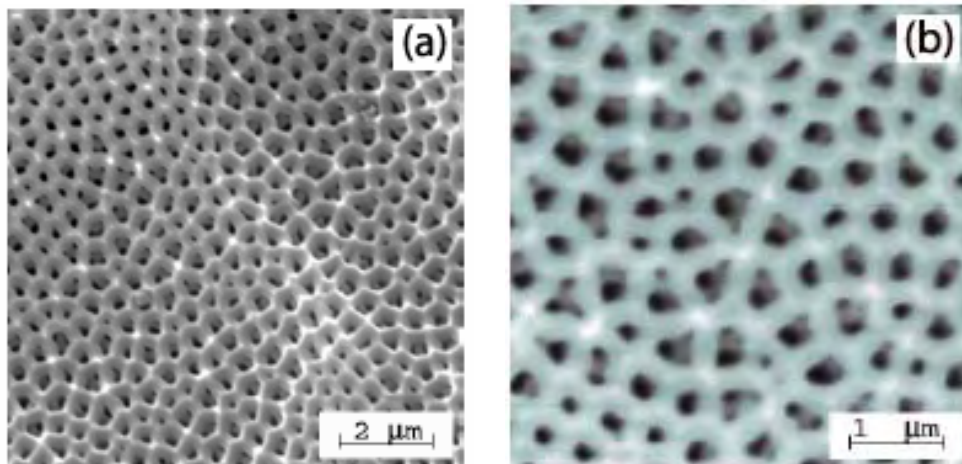


Figura 23 : Micrografias de diferentes regiões do eletrodo S06, anodizado em 0,1 M  $H_3PO_4$  com  $20 \text{ mA/cm}^2$  em duas etapas. A primeira realizada por 3600 s à  $6^\circ\text{C}$  e a segunda por 1800 s à  $24^\circ\text{C}$ . Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.

Na Figura 24, observamos uma micrografia da secção lateral do mesmo eletrodo. Neste caso, o filme crescido com diferentes temperaturas possui espessura de aproximadamente de  $4 \mu\text{m}$ . Na figura podemos notar que as diferentes regiões verificadas na superfície da amostra se formam como resultado do não paralelismo dos poros adjacentes, sendo que as porções mais altas e com menor valor de raio médio são obtidas quando a junção dos poros se dá na superfície e as regiões mais baixas quando este encontro se dá na base dos poros adjacentes.

A estrutura final observada é resultado não somente da modificação do raio do poro, mas também da direção do eixo central de cada poro com relação à superfície, o que determinará a variação entre as diferentes regiões de espessura e raio de poros. Este desencaixe torna-se mais pronunciado quando a corrente de anodização é modificada ao longo do processo de fabricação da estrutura.



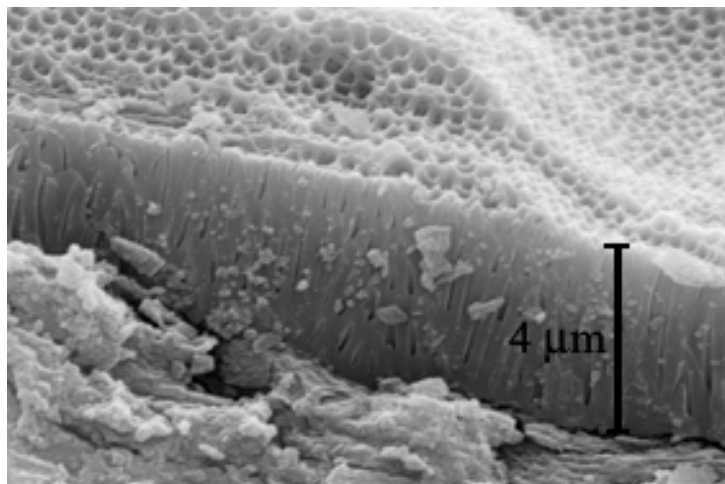


Figura 24 : Micrografias transversal do eletrodo S06, anodizado em 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  com  $20 \text{ mA/cm}^2$  em duas etapas. A primeira realizada por 3600 s à  $6^\circ\text{C}$  e a segunda por 1800 s à  $24^\circ\text{C}$ . Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.

As Figura 25 (a) e (b) mostram o filme crescido com diferentes temperaturas e correntes. A primeira etapa da anodização foi realizada em  $6^\circ\text{C}$  com  $10 \text{ mA/cm}^2$  e a segunda etapa à  $24^\circ\text{C}$  com  $20 \text{ mA/cm}^2$ . Como pode ser observado, o filme crescido sob diferentes temperaturas e correntes possui maior irregularidade no tamanho de poro. Isto ocorre devido ao fato de que o potencial está diretamente relacionado com a densidade de poros<sup>[36]</sup>, portanto, sua modificação implicaria no maior desacoplamento das duas subredes. Neste caso, o raio médio da cadeia superior da Figura 25 (b) é de  $89 \pm 34 \text{ nm}$ . No entanto, é importante lembrar que, para estas estruturas, a quantificação do valor médio dos raios pode não ser um valor apropriado, tendo em vista que não se trata de uma distribuição em torno de um valor médio, mas sim de uma passagem contínua entre os valores de raio.

A Figura 26 mostra o esquema representativo das estruturas porosas produzidas. Em (a) é mostrada a estrutura regular obtida quando a segunda etapa da anodização é realizada nas mesmas condições experimentais da primeira etapa. Neste caso, é obtida a estrutura porosa com grande regularidade na distribuição e morfologia dos poros.

A Figura 26 (b) apresenta a estrutura assimétrica resultante da modificação dos parâmetros experimentais da primeira para a segunda anodização. Como mostrado na figura a

modificação dos eixos dos poros fará com que ocorram regiões com diferentes espessuras do óxido, devido ao stress causado na rede pelo desajuste dos parâmetros de rede das células porosas obtidas na primeira e segunda etapas da anodização. Nas regiões em verde nas micrografias, Figura 26 (c), as setas indicam as regiões onde os eixos de poros vizinhos se cruzam, formando regiões mais espessas do óxido. A visão lateral de tal região é indicada pelos traços vermelho na Figura 26 (d).

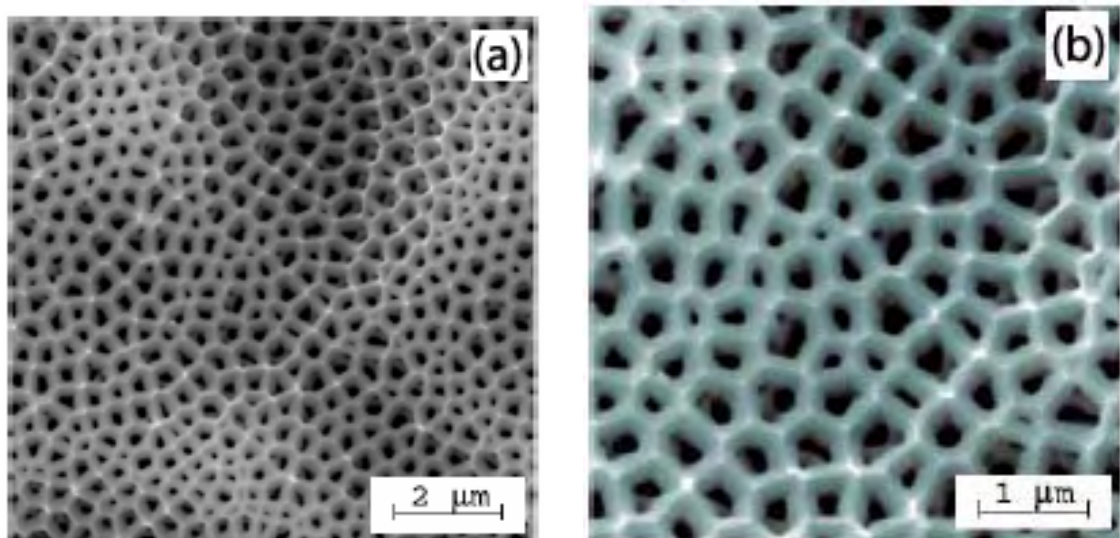


Figura 25 : Micrografias de diferentes regiões do eletrodo S07, anodizado em 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em duas etapas. A primeira realizada por 3600 s à 6 °C com 10 mA/cm<sup>2</sup> e a segunda por 1800 s à 24 °C com 20 mA/cm<sup>2</sup>. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.

A partir dos resultados obtidos na fabricação de tais estruturas, o mesmo método foi utilizado na anodização de folhas de alumínio comercial, que não apresenta a mesma pureza, mas por outro lado facilitaria a aplicação dessas estruturas na produção em larga escala. Primeiramente foi realizada a anodização em uma única etapa e em condições mais brandas, devido à espessura do substrato. A Figura 27 mostra as curvas anódicas de dois eletrodos anodizados em condições idênticas, eletrodos S08. Um deles teve um de seus lados recoberto por esmalte comercial, ao passo que o outro foi anodizado em ambas as faces, tendo em vista a diferença no polimento das duas superfícies.

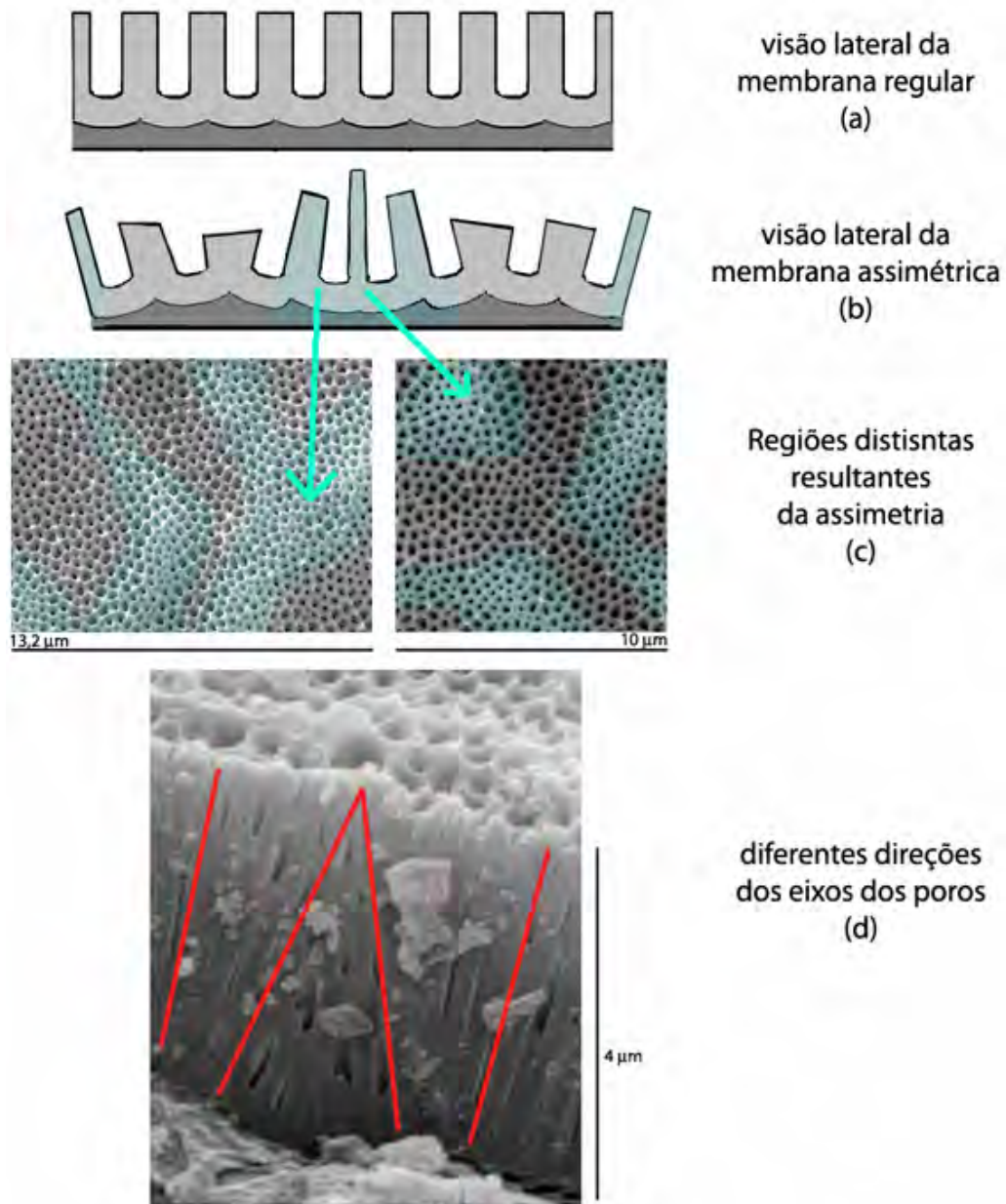


Figura 26 : Esquema representativo das estruturas porosas regulares e assimétricas, (a) e (b), respectivamente. (c) apresenta as diferentes regiões obtidas devido à existência de diferentes direções de eixo de poro, como indicado em (d).

Como pode ser observado no gráfico a curva em preto, referente ao eletrodo recoberto por esmalte Colorama, possui o aumento do potencial não tão pronunciado como na outra amostra. Isto ocorre porque a proteção utilizada não permaneceu aderida ao substrato durante todo o processo, fazendo com que a anodização ocorresse sobre uma área total não controlada, como mostrado em detalhe na Figura 27. Além disso, para tempos posteriores, indicados pela seta, a proteção descolou-se em grande parte do substrato. Outros métodos para

proteger uma das superfícies do eletrodo foram testados, mas sem sucesso devido à grande maleabilidade do substrato. No entanto, ao observar as micrografias obtidas dos dois lados da folha de alumínio comercial, Figura 28 (a) e (b), vemos que a maior diferença entre os dois lados está no auto-arranjo dos poros e não em seu valor médio. Portanto, as anodizações subsequentes foram realizadas em ambos os lados do eletrodo de alumínio.

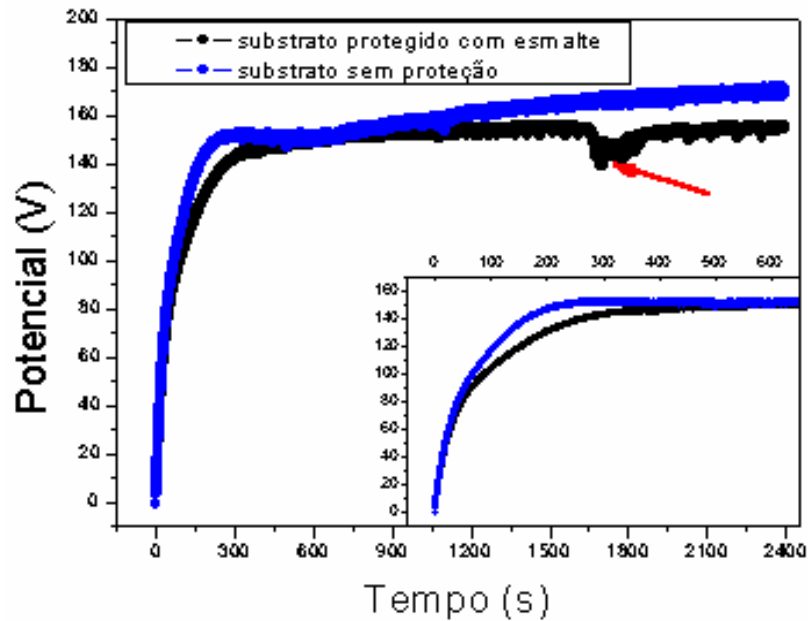


Figura 27 : Curva de diferença de potencial versus tempo do Al comercial (eletrodo S08) com  $1 \text{ cm}^2$  realizada por 40 minutos à  $7^\circ \text{C}$  em solução de  $0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  com  $3,5 \text{ mA/cm}^2$ . Em detalhe o período inicial da curva de crescimento. A seta indica o descolamento de uma grande região protegida por esmalte.

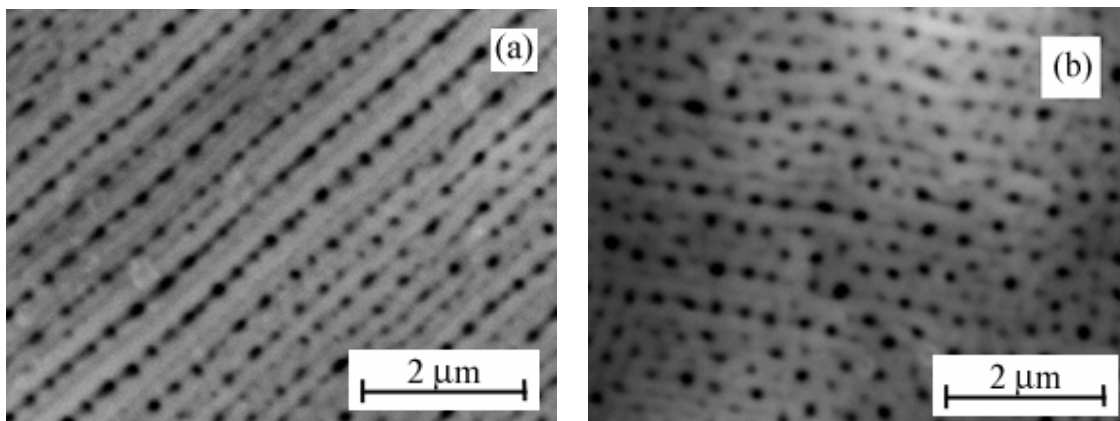


Figura 28 : Micrografias da estrutura porosa crescida sobre um substrato de alumínio comercial, eletrodo S08, por 40 minutos à  $7^\circ \text{C}$  em solução de  $0,1 \text{ M H}_3\text{PO}_4$  com  $3,5 \text{ mA/cm}^2$ . A estrutura de poros crescida do lado mais, (a), e menos polido, (b).

O resultado da anodização em duas etapas no substrato de alumínio comercial é mostrado na Figura 29. Novamente foi estudada a influência da temperatura, que foi mantida constante em 7 °C e 27 °C durante a primeira e segunda anodizações, respectivamente, realizada com 7 mA/cm<sup>2</sup>. Na Figura 29 observa-se o não emparelhamento das redes de poros. Nela também pode ser vista que a formação de poros é bem homogênea por toda a superfície da amostra. É importante notar que nestas anodizações o tempo de remoção da camada de filme óxido entre as duas anodizações foi reduzido para 20 minutos.

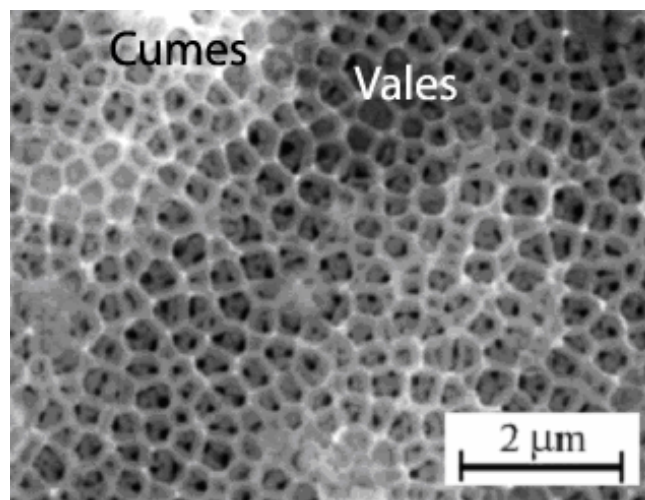


Figura 29 : Micrografias do eletrodo S09, anodizado em 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com 7 mA/cm<sup>2</sup> em duas etapas. A primeira realizada por 1800 s à 7 °C e a segunda por 600 s à 26 °C. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.

As micrografias (a) e (b) da Figura 30 mostram em detalhes a estrutura formada partir da modificação da temperatura da segunda etapa de anodização. Como pode ser observado, os poros, bem como as células porosas, são poligonais, além disso, a figura mostra que a estrutura apresenta de forma mais evidente a passagem das regiões de vales e cumes.

Na Figura 31 é mostrado o resultado obtido quando as anodizações são realizadas em diferentes condições de densidade de corrente e temperatura. Como era de se esperar, nesta condição existe uma maior irregularidade no auto-arranjo dos poros, acentuando o caráter poligonal dos poros e células porosas.

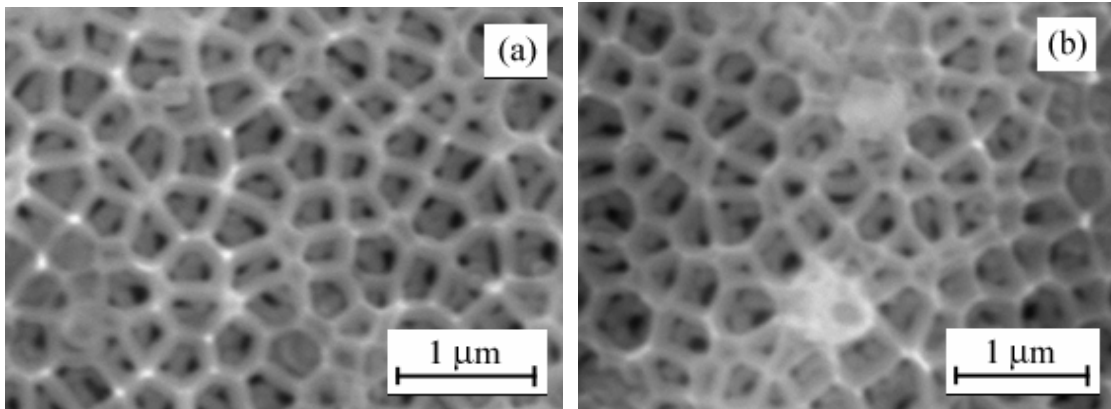


Figura 30 : Micrografias de diferentes regiões do eletrodo S09, anodizado em 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> com 7 mA/cm<sup>2</sup> em duas etapas. A primeira realizada por 1800 s à 7 °C e a segunda por 600 s à 26 °C. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.

A Figura 32 mostra com detalhes as modificações ao longo da superfície da amostra. Neste caso os *cumes* são mais definidos e pronunciados. Além disso, o entrelaçamento entre a camada superior e a inferior é maior. Nesta situação os poros apresentam maior variação no diâmetro e na estrutura superior, porém de difícil quantificação devido ao entrelaçamento entre as camadas de poros. Esta passagem contínua entre a camada superior e a inferior não havia sido observada em outras condições utilizadas até então.

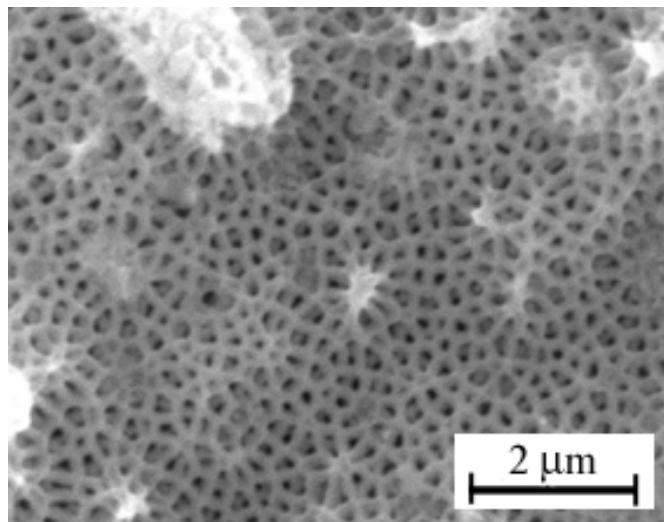


Figura 31 : Micrografias do eletrodo S10, anodizado em 0,1 M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> em duas etapas. A primeira realizada por 1800 s à 7 °C com 4 mA/cm<sup>2</sup> e a segunda por 600 s à 26 °C com 8 mA/cm<sup>2</sup>. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.



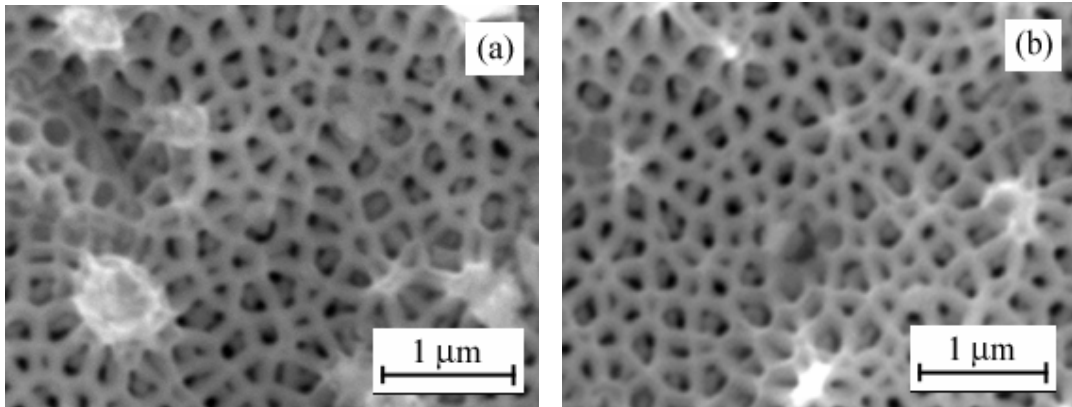


Figura 32 : Micrografias de diferentes regiões do eletrodo S10, anodizado em 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  em duas etapas. A primeira realizada por 1800 s à 7 °C com 4 mA/cm<sup>2</sup> e a segunda por 600 s à 26 °C com 8 mA/cm<sup>2</sup>. Entre as duas etapas o óxido foi removido em solução mista de ácido crômico e fosfórico, conforme Tabela 1.

A Figura 33 mostra a micrografia obtida da seção transversal da amostra obtida com diferente densidade de corrente, na qual podemos ver que a espessura média do filme é de aproximadamente 500 nm.

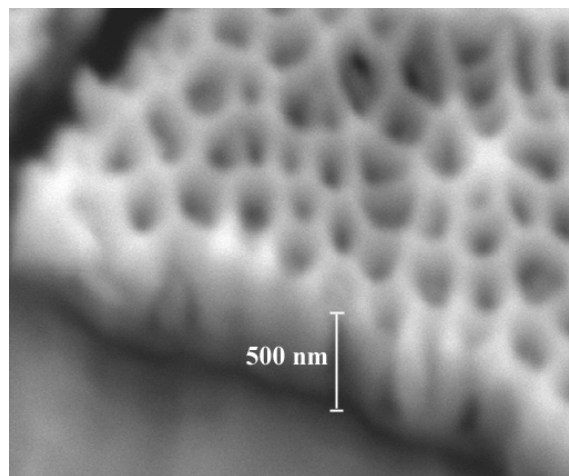


Figura 33 : Micrografia da seção transversal da amostra obtida a partir da anodização em duas etapas realizadas em solução de 0,1 M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  à 7 °C com densidade de corrente de 4 mA/cm<sup>2</sup> por 30 minutos e com 8 mA/cm<sup>2</sup> por 10 min à 26 °C, nas primeira e segunda etapas, respectivamente.

Por fim, vemos que a anodização em folha de alumínio comercial possui maiores *cumes* quando comprado com os resultados obtidos anteriormente em folha de alta pureza, como o indicado na Figura 29. Uma das possibilidades é diminuição do tamanho de grão neste material devido ao processo de fabricação da folha.

Desta forma, concluímos que o desencaixe superficial dos poros se deve à pré-texturização do substrato na primeira anodização. Como citado anteriormente, a mudança nos parâmetros experimentais implica em modificações na morfologia da célula porosa, principalmente na base do poro, pois esta possui maior atividade.

Por outro lado, as modificações superficiais se devem principalmente ao stress causado na rede devido à não congruência de poros adjacentes. Desta forma, quando o óxido crescido na primeira etapa de anodização é removido, o substrato de alumínio remanescente permanece texturizado. Assim, quando o segundo passo da anodização é iniciado forma-se uma camada superficial de óxido que guarda as características morfológicas da primeira etapa e, ao longo do tempo, o filme se modificará até atingir a morfologia determinada pelos parâmetros da segunda anodização.

As estruturas obtidas apresentaram poros com morfologia poligonal na superfície e cujos parâmetros da distribuição modal são controlados pelo ajuste das variáveis experimentais da primeira e segunda etapa de crescimento.

Além disso, as rotinas desenvolvidas neste trabalho também podem ser utilizadas no estudo de poros ramificados, tendo em vista que este método torna possível a compreensão da interface onde se inicia o processo de ramificação.

Os filmes regulares apresentam boa regularidade superficial, que foi favorecida quando utilizado o método potencioestático. Por esta razão este procedimento foi utilizado na fabricação de filmes usados como suporte na deposição de cobalto cujo comportamento magnético será apresentado nesta tese.



### ***III. Eletrodeposição pulsada de Co-CoO sobre filme anódico de alumina porosa***

*Semeando o futuro*

Na última década do século XIX e na primeira década do século XX ocorreram grandes avanços tecnológicos na área de eletrodeposição, levando ao surgimento de novas áreas de aplicações. Dos vários metais eletrodepositados a partir de soluções aquosas alguns possuem grandes aplicações tecnológicas, como é o caso do Co, Cu e Ni. Além disso, a possibilidade de formação de ligas e de sistemas de multicamadas, faz com que os materiais formados apresentem características distintas das apresentadas pelos metais individualmente.

A eletrodeposição de filmes finos de multicamadas magnéticas sobre alumina porosa tem sido motivo de diversas pesquisas devido às suas várias características singulares. A formação de poros perpendiculares à superfície, com distribuição regular, o fácil controle de seus parâmetros, a resistência mecânica e seu baixo custo, dentre outros trazem grandes perspectivas de aplicações em sistemas de mídia de gravação e armazenamento de informação.

No entanto, a eletrodeposição de materiais no interior de seus poros não é uma tarefa trivial. Alguns procedimentos são conhecidos na literatura por facilitarem este processo. Parte destes estão relacionados diretamente com a superfície do filme de óxido de alumínio, como a diminuição da camada barreira e outros com o pré-tratamento do substrato, como o eletropolimento, a fim de tornar a superfície metálica mais regular e menos tensionada. Outros recursos são utilizados para ativar os sítios de nucleação, modificando o tamanho e a estrutura dos grãos.

O processo de eletrodeposição em metais pode ser descrito de uma forma geral através das seguintes etapas: transporte do íon a ser eletrodepositado do interior da solução para a dupla camada elétrica, possível adsorção da espécie, transferência de carga, difusão superficial de átomos adsorvidos na superfície do eletrodo, incorporação à rede, nucleação, levando a formação de novos grãos; coalescência dos grãos<sup>[40]</sup>.

O processo de deposição tem em seu último estágio a incorporação na rede do metal depositado. Para que se chegue a este estágio as moléculas de água associadas a este metal na superfície serão perdidas à medida que o metal adquire um átomo da rede como vizinho. Esta incorporação deveria ocorrer de forma aleatória por toda a superfície do metal se esta fosse perfeitamente plana. No entanto, as superfícies de eletrodos sempre apresentam irregularidades como degraus e vacâncias. Estas irregularidades proporcionam mínimos de energia que serão propícios à captura do metal pela superfície. Na Figura 34 são mostrados como são incorporados os íons, e a conseqüente perda das moléculas de água do eletrólito, em degraus, vacâncias e buracos. Depois de incorporado, os íons poderão ainda se locomover para regiões de menor energia através do processo de difusão superficial. Após a incorporação dos íons é iniciada a formação de núcleos, cuja evolução dará origem à estrutura morfológica e cristalográfica do eletrodepósito.

Há décadas é conhecida a influência nas propriedades dos depósitos quando da inclusão de aditivos na solução eletrolítica. Existem, por exemplo, substâncias capazes de modificar o tamanho de grão, ativar a superfície de depósito do eletrodo, inibir a formação de determinados complexos. Natter<sup>[41]</sup>, ao depositar Ni e a liga NiCu, constatou que quando realizada a eletrodeposição na presença de ácido carboxílico, este era adsorvido de forma irreversível na superfície do eletrodo, diminuindo o número de sítios ativos e o tamanho do grão formado. Neste mesmo trabalho<sup>[41]</sup>, outros aditivos orgânicos foram utilizados: inibidores puros (sacarina de sódio), complexantes puros (tartarato de sódio) e a combinação

de ambos. Na eletrodeposição de níquel o tamanho de grão variou de 41 para 17 nm quando a quantidade de sacarina de sódio variou de 0 até 3.000 mg/l.

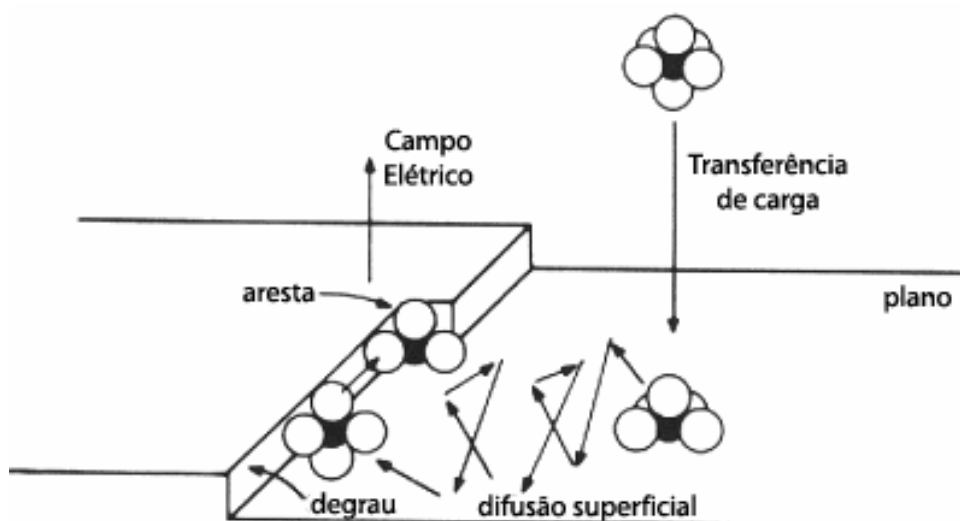


Figura 34 : Representação da desidratação dos íons para diferentes regiões do eletrodo<sup>[40]</sup>.

Como descrito por Zech e Landolt<sup>[42]</sup> a presença do ácido bórico provoca o aumento da concentração de prótons na região próxima ao cátodo, o que retarda o aumento do pH nesta região em consequência da redução da água. Desta forma, a redução dos íons metálicos presentes em solução pode ser estendida até valores mais negativos. Este tipo de efeito é importante para a formação de ligas, pois neste caso os potenciais de redução dos íons metálicos devem ser alterados de forma a se aproximarem, para que assim ocorra a codeposição.

Atualmente, a eletroquímica é amplamente empregada na fabricação de componentes microeletrônicos. Esta versatilidade está associada aos processos de texturização dos substratos pelos mais diversos métodos e pelo progresso no estudo dos princípios que governam a eletrodeposição em tais superfícies, como a indicada na Figura 35. Nestes substratos a distribuição macroscópica da corrente determina a espessura do eletrodepósito, ao passo que a distribuição local determinará a evolução da forma e da composição do material formado, quando a solução contém mais de um tipo de íon a ser depositado<sup>[43]</sup>.

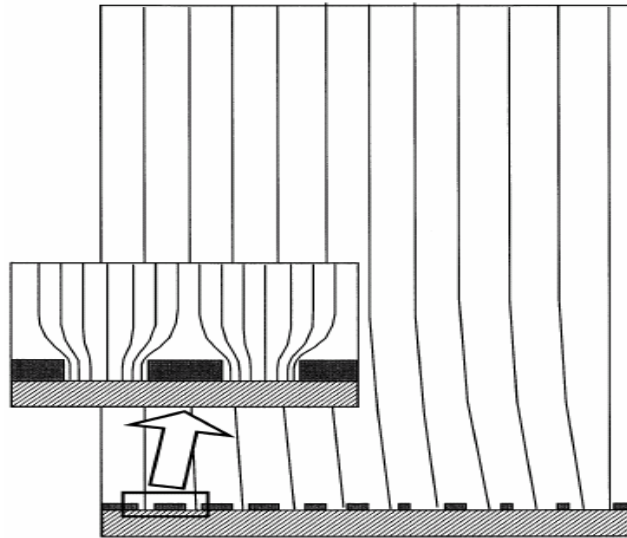


Figura 35 : Esquema representativo da distribuição de corrente na superfície de arranjo regular<sup>[43]</sup>.

A deposição em substratos não metálicos não ocorre de forma tão simples como descrito acima. Na deposição sobre o óxido de alumínio será necessário que ocorra o tunelamento dos elétrons responsáveis pela redução dos íons metálicos na superfície do filme de óxido<sup>[44]</sup>.

A deposição sobre um filme fino de óxido poderá ocorrer através do tunelamento direto. No entanto, como mostrado na Figura 10 a alumina porosa apresenta uma camada espessa de filme barreira, o que impede o tunelamento direto. Por outro lado, a incorporação de ânions do eletrólito durante a anodização torna possível o tunelamento dos elétrons por meio de estados permitidos ao longo do óxido. Este processo é chamado de tunelamento ressonante<sup>[45]</sup> e é investigado principalmente na área de heterojunções magnéticas empregadas em mídia de gravação de informação<sup>[46]</sup>.

No modelo de tunelamento ressonante cada impureza incorporada ao óxido durante a anodização pode ser representada como estados permitidos entre duas barreiras de potencial, tornando possível o processo de redução do íon metálico em solução na superfície de filmes de óxidos espessos.

Uma característica importante deste tipo de junção é a assimetria na corrente com relação a polarização do substrato de alumínio. Por apresentar o efeito retificador<sup>[47]</sup>, como em uma junção semicondutora p-n, é possível que haja a redução de íons metálicos na superfície do óxido durante a polarização catódica, como veremos adiante. Somente por apresentar esta assimetria nas correntes de polarização anódica e catódica é possível que o material depositado no interior do poro durante o pulso catódico não seja completamente removido durante o pulso anódico em um processo de deposição ac, como discutido adiante.

Outro detalhe importante é que assim que se inicia o processo de deposição a interface óxido/eletrólito se torna uma interface do tipo óxido/metálico. Esta interface também será importante, pois dependendo das características do material<sup>[47]</sup>, como afinidade eletrônica e função trabalho, o sentido da polarização direta, responsável pelo aumento na corrente, pode ser invertido. Este fato pode vir a cessar o processo de eletrodeposição no sítio<sup>[45]</sup> em que a interface óxido/metálico foi criada.

Existem na literatura<sup>[14, 48]</sup> dois métodos principais na preparação de nanoestruturas a partir da deposição de materiais no interior dos poros da alumina. O primeiro método consiste na remoção da camada barreira o que faz com que o metal a ser depositado entre em contato direto com o substrato de suporte localizado sob a alumina. Em alguns casos o próprio substrato de alumínio que deu origem ao óxido é utilizado como suporte, em outros casos filme de óxido é revestido com outro metal, como ouro, a partir da deposição por evaporação e em seguida o material de interesse é depositado.

A segunda possibilidade é a deposição sobre o filme barreira. Neste caso um dos procedimentos utilizados é a deposição por pulsos alternados com ou sem um sinal contínuo acoplado, como será discutido adiante. A diminuição da camada barreira também pode ser utilizada para favorecer a formação do depósito. Este procedimento de diminuição da camada barreira é semelhante ao utilizado na confecção de filmes com distribuição bi-modal

de poros, apresentadas no capítulo anterior, contudo, nesta situação as condições são escolhidas de forma a modificar somente a base do poro.

A seguir serão apresentadas algumas características do cobalto, assim como o detalhamento das técnicas utilizadas na eletr deposição do cobalto sobre alumina anódica.

### ***III.1. Estrutura e morfologia do cobalto eletr depositado***

O cobalto eletr depositado pode ser encontrado nas fases fcc e hcp, conforme mostra a Figura 36, sendo que a ocorrência de uma ou outra fase implica em diferentes características do material formado, como veremos nesta e no próximo capítulo.

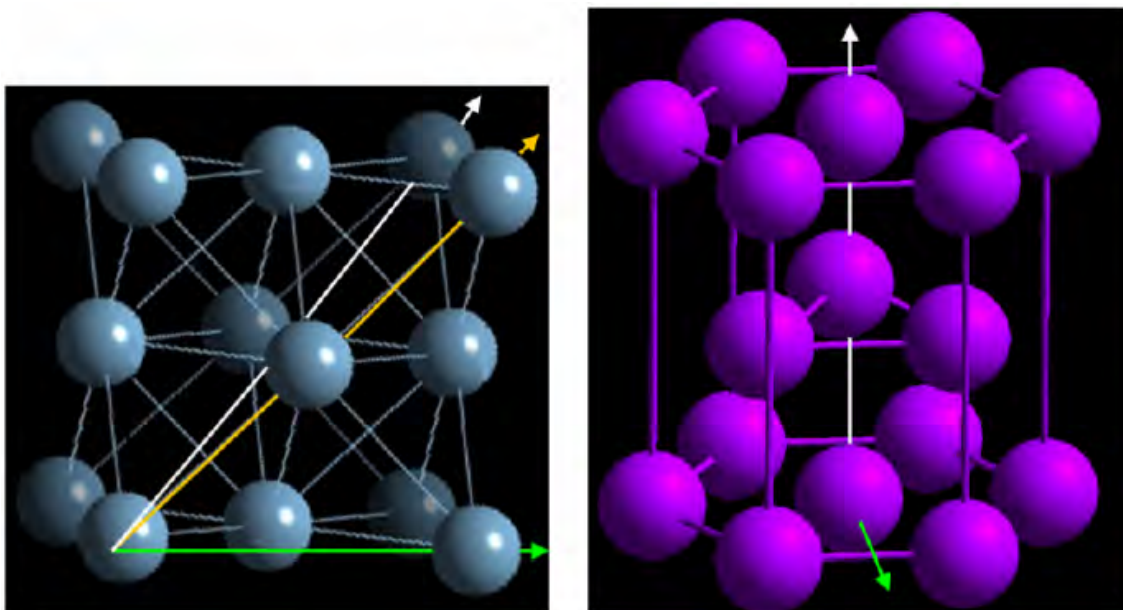


Figura 36 : Estruturas fcc (direita) e hcp (esquerda) do cobalto metálico. As setas verde, amarela e branca indicam respectivamente as direções [100], [110] e [111]. As setas verde e branca indicam respectivamente as direções  $[10\bar{1}0]$  e [0001] para a fase hcp.

A mudança de pH da solução eletrolítica e a presença de stress podem privilegiar a formação de determinada estrutura cristalográfica. Cerisier et al.<sup>[49,50]</sup> estudaram

a formação de filmes de Co sobre eletrodos planos de Cu e Si. A Figura 37 mostra a curva cronoamperométrica do crescimento de cobalto sobre um substrato de cobre em solução de sulfato de cobalto e ácido bórico de diferentes pHs, ajustado com a adição de ácido sulfúrico. O potencial aplicado foi de -0,9 V.

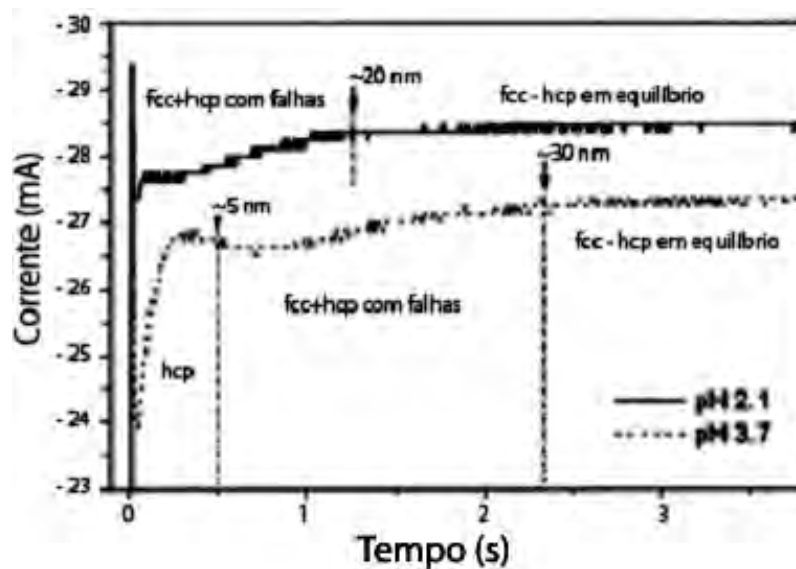


Figura 37 : Cronoamperogramas da eletrodeposição de cobalto sobre cobre em eletrólitos de diferentes pHs<sup>[49]</sup>.

Como mostra a Figura 37 existe um pico inicial de corrente, referente ao carregamento da dupla camada. Para tempos superiores é observado o processo de nucleação do metal. Para tempos suficientemente longos o valor de equilíbrio da corrente é obtido para cada eletrólito. A figura mostra também a região na qual se dá o crescimento da fase fcc, que é favorecida nos instantes iniciais, isto é, de maior desencaixe entre o substrato e a camada que está se formando. A fase hcp é formada em maior quantidade quando o substrato já possui uma camada inicial de cobalto. Para a curva obtida em pH de 3,7 a fase hcp é obtida desde o início da curva, pois, neste caso a formação de hidróxido de cobalto, favorecida para eletrólitos de maiores pHs e depositado em forma hexagonal sobre a superfície, facilita a deposição da fase hcp. Além disso, a microscopia de força atômica mostrou a formação de grãos maiores e em menores quantidades quando a deposição era realizada em pH de 3,7.

As fases cristalográficas foram analisadas por ressonância magnética nuclear, sendo que a fase fcc apresenta pico em 217 MHz, a fase hcp em 227 MHz e o crescimento com falhas na estrutura responde em frequências intermediárias a estas. Os resultados cristalográficos mostraram de maneira geral a existência de uma fase fcc de alta qualidade, assim como de uma fase hcp com grande densidade de defeitos.

Os parâmetros de deposição são amplamente discutidos no trabalho de Péter et al<sup>[51]</sup>. Nele são apresentados os resultados das análises potenciodinâmicas, bem como da deposição realizada potenciostaticamente. São comparadas as deposições de Co-Cu/Cu em eletrólitos mistos de sulfatos e cloretos. Um resultado interessante é a determinação dos parâmetros a serem utilizados na deposição pulsada através da corrente transiente do sistema. Além disso, foi determinado que a quantidade de cobalto dissolvida em um determinado potencial é menor quando a corrente de deposição é maior, isto porque neste caso haverá menor quantidade de Cu co-depositado.

Para entender melhor os detalhes acerca da deposição de cobalto sobre substrato poroso de alumina serão discutidas na seção posterior algumas das técnicas eletroquímicas utilizadas.



## ***III.2. Técnicas experimentais***

### ***III.2.1. Deposição contínua***

A deposição contínua pode ser realizada de várias formas, por exemplo, fixando-se (potenciostático) ou variando (potenciodinâmico) o potencial do eletrodo de trabalho com respeito ao eletrodo de referência. Na curva cronopotenciometria, por exemplo, o potencial é obtido como em função do tempo enquanto a corrente constante é aplicada. A técnica de deposição por longos períodos de tempo é adequada em sistemas metálicos. No entanto, na deposição no interior de poros de alumina este processo torna-se de difícil controle, pois a grande razão comprimento/raio dos poros dificulta o preenchimento de forma uniforme. Isto ocorre porque podem existir pequenas modificações locais na espessura e composição do óxido na base dos poros, o que facilita o crescimento granular e privilegia determinados sítios. Além disso, a base dos poros também pode se modificar para deposições que ocorram por tempos prolongados. Uma possibilidade para se contornar este problema é a modificação do filme, como realizado por Bao<sup>[52]</sup>.

A Figura 38 mostra o resultado obtido na eletrodeposição direta de Co para a formação de nanotubos sobre substrato de alumina<sup>[52]</sup>. Neste caso, foi necessário o depósito de ouro na base dos poros e a utilização de um agente modificador da superfície do poro da alumina, metil- $\gamma$ -deitilenetriaminopropil-dimetoxissilano, para favorecer o crescimento nas paredes. A deposição foi realizada com corrente constante

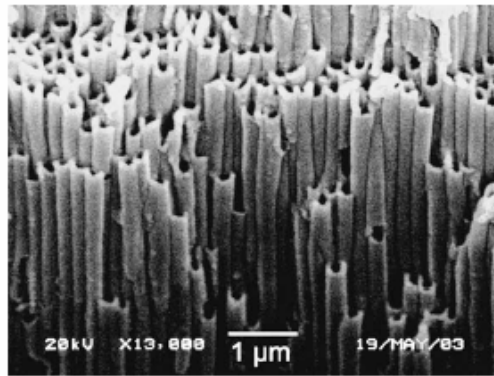


Figura 38 : A direita uma micrografia de SEM dos nanotubos de cobalto<sup>[52]</sup>.

Existem na literatura<sup>[53,]</sup> outros métodos para a obtenção de depósitos no interior dos poros. A deposição pode ser realizada de através da aplicação de pulsos de corrente ou potencial, como mostrado adiante.

### ***III.2.2. Deposição por pulsos***

A deposição por pulsos mais utilizada na literatura<sup>[48,54]</sup>, aqui diferenciada da deposição alternada convencional, consiste na aplicação seqüencial de três pulsos<sup>[48]</sup>. No primeiro é aplicada corrente de forma a favorecer o processo de deposição, em seguida é aplicado um pulso positivo de potencial que restitui a camada barreira. Por fim, o eletrodo é deixado no potencial de equilíbrio por tempo suficiente para que seja restituída a concentração de íons no interior do poro. Esta seqüência de pulsos é aplicada até que o poro seja completamente preenchido.

A Figura 39 apresenta a resposta de potencial obtida na deposição pulsada de prata no interior dos poros da alumina, na figura o potencial de deposição é mostrado como

função do número de pontos, que é proporcional ao tempo e a Figura 40 mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura.

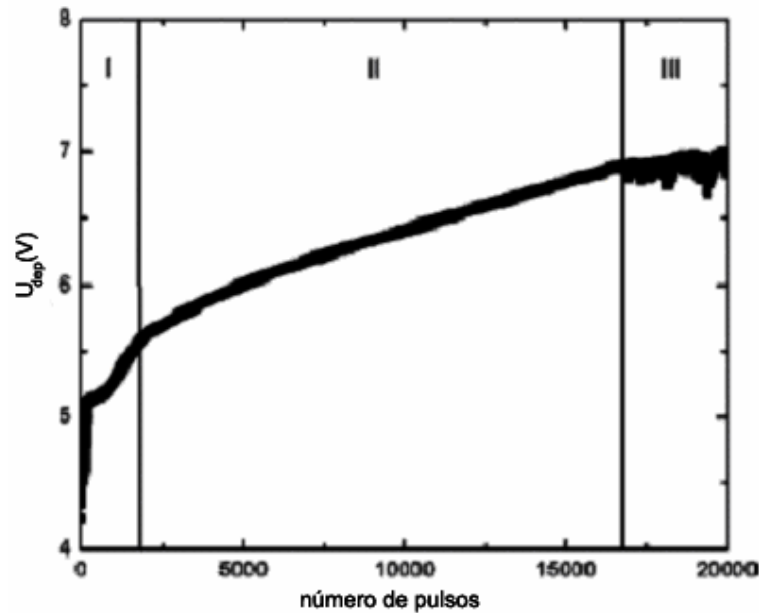


Figura 39 : Potencial como função do número de pulsos, obtido na deposição de prata em nanotubos de alumina<sup>[48]</sup>.

A curva da Figura 39 revela a existência de três regiões distintas. Em I ocorre o processo de nucleação na forma de dendritos. Em seguida, regime II, os fios de prata crescem e o potencial aumenta de forma menos acelerada, até que seja atingida a superfície superior dos poros, região III.

A Figura 40 mostra o resultado da deposição pulsada. Em (a) é mostrado o eletrodo de trabalho assim como obtido no término da eletrodeposição. Em (b) a porção superficial do eletrodo foi removida. Neste caso pode-se observar a uniformidade no preenchimento dos poros, o que também pode ser visto a partir da micrografia realizada na lateral do eletrodo, como mostrado em figura (c).

Outra possibilidade para realização a deposição no interior dos poros da alumina é a utilização da deposição alternada, aqui diferenciada da deposição por pulsos, que consiste na aplicação de um potencial, ou corrente, periódico para a deposição do metal. Neste caso o eletrodo não é deixado em equilíbrio após a aplicação do pulso positivo. Existem

estudos que mostram o efeito da aplicação de diferentes formas de onda<sup>[55, 45]</sup> de formas de ondas, no entanto, no trabalho desenvolvido por Yin et al. é mencionado que as ondas do tipo senoidal, triangular e de rampa, são mais eficientes do que a onda quadrada.

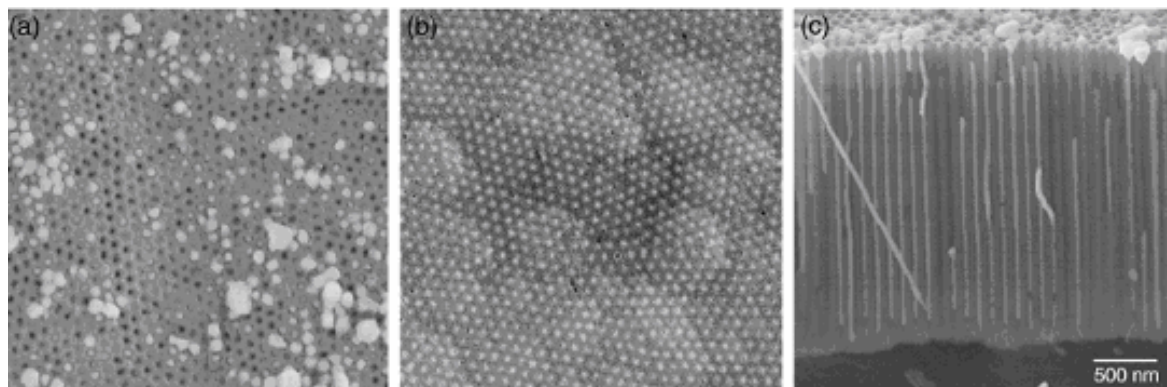


Figura 40 : Micrografias obtidas por MEV de nanofios de prata crescidos sobre alumina porosa<sup>[48]</sup>. Em (a) vista superior após o termino da deposição, em (b) logo após a decapagem superficial e em (c) a visão lateral do filme.

Em um primeiro instante espera-se que ocorra a remoção durante o pulso positivo de todo material depositado no pulso negativo. No entanto, existem modos de se deslocar os potenciais dos processos envolvidos de forma a deixá-los irreversíveis. Uma forma é a introdução de agentes complexantes, como o ácido ascórbico, outra forma é a adição de um sinal contínuo que desloque o nível de zero do potencial da onda. Alguns materiais, como o bismuto, não necessitam de nenhum recurso adicional, pois o processo ocorre naturalmente de forma irreversível.

A Figura 41, mostra um exemplo do resultado da deposição ac de níquel em matriz porosa de alumina<sup>[55]</sup>. Neste trabalho o preenchimento dos poros do substrato óxido com Ni foi observado a partir de micrografias de MEV. A qualidade do depósito foi obtida como função da frequência da onda ac, cujo valor foi de 100, 300, 500 e 750 Hz em (a), (b), (c) e (d), respectivamente. A resposta cronoamperométrica é mostrada em (e).

Como pode-se observar na Figura 41 de (a) à (d) o melhor preenchimento dos poros é obtido com o aumento da frequência de deposição. Este aumento na qualidade é

obtido até o limite em que a frequência atinge valor suficiente para que o carregamento da dupla camada seja o processo dominante, e por isto, inibindo a deposição.

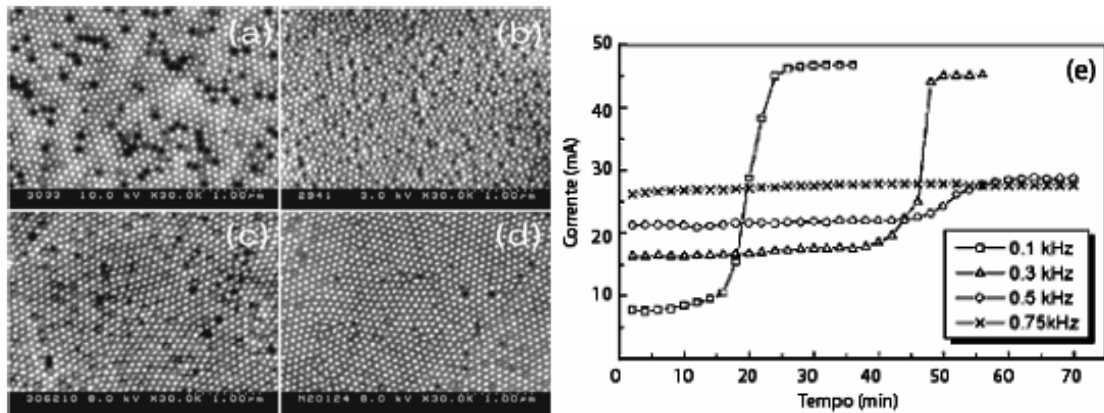


Figura 41 : Micrografias fios de Ni crescidos em alumina porosa como função do aumento da frequência de deposição<sup>[55]</sup> de (a) para (d), cujas curvas de corrente como função do tempo são mostradas à direita.

### *III.3. Procedimento experimental*

#### *III.3.1. Equipamentos e reagentes*

As voltametrias cíclicas foram realizadas em Autolabs, modelos PGSTAT20 e PGSTAT30. O eletrodo de calomelano saturado foi utilizado como referência de potencial nas voltametrias cíclicas e como contra eletrodo foram utilizadas duas folhas de platina.

Os filmes óxidos utilizados na voltametria cíclica apresentada na Figura 44 foram obtidas a partir da anodização da folha de alumínio com 0,1 mm de espessura e 99,99% de pureza, fabricada pela Alfa Aeser em solução de 0,1 M de  $H_3PO_4$  à 24 °C com corrente

constante de  $10 \text{ mA/cm}^2$ . A estrutura pode ser vista na Figura 42. Os poros obtidos possuem raio de  $96 \pm 27 \text{ nm}$ .

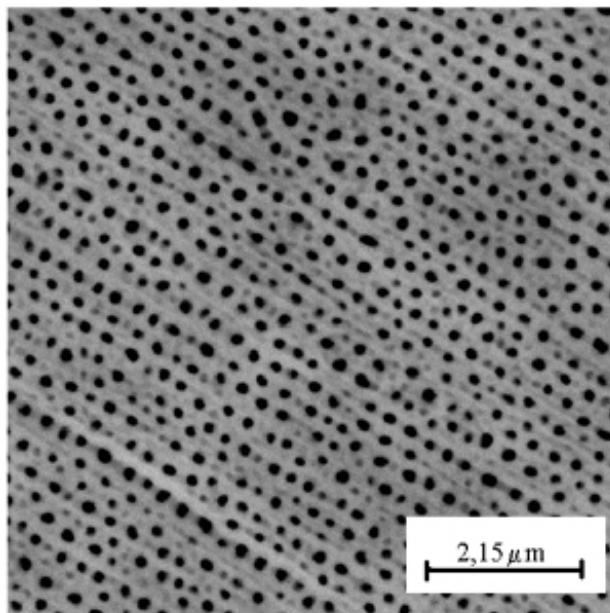


Figura 42 : Micrografia do filme utilizado na voltametria cíclica de Figura 44.

Os substratos para as demais curvas neste capítulo foram realizadas sobre alumina formada a partir da anodização de uma folha de alumínio com 0,5 mm de espessura e 99,999% de pureza, fabricada pela Alfa Aesar em solução de 0,3 M de  $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$  à  $2^\circ\text{C}$  com potencial constante de 10 V, conforme descrição do substrato S03. A espessura da camada barreira<sup>[54]</sup> é de aproximadamente 13 nm.

As deposições alternadas foram realizadas em um sistema montado com uma fonte de potencial alternado, cuja frequência foi ajustada por um lock-in EG&G Princeton Applied Research, modelo 5210. Neste tipo de deposição não foi utilizado eletrodo de referência.

A água deionizada utilizada no preparo de soluções foi destilada e posteriormente passada através do sistema de osmose. Antes de cada medida a solução foi borbulhada por  $\text{N}_2$  para retirar o oxigênio adsorvido. Quando utilizado, o ácido ascórbico foi inserido na solução logo antes do início da medida.

Na Figura 43 pode ser visto um esquema representativo da célula eletroquímica utilizada. Nesta célula os eletrodos estão em solução aquosa de  $\text{CoSO}_4$ . Os eletrodos de alumina foram deixados em solução durante um período de 6 minutos para que o eletrodo entrasse em equilíbrio. Antes de cada medida a solução foi borbulhada por  $\text{N}_2$  para retirar o oxigênio adsorvido.

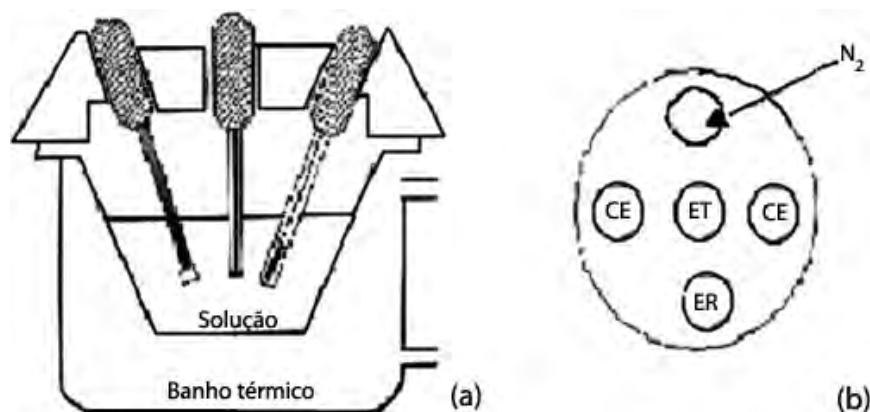


Figura 43 : Representação esquemática da célula e eletrodo (a) vista lateral, e (b) vista da tampa, onde CE é o contra eletrodo, ET o eletrodo de trabalho e ER o eletrodo de referência.

### ***III.4. Resultados e discussões***

A Figura 44 mostra a evolução do comportamento eletroquímico do eletrodo de alumina porosa em solução de 0,07 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 0,54 M  $\text{CoSO}_4$ . As varreduras foram iniciadas em -0,54 V, indicado por 1 no gráfico. O potencial foi variado de -1,2 V a 0,1 V com taxa de 10 mV/s.

O aumento da corrente catódica na primeira varredura em aproximadamente -1,05 V é indicado no gráfico pelo número 2. Na varredura anódica o valor de corrente é maior que o catódico, como mostra o ponto 3, evidenciando o processo de nucleação do cobalto.

Para valores positivos de corrente existe somente um pico pronunciado, centrado em  $-0,15$  V, conforme o ponto 4.

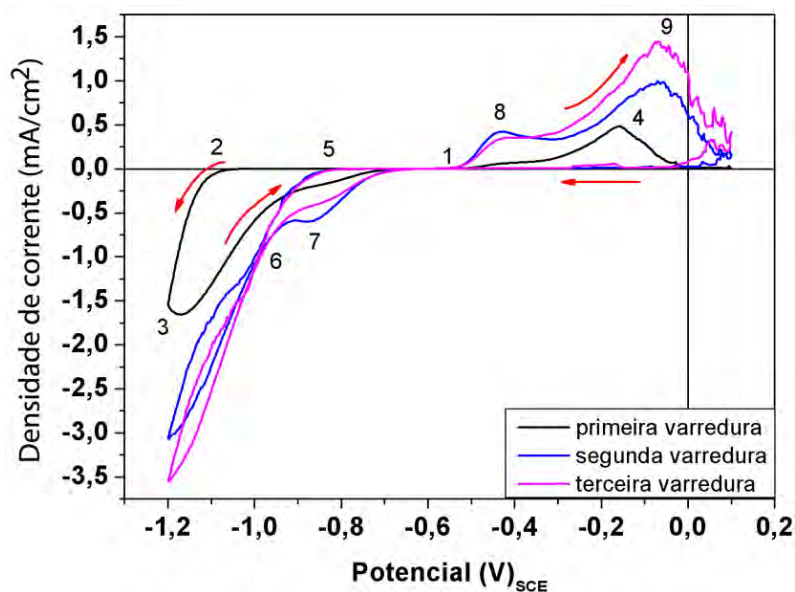


Figura 44 : Voltametrias cíclicas em solução de  $0,07$  M de  $H_3BO_3$  e  $0,54$  M  $CoSO_4$ . As três voltametrias foram realizadas seqüencialmente no mesmo substrato, mostrando a evolução do comportamento eletroquímico da superfície do eletrodo.

As voltametrias subsequentes mostram que o processo de deposição se inicia para valores de potencial muito menores, indicado por 5. Além disso, os valores de corrente no potencial de retorno,  $-1,2$  V, também são maiores, como era esperado, porém a diferença entre os valores da varredura anódica e catódica é menos acentuada.

Diferentemente da primeira varredura, os ciclos subsequentes apresentam uma mudança de comportamento na região entre os pontos 6 e 7. Durante a varredura anódica pode-se observar a presença de dois picos, nas posições 8 e 9, referentes à dissolução do cobalto. Segundo Matsushima et al.<sup>[56]</sup> a evolução no comportamento dos picos 8 e 9 mostram a predominância da dissolução de cobalto sem hidrogênio absorvido.

A fim de deslocar o valor do potencial no qual os processos anódicos e catódicos se iniciam foi introduzido o ácido ascórbico na solução de deposição. A segunda voltametria realizada na presença de ácido ascórbico foi realizada até o potencial de  $0,5$  V para



compreender todo o pico de dissolução do cobalto. Nas voltametrias da Figura 45 a concentração de ácido bórico foi aumentada de 0,07 para 0,48 M.

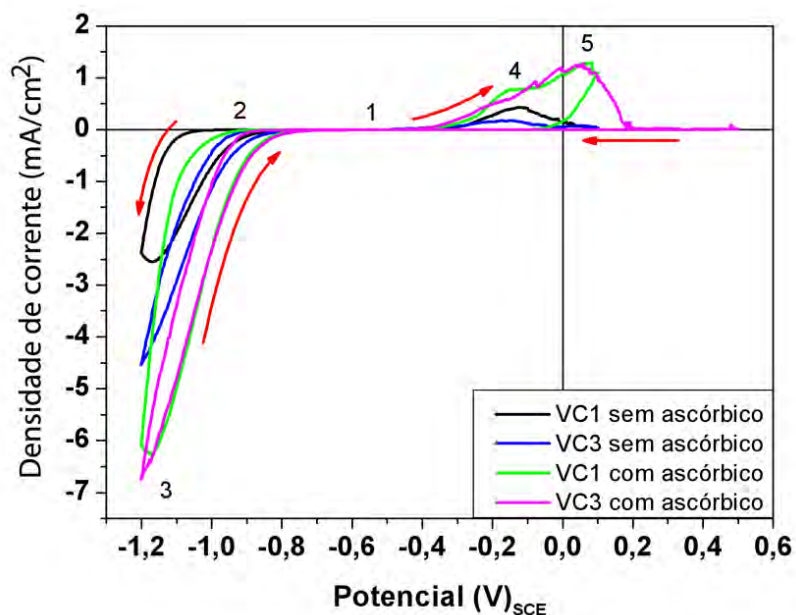


Figura 45 : Voltametrias cíclicas em solução de 0,48 M de  $H_3BO_3$  e 0,96 M  $CoSO_4$ , 0,17 M  $CoCl_2$  e 0,09 M  $C_6H_8O_6$ .

A Figura 45 mostra os resultados obtidos. Como pode ser visto, as primeira e segunda voltametrias sem a presença de ácido ascórbico, iniciadas em 1, apresentam comportamento semelhante ao apresentado na Figura 44, com um pequeno aumento na corrente de deposição, como mostrado na região entre 2 e 3. O sistema também apresenta um comportamento evolutivo, como mostra a terceira voltametria sem a presença do ácido ascórbico.

Com a introdução do ácido ascórbico, VC1 e VC3 com ácido ascórbico, foi obtida maior corrente de deposição e de dissolução. Além disso os picos de dissolução de cobalto, indicados por 4 e 5, foram deslocados para valores mais positivos, o que motivou-nos a realizar a deposição ac na presença do ácido.

A Figura 46 mostra as curvas de corrente versus tempo realizadas em solução de 0,96 M  $\text{CoSO}_4$ , 0,48 M de  $\text{H}_3\text{BO}_3$  e 0,09 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  com a tensão de 11V ac e frequência de 200 Hz.

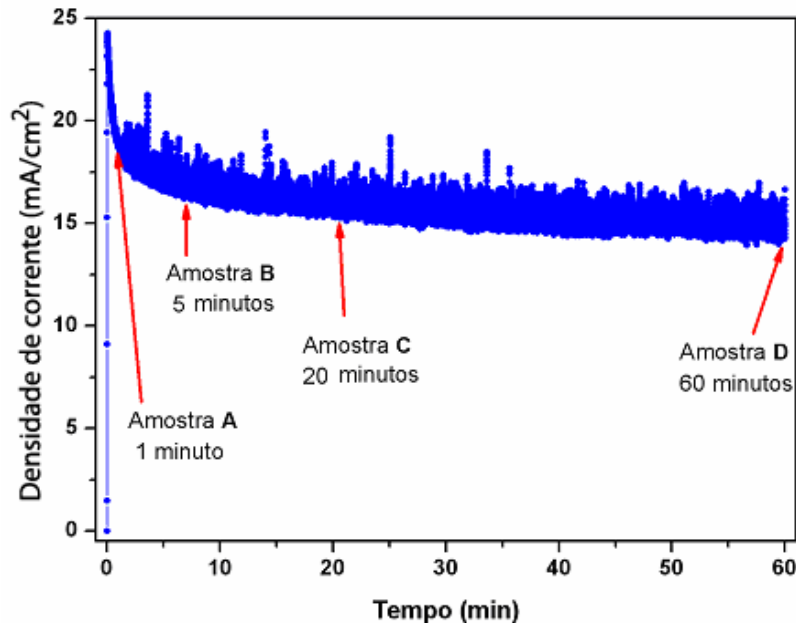


Figura 46 : Curva de corrente versus tempo obtida na eletrodeposição ac de cobalto em solução de 0,96 M  $\text{CoSO}_4$ , 0,09 M  $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$  e 0,48 M  $\text{H}_3\text{BO}_3$  com tensão de 11 V ac e frequência de 200 Hz.

As deposições foram realizadas por 1, 5, 20 e 60 minutos para as amostras A, B, C e D, respectivamente, como indicado na figura. A curva mostra o máximo de corrente transiente e em seguida é estabelecida uma corrente de deposição em torno de 17 mA.

A Figura 47 mostra a micrografia da amostra depositada por 20 minutos. A eletrodeposição do cobalto sobre a alumina proporcionou a formação de um sistema granular, cujo tamanho dos grãos é da ordem de 60 nm.

A aplicação do pulso de potencial alternado, provavelmente levou à formação de hidróxido de cobalto, que quando estabilizado na forma de óxido proporcionou a ocorrência do acoplamento entre o óxido e o metal depositado, como será mostrado no próximo capítulo.

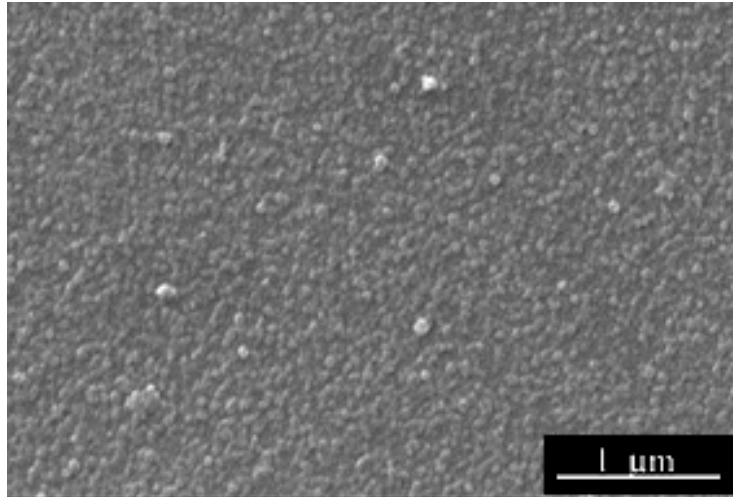


Figura 47 : Micrografia do estrutura granular de cobalto depositado por 20 minutos sob a superfície da alumina anódica.

As amostras preparadas com 1, 5 e 60 minutos de deposição também possuem estrutura granular, cujo comportamento magnético, dependente do tempo de deposição, será discutido adiante.

## ***IV. Comportamento magnético do compósito Co-CoO eletrodepositado sobre filme de alumina anódica porosa***

*A Inter/Face*

Atualmente dispositivos magnéticos são amplamente aplicados em sistemas de leitura e armazenagem de informação<sup>[57]</sup> dentre os quais destacam-se os que utilizam grãos magnéticos. Nestes, a redução de tamanho de partículas<sup>[58, 59]</sup> para a ordem de nanômetros teve um grande impacto aumentando a capacidade de armazenagem de informação.

Na constante busca pelo aumento da densidade de armazenamento surge uma das dificuldades atuais em sistemas magnéticos: encontrar formas de vencer o limite superparamagnético. Acima deste limite, a estabilidade da orientação da magnetização dos grãos, que determina os “bites” de armazenamento, é perdida. Isto ocorre, pois a redução do tamanho das partículas implica em uma menor quantidade de energia necessária para ativá-la termicamente. Conseqüentemente, a informação armazenada será perdida devido à flutuações térmicas. Esta instabilidade presente na região superparamagnética determina para fins práticos o volume mínimo de uma partícula, a partir do qual nenhuma informação fica armazenada de forma estável no interior do grão. Assim, a densidade de armazenamento fica restrita ao tamanho mínimo das partículas cujo limite superparamagnético fique acima da temperatura ambiente.

Para postergar tal limite uma das possíveis alternativas é manter os grãos bloqueados por meio de uma energia adicional, como por exemplo, uma energia de “exchange” ancorando a magnetização dos grãos. Isto pode ser obtido acoplando-se materiais

ferromagnético e antiferromagnético, em cuja interface surge uma energia de “exchange” adicional conhecida como “exchange bias”.

Este fenômeno foi verificado primeiramente por Meiklejohn e Bean <sup>[60]</sup> em 1956 no estudo de um sistema de partículas de aproximadamente 20 nm de cobalto recobertas por CoO. Neste caso, a anisotropia obtida foi atribuída à interação entre o núcleo ferromagnético de cada partícula com os momentos antiferromagnéticos de sua superfície. Em 2003 Nogués et al. <sup>[61]</sup> conseguiram manter este estado magnético aprisionado até a temperatura de transição do óxido de cobalto, que é de 290 K.

Neste capítulo são apresentados os resultados das medidas magnéticas da eletrodeposição ac do composto Co-CoO sobre alumina em amostras crescidas com diferentes tempos de deposição. O surgimento do óxido de cobalto é atribuída à técnica de deposição alternada utilizada no processo de formação do cobalto metálico. Como mostraremos, os deslocamentos dos ciclos de histerese associados à existência de “exchange bias” serão interpretados a partir da formação de domínios na porção antiferromagnética, como descrito por Nowak et al. <sup>[62]</sup>. Verificamos também que as nossas amostras apresentam anisotropia em relação à direção do campo aplicado.

### ***IV.1. Anisotropia em sistemas magnéticos composto por cobalto***

Um sistema magnético pode apresentar várias formas de anisotropia magnética. Uma destas formas está associada à orientação cristalina do material. A Figura 48 mostra o comportamento magnético do cobalto hcp quando a medida é realizada com o campo aplicado na direção do eixo fácil de magnetização, em vermelho, e eixo duro, em azul.

A Figura 48 (a) mostra o comportamento magnético para as duas direções cristalográficas do cobalto<sup>[63]</sup> mostradas em (b). Na direção perpendicular ao plano da base (eixo fácil) a magnetização de saturação,  $M_s$ , obtida quando o sistema está no estado mais ordenado possível, é atingida para em baixos valores de campo magnético. No eixo difícil, contido no plano da base, é necessário maior energia para a atingir a saturação. Em (a) também é mostrada a magnetização de remanência,  $M_r$ , obtida quando o campo magnético é retirado.

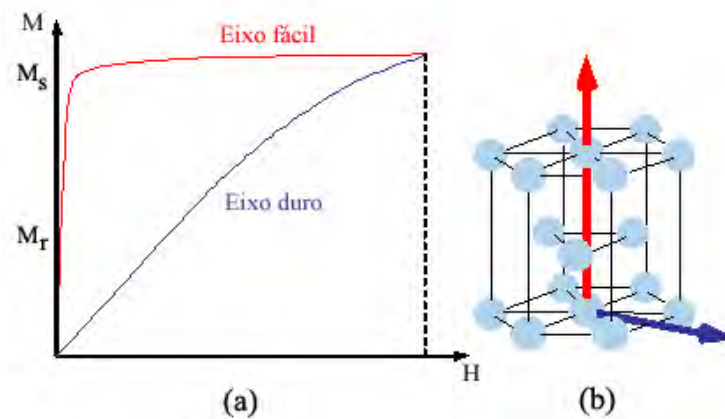


Figura 48 : Representação esquemática da curva de magnetização de um monocristal de cobalto<sup>[63]</sup> hcp, cujos valores foram obtidos na direção do eixo fácil (vermelho) e duro (azul).

A direção do eixo fácil é determinada pela energia de anisotropia,  $E_K$ , na qual o índice  $K$  refere-se às constantes de anisotropia. Para o cobalto “bulk” hcp, a expressão da energia até a segunda ordem é dada por:

$$E_K = K_0 + K_1 \text{sen}^2(\theta) + K_2 \text{sen}^4(\theta) \quad (7)$$

onde  $\theta$  é o ângulo formado entre a magnetização e o eixo c (eixo fácil), mostrado em vermelho na Figura 48.

Para filmes finos, por exemplo, os átomos na superfície terão condições de contorno diferentes das apresentadas pelos átomos do interior do filme, no entanto, apresentam a mesma simetria hexagonal. Desta forma, a energia de anisotropia na superfície terá a mesma forma da expressão<sup>[64]</sup> (7), porém com diferentes coeficientes  $K$ 's.

Outro sistema que apresenta anisotropia cristalina é o cristal de óxido de cobalto. A Figura 49 mostra a configuração dos momentos em um cristal de CoO, que é antiferromagnético. Como pode ser visto, o arranjo de spins num plano (111) é ferromagnético, ao passo que os momentos de dois planos adjacentes, (100), estão dispostos antiferromagneticamente. Apesar do momento resultante em todas as direções ser nulo, este arranjo de spins nos diferentes planos será importante na descrição da “exchange bias” como veremos adiante.

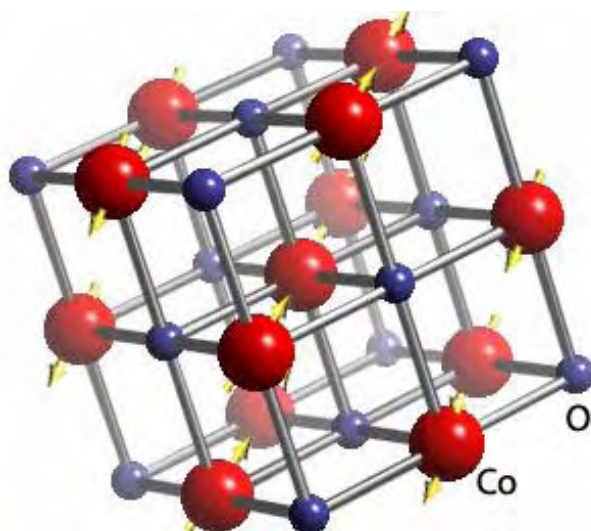


Figura 49 : Representação esquemática do cristal de CoO.

A Figura 50 apresenta o resultado obtido por Singer<sup>[65]</sup> no estudo de um monocristal de CoO. O gráfico mostra a suscetibilidade crescente desde 77 K até a temperatura ambiente quando a medida é realizada na direção em que os spins estão alinhados, isto é, na direção [100]. Assim como previsto pela teoria de Van Vleck<sup>[66]</sup> nas outras duas direções, [010] e [001], a suscetibilidade é constante. No entorno da temperatura de Curie, acima da qual o sistema se encontra na fase paramagnética, o comportamento da suscetibilidade nas três direções é o mesmo. O aumento da suscetibilidade com a diminuição da temperatura, abaixo de 77 K, é obtida nos três eixos em que a medida foi realizada. O resultado, considerado não usual, não foi discutido pelo autor. No entanto, em 1979, Seehra e

Silinsky<sup>[67]</sup> mostraram que o mesmo comportamento era verificado em amostras de CoO não estequiométrico.

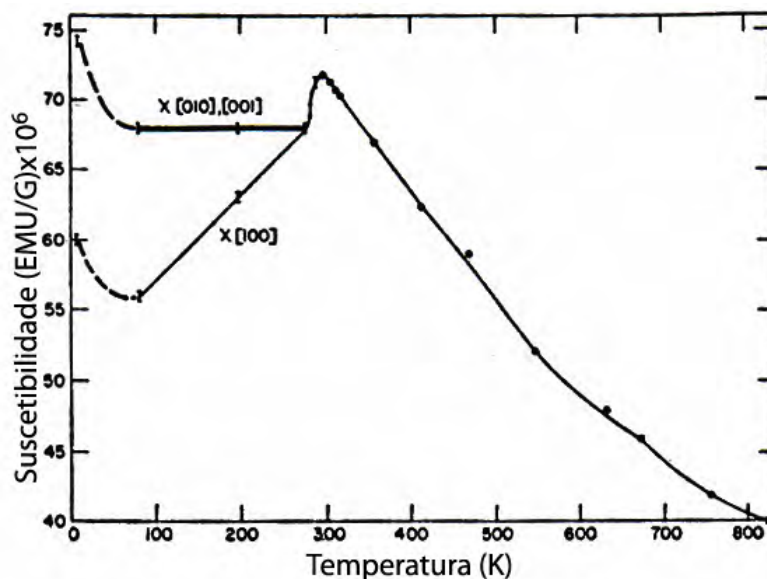


Figura 50 : Suscetibilidade magnética de um cristal de CoO como função da temperatura<sup>[65]</sup>.

A Figura 51 mostra a susceptibilidade magnética de amostras de óxido de cobalto não estequiométrico com função da temperatura. Os autores atribuíram a este aumento da susceptibilidade ao ordenamento dos momentos não compensados do óxido.

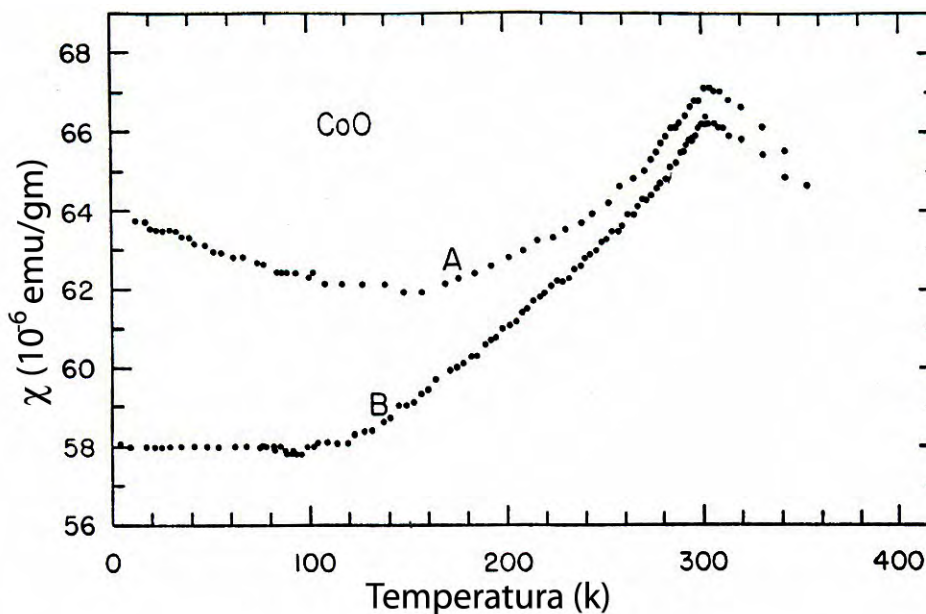


Figura 51 : Suscetibilidade magnética de um cristal monocristal em pó (A) e em (B) o pó de Co foi aquecido em ar seco e em seguida resfriado rapidamente ao ar (B)<sup>[67]</sup>.



Outra contribuição importante para a anisotropia é o fator de desmagnetização do material. A desmagnetização pode ser explicada de forma semelhante ao caso elétrico, no qual o campo elétrico no interior de um material difere do campo aplicado devido à sua polarização. Neste caso, o campo magnético no interior do material difere do externo pela não compensação dos momentos na superfície do material.

A Figura 52 mostra os resultados obtidos por Cerisier<sup>[50]</sup> no qual o cobalto com espessura de 2,5 nm em (a) e 100 nm em (b) foi eletrodepositado sobre eletrodos de Si(100) e de Cu policristalino. Neste caso, os eixos fáceis de magnetização das fases fcc e hcp estão perpendiculares à superfície, ao passo que as medidas mostradas foram realizadas com o campo aplicado paralelamente à superfície do filme. As curvas de magnetização realizadas com o campo paralelo e perpendicular revelam que a magnetização tem seu eixo fácil no plano do filme, isto é, determinado pela anisotropia de forma, mesmo quando a espessura do filme é aumentada de 2,5 nm para 100 nm.

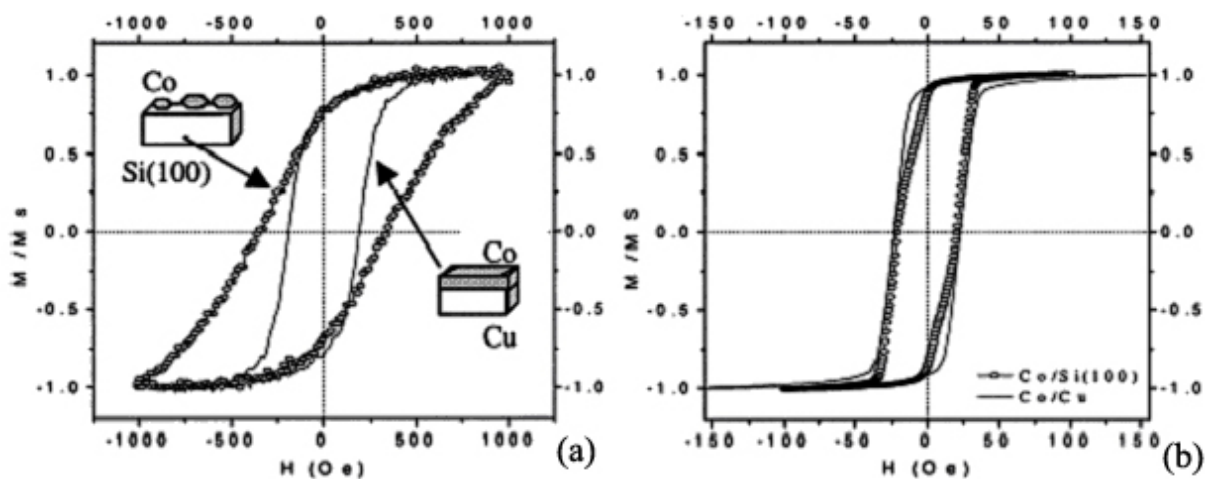


Figura 52 :Curvas de magnetização como função do campo magnético para amostras de Co eletrodepositado (pH=3,7). As espessuras dos filmes são de 2,5 nm em (a) e de 100 nm em (b)<sup>[50]</sup>.

Outro resultado relevante foi obtido por Zhu et al.<sup>[68]</sup> acerca de filmes texturizados de Co sobre alumina porosa. Neste trabalho o Cobalto foi depositado no interior de nanotubos de alumina. Em seguida a membrana de óxido foi removida e um filme de Co foi evaporado sobre o substrato. Ao se destacar o filme metálico de Co, o resultado obtido foi

um filme regular com grãos de cobalto que se assemelham à metade de elipses, com cerca de 80-110 nm de diâmetro, em sua superfície. A Figura 53 (a) mostra a magnetização destas estruturas quando submetidas ao campo magnético no plano (linha pontilhada) e fora do plano (linha sólida) à superfície da amostra. As metades de elipses formadas na superfície possuem o eixo menor na direção perpendicular ao plano do filme. O resultado obtido mostra que o eixo fácil de magnetização está na direção do plano do filme, como era esperado.

A Figura 53 (b) compara os ciclos de magnetização de uma amostra com as metades de elipses na superfície e outra com a superfície regular, um filme contínuo. As medidas foram realizadas com o campo na direção perpendicular ao plano do filme. Neste caso, vemos que a magnetização remanente é maior na direção em que o campo foi aplicado quando a superfície do filme possui as semi-elipses de cobalto.

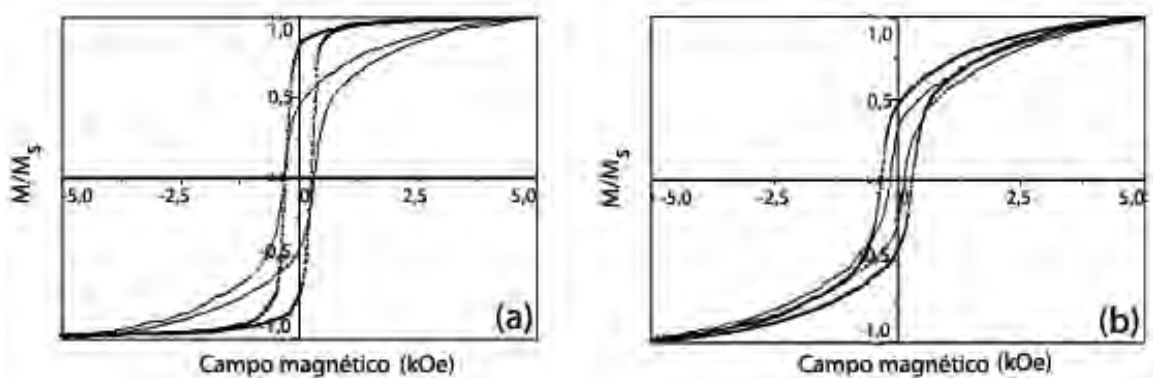


Figura 53 (a) Curva de magnetização em função do campo magnético de um filme de Co com nanopontos de Co ordenados. A curva pontilhada foi obtida quando o campo aplicado no plano é paralelo ao eixo maior dos pontos de Co. A linha sólida foi obtida com o campo aplicado fora do plano da amostra e paralelo ao eixo menor. (b) A curva pontilhada foi obtida quando o campo foi aplicado fora do plano e paralelo ao eixo menor dos pontos de Co (em substrato de silício). A curva sólida foi obtida quando o campo aplicado estava perpendicular ao filme de Co sem os pontos de Co<sup>[68]</sup>.

Vemos, então, que existem vários fatores de anisotropia que contribuem de forma importante para o comportamento magnético de um sistema de Co eletrodepositado. Além desses, existe ainda a anisotropia relacionada com o acoplamento entre spins. No tópico seguinte será discutida uma destas anisotropias, a “exchange bias”.

## IV.2. “Exchange bias”

O primeiro relato do comportamento magnético devido à “exchange bias” foi feita por Meiklejohn e Bean <sup>[60]</sup> em 1956. A Figura 54 mostra a magnetização de um sistema de partículas de aproximadamente 20 nm de cobalto recobertas por CoO. A assimetria obtida foi atribuída à interação entre o núcleo ferromagnético da partícula com os momentos antiferromagnéticos de sua superfície.

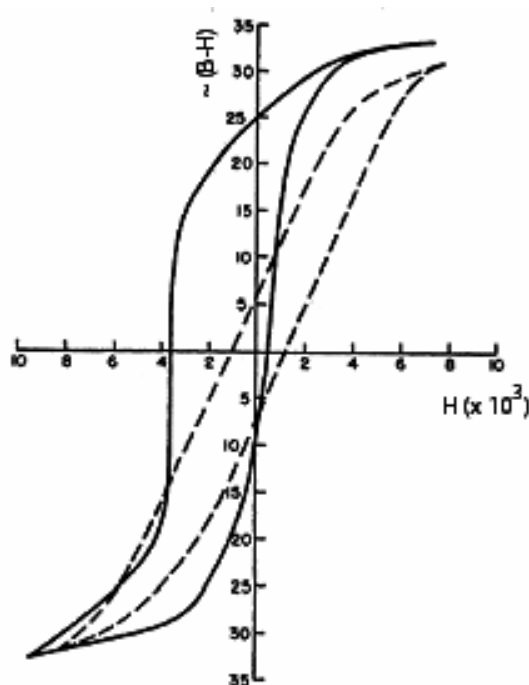


Figura 54 : Curvas de magnetização realizadas à 77 K do sistemas de partículas de Co revestidas por CoO<sup>[60]</sup> com (linha contínua) e sem (linha tracejada) a presença de “exchange bias”.

Na Figura 54 a linha tracejada representa o ciclo de histerese “zero field cooling” (ZFC) realizado com a amostra resfriada até a temperatura de medida, 77 K, sem a presença de campo magnético. A linha contínua representa o ciclo “field cooling” (FC) no qual o mesmo procedimento do ciclo ZFC é realizado, mas com a amostra resfriada na presença de campo magnético externo suficientemente elevado para ancorar os momentos

ferromagnéticos do interior da partícula metálica. Este comportamento pode ser explicado a partir do esquema mostrado na Figura 55.

A Figura 55 apresenta um esquema do processo de magnetização ao longo de um ciclo de histerese em uma de suas configurações de spins mais simples. Nela as duas regiões, ferromagnética (F), na porção superior, e antiferromagnética (AF), na porção inferior, são homogêneas durante todo o processo de realização do ciclo de histerese.

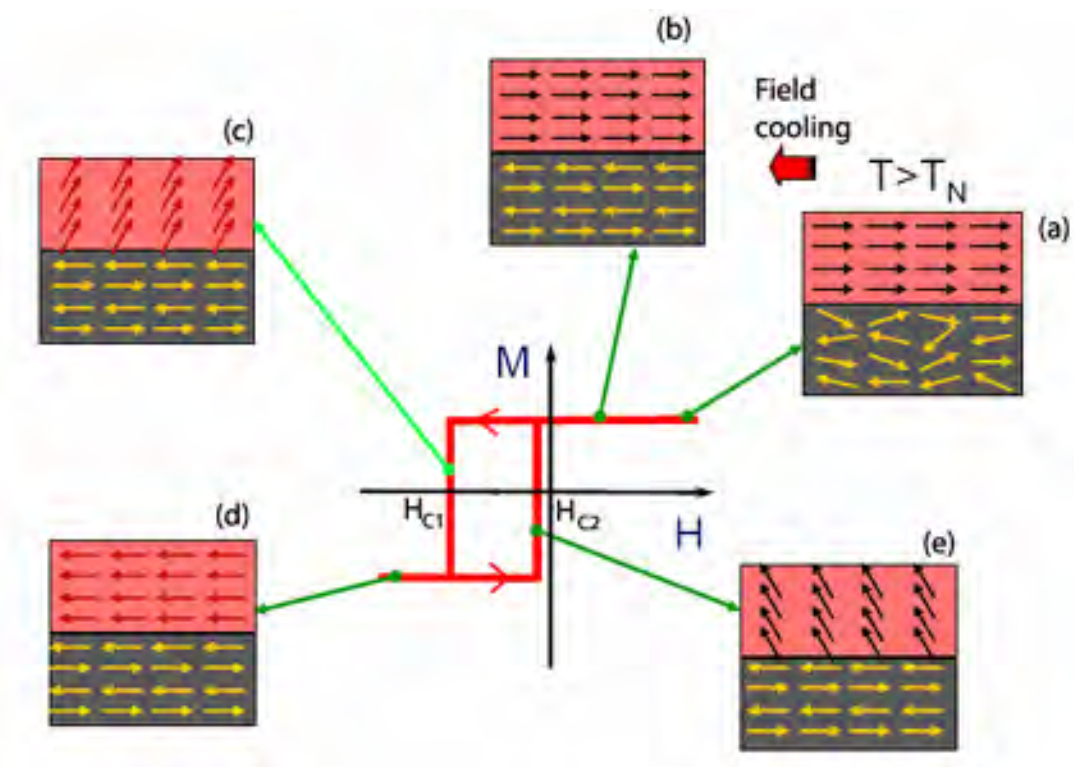


Figura 55 : Esquema representativo da configuração dos momentos magnéticos em diversos pontos do ciclo de histerese de um sistema composto por um ferromagneto e um antiferromagneto.  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  representam os campo coercivos na varredura negativa e positiva, respectivamente.

Como podemos verificar na Figura 55 (a), inicialmente o sistema se encontra acima da temperatura de Néel ( $T_N$ ) do antiferromagneto e a abaixo da temperatura de transição ferromagnética da camada F. Portanto, na presença de um campo magnético,  $H$ , a porção AF responderá como um paramagneto de Curie-Weiss, alinhando-se na direção do campo. Quando se resfria o sistema até uma temperatura abaixo de  $T_N$ , na presença do campo  $H$ , a camada AF terá seu ordenamento na interface AF/F em uma condição de minimização de

energia nesta região, Figura 55 (b). Esta configuração será responsável pelo surgimento da anisotropia magnética no sistema. Este mesmo valor de energia não seria obtido se o sistema fosse resfriado no procedimento ZFC. Desta forma, haverá um deslocamento no campo coercivo,  $H_{C1}$ , para o qual a magnetização na varredura negativa é nula.

Quando o ciclo de histerese é realizado no caminho de (b) para (c), assim como indicado na Figura 55, notamos que a camada antiferromagnética mantém sua configuração de spins inalterada. Por este motivo a camada ferromagnética deverá possuir uma energia adicional para vencer o acoplamento na interface AF/F e novamente se ordenar na direção do campo, como mostra a Figura 55 (d).

Ao terminar o ciclo de histerese, percorrendo o caminho de (d) para (a), como indicado pela seta na Figura 55, o acoplamento na interface voltará à configuração inicial em  $H_{C2}$ , campo coercivo da varredura positiva e para o qual a magnetização é nula. Desta forma, vemos que todo o ciclo FC será deslocado do ciclo ZFC. A energia relacionada ao deslocamento do ciclo será dada por:

$$\Delta E = M_{FM} t_{FM} H_E \quad (8)$$

onde  $M_{FM}$  e  $t_{FM}$  são a magnetização de saturação e a espessura da camada ferromagnética e  $H_E$  é o campo de exchange, definido por  $(H_{C1}^{FC} - H_{C2}^{FC})/2$ , no qual o índice FC refere-se ao ciclo de histerese realizado após o resfriamento da amostra na presença de campo.

Em 2001, Gökemeijer et al.<sup>[69]</sup> mostraram o resultado magnético de duas interfaces diferentes entre os cristais de CoO e a camada ferromagnética de FeNi. No primeiro caso Figura 56 (a) a interface antiferromagnética é compensada, isto é, não possui momento resultante. No segundo caso, Figura 56 (b), a interface antiferromagnética possui momento resultante não nulo. Em ambos os casos o acoplamento na interface, dado por  $H_C$ , é verificado. No entanto, a anisotropia unidirecional, que resulta no campo de exchange, só é verificada quando a interface antiferromagnética não é compensada.

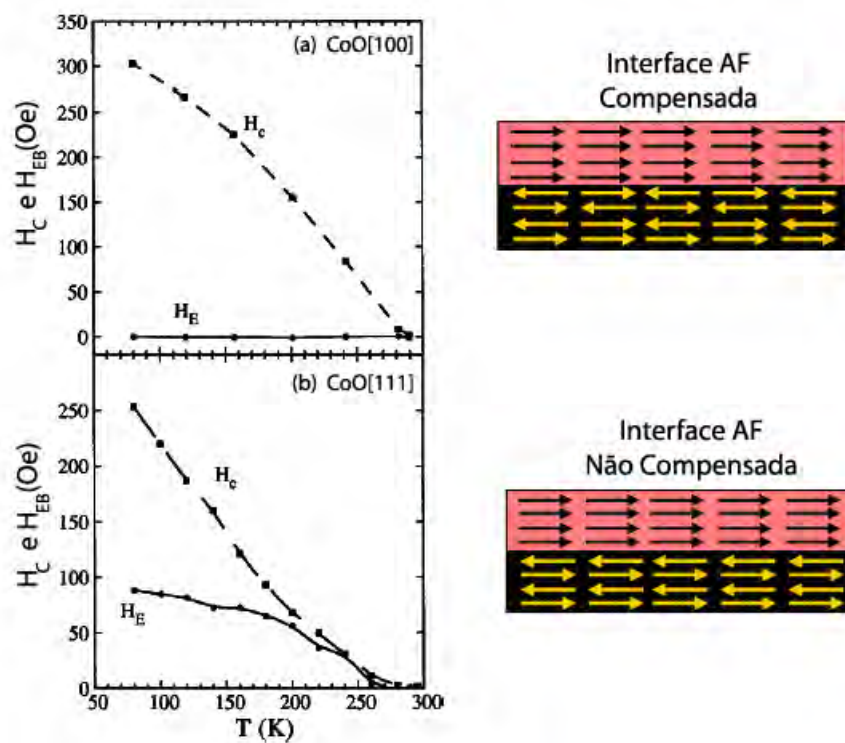


Figura 56 : Configuração do antiferromagneto na interface compensada (superior) e não compensada (inferior)<sup>[69]</sup>.

Esta configuração de spins nas camadas F e AF é capaz de descrever o deslocamento do ciclo de histerese inteiro com relação ao ciclo ZFC, no entanto, não é capaz de explicar o deslocamento parcial do ciclo, como ocorre com o sistema estudado nesta tese. Além disso, existem na literatura outros resultados experimentais os quais não são bem explicados por este modelo tão simplificado. Uma alternativa para explicar esse efeito é o modelo de antiferromagneto diluído sob ação de campo externo (DAAF), desenvolvido por Nowak et al.<sup>[62]</sup>.

No modelo DAAF, a substituição de momentos da porção antiferromagnética por defeitos não magnéticos no interior do volume do antiferromagneto poderá servir como locais de aprisionamento da parede de domínio que, quando resfriado na presença de campo externo, irá influenciar os spins na interface ferro/antiferro, responsável pela “exchange bias”. A energia necessária para a formação de paredes de domínio é minimizada quando estas passam pelos sítios não magnéticos como indicado na Figura 57.

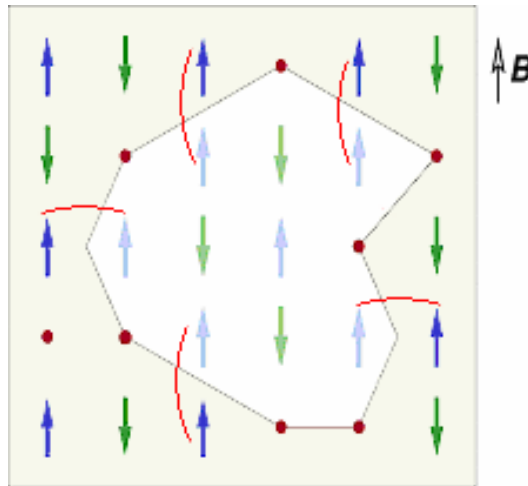


Figura 57 : Esquema representativo do domínio magnético formado na porção volumétrica, fora da interface F/AF, no modelo de DAAF aplicado à “exchange bias”<sup>[62]</sup>.

Assim, a formação de domínio no volume do antiferromagneto introduz um fator adicional de anisotropia, responsável pelo aprisionamento dos spins na interface ferro/antiferro. O hamiltoniano no modelo de DAAF pode ser escrito como:

$$H = -J_{AFM} \sum_{\langle i,j \rangle} \varepsilon_i \varepsilon_j \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_i \varepsilon_i \sigma_i \quad (9)$$

no qual a constante de acoplamento  $J_{AFM} < 0$ , os spins no modelo de Ising são dados por  $\sigma_{i,j} = \pm 1$ .  $\varepsilon_{i,j} = 0$  e  $\varepsilon_{i,j} = 1$  representam os sítios sem e com momento magnético, respectivamente. O segundo termo fornece a contribuição de acoplamento do momento,  $\mu$ , com o campo externo.

Desta forma, no domínio mostrado na Figura 57, o momento resultante está na direção do campo e é igual a 3. Além disso, existem 5 interações ferromagnéticas, indicadas pelas ligações em vermelho. Desta forma, a configuração de spin será estabilizada pelo campo quando satisfeita a relação:

$$\mu B > 5/3 |J_{AFM}|. \quad (10)$$

Caso o campo não atinja valores que satisfaçam a relação (10) será energeticamente favorável à rotação de todo o domínio magnético. Contudo, este processo é lento devido ao aprisionamento das paredes de domínios.

Quando se resfria o antiferromagneto à temperatura suficiente para que sejam formados os domínios magnéticos o sistema apresentará uma configuração de domínio metaestável, que permanecerá mesmo que o campo seja retirado. Neste caso, a magnetização remanente decairá de forma extremamente lenta<sup>[62]</sup>.

A Figura 58 mostra o diagrama de fase de um antiferromagneto no modelo de DAAF. Como mostrado na figura, para baixos valores de campo o sistema apresenta ordem antiferromagnética de longo alcance, no entanto, quando se aumenta o campo domínios magnéticos serão formados. A linha  $T_c(B)$  delimita a região antiferromagnética e  $T_i(B)$  mostra a linha que separa a configuração de estado de domínio (DS) e a fase paramagnética (PM).

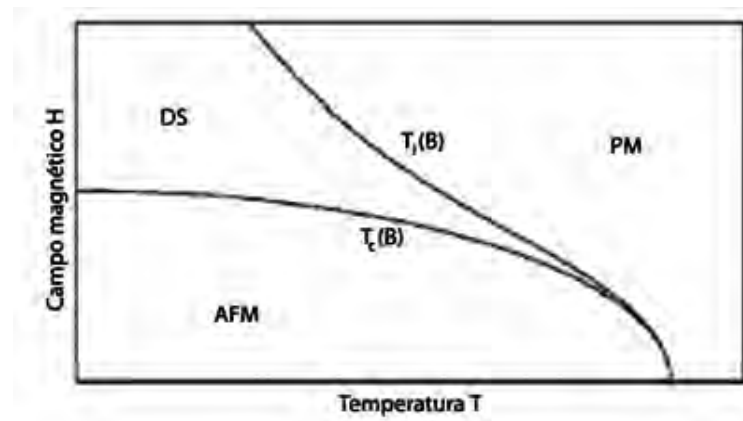


Figura 58 : Esquema representativo do diagrama de fase de um DAAF tridimensional<sup>[62]</sup>. A linha  $T_c(B)$  delimita a região antiferromagnética e  $T_i(B)$  mostra a linha que separa a configuração de estado de domínio e a fase paramagnética.

O mesmo formalismo pode ser levado ao modelo de “exchange bias”, neste caso o hamiltoniano da equação (9) terá duas contribuições adicionais, conforme a equação (11), formulada para uma monocamada magnética disposta sobre um antiferromagneto<sup>[62]</sup>, como mostra a Figura 59.

Na equação (11) o primeiro termo refere-se ao acoplamento entre spins da porção ferromagnética, cujo eixo fácil está na direção  $z$ . O segundo termo contém as



contribuições de anisotropia e de interação dos spins da porção ferromagnética com o campo. O quinto termo é a contribuição da interface AF/F.

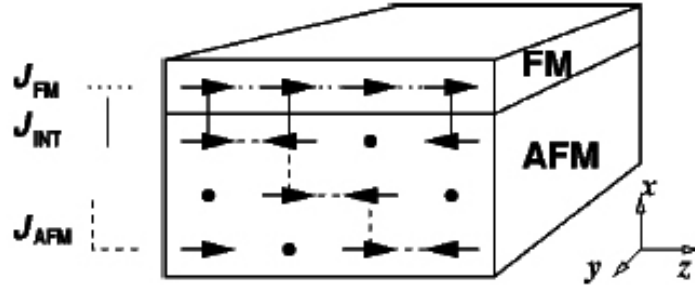


Figura 59 : Modelo do sistema F/AF usado nas simulações feitas por Nowak et al.<sup>[62]</sup>.

$$\begin{aligned}
 H = & -J_{FM} \sum_{i,j \in FM} S_i \cdot S_j - \sum_{\langle ij \rangle \in FM} d_z S_{iz}^2 + d_x S_{ix}^2 + \mu B \cdot S_i \\
 & - J_{AFM} \sum_{\langle i,j \rangle \in AFM} \varepsilon_i \varepsilon_j \sigma_i \sigma_j - \mu B \sum_{i \in AFM} \varepsilon_i \sigma_i \\
 & - J_{INT} \sum_{\langle i \rangle \in AFM, \langle j \rangle \in INT} \varepsilon_i \sigma_j S_{jk}
 \end{aligned} \quad (11)$$

A Figura 60 mostra o ciclo de histerese obtido no mesmo trabalho de Gangopadhyay et al.<sup>[70]</sup>. Como é mostrado na figura, o deslocamento do ciclo de histerese ocorre somente na varredura negativa do campo magnético, deixando  $H_{C2}$  praticamente inalterado. Assim como proposto por Mauri et al.<sup>[71]</sup> e posteriormente por Nikitenko et al.<sup>[72]</sup> esta diferença no comportamento de  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  se deve às diferentes energias necessárias para vencer as distribuições de spins na interface F/AF.

Na Figura 61, retirada do mesmo trabalho de Gangopadhyay et al.<sup>[70]</sup>, é mostrada a curva de deslocamento do ciclo de histerese como função da temperatura, para sistema de partículas de Co com diferentes diâmetros e revestidas por CoO. Como indicado pela seta no gráfico, o comportamento devido à “exchange bias” desaparece em torno de  $T_N/2$ . Gangopadhyay et al.<sup>[70]</sup> atribuíram à esta região de temperatura o desbloqueio das partículas de óxido. No entanto, nesta mesma temperatura Díaz-Guerra e Piqueras<sup>[73]</sup>

detectaram, em 1997, anomalias nas curvas de intensidade de catodoluminescência como função da temperatura do óxido de cobalto, como mostra a Figura 62.

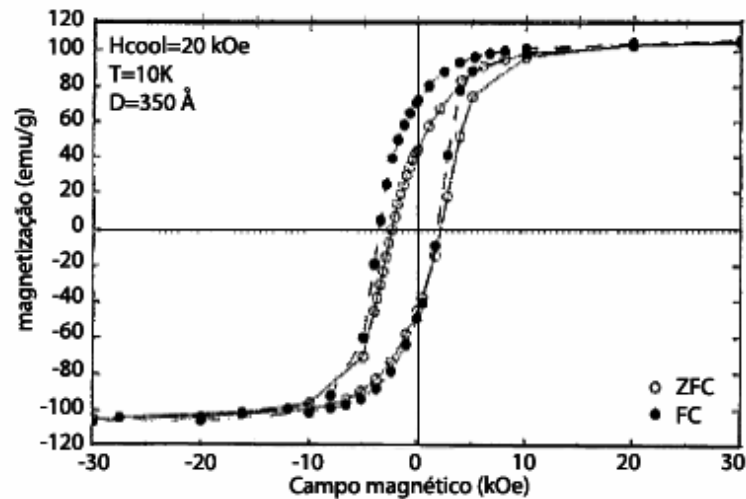


Figura 60 : Ciclo de histerese FC e ZFC de amostras de Co revestidas por CoO<sup>[70]</sup>.

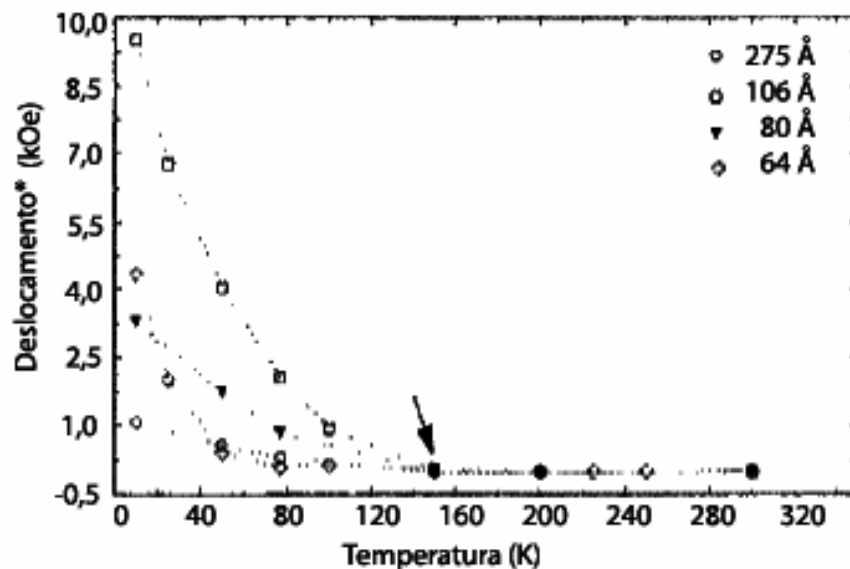


Figura 61 : Efeito da temperatura no deslocamento do ciclo de histerese<sup>[70]</sup>. A seta indica a temperatura na qual o deslocamento é zero para as amostras com diferentes diâmetros. O Deslocamento\* foi calculado como sendo  $H_{C1}(FC)-H_{C1}(ZFC)$ .

As anomalias verificadas por Díaz-Guerra e Piqueras foram atribuídas ao efeito magnetoelástico, que altera a distorção local da rede em torno do íon magnético. Neste caso, o

pó de CoO foi compactado para a realização da medida. O comportamento obtido é similar ao encontrado para o NiO, também antiferromagnético.

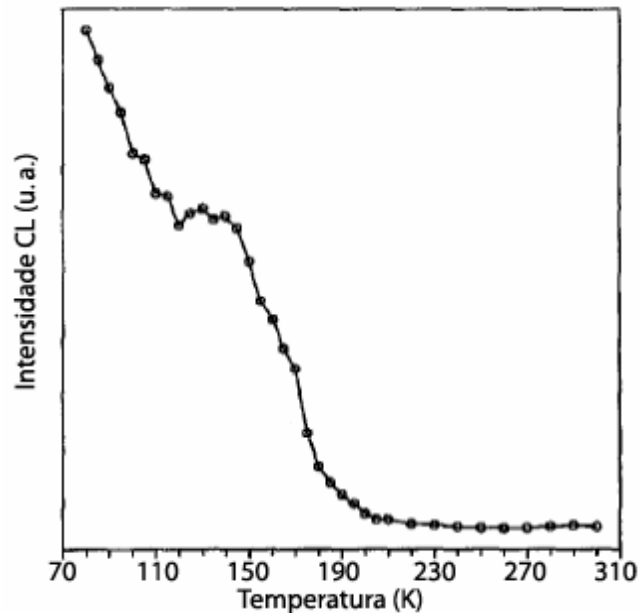


Figura 62 : Catodoluminescência pancromática de CoO como função da temperatura<sup>[73]</sup>.

A configuração dos spins durante a realização de uma ciclo de histerese FC foi verificada por Radu et al<sup>[74]</sup>. A Figura 63 mostra o resultado obtido em um filme Co de 20 nm de espessura depositado sobre Ti(200nm)/Cu(100 nm)/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Este filme policristalino e com crescimento texturizado na direção (111) foi submetido à medidas magnéticas e de reflexão de nêutrons polarizados. O resultado magnético apresentado em (a) exibe grande deslocamento de Hc1 do centro de histerese. Durante o primeiro ciclo de histerese este valor é maior do que o apresentado por Hc2. Quando o ciclo é realizado sucessivamente observa-se que Hc1 e Hc2 estão simetricamente afastados do centro de histerese, é então obtida a “training curve”, na qual a variação da magnetização é causada predominantemente pela rotação dos domínios já formados.

As medidas de reflexão de nêutrons polarizados apresentadas nas Figura 63 (b) e (c) são complementares, pois dão informação sobre as configurações magnéticas em Hc1 e Hc2. Como pode ser observado, no primeiro ciclo de histerese as intensidades oriundas do

espalhamento na direção do campo,  $I_{++}$  e  $I_{--}$ , são superiores aos valores das intensidades fora do eixo,  $I_{+-}$  e  $I_{-+}$ , na região de  $H_{c1}$ , no entanto, em  $H_{c2}$  estas intensidades são da mesma ordem, o que indica que o processo de magnetização foi modificado.

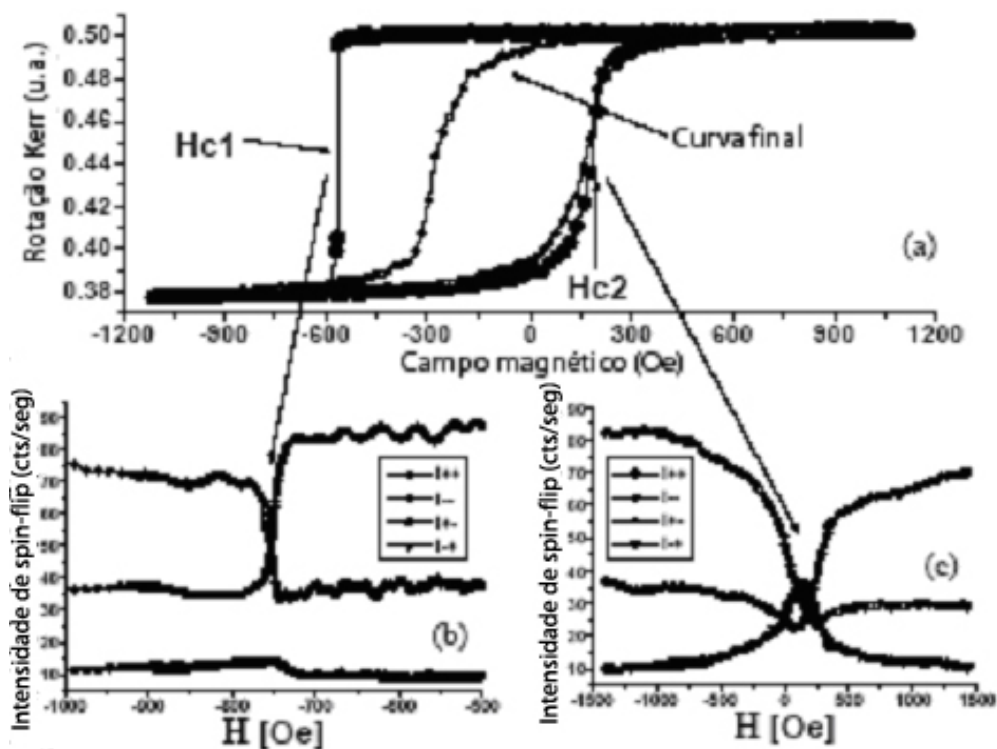


Figura 63 : (a) Curvas de magnetização realizadas à 50 K. (b) e (c) apresentam os resultados de reflexão de nêutrons realizados à 10 K nas regiões de  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$ , respectivamente<sup>[74]</sup>.

A Figura 64 (a) mostra três processos de magnetização que podem ocorrer dependendo das características intrínsecas do sistema e suas respectivas respostas quando utilizada a técnica de reflexão de nêutrons polarizados<sup>[74]</sup>. Desta forma, podemos concluir que a curva virgem de magnetização apresenta o processo de nucleação e movimento de parede de domínio, ao passo que as curvas subseqüentes serão resultado da rotação de domínio e movimento dos domínios já estabelecidos. O mesmo resultado foi verificado por McCord et al.<sup>[75]</sup> em um sistema de CoFe/IrMn, mostrado Figura 64 (b), no qual o processo de rotação foi acompanhado por imagens obtidas por magnetometria de efeito Kerr.

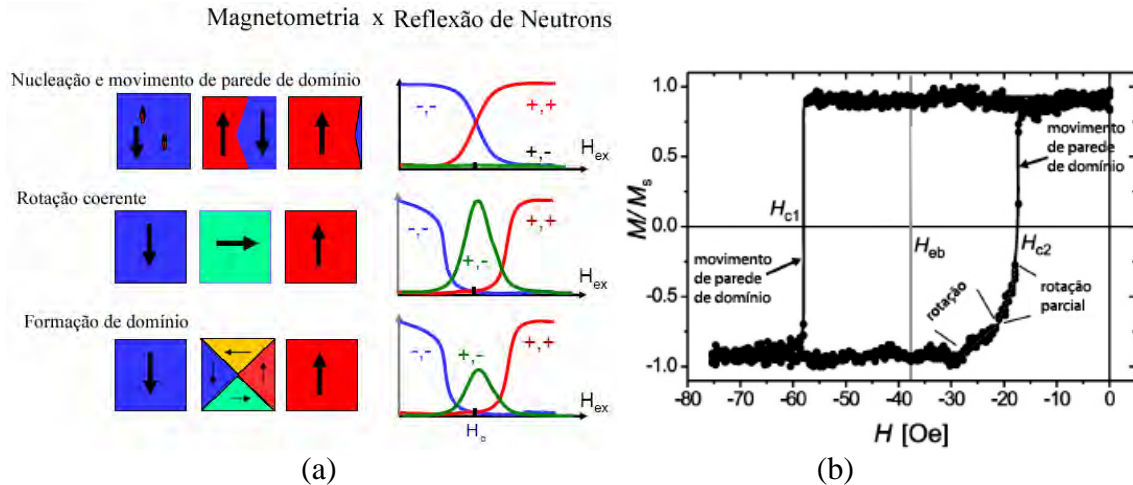


Figura 64 : (a) Esquema representativo das respostas de magnetometria e de reflexão de nêutrons para diferentes tipos de magnetização. (b) Ciclo de histerese obtido derivado de imagens de magnetometria de efeito Kerr<sup>[75]</sup>.

A Figura 65, obtida por Peng et al.<sup>[76]</sup> em um sistema de grãos com aproximadamente 13 nm de Co revestidos por CoO, mostra o comportamento da magnetização como função do aumento da temperatura, para as quais foi aplicado o campo de 100 Oe durante a medida ZFC e durante o resfriamento e medida FC.

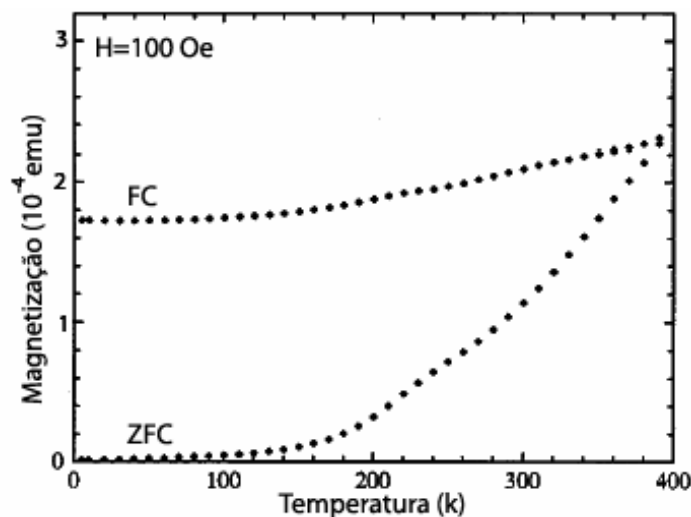


Figura 65 : Curvas de magnetização FC e ZFC como função da temperatura de grãos de Co revestidos por CoO<sup>[76]</sup>.

Peng atribui a pequena magnetização do sistema em baixas temperaturas, próximo à  $T_N/2$ , ao forte acoplamento entre as fases ferro e antiferromagnéticas. Os ciclos de histereses FC deste sistema também apresentaram  $H_{C2}$  praticamente inalterado.

Para finalizar as idéias sobre a interação de troca na interface AF/F será discutida uma última característica do sistema; a formação de domínios. Na Figura 66 (a), obtida por Radu et al.<sup>[77]</sup>, observamos que o campo de exchange troca de sinal em temperaturas próximas da temperatura de bloqueio. Isto se deve ao fato de que próximo à esta temperatura ocorre a reversão de parte dos momentos da interface. Nesse trabalho a temperatura de bloqueio é definida como sendo a temperatura em que a “exchange bias” aparece pela primeira vez, como indicado em detalhe, em 186 K. Em (b) são mostrados os valores de  $-H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , que também mostra mudança de comportamento para temperaturas acima de 186 K.

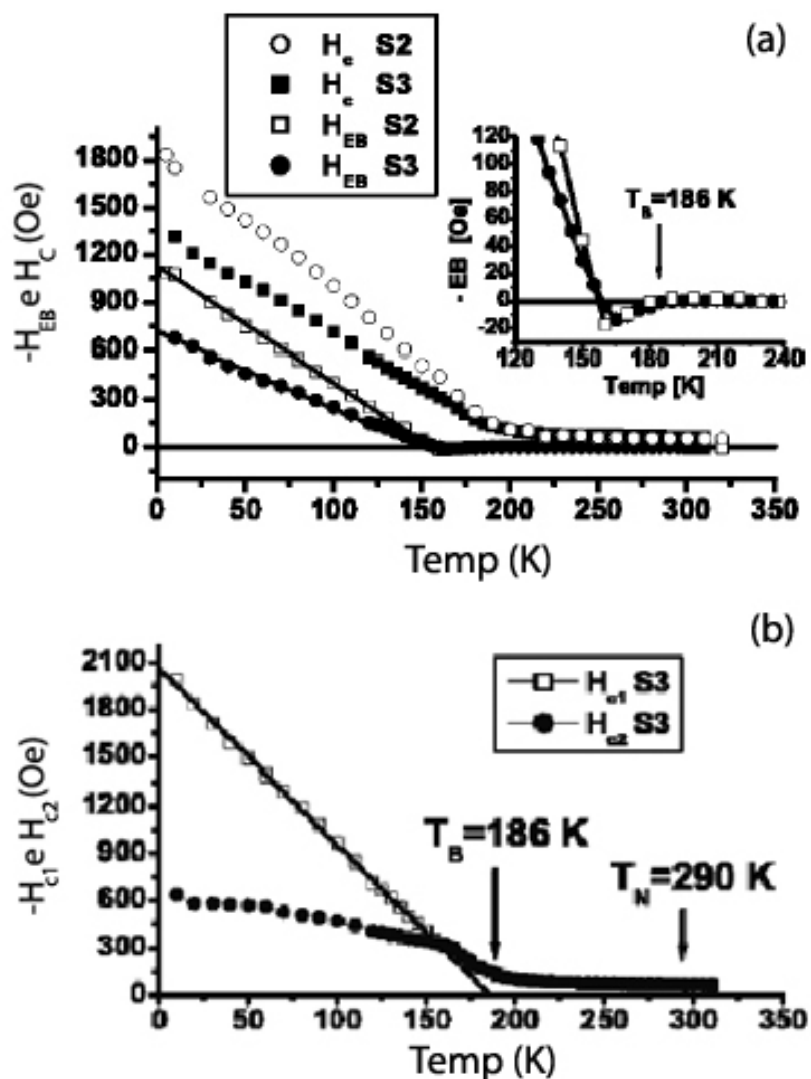


Figura 66 : (a) Campo coercivo e de exchange como função da temperatura<sup>[77]</sup>, para amostras com diâmetros de 56 nm (S2) e 87 nm (S3). (b)  $-H_{C1}$  e  $H_{C2}$  como função da temperatura.

Este resultado é considerado como resultante do acoplamento antiferromagnético entre as camadas F e AF quando o sistema é resfriado em baixos campos. Para o alinhamento paralelo não é esperada a mudança do campo de “exchange” mesmo quando submetidos à altos valores de campos. Desta forma, pode ser comprovado o mecanismo de “superexchange” ao longo da interface F/AF.

Nikitenko<sup>[72]</sup> mostrou em 1998 que a rotação dos domínios magnéticos pode ocorrer de forma diferente nas varreduras positiva e negativa de campo magnético, durante a realização de um ciclo de histerese, como o mostrado na Figura 67 (a). Desta forma, fica associado à diferença entre os campos  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  a variação dos spins na interface, levando em consideração a energia necessária para vencer os domínios ao longo e através da interface.

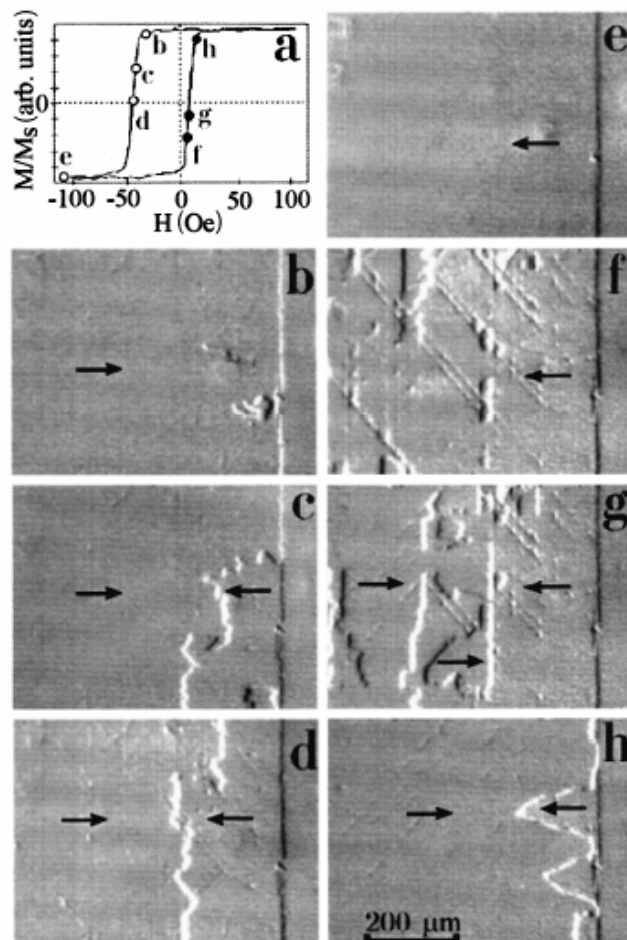


Figura 67 : (a) Ciclo de histerese magnética do sistema de bicamadas de NiO/NiFe. De (b) a (h) é mostrada a evolução dos domínios magnéticos obtidos a partir do uso da técnica de MOIF e referentes aos pontos indicados no ciclo mostrado em (a).

Na Figura 67, de (b) a (h), é mostrada a formação dos domínios correspondente aos em diferentes pontos do ciclo de magnetização mostrado em (a). Para isto foi utilizada a técnica MOIF (“magneto-optical indicator film”), no qual um filme indicador é colocado sobre a superfície antiferromagnética. A formação de domínios é acompanhada pela variação na polarização da luz incidente que é refletida ao atingir uma subcamada de alumínio. Na figura a linha vertical do lado direito, perpendicular ao eixo fácil de magnetização, indica o final da bicamada.

A partir da Figura 67 vemos que a reversão da magnetização se dá a partir da nucleação de domínios com diferentes orientações. Este processo de formação e, posteriormente de crescimento, se dá em uma pequena região de campo, compreendida entre (b) e (d), de aproximadamente 20 Oe. Por este motivo o autor conclui que a reversão da magnetização neste caso é limitado pelo processo de nucleação. Nesta região de campo o processo de nucleação se inicia no final da bicamada, onde o filme apresenta menor homogeneidades.

Após atingir a saturação em (c), a varredura positiva de campo é realizada, de (f) para (h). Neste caso os domínios se formam sobre toda a superfície, sendo que a nucleação é preferencial nos “slip planes”, que são deslocamentos provocados no substrato e propagados até o filme de óxido, e nas intersecções destes planos. A formação de tal estrutura de domínios faz com que não seja possível o movimento das paredes para o crescimento dos mesmos durante a varredura positiva de campo.

A grande contribuição do trabalho de Nikitenko<sup>[72]</sup> foi conseguir analisar as porções de luz refletida e transmitida, o que tornou possível compreender o papel das diferentes irregularidades superficiais no aprisionamento das paredes de domínio. Apesar de este ser um trabalho bastante restrito à estrutura analisada, talvez este seja o primeiro grande avanço na compreensão de deslocamentos assimétricos de ciclos de histerese.



Portanto, concluímos que a “exchange bias” é resultante do acoplamento das camadas F e AF do sistema e que o arranjo magnético da porção AF determinará o tipo de comportamento desta como função do campo magnético e da temperatura.

### ***IV.3. Procedimento experimental***

#### ***IV.3.1. Equipamentos e técnicas***

As medidas de magnetização como função do campo magnético e da temperatura foram realizadas em um magnetômetro SQUID, modelo MPMS5-S da Quantum Design, mostrado na Figura 68.

As medidas de magnetização, consideradas irreversíveis<sup>[ 78 ]</sup>, devido à irreversibilidade da rotação da magnetização causados pelo grande valor de campo magnético, foram efetuadas com o campo aplicado nas direções paralela e perpendicular à superfície da amostra. Nas medidas de magnetização em função da temperatura, o campo magnético perpendicular à superfície foi aplicado enquanto a amostra era aquecida de 1,9 K até 350 K a uma taxa de 1,5 K/min (ZFC). Logo após a amostra foi resfriada de 350 a 1,9 K ainda na presença do campo externo(FC). Os resultados obtidos não são expressos na forma de magnetização, mas sim como momento magnético, tendo em vista que a incerteza na quantidade de cobalto depositado impossibilita a obtenção de tal informação.

As medidas de momento magnético como função do campo realizadas para determinação do campo coercivo foram feitas resfriando-se a amostra na ausência de campo

até a temperatura em que o ciclo de histerese foi obtido. As medidas realizadas para a determinação do campo de “exchange bias” foram feitas resfriando-se a amostra de 300 K até a temperatura de medida na presença de campo externo de 50 kOe, em seguida o ciclo de histerese foi realizado. Nos gráficos apresentados, os valores dos momentos foram normalizados pelo valor obtido em 15 kOe, pois neste campo a magnetização do filme magnético se encontra completamente saturada.

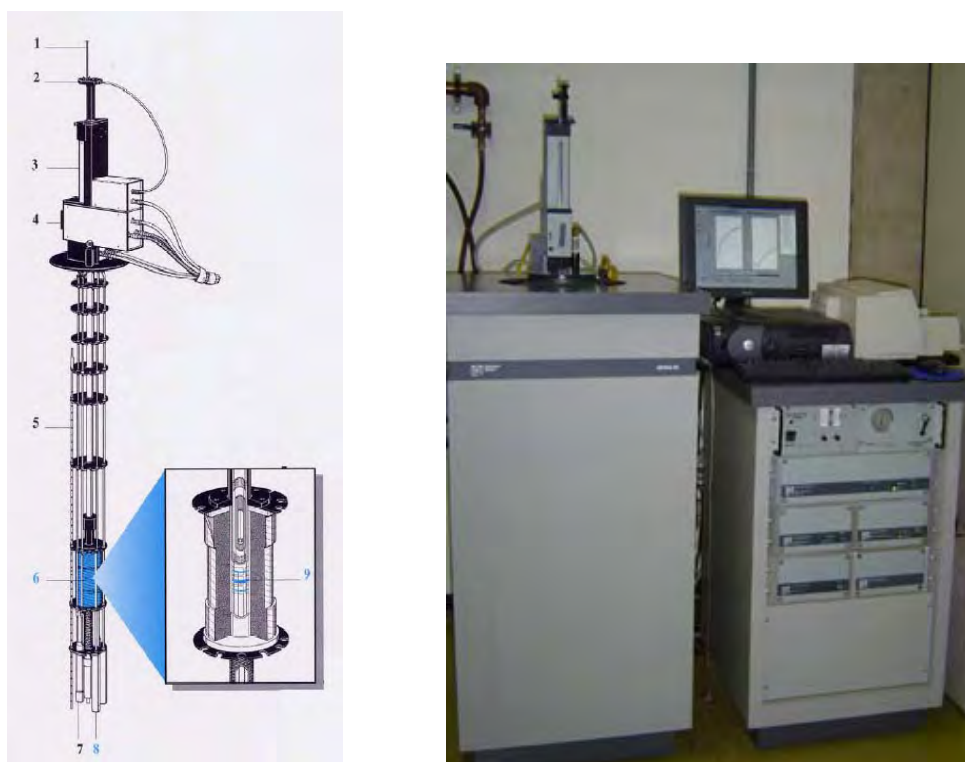


Figura 68 : À esquerda é mostrado o diagrama esquemático da região amostral - 1- Suporte de amostra; 2- Mecanismo para girar a amostra; 3- Mecanismo para posicionar a amostra; 4- Visor; 5- Sensor de nível de He; 6- Magneto supercondutor; 7- Impedância de fluxo (para controle de temperatura); 8- Cápsula do sensor SQUID; 9- Pick-up Coil Supercondutor. À direita é mostrada a fotografia do magnetômetro SQUID completo, incluindo gabinete do dewar, dewar, fonte do magneto supercondutor, controlador de temperatura, gabinete, unidade de potência, controlador geral, unidade de controle do fluxo de gás e do magneto, microcomputador, monitor e impressora.

Para a obtenção do comportamento magnético do depósito foram subtraídas as contribuições lineares, paramagnética do substrato metálico de alumínio e diamagnética da alumina, tendo em vista que estes materiais só atingem a saturação para mais altos campos. Para isto, foi realizado o ajuste linear da região de campo magnético entre 10 e 20 kOe, na qual as curvas FC e ZFC não apresentam irreversibilidade. Em 20 kOe, onde é atingida a

saturação do compósito Co-CoO, a contribuição do substrato no valor do momento total é de 50%. Os valores de campos coercivos e de “exchange bias” apresentados também foram obtidos a partir dos resultados destas subtrações.

## ***IV.4. Resultados e discussões***

### ***IV.4.1. Amostras estudadas***

As propriedades magnéticas foram investigadas em um conjunto de amostras preparadas em substrato de 0,5 mm de espessura, anodizando-o na presença de 0,3 M de ácido oxálico na temperatura de 2 °C com tensão de 10 V. O processo de anodização foi realizado em duas etapas de 40 e 10 minutos, respectivamente. Este procedimento, que foi descrito com detalhes no capítulo sobre alumina anódica, levou formação de uma estrutura de óxido rugosa, com espessura da camada barreira de aproximadamente 10 nm.

Após obter os substratos foi realizado o processo de eletrodeposição AC. Foi utilizado 270 g/l de sulfato de cobalto, 40 g/l de ácido bórico e 15 g/l de ácido ascórbico, sob potencial de 11 V na frequência de 200 Hz. Foram obtidos quatro tipos de amostras a partir dos diferentes tempos de deposição, como discutido no capítulo anterior e apresentado de forma resumida na Tabela 2.

Tabela 2 - Classificação das amostras analisadas.

Amostra	Tempo de deposição
A	1 minuto
B	5 minutos
C	20 minutos
D	60 minutos

#### ***IV.4.2. Anisotropia magnética***

##### **Amostra A**

A Figura 69 apresenta o comportamento do momento magnético normalizado como função do campo magnético aplicado na direção paralela e perpendicular ao plano da amostra A na temperatura de 5 K. Como mostra o detalhe da figura, o sistema apresenta alto valor de campo coercivo, cujo valor é maior quando a medida é realizado com o campo magnético aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra.

Para os experimentos realizados na temperatura de 300 K, Figura 70, ocorre uma diminuição dos valores de campo coercivo, devido ao aumento da energia térmica. Neste caso, observamos que não existe diferença significativa da magnetização remanente em relação à direção que o campo magnético é aplicado.

Os valores de campo coercivo, para o qual a magnetização é nula, em função da temperatura são apresentados na Figura 71. Neste gráfico percebe-se que as diferenças

entre os valores obtidos nas medidas paralelas e perpendiculares apresentam uma grande diferença, tornando mais fácil a verificação da anisotropia existente. Como pode ser observado o campo coercivo é maior na direção perpendicular ao plano em toda faixa de temperatura investigada e praticamente desaparecendo em 300 K.

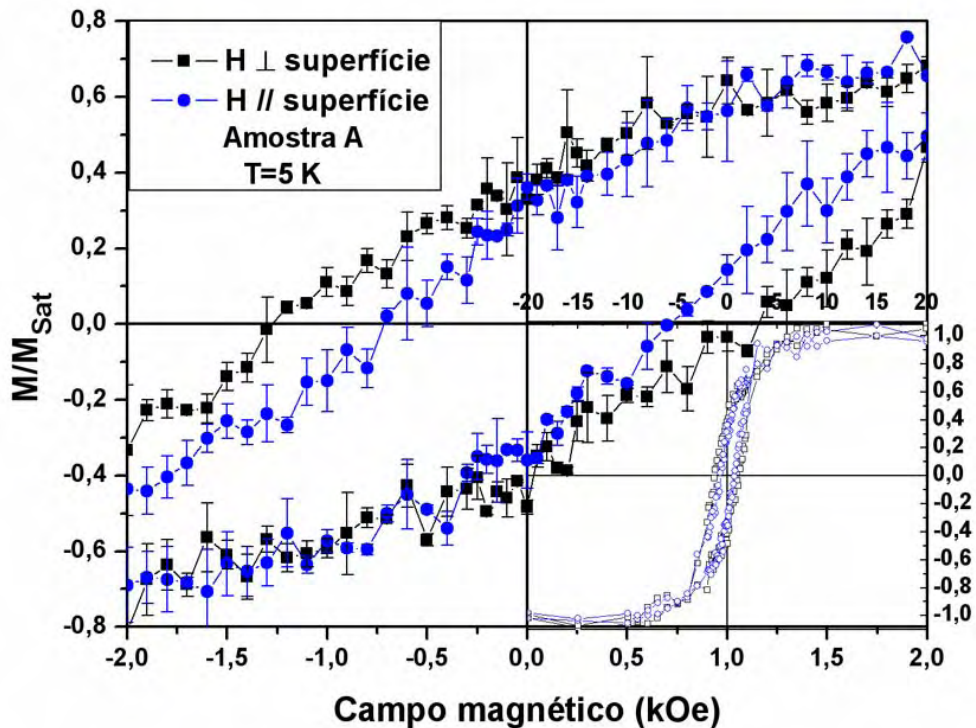


Figura 69 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 5 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra A).

O comportamento magnético da amostra A foi investigado em função da temperatura com diferentes campos magnéticos aplicados, utilizando o procedimento ZFC-FC com o objetivo de verificar possíveis irreversibilidades magnéticas. As medidas foram realizadas com o campo aplicado perpendicularmente à superfície do filme. A Figura 72 apresenta as curvas de magnetização como função da temperatura com a aplicação de um campo magnético de 50 Oe. Como pode ser observado, o sistema exibe uma irreversibilidade entre as medidas ZFC e FC. Além disso, em temperaturas inferiores a 25 K, a magnetização da amostra apresenta uma forte queda inicial com o aumento da temperatura. Este

comportamento foi observado em cristal de CoO por Singer<sup>[65]</sup> e em sistemas que apresentam a presença de óxido de Co não estequiométrico, por Sheera e Silinsky<sup>[67]</sup>.

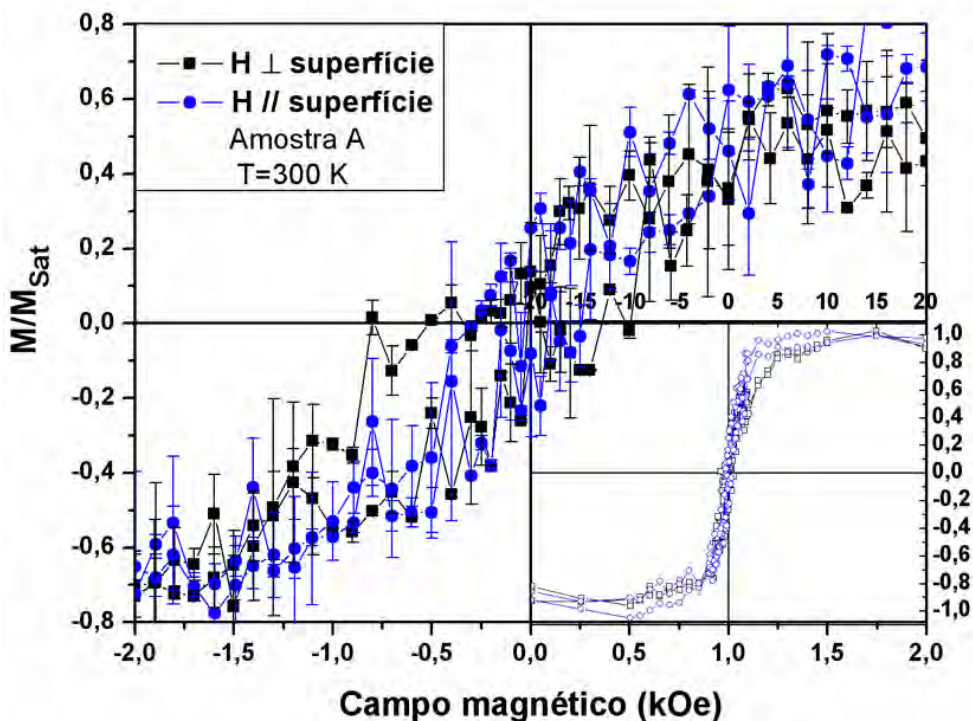


Figura 70 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 300 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra A).

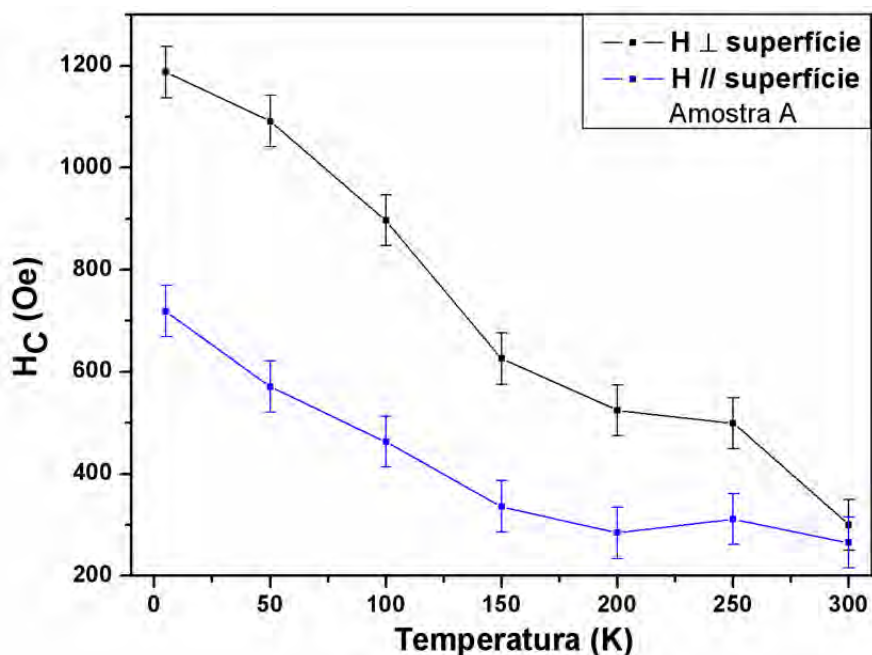


Figura 71 : Valores do campo coercivo como função da temperatura obtidos medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme para a Amostra A.

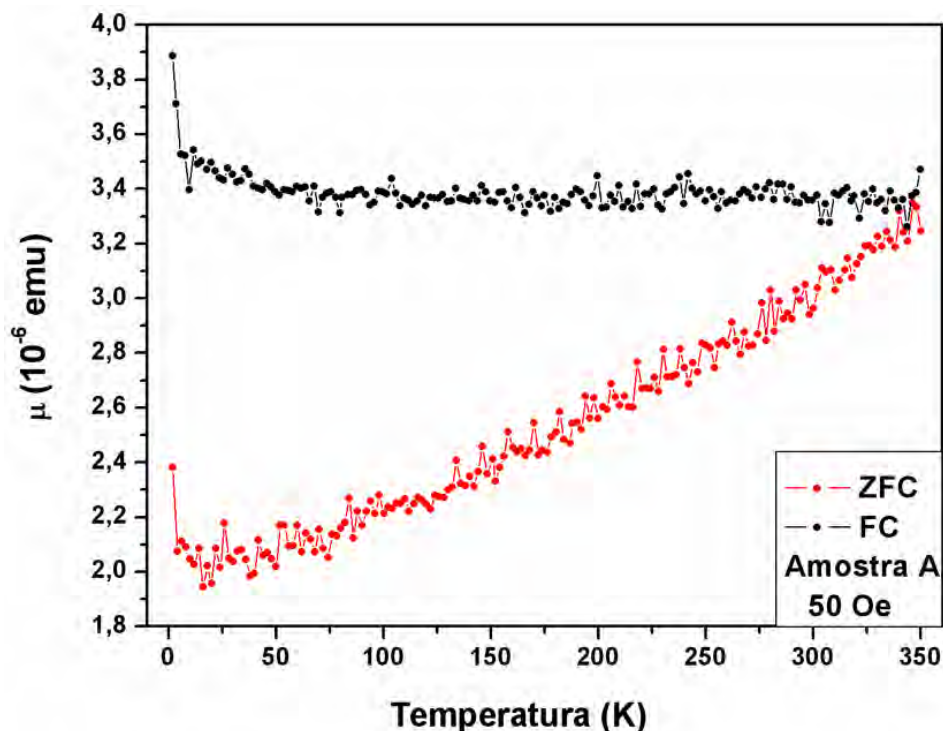


Figura 72 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 50 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra A).

O comportamento magnético observado na Figura 72 fica mais evidenciado na medida realizada com o campo aplicado de 100 Oe, como mostra a Figura 73. A irreversibilidade observadas nas Figura 72 e Figura 73 está associada ao fato de que esses valores de campo estão muito abaixo do campo de saturação da amostra que é na ordem de 10 kOe. Assim como na Figura 72 existe um patamar na curva FC em uma grande faixa de temperatura, o que evidencia o forte acoplamento entre a porção ferro e antiferromagnética.

Na Figura 74 observamos que com a aplicação do campo de 10 kOe a irreversibilidade não é mais observada. Contudo, a amostra continua apresentando a forte diminuição da magnetização em baixas temperaturas, de 1,9 para 30 K, ressaltando a presença do óxido de Co. Para temperaturas mais altas, a magnetização apresenta o comportamento típico de um ferromagneto metálico abaixo da região de saturação, tendo em vista que o óxido de Co apresenta fase antiferromagnética até a temperatura de 300 K. Pode-se observar também que na temperatura de 150 K na medida efetuada no processo ZFC, aparece uma



mudança na derivada da curva. Este comportamento se tornará mais evidente nas medidas efetuadas nas outras amostras, quando será explicado.

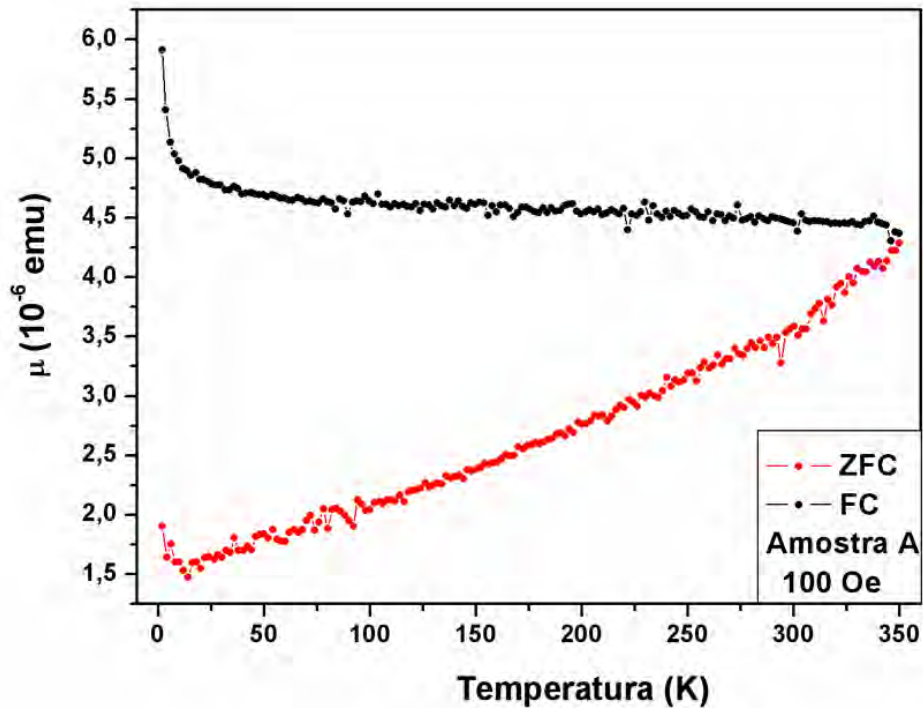


Figura 73 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 100 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra A).

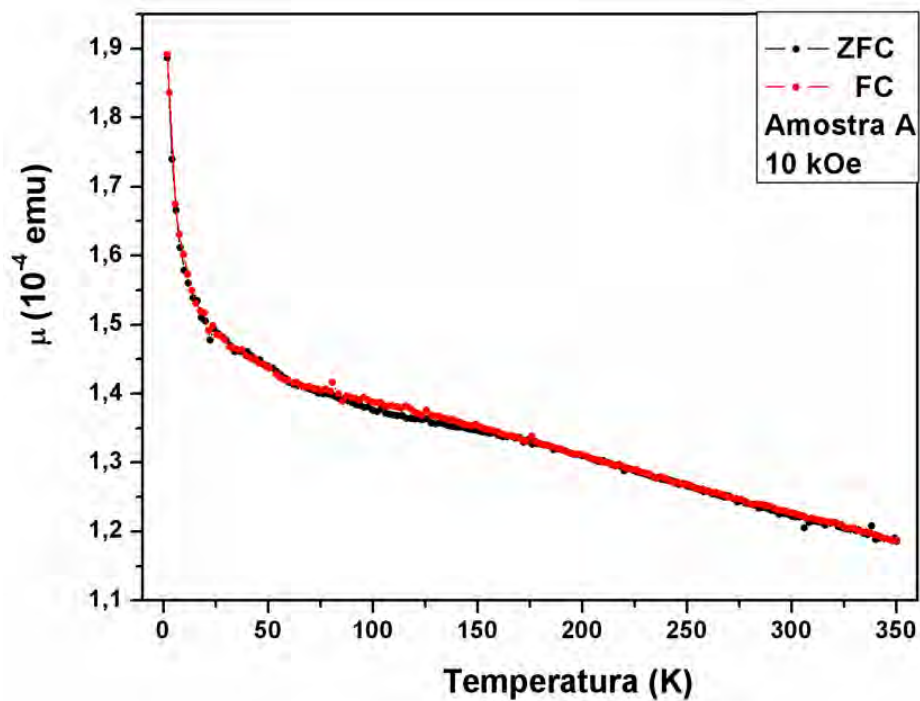


Figura 74 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10.000 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra A).



## Amostra B

Com o aumento do tempo de deposição de 1 para 5 minutos esperávamos que as contribuições ferro e antiferromagnéticas se mostrassem mais acentuadas devido ao aumento do número de grãos na superfície da amostra. A Figura 75 apresenta a curva de magnetização função do campo magnético realizada em 5 K para a Amostra B.

Como podemos observar, a Amostra B não apresenta diferenças nos valores dos campos coercivos nas medidas realizadas com o campo paralelo e perpendicular à superfície do filme em 5 K, como foi observado anteriormente na Amostra A.

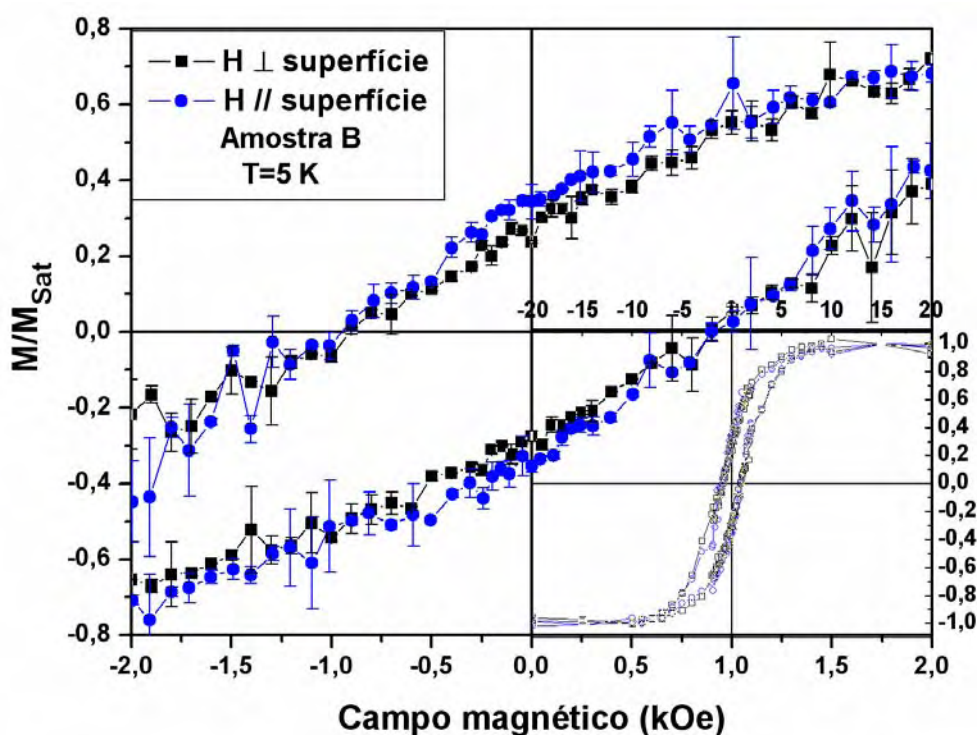


Figura 75 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 5 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra B).

A Figura 76 apresenta os valores de campo coercivo em função da temperatura.

Em particular, para a temperatura de 50 K verificou-se a maior diferença entre os valores de

campo coercivo. Como será visto a seguir, abaixo dessa temperatura as curvas de momento magnético como função da temperatura apresentam uma forte contribuição do óxido não estequiométrico. Para temperaturas superiores a 150 K, os valores obtidos para as medidas realizadas com o campo aplicado paralelamente à superfície apresentam valores superiores aos observados nas medidas perpendiculares. Esta inversão também está associada à presença do óxido de cobalto. Como será mostrado na próxima seção, a partir dessa temperatura ocorre uma modificação do acoplamento dos spins na interface AF/F, como observado por Radu et al.<sup>[77]</sup>.

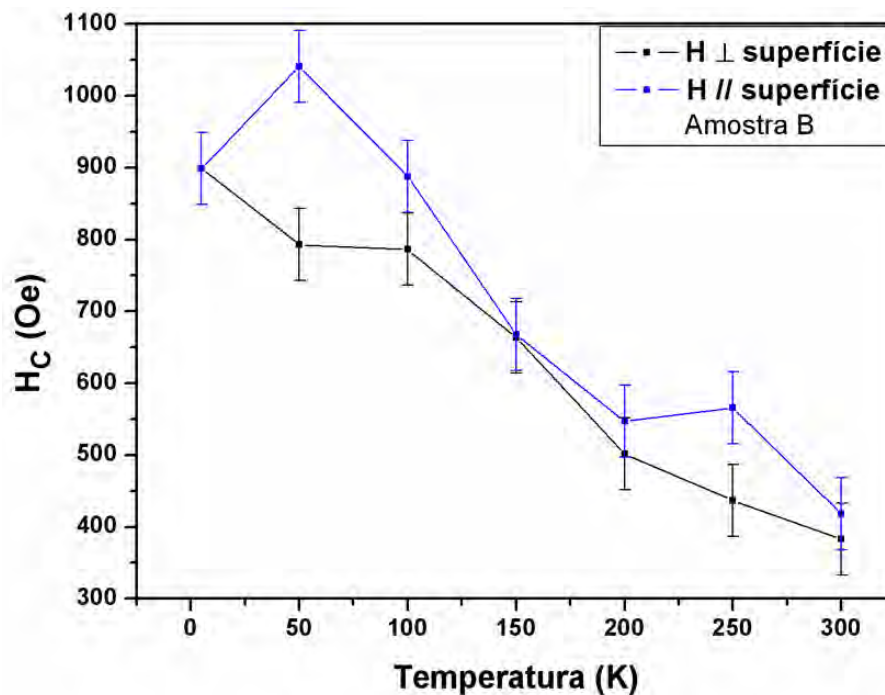


Figura 76 : Valores do campo coercivo como função da temperatura obtidos medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme para a Amostra B.

A Figura 77 apresenta as curvas de momento magnético como função da temperatura, utilizando-se os procedimentos ZFC e FC, com o campo aplicado de 50 Oe. Observa-se de uma maneira mais evidente o aumento da magnetização em baixas temperaturas. Como esta amostra foi obtida com um tempo de deposição maior do que a amostra A, nela a contribuição da porção de óxido de cobalto supõe-se ser maior. No processo FC a magnetização da amostra diminui, indicando uma contribuição antiferromagnética,

provavelmente pelo aumento da quantidade de óxido de Co. Como discutiremos adiante a presença deste vai levar ao aparecimento da interação de “exchange bias” nessa amostra.

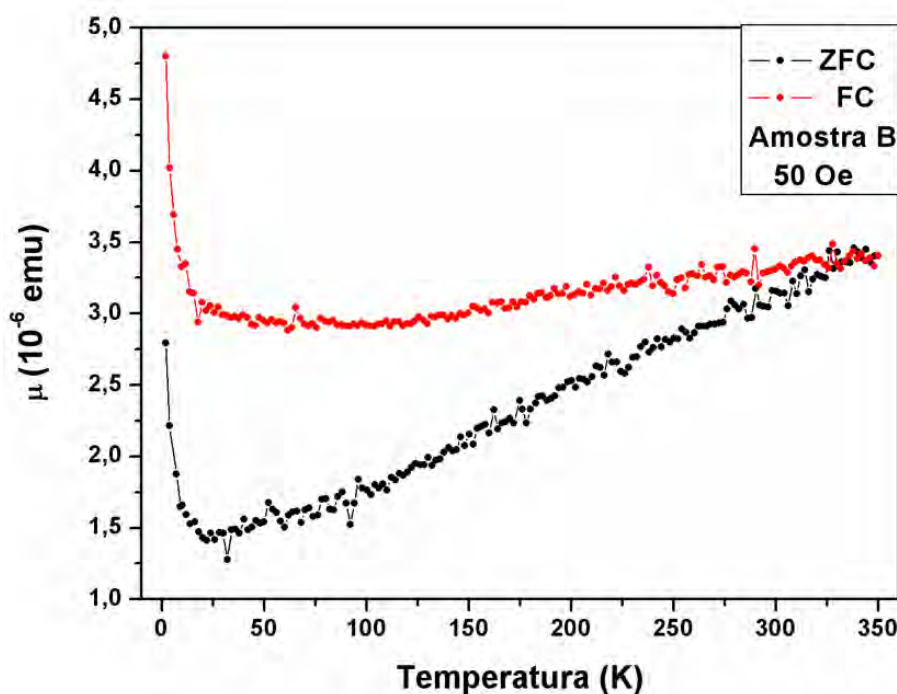


Figura 77 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 50 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra B).

A Figura 78 mostra que, para a medida de momento magnético como função da temperatura na presença de um campo magnético de 100 Oe, o comportamento ferromagnético começa se tornar mais evidente, pois a curva FC apresenta comportamento característico do Co metálico. No experimento ZFC, nota-se ainda a mudança de derivada na curva no entorno da temperatura de 150 K.

Quando a medida do momento magnético como função da temperatura é feita com o campo de 1 kOe a mudança no comportamento da curva ZFC na temperatura de 150 K é evidente. Por outro lado, não se observa mudança significativa no processo FC, como mostrado na Figura 79. Este patamar é observado em campos superiores ao apresentado pela amostra A, pois naquele caso os grãos são supostos serem menores.

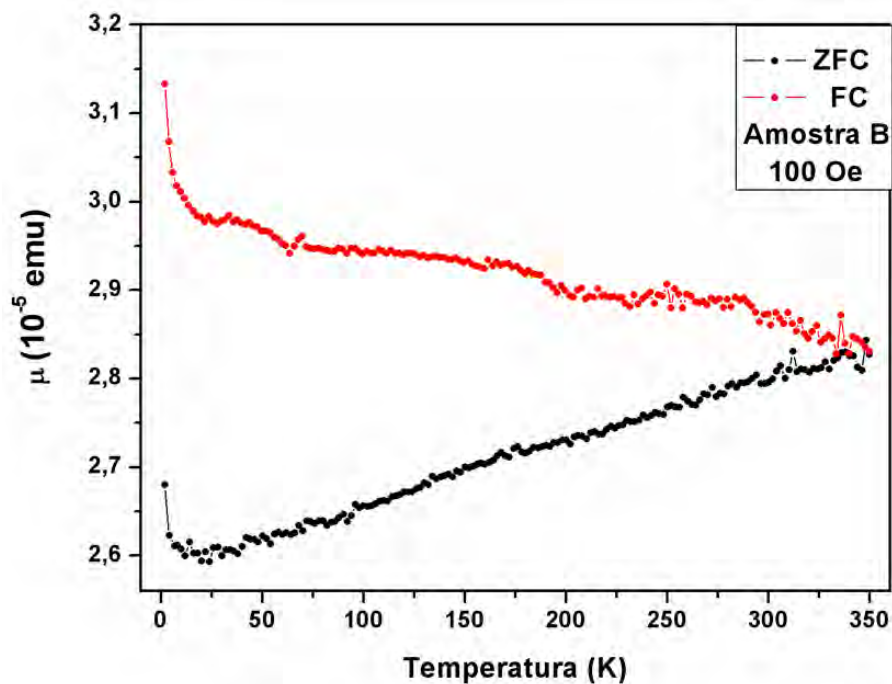


Figura 78 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 100 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra B)

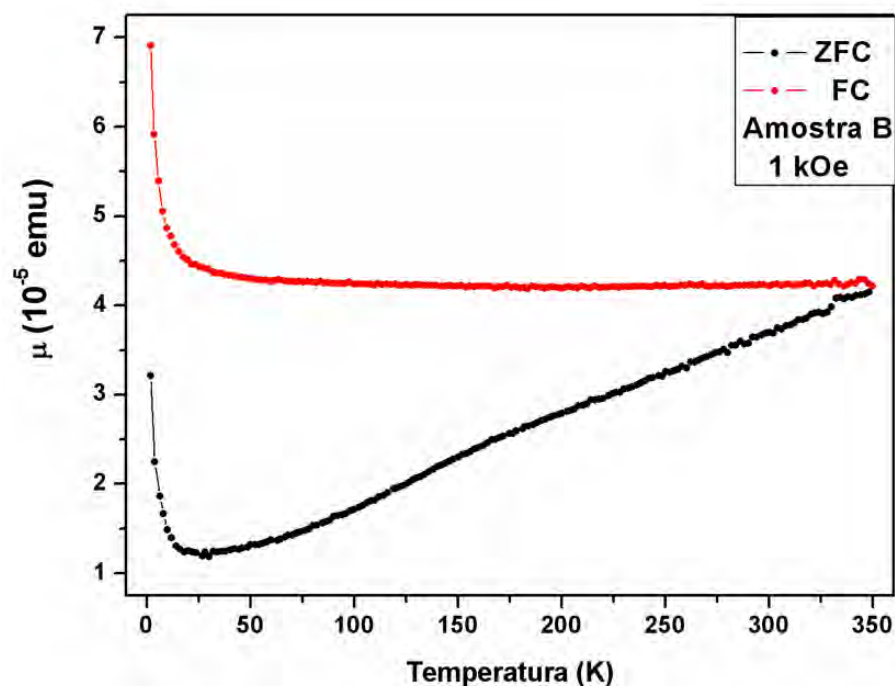


Figura 79 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 1.0 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra B)

A Figura 80 apresenta o comportamento magnético da amostra B em função da temperatura para um campo aplicado de 10 kOe. Neste caso o comportamento ferromagnético

é dominante e uma pequena irreversibilidade é observada para temperaturas menores do que 150 K. Para temperaturas inferiores a 50 K o aumento dos valores de momento magnético está associado à coexistência do óxido não estequiométrico de Co.

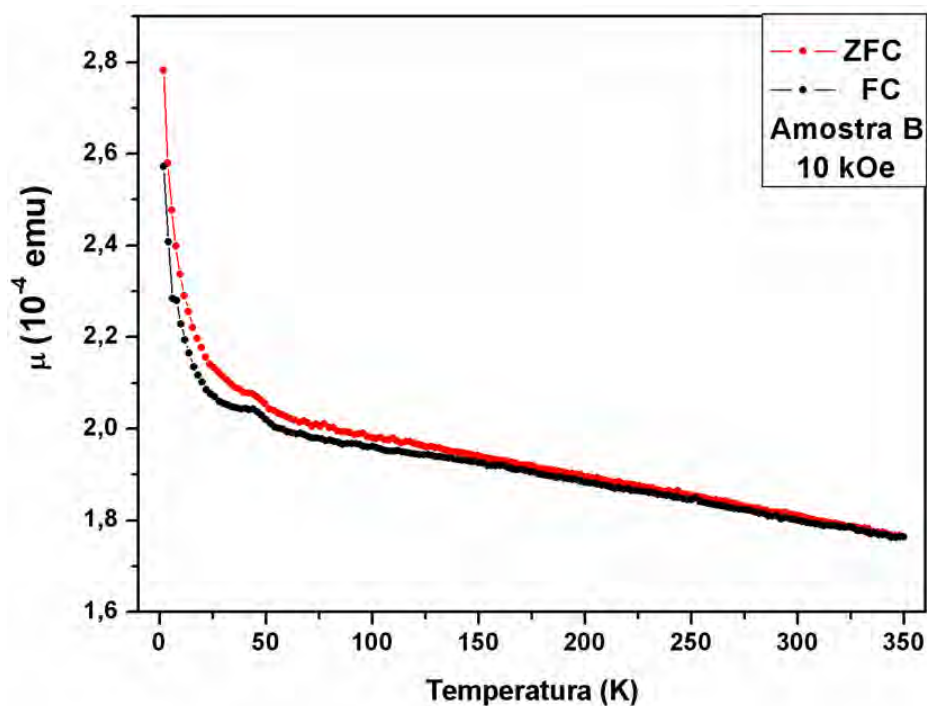


Figura 80 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra B)

## Amostra C

A Figura 81 apresenta as curvas de momento magnético como função do campo magnético da Amostra C realizadas à 5 K, com o campo aplicado paralelamente e perpendicularmente a superfície do filme. Como pode ser observada, a amostra apresenta grande isotropia no procedimento ZFC. Nota-se também que há pequenas diferenças entre os valores de campo coercivo e magnetização remanente, quando se compara os resultados duas direções em que o campo foi aplicado.

Como esta amostra tem um tempo de deposição maior, o comportamento dominante começa a ser a de um filme de Co-CoO. Este fato será mais bem compreendido com a análise dos resultados de “exchange bias”.

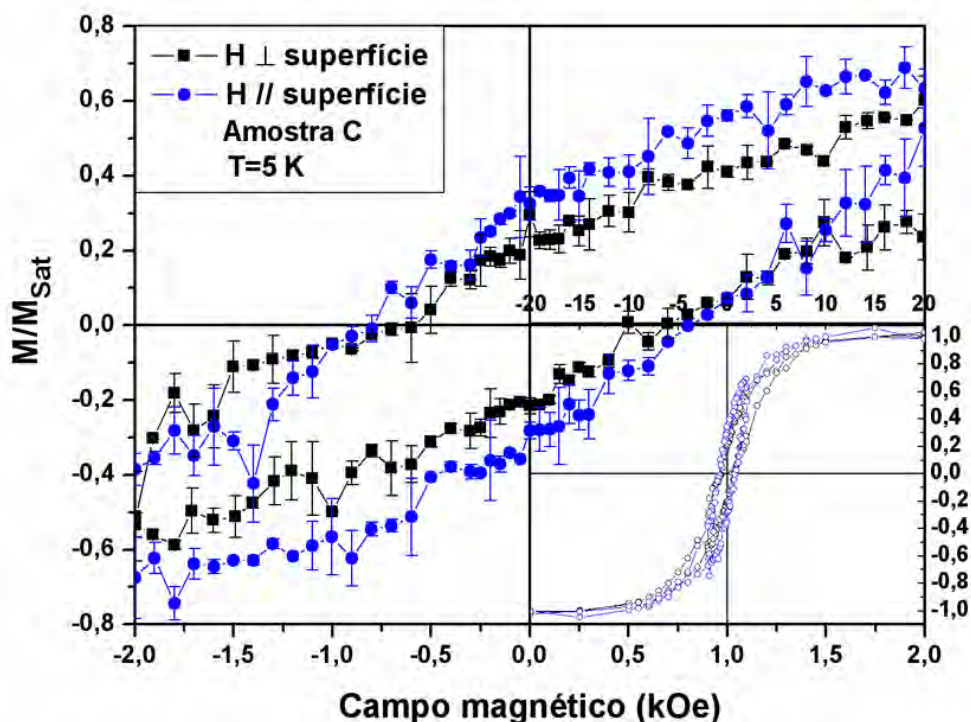


Figura 81 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 5 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra C)

A Figura 82 apresenta o comportamento do campo coercivo da amostra C em função da temperatura. Observa-se que para essa amostra a diferença entre os valores obtidos para o campo aplicado paralelamente e perpendicularmente à superfície da amostra é menor, quando comparado com as amostras A e B. Novamente é observado um máximo para a temperatura de 50 K. Para a amostra C, abaixo dessa temperatura, a magnetização da amostra também cresce de uma maneira acentuada quando a temperatura é diminuída. A partir da temperatura de 150 K há novamente uma mudança de comportamento, como observado para a amostra B.



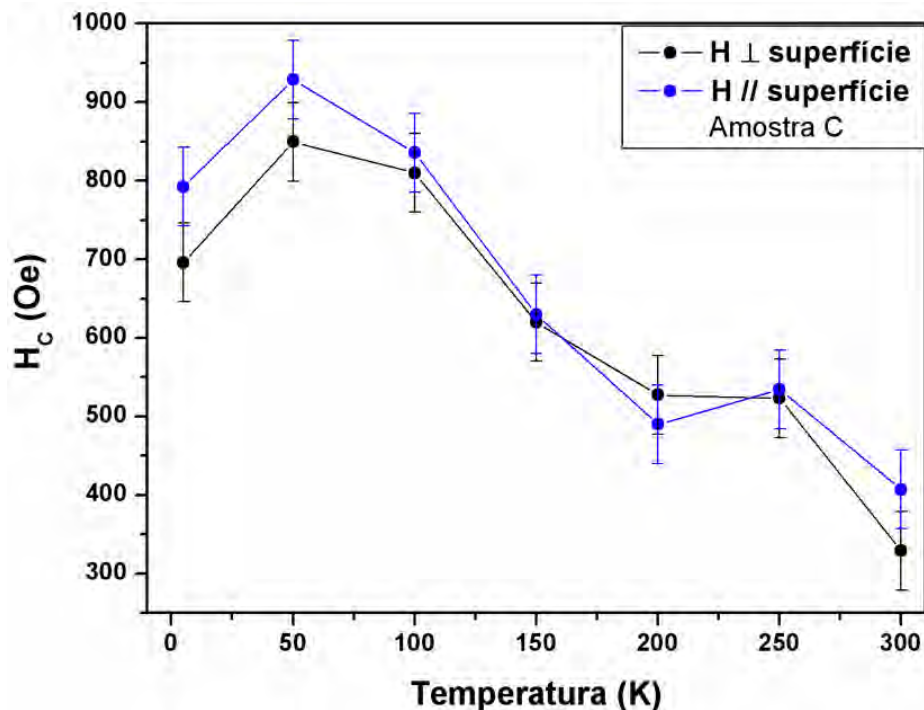


Figura 82 : Valores do campo coercivo como função da temperatura obtidos medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme para a amostra C.

A mudança de comportamento magnético na temperatura de 150 K pode ser observado na Figura 83, cuja variação do momento em baixas temperaturas está relacionada com o aumento na quantidade de óxido<sup>[67]</sup>. O mesmo comportamento é apresentado na Figura 84, cuja medida foi realizada com campo de 1 kOe. Na Figura 85, fica mais visível a irreversibilidade para temperaturas inferiores à 150 K, sendo que a curva apresenta o mesmo comportamento mostrado na Figura 80.

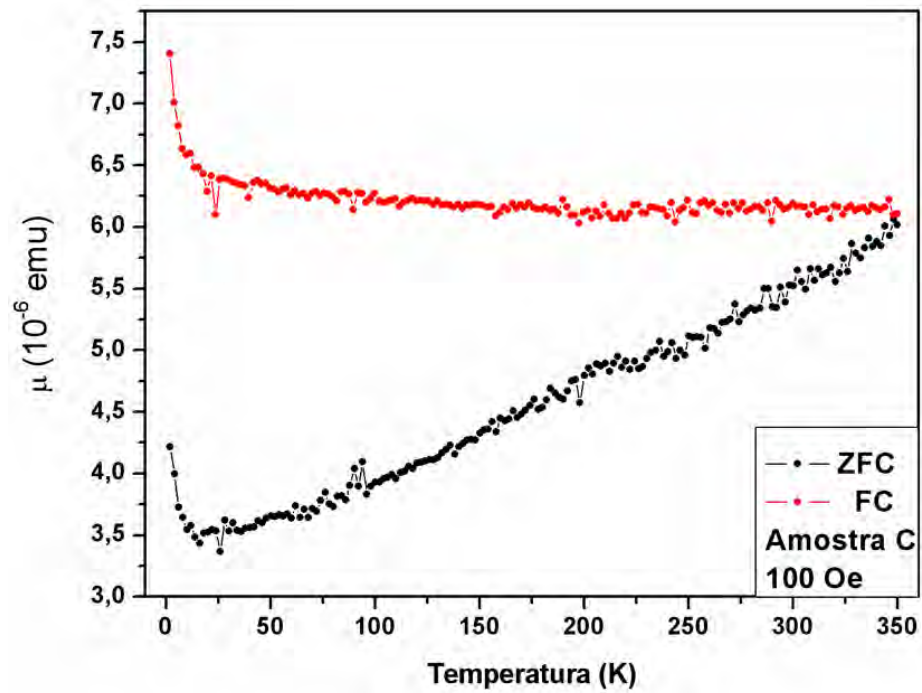


Figura 83 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 100 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra C)

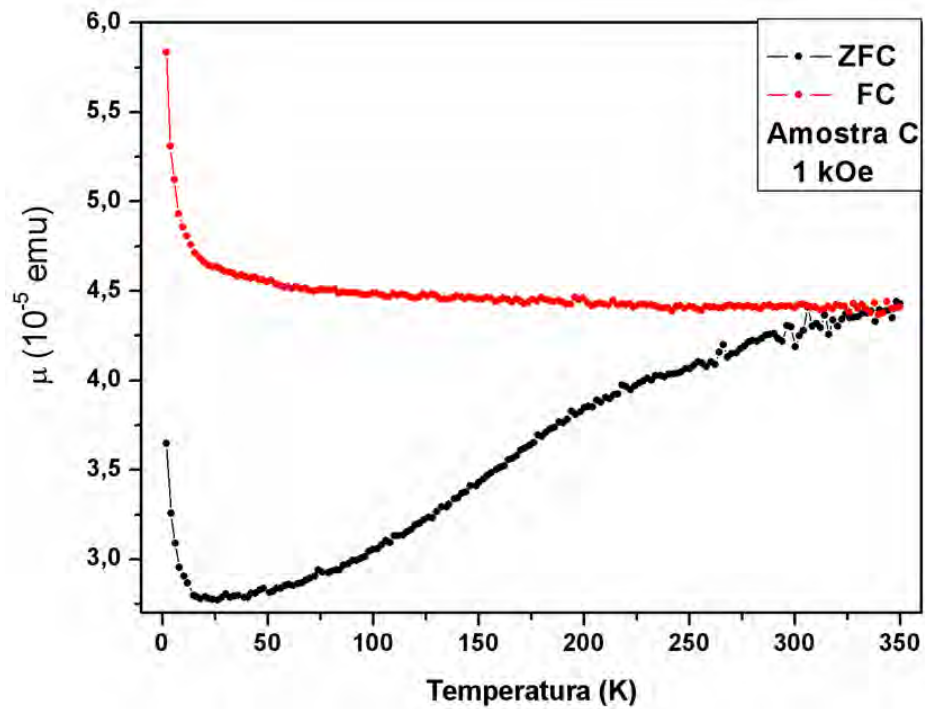


Figura 84 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra C).



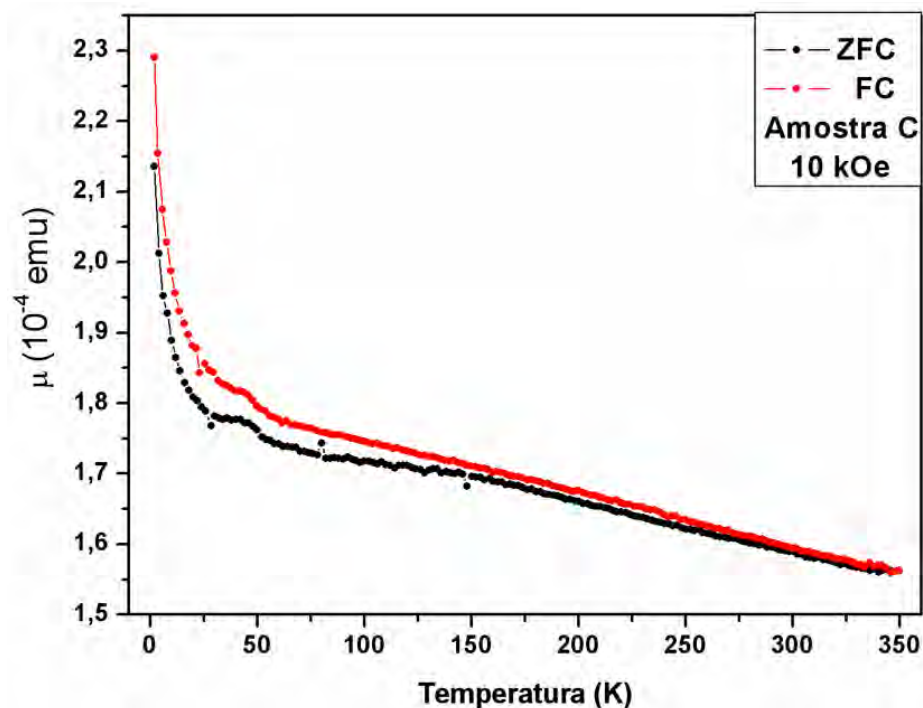


Figura 85 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra C).

## Amostra D

A Figura 86 apresenta o momento magnético da amostra D como função do campo magnético medida na temperatura de 5 K. Duas diferenças fundamentais podem ser observadas na amostra D, quando comparamos com as outras amostras estudadas: i) a magnetização de saturação maior na direção paralela ao plano do filme; ii) o momento magnético remanente é maior na direção paralela ao plano.

Essa mudança de comportamento está associada ao fato que essa amostra foi feita com um maior tempo de deposição, proporcionando um depósito maior de Co na superfície de alumina. Neste caso, podendo haver a coalescência de grãos vizinhos. Dessa

forma, o efeito desmagnetizante faz com que a magnetização se oriente preferencialmente na direção paralela à superfície da amostra.

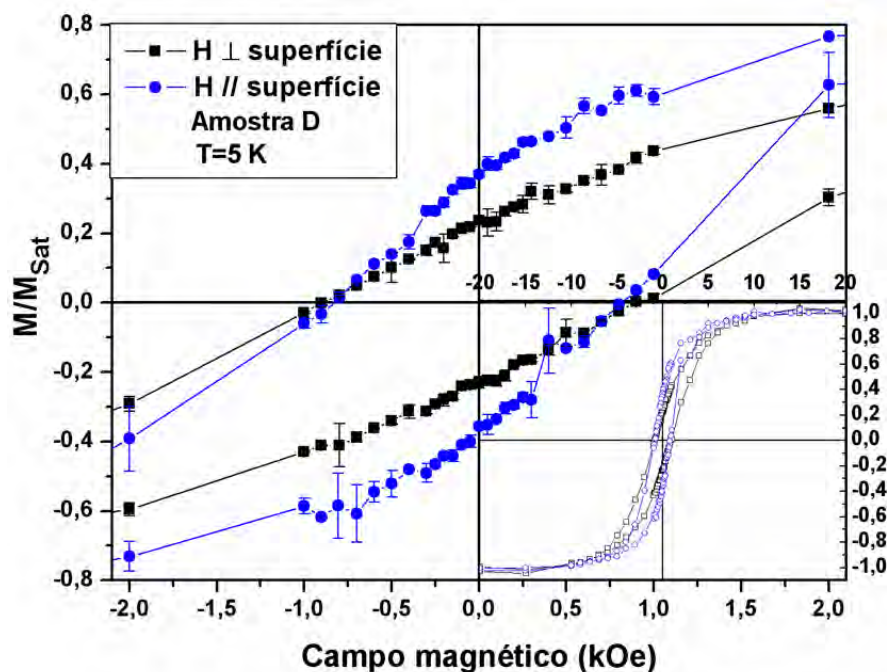


Figura 86 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 5 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra D)

Esse mesmo tipo de comportamento pode ser observado na medida de momento magnético em função do campo magnético na temperatura de 300 K, como está apresentado na Figura 87, Nesta situação observa-se que a amostra apresenta um campo coercivo relativamente alto nas duas direções de medida.

A Figura 88 mostra o campo coercivo como função da temperatura para o campo aplicado nas direções paralela e perpendicular à superfície do filme. Observa-se que para essa amostra os valores dos campos coercivos para cada direção não apresentam diferenças significativas, ao contrário do que foi observado nas amostras com menor tempo de deposição.

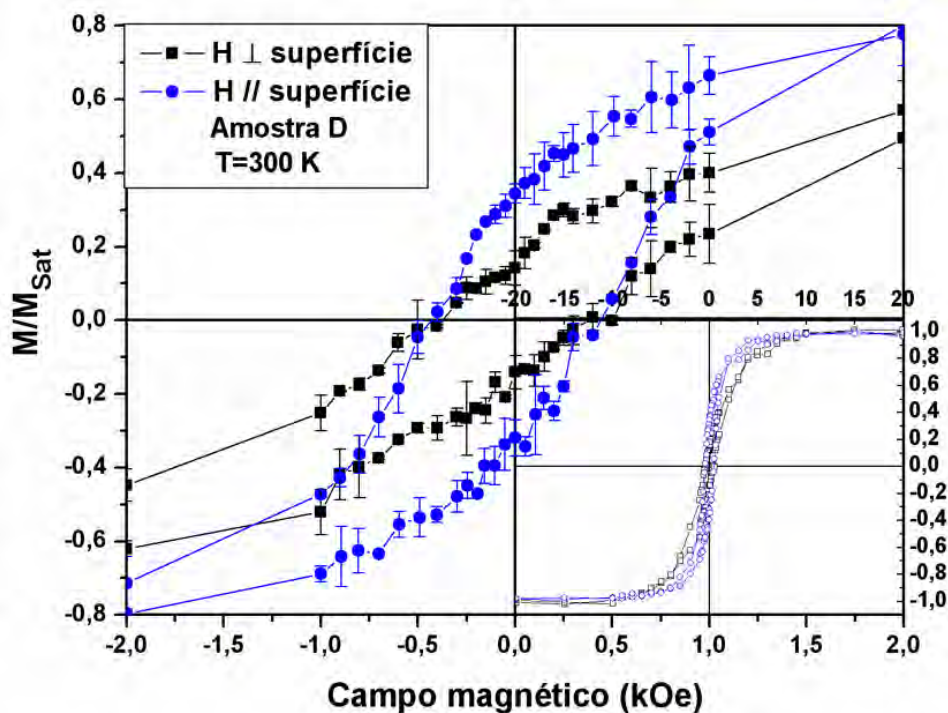


Figura 87 : Magnetização normalizada como função do campo magnético em 300 K, medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme. A inserção na figura mostra o ciclo de histerese completo (amostra D)

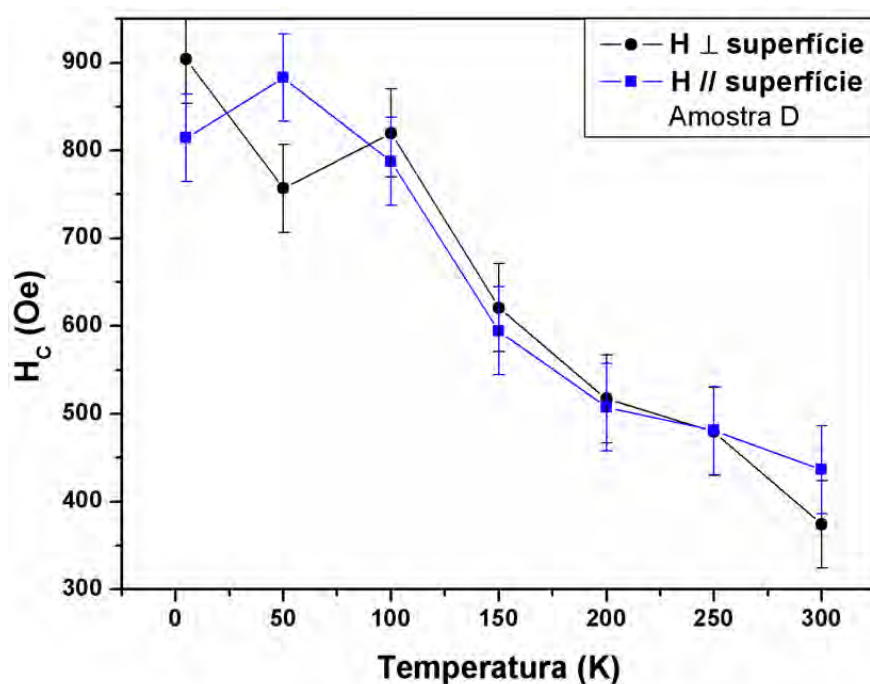


Figura 88 : Valores do campo coercivo como função da temperatura obtidos medidos na direção perpendicular (preto) e paralelo (azul) a superfície do filme para a amostra D.

Na Figura 89 são apresentadas as curvas de momento magnético como função da temperatura para amostra D, a partir dos procedimentos ZFC e FC para um campo aplicado

de 50 Oe. Como pode ser observado, a curva FC do sistema apresenta a queda inicial, também presente nas curvas das amostras A, B e C, no entanto, para este tempo de deposição a curva ZFC apresenta um patamar entre 150 K e 270 K, após o qual ocorre uma diminuição acentuada da magnetização. Este tipo de comportamento foi reportado anteriormente para medidas de suscetibilidade de um cristal de cobalto, quando realizada nas diferentes direções [010] e [001], descrito por Singer<sup>[65]</sup>. No processo FC observa-se o comportamento típico de um ferromagneto. Na Figura 90 o mesmo patamar pode ser observado.

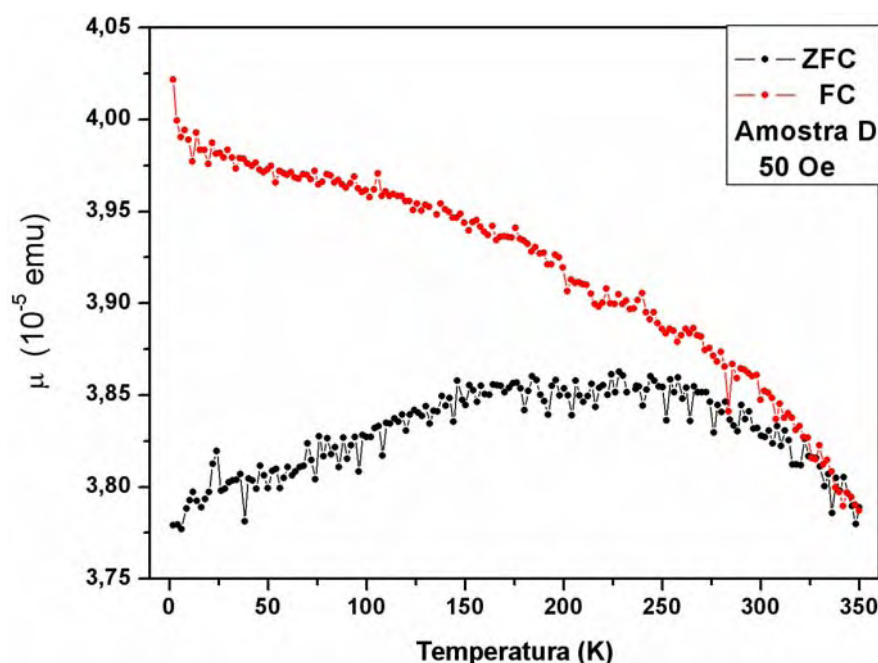


Figura 89 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 50 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra D)

A irreversibilidade entre as curvas ZFC e FC é observada desde altas temperaturas, porém as curvas não possuem grande variação relativa, sendo reversível para temperaturas acima da ambiente. Neste caso, o comportamento ferromagnético da porção metálica do cobalto é observada para temperaturas acima de 293 K, que é a temperatura de Néel do CoO.

Na Figura 91 observamos que o campo magnético de 10 kOe é suficientemente intenso para que o comportamento ferromagnético domine na faixa de temperatura medida,

com exceção para temperaturas inferiores a 50 K, na qual o comportamento do óxido de Co não estequiométrico ainda é bastante evidente.

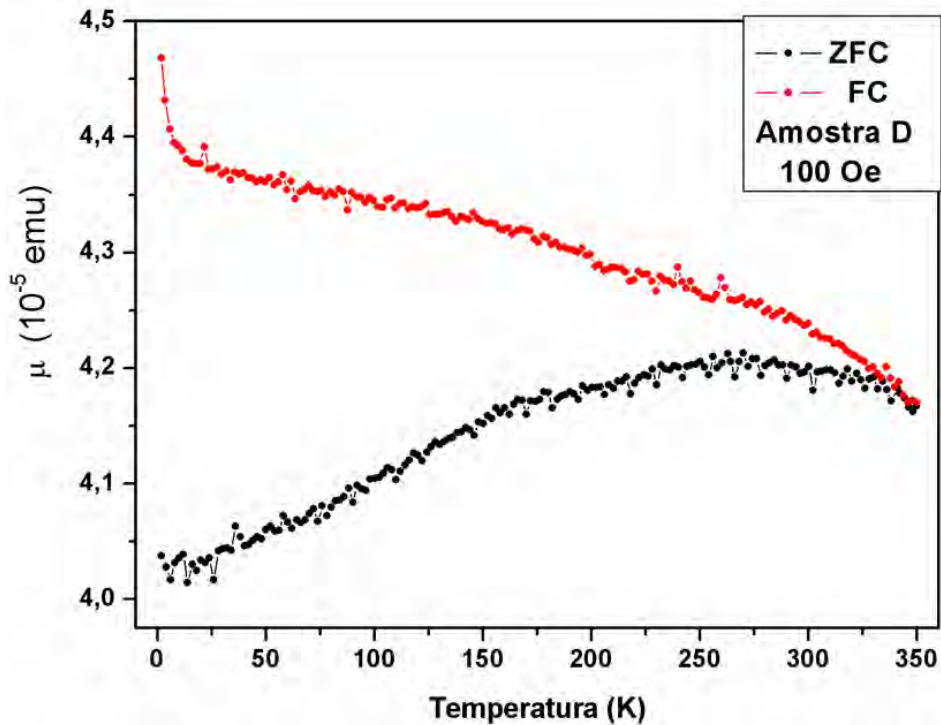


Figura 90 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 100 Oe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra D)

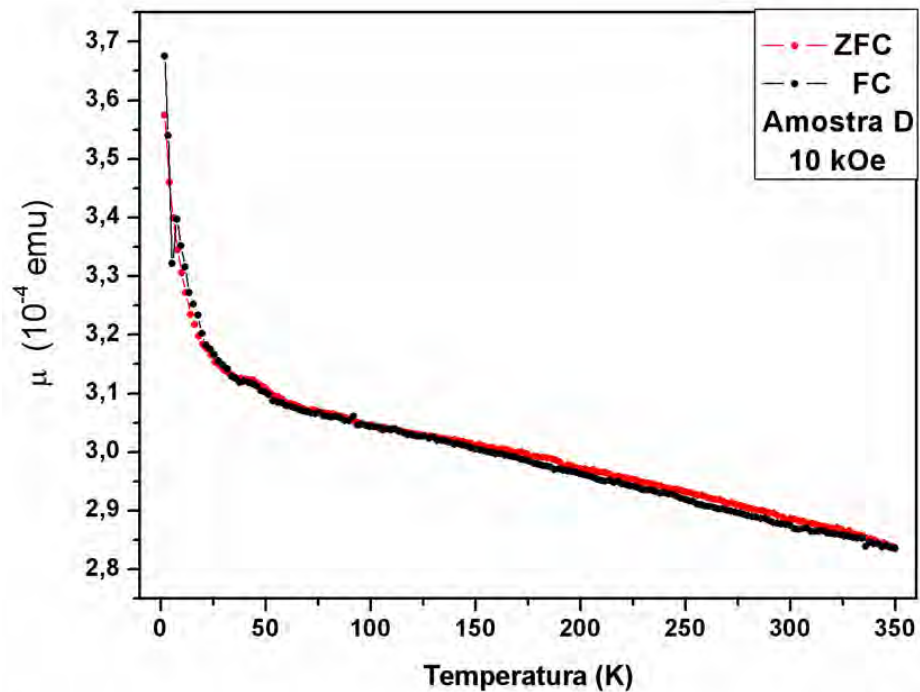


Figura 91 : Momento magnético como função da temperatura realizada com os procedimentos ZFC-FC com campo de 10 kOe aplicado na direção perpendicular ao plano da amostra (amostra D).



A Figura 92 apresenta a curva de campo coercivo como função da temperatura para as quatro amostras analisadas obtidas com o campo aplicado na direção paralela à superfície do filme.

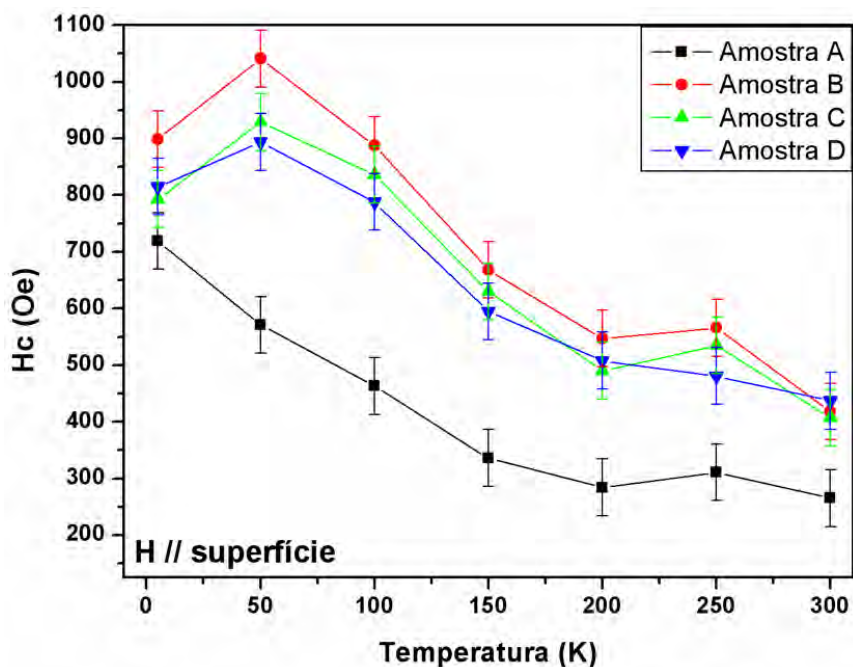


Figura 92 : Curva de campo coercivo como função da temperatura para as amostras A, B, C e D obtidas com o campo magnético aplicado na direção paralela ao substrato.

Como podemos ver as amostras realizadas com maiores tempos de deposição apresentam comportamento semelhante, que se distancia no comportamento e em valor absoluto do resultado obtido pela amostra com menor tempo de deposição, Amostra A, em toda a faixa de temperatura estudada. Isto ocorre porque a Amostra A, além de não apresentar o comportamento de “exchange bias” significativo, também tem a seu eixo fácil na direção perpendicular ao plano.

A Figura 93 apresenta a curva de campo coercivo como função da temperatura para as quatro amostras analisadas obtidas com o campo aplicado na direção perpendicular à superfície do filme.

Nesta configuração vemos que a amostra A possui campo coercivo em altas temperaturas semelhante ao das amostras B, C e D. Em baixas temperaturas, abaixo de 150 K,

as amostras com “exchange bias” apresentaram valores de campo coercivo. Além disso, a variação do campo coercivo nesta configuração foi maior do que a apresentada na Figura 92 para todas as amostras.

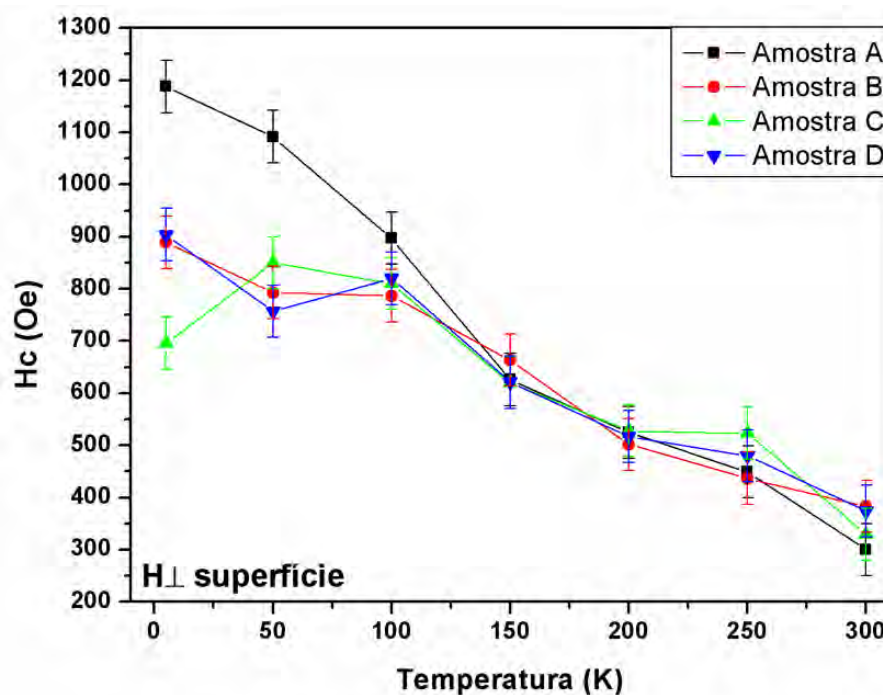


Figura 93 : Curva de campo coercivo como função da temperatura para as amostras A, B, C e D obtidas com o campo magnético aplicado na direção perpendicular ao substrato.

Os resultados mostram que os grãos de cobalto possuem anisotropia dependente do tempo de deposição com que foram formados. Com o aumento do tempo de deposição foi verificada a mudança da direção preferencial da magnetização da direção perpendicular ao plano do substrato para a direção paralela.

Para o tempo de um minuto não foi verificada contribuição suficientemente grande da porção antiferromagnética para que o comportamento de “exchange bias” fosse verificado. Para tempos superiores de deposição, os resultados indicaram que a quantidade de oxigênio incorporado no interior dos grãos foi suficiente para que a estrutura de domínios fosse formada e o comportamento de “exchange bias” fosse verificado, como mostram os dados da próxima seção.

### IV.4.3. “Exchange Bias”

Com o objetivo de estudar o efeito resultante da presença de óxido de cobalto foram realizadas medidas de magnetização após o resfriamento da amostra na presença de campo magnético de 50 kOe.

Para a amostra A, observou-se um campo de “exchange bias”, quando a medida foi realizada em 5 K, na ordem de 20 Oe, que está dentro do erro experimental. Este fato indica que a razão óxido antiferromagnético/metal ferromagnético não foi suficiente para que o comportamento fosse verificado. Por este motivo não foram realizados estudos mais aprofundados nesta amostra. O mesmo não ocorreu com as amostras com tempo superior de deposição, como mostrado a seguir.

A Figura 94 apresentam os ciclos ZFC e FC obtidos à 5 K. Como pode ser observado existe um grande deslocamento no valor de  $H_{C1}$ , ao passo que  $H_{C2}$  permanece praticamente inalterado. Em detalhe são mostrados os ciclos completos.

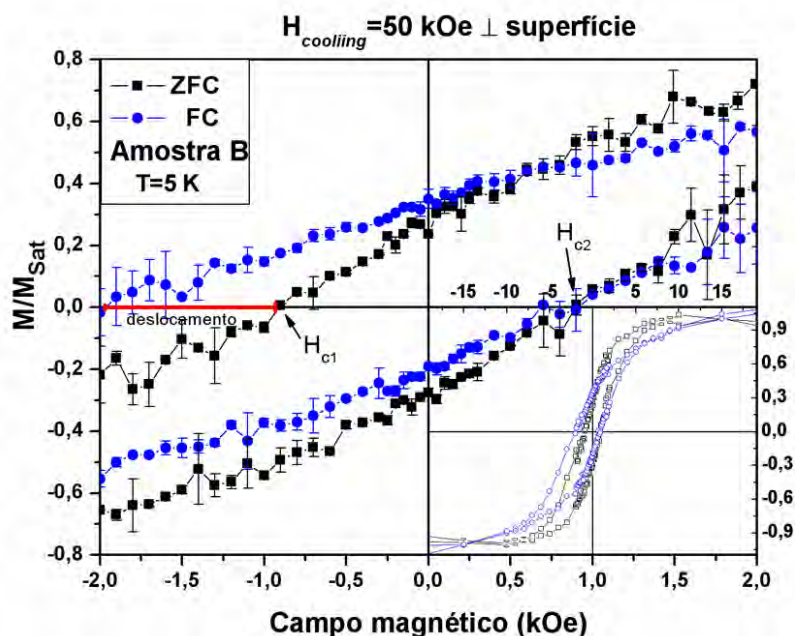


Figura 94 : Centro dos ciclos de histerese FC e ZFC realizados à 5 K. Em detalhe são mostrados os ciclos completos (amostra B).



A Figura 95 (a) e (b) apresenta os valores de  $H_{C1}$  e de  $H_{C2}$  como função da temperatura obtidos com o campo aplicado na direção paralela e perpendicular à superfície da amostra. Como pode ser visto, nas duas direções em que a magnetização foi medida,  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  tendem ao mesmo comportamento para temperaturas acima de 100 K.

Na Figura 95 (a) e (b) também foi feito um ajuste linear até a região de 100 K. Como pode ser observado a extrapolação do ajuste linear determina a temperatura de bloqueio de sistema como foi proposto Radu et al.<sup>[77]</sup>. A temperatura de bloqueio obtida foi entorno de 203 K. Entretanto, acima desta temperatura ainda observamos o acoplamento entre a porção antiferromagnética/ferromagnética. Tal fato é comprovado pois os campos  $H_{C1}$  e  $H_{C2}$  apresentam valores significativos de até temperaturas próximas à 250 K. Esta diferença nos valores de temperatura pode estar relacionado com a existência de grãos de Co-CoO com diferentes tamanhos, conforme a Figura 46 mostra. Dessa forma, há uma porção do material que apresenta temperatura de bloqueio mais elevada. Este fato pode também explicar a diferença da linearidade apresentada pelas curvas, pois como no trabalho de Radu et al.<sup>[77]</sup> as curvas são perfeitamente lineares pois as partículas apresentam uma pequena distribuição de tamanhos.

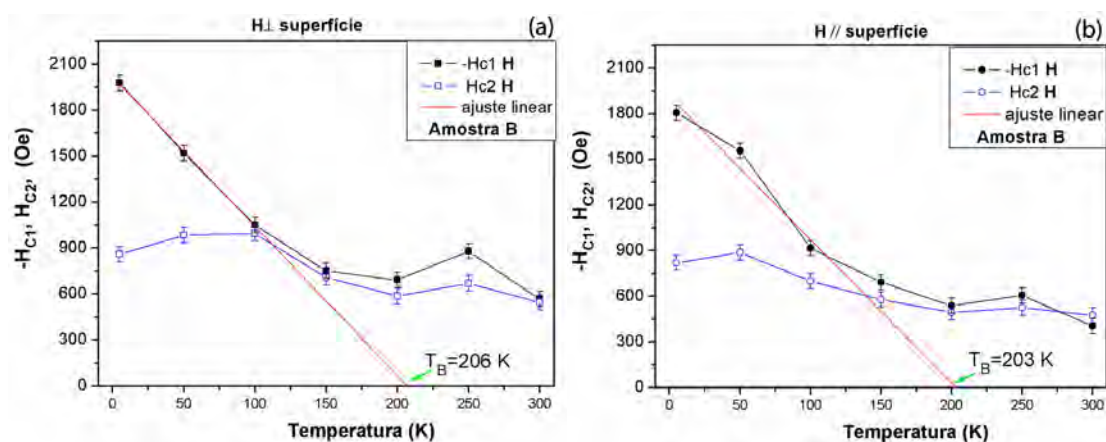


Figura 95 : Curvas de  $-H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , obtidos a partir do ciclo FC, como função da temperatura (amostra B) para o campo aplicado na direção perpendicular (a) e paralela (b) à superfície da amostra.

A Figura 96 apresenta a curva do campo de “exchange bias”,  $(H_{c1}-H_{c2})/2$ , como função da temperatura. Assim como no caso anterior o campo de “exchange” também muda seu comportamento acima de 150 K, indicando a região de temperatura em que a rotação de parte dos momentos na interface AF/F é permitida.

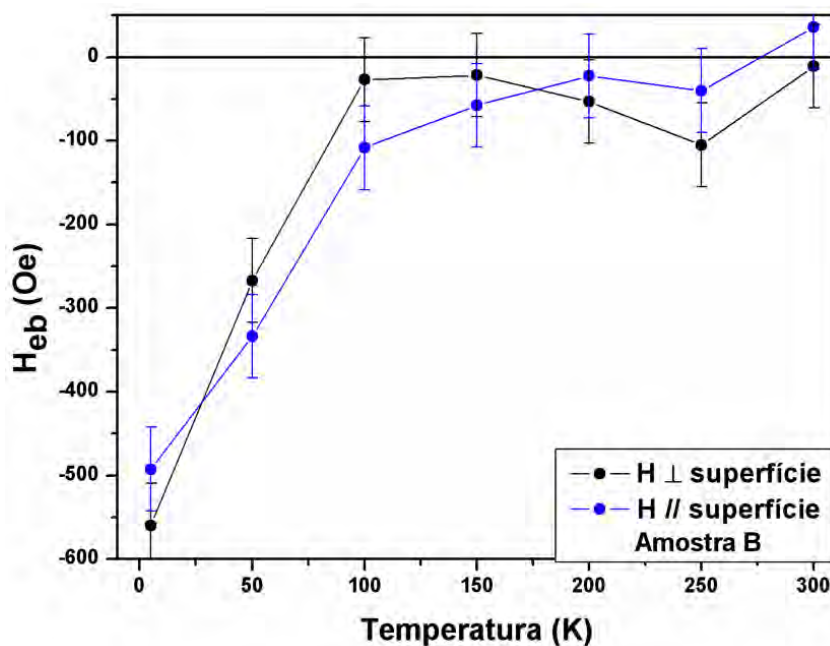


Figura 96 : Curva de campo de “exchange bias” como função da temperatura (amostra B).

A Figura 97 apresentam os ciclos ZFC e FC obtidos à 5 K da amostra C. Em detalhe são mostrados os ciclos completos. Como pode ser observado o comportamento é similar ao apresentado na Figura 94.

A Figura 98 mostra os valores de  $H_{c1}$  e de  $H_{c2}$  como função da temperatura da amostra C. Neste caso, as curvas de  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  tendem ao mesmo valor para temperaturas próximas de 150 K, ao passo que o valor para a Amostra B era de 100 K. Este aumento na temperatura deve-se, provavelmente ao aumento da quantidade de óxido, fazendo com que o acoplamento seja mais evidente até temperaturas mais altas. Novamente as curvas apresentam a mesma modificação no comportamento que a amostra B em temperaturas próximas à 250 K. Neste caso as extrapolações do ajuste linear atingiram valores distintos, 214 na direção

perpendicular e 185 na direção paralela, no entanto, assim como no caso anterior, estes valores foram inferiores à temperatura de desaparecimento da interação de “exchange bias”.

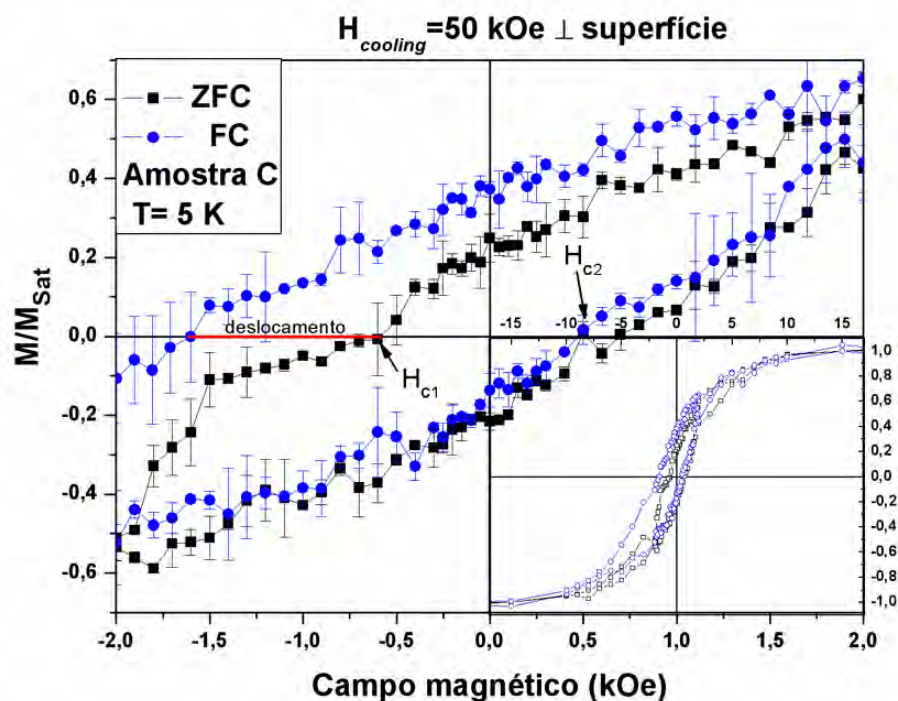


Figura 97 : Centro dos ciclos de histerese FC e ZFC realizados à 5 K. Em detalhe são mostrados os ciclos completos (amostra C).

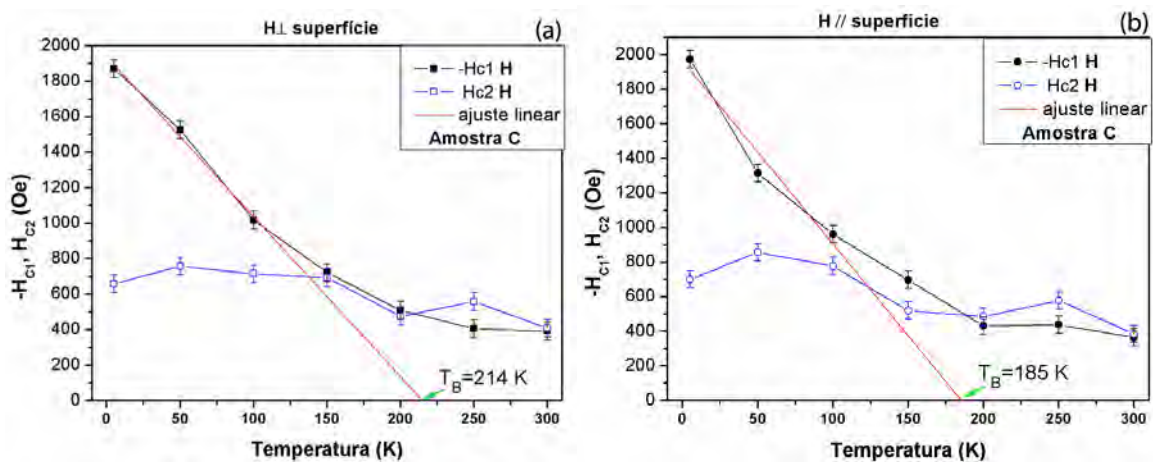


Figura 98 : Curvas de  $-H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , obtidos a partir do ciclo FC, como função da temperatura (amostra C) para o campo aplicado na direção perpendicular (a) e paralela (b) à superfície da amostra.

A Figura 99 mostra o campo de “exchange bias” como função da temperatura para a Amostra C. Diferentemente das amostra B o campo de “exchange bias” troca de sinal em torno de 250 K, passando a ser positivo. Nesta situação ocorreu a rotação da maior parte

dos momentos na interface permitindo a mudança da direção preferencial do acoplamento na interface. Esta mudança de no sinal de acoplamento é descrita na literatura<sup>[77]</sup> como estando associada à procedimentos em que o resfriamento da amostra é feito em campos moderados, da ordem de 2 kOe. Contudo, a amostra C apresentou esta mudança no acoplamento mesmo sendo resfriada em campo de 50 kOe. Esta forte interação, capaz de modificar o acoplamento pode ser oriunda da interação entre grãos vizinhos.

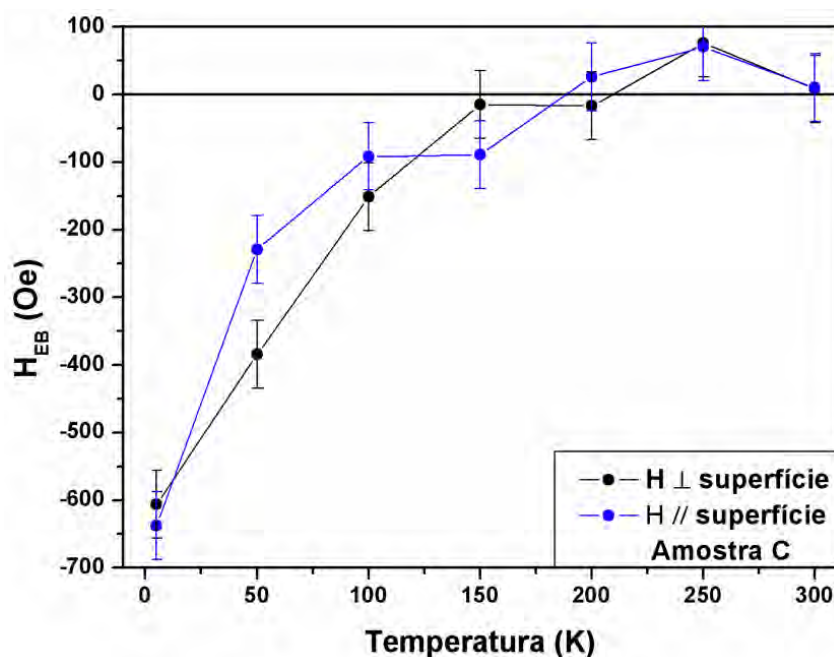


Figura 99 : Curva de campo de “exchange bias” como função da temperatura (amostra C).

O ciclo de histerese da amostra D, mostrado na Figura 100, apresenta menor deslocamento de  $H_{c1}$ , quando comparado com os resultados anteriores. Novamente vemos que  $H_{c2}$  permanece praticamente inalterado com relação ao seu valor obtido no procedimento ZFC. A figura em detalhe mostra o ciclo completo.

A Figura 101 apresenta a curva de  $-H_{c1}$  e  $H_{c2}$  como função da temperatura para a amostra D. Novamente obtemos a coincidência das curvas de  $H_{c1}$  e  $H_{c2}$  para temperaturas entre 100 e 150 K. O campo de “exchange” desta amostra neste caso também mudou de sinal para temperaturas próximas a de bloqueio, como mostra a Figura 102. A

extrapolação do comportamento linear observado até 100 K indica a temperatura de bloqueio de 213 K, novamente inferior à temperatura onde o acoplamento desaparece.

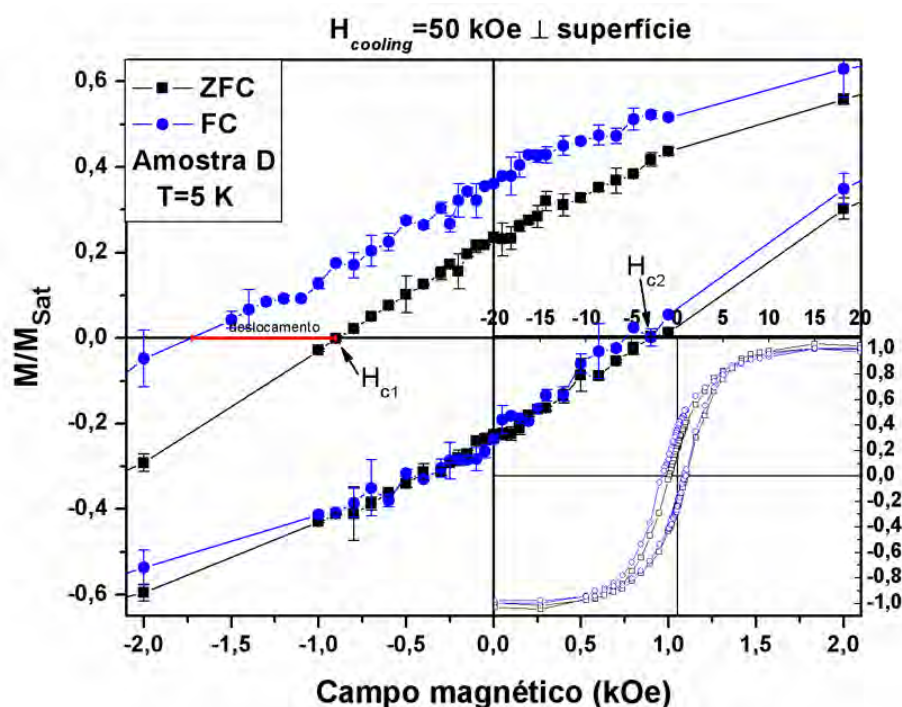


Figura 100 : Centro dos ciclos de histerese FC e ZFC realizados à 5 K. Em detalhe são mostrados os ciclos completos (amostra D).

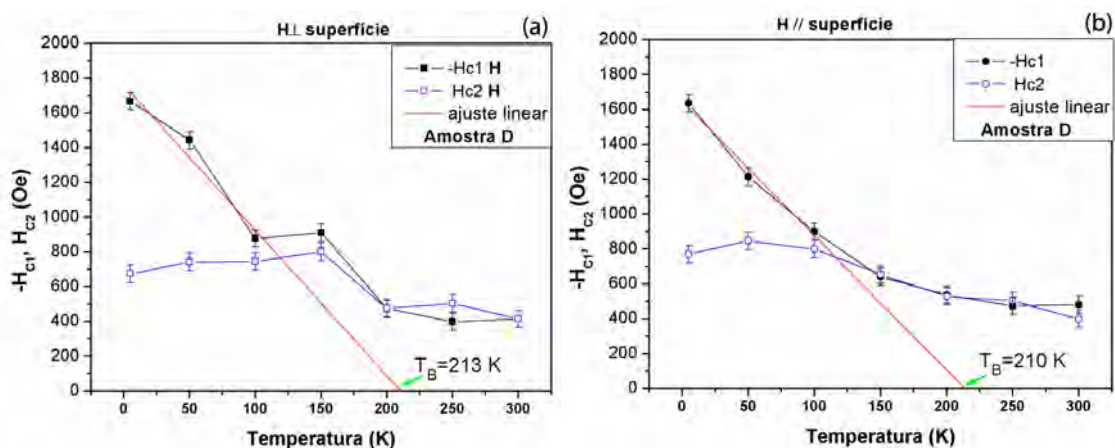


Figura 101 : Curvas de  $-H_{C1}$  e  $H_{C2}$ , obtidas a partir do ciclo FC, como função da temperatura (amostra D) para o campo aplicado na direção perpendicular (a) e paralela (b) à superfície da amostra.

Esta discrepância, observada em todas as amostras, mostra que este método<sup>[77]</sup> de obtenção da temperatura de bloqueio torna-se insuficiente de trazer informações relevantes em sistemas mais complexos, como o estudado. Esta complexidade é resultante do processo



de formação do compósito que, se por um lado trouxe parâmetros que ainda não foram totalmente controlados, por outro lado possibilitou a obtenção de exchange bias tanto na direção paralela como na direção perpendicular ao substrato, fato não descrito pela literatura. Isto faz com o aprofundamento na utilização da técnica de eletrodeposição pulsada seja essencial para o avanço no estudo do comportamento magnético, possibilitando o controle da quantidade de material depositado, bem como o aperfeiçoamento das estruturas formadas.

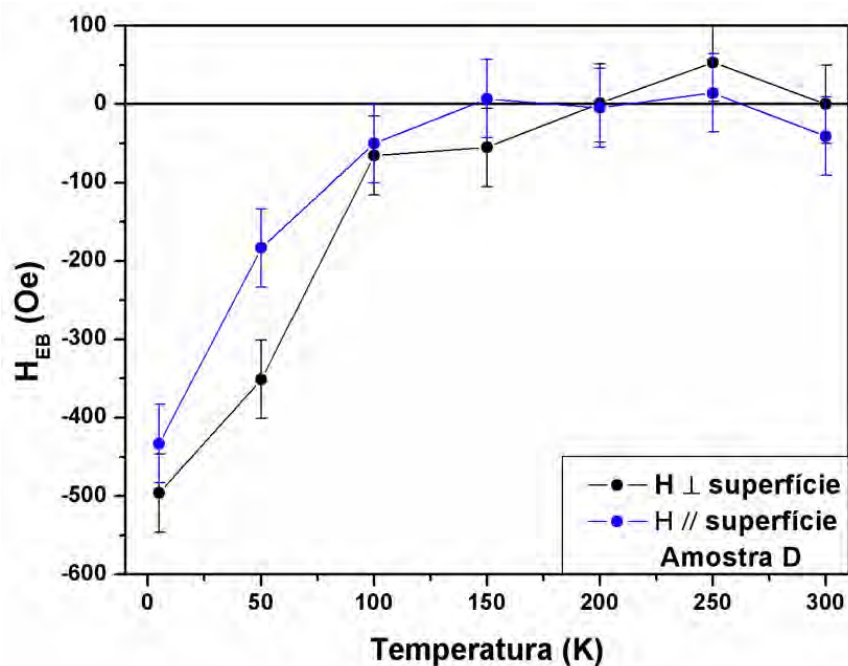


Figura 102 : Curva do campo de “exchange” como função da temperatura para a amostra D.

A Figura 103 apresenta a curva de campo de “exchange” como função da temperatura para as três amostras que apresentaram valores relevantes. As curvas foram obtidas com o campo aplicado na direção paralela à superfície do filme.

Como podemos ver as amostras apresentam comportamento semelhante durante toda a faixa de temperatura analisada. Dos resultados obtidos, a amostra obtida com 20 minutos de deposição, amostra C, apresentou o comportamento mais característico de “exchange bias”, como descrito no trabalho de Radu et al.<sup>[77]</sup>. O mesmo acontece quando

comparados os resultados obtidos com o campo aplicado na direção perpendicular à superfície, como mostra a Figura 104.

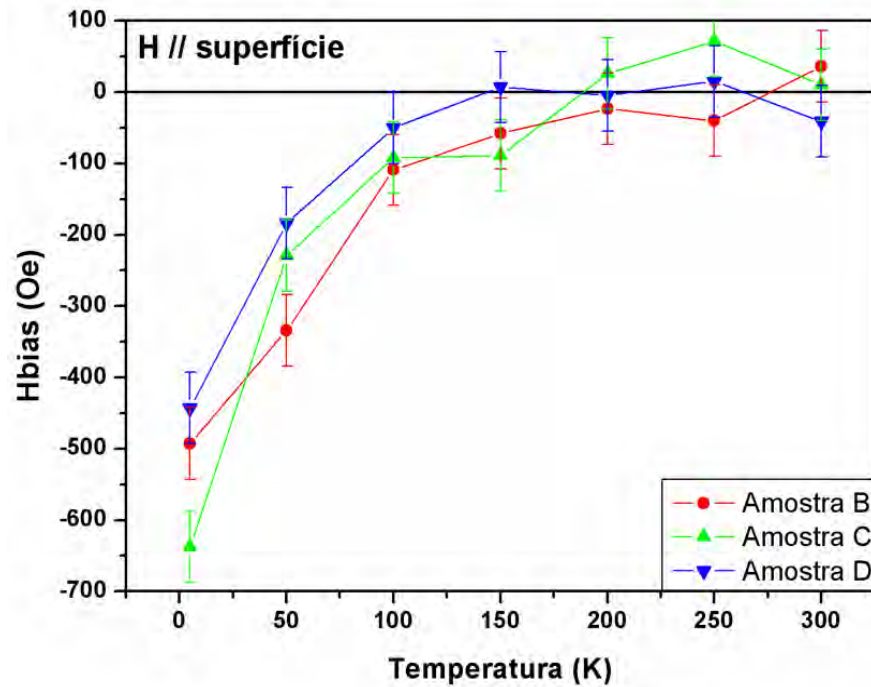


Figura 103 : Curva de campo de "exchange bias" como função da temperatura para as amostras B, C e D obtidas com o campo magnético aplicado na direção paralela ao substrato.

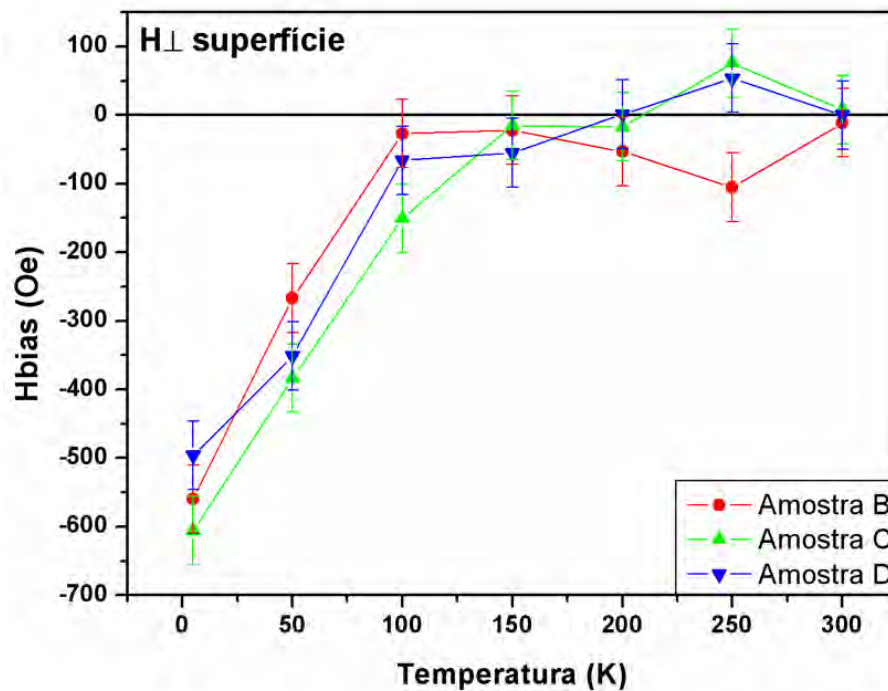


Figura 104 : Curva de campo de "exchange bias" como função da temperatura para as amostras B, C e D obtidas com o campo magnético aplicado na direção perpendicular ao substrato.

Para a amostra C também foi verificada a maior anisotropia do campo de “exchange bias”, sendo este maior na direção paralela à superfície do plano, assim como o campo coercivo.

As amostras apresentaram mudança de comportamento para temperaturas próximas à 250 K, sendo que, para as amostras C e D o campo de “exchange” troca de sinal no entorno desta temperatura. Portanto, apesar do pequeno número de pontos a temperatura de 250 K pode ser obtida em uma primeira aproximação como sendo a temperatura de bloqueio do sistema.

Desta forma, vemos que a mudança no tempo de deposição foi suficientemente importante para que o comportamento magnético fosse distinto nas amostras estudadas. Quando o tempo de deposição foi aumentado de 1 para 60 minutos a contribuição paralela à direção do substrato tornou-se mais importante. Além disso, para o tempo de 1 minuto, amostra A, a quantidade de óxido não foi suficiente para que o fenômeno fosse relativamente importante.

Ao contrário do descrito na literatura para nenhuma das amostras estudadas foi verificado o efeito de “training”, o que indica que o estado obtido no primeiro ciclo já está na configuração mais favorável.

Estes resultados também nos levam a crer que o processo de eletrodeposição ac do cobalto foi responsável pela incorporação de oxigênio na estrutura do grão depositado, favorecendo a formação de domínios magnéticos.

Como foi discutido a morfologia do depósito não teve modificações detectáveis a partir das micrografias, no entanto, as modificações estruturais foram claramente estudadas a partir das medidas magnéticas.



## ***V. Conclusões***

*A linha que separa o passado do futuro*

Do conjunto de resultados apresentados no primeiro capítulo observamos que anodização pelo processo potenciostático proporcionou a formação de estruturas porosas e rugosas com alta regularidade e qualidade com tempo de preparação menor do que comumente é descrito na literatura. Essas rotinas utilizadas de crescimento de alumina anódica porosa foram satisfatórias tanto na confecção de filmes com poros não paralelos entre si como na preparação de substratos para a eletrodeposição de cobalto.

Os filmes de poros não paralelos entre si crescidos a partir substratos de alumínio comercial apresentaram boa qualidade viabilizando sua aplicação em escala comercial devido ao baixo custo de produção e ao fácil controle dos parâmetros envolvidos. Estes filmes possuem inúmeras vantagens, como por exemplo, o aumento da área superficial, que é de grande interesse na área de catalisadores. Além disso, o controle da modulação dos raios dos poros tornará possível a deposição de diferentes materiais em diferentes regiões, a partir do controle do tamanho das partículas.

Além disso, a rotina utilizada torna acessível ao estudo a região onde ocorre a ramificação dos poros crescidos em duas etapas de anodizações, permitindo a confecção de nanojunções, como por exemplo, as de carbono, crescidas no interior de tubos de alumina, com diferentes geometrias.

A utilização de ácido ascórbico e bórico mostrou-se eficiente quando realizada pela deposição alternada. O aumento do tempo de deposição proporcionou o crescimento de materiais com diferentes características magnéticas. Com o aumento do potencial, o mesmo procedimento poderá ser utilizado para a formação de fios no interior dos poros da alumina.

O estudo do comportamento magnético das amostras de cobalto eletrodepositado mostrou que a eletrodeposição por aplicação de pulso alternado foi responsável pela formação do óxido de Co que pode ser verificado através das medidas magnéticas.

A amostra crescida pelo tempo de um minuto de deposição possui uma grande variação do campo coercivo, quando comparadas as direções paralela e perpendicular à superfície da amostra, o que provavelmente se deve à anisotropia de forma dos grãos. Para as amostras depositadas por tempos superiores o campo coercivo foi maior na direção paralela à superfície. Por outro lado, o óxido formado teve maior influência nas amostras crescidas por tempos maiores de deposição, nas quais a interação de “exchange bias” foi observada.

A resposta magnética devido à interação de “exchange bias” nas amostras B, C e D, mostra que é possível construir um sistema que apresente esse efeito tanto na direção perpendicular como paralela a superfície da amostra. Este resultado é de grande interesse para aplicação em sistemas de mídia granular, tendo em vista que sistemas que apresentem “exchange bias” na direção perpendicular permitem a redução da área do bit de informação gravado. Além disso, as amostras C e D apresentaram rotação dos momentos na interface F/AF, verificado pela troca de sinal do campo de “exchange bias”. Tal efeito é relatado na literatura apenas para procedimentos realizados com campos menores do que o de saturação das amostras.

De uma forma geral, os resultados obtidos foram muito bons e mostram um grande potencial para diversas aplicações. Para continuar explorando esses materiais será

necessário a realização de medidas de transporte com campo magnético aplicado, além da caracterização da quantidade e da localização das porções de cobalto na forma óxida e metálica, tendo em vista que a forma com que a interface F/AF é crescida implicará em modificações importantes no comportamento magnético, como a temperatura de bloqueio do sistema

Os resultados obtidos nos encorajam a continuar o estudo do comportamento magnético de materiais confeccionados via eletroquímica, tendo em vista o grande número de variáveis que ainda podem ser estudadas. Trabalhos futuros poderão mostrar qual conjunto de parâmetros poderão ser otimizados para obter-se melhor controle das propriedades que estes sistemas podem apresentar.

Os resultados apresentados aqui são apenas o primeiro passo do longo caminho a ser percorrido nesta vasta área do conhecimento. Os diversos tipos de sistemas que podem ser gerados a partir das técnicas utilizadas, fazem com que este aprofundamento nesta linha de pesquisa seja um objetivo a ser atingido.

## VI. Referências Bibliográficas

*Faça você mesmo*

- [1] von Neumann, J. "The Principles of Large-Scale Computing Machines", 1946, reimpresso em *IEEE Ann. Hist. Comp.*, **3**, 263-273, 1981
- [2] Feynman, R. A transcrição da palestra feita por Feynman em 1959 durante o encontro da American Physical Society disponível em <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> sob a permissão do California Institute of Technology (Caltech). Acesso em 07 out. 2005.
- [3] Schulte, J.; Dutta, J. *Sci Tech. Adv Mater.*, **6**, 219-220, 2005
- [4] Pummakarnchana, O.; Tripathi, N.; Dutta, J. *Sci Tech. Adv Mater.*, **6**, 251-255, 2005
- [5] Vaseashta, A.; Dimova-Malinovska, D. *Sci Tech. Adv Mater.*, **6**, 312-318, 2005
- [6] Gong, D.; Yadavalli, V.; Paulose, M.; Pishko, M.; Grimes, C. A. *Biomed. Microdevices.*, **5:1**, 75-80, 2003
- [7] Produzido por Hong Koo Kim Disponível em <http://www.nano.pitt.edu/papers/kim-nano-web-2-03-archive.prn.pdf>. Acesso em 07 nov. 2005.
- [8] Masuda, H.; Ohya, M.; Nishio, K.; Asoh, M.; Nakao, M.; Nohtomi, M.; Yokoo, A.; Tamamura, T. *Jpn. J. Appl. Phys.*, **38**, L1039-L1041, 2000
- [9] Goodman, A. M.; Greaves, S. J.; Muraoka, H.; Miura, K.; Sonobe, Y.; Nakamura, Y. *IEEE Trans. Mag.*, **39**, 2329-2331, 2003
- [10] Huh, Y.; Green, M. L. H.; Kin, Y. H.; Lee, J. Y.; Lee, C. J. *Appl. Surf. Sci.*, **249**, 145-150, 2005
- [11] Diggle, J. W.; Downie, T. C.; Goulding, C. W. *Chem. Rev.*, **69**, 365-405, 1969 (e referências contidas nele)
- [12] Patermarakis, G.; Lenas, P.; Karavassilis, Ch.; Papayiannis, G. *Electrochim. Acta*, **36**, 709-725, 1991
- [13] Masuda, H; Fukuda, K. *Science*, **268**, 1466-1468, 1995
- [14] Pião, Y.; Lim, H.; Chang, Y.; Lee, W-Y.; Kim, H. *Electrochim. Acta*, **50**, 2997-3013, 2005
- [15] Zeng, H.; Skomski, R.; Menon, L.; Liu, Y.; Bandyopadhyay, S.; Sellmyer, D. J. *Phys. Rev. B*, **65**, 134426-1-134426-8, 2002

- [16] Hu, W.; Gong, D.; Chen, Z.; Yuan, Z.; Saito, K.; Grimes, C. A.; Kichambare, P. *App. Phys. Letts.*, **79**, 3083-3085, 2001
- [17] Choi, J.; Schilling, J.; Nielsch, K.; Hillebrand, R.; Reiche, M.; Wehrpohn, R. B.; Gösele, U. *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.*; **722**, L5.2.1-L5.2.6, 2002
- [18] Disponível em <[www.whatman.com](http://www.whatman.com)>. Acesso em 07 nov. 2005.
- [19] Römer, W.; Steinem, C. *Biophys. J.*, **86**, 955-965, 2004
- [20] Mei, Y. F.; Siu, G. G.; Zou, J. P.; Wu, X. *Phys. Letts. A*, **324**, 479-483, 2004
- [21] Murphy, J. F. *Plating*, **54**, 1241, 1967
- [22] Thompson G. E. *Thin Solid Films*, **297**, 192-201, 1997
- [23] Li, F.; Zhang, L.; Metzger, R. M. *Chem. Mater.*, **10**, 2470-2480, 1998.
- [24] Parkhutik, V. P.; Shershulsky, V. I. *J. Phys. D*, **25**, 1258-1263, 1992
- [25] Yahalom, Y. Proceedings of the Simposium on the Oxide-electrolyte Interface, Ed. Por R. Alwitt, *The Electrochem. Soc.*, Princetown, New Jersey, p. 288, 1973
- [26] Ikonopisov, S. *Electrochim. Acta*, **22**, 1077-1082, 1977.
- [27] Disponível em <<http://www.mc.mat.shibaura-it.ac.jp/~plaza.lecture.html>>. Acesso em 20 de jun. de 2000
- [28] Patermarakis, G.; Moussoutzanis, K. *J. Solid State Electrochem.*, **6**, 475-484, 2002
- [29] Masuda, H.; Asoh, H.; Watanabe, M.; Nishio, K.; Nakao, M.; Tamamura, T. *Adv. Mater.*, **13**, 189-192, 2001
- [30] Patermarakis, G.; Papandreadis, N. *Electrochim. Acta*, **38**, 2351-2361, 1993
- [31] Despic, A.; Parkhutik, V. P. *Electrochemistry of Aluminum in Aqueous Solutions and Physics of its Anodic Oxide*, capítulo 6, em **Modern Aspects of Electrochemistry**, ed. J. O'M. Bockris, R. E. White, and B. E. Conway, Plenum Publishing Corp. **20**. New York. 1989
- [32] Tian, Y. T; Meng, G. W.; Gao, T.; Sun, S. H.; Xie, T.; Peng, X. S.; Ye, C. H.; Zhang, L. D. *Nanotechnology*, **15**, 189-191, 2004
- [33] Sacdi, A.; Ghorbani, M. *Mater. Chem. Phys.*, **91**, 417-423, 2005
- [34] Zou, J.; Pu, L.; Bao, X.; Feng, D.; *Appl. Phys. Letts.*, **80**, 1079-1081, 2002
- [35] Pu, L.; Bao, X.; Zou, J.; Feng, D. *Angew. Chem. Int. Ed*, **40**, 1490-1493, 2001
- [36] Nielsch, K.; Choi, J.; Schwirn, K.; Wehrspohn, B.; Gösele, U. *Nano Lett.*, **2**, 677-680

- [37] Cardoso M. L., *Caracterização e preparação de nanoestruturas de Co em matrizes isolantes*. 2002. Dissertação (Mestrado em Física da Matéria Condensada). Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2001
- [38] Xu, J.; Huang, X.; Xie, G.; Fang, Y.; Liu, D. *Mater. Lett.*, **59**, 981-984, 2005
- [39] Malkinski, L. M.; Chalastaras, A.; Vovk, A.; Jung, J.-S.; Kim, E.-M.; Jun, J.-H.; Ventrice Jr, C. A. *J. Magn. Mater.*, **286**, 108-112, 2005
- [40] Bockris, J. O'M.; Reddy, A. K. N. *Modern Electrochemistry*. Plenum Press. New York. volume 2. 1970
- [41] Natter, H.; Schmelzer, M.; Hempelmann, R. *J. Mater. Res.*, **13**, 1186-1197, 1998
- [42] Zech, N.; Landolt, D. *Electrochim. Acta*, **45**, 3461-3471, 2000
- [43] Datta, M.; Landolt, D. *Electrochim. Acta*, **45**, 2535-2558, 2000
- [44] Morrison, S. R. *Electrochemistry at semiconductor and oxidized metal electrodes*. Plenum Press. New York. 1980
- [45] Gerein, N. J.; Haber, J. A. *J. Phys. Chem.*, **109**, 17372-17385, 2005 (e referências contidas nele)
- [46] Tiusan, C.; Chshiev, M.; Iovan, A.; da Costa, V.; Stoeffler, D.; Dimopoulos, T.; Ounadjela, K. *Appl. Phys. Lett.* **79**, 4231-4233, 2001
- [47] Rezende, S. M. *Materiais e Dispositivos eletrônicos*. Segunda edição. Livraria da Física. São Paulo. 2004
- [48] Sauer, G.; Brehm, G.; Schneider, S.; Nielsch, K.; Wehrspohn, R. B.; Choi, J.; Hofmeister, H.; Gösele, U. *J. Appl. Phys.*, **91**, 3243-3247, 2002
- [49] Cerisier, M.; Attenborough, K.; Jedryke, E.; Wojcik, M.; Nadolski, S.; Van Haesendonck, C.; Celis, J.-C. *J. Appl. Phys.*, **89**, 7083-7085, 2001
- [50] Cerisier, M.; Attenborough, K.; Celis, J.-P.; Van Haesendonck C. *Appl. Surf. Sci.*, **166**, 154-159, 2000
- [51] Péter, L.; Liu, Q.; Kerner, Z.; Bakonyi, I. *Electrochim. Acta*, **49**, 1513-1526, 2004
- [52] Bao, J.; Xu, Z.; Hong, J.; Ma, X.; Lu, Z. *Scr. Mater.*, **50**, 19-23, 2004
- [53] Lee, K. H.; Kim, G. H.; Kim, Y. J.; Jeung, W. Y. *Mater. Sci. Forum*, **437-438**, 499-502, 2003
- [54] Nielsch, K.; Müller, F.; Li, A.-P.; Gösele, U. *Adv. Mater.*, **12**, 582-586, 2000
- [55] Yin, A. J.; Li, J.; Jian, W.; Bennett, A. J.; Xu, J. M. *Appl. Phys. Lett.*, **79**, 1039-1041, 2001
- [56] Matsushima, J. T.; Trivinho-Strixino, F.; Pereira, E. C. *Electrochim. Acta*, 2005, em impressão e disponível em [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com)
- [57] Hartmann, U. *Magnetic Multilayers and Giant Magneto-resistance – Fundamentals and Industrial Applications*. Springer-Verlag Berlin Heidelberg. Germany. 2000 (e referências contidas nele)

- [58] Jeyachandran, S.; Sudharshan, V.; Annadurai, A.; Pujeri, R V. *J. Magn. Magn. Mater.*, **278**, 367-372, 2004
- [59] Weller, D.; Moser, A. *IEEE Trans. Magn.*, **35**, 4423-4439, 1999
- [60] Meiklejohn, W. H.; Bean, C. P. *Phys. Rev.*, **102**, 1413-1414, 1956
- [61] Skumryev, V.; Stoyanov, S.; Zhang, Y.; Hadjipanayis, G.; Givord, D.; Nogués, J. *Nature*, **123**, 850-853, 2003.
- [62] Nowak, U.; Usadel, D.; Keller, J.; Miltényi, P.; Beschoten, B.; Güntherodt, G. *Phys. Rev. B*, **66**, 014430-1 – 014430-9, 2002
- [63] Disponível em <[http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic\\_materials/properties.htm](http://www.aacg.bham.ac.uk/magnetic_materials/properties.htm)>. Acesso em 07 de nov. de 2005.
- [64] Chappert, C.; Bruno, P. *J. Appl. Phys.*, **64**, 5736-5740, 1988
- [65] Singer, J. R. *Phys. Rev.*, **104**, 929-931, 1956
- [66] Van Vleck, J. H. *J. Chem. Phys.*, **9**, 85-90, 1941
- [67] Sheera, M. S.; Silinsky, P. *Solid State Commun.*, **31**, 183-185, 1979
- [68] Zhu, R.; Pang, Y. T.; Feng, Y. S.; Fu, G. H.; Li, Y.; Zhang, L. D. *Chem. Phys. Letts.*, **368**, 696-700, 2003
- [69] Gökemeijer, N. J.; Penn, R. L.; Veblen, D. R.; Chien, C. L. *Phys. Rev. B*, **63**, 174422, 2001
- [70] Gangopadhyay, S.; Hadjipanayis, G. C.; Sorensen, C. M.; Klabunde, K. J. *J. Appl. Phys.*, **73**, 6964-6966, 2002
- [71] Mauri, D.; Siegmann, H. C.; Bagus, P. S.; Kay, E. *J. Appl. Phys.*, **62**, 3047-3049, 1987
- [72] Nikitenko, V. I.; Gornakov, V. S.; Dedukh, L. M.; Kabanov, Y. P.; Khapikov, A. F.; Shapiro, A.; Shull, R. D.; Chaiken, A.; Michel, R. P. *Phys. Rev. B: Rapid Commun.*, **57**, R8111-R8114, 1998
- [73] Díaz-Guerra, C.; Piqueras, J. *Solid State Commun.*, **104**, 763-766, 1997
- [74] Radu, F.; Etzkorn, M.; Schmitte, T.; Siebrecht, R.; Schreyer, A.; Westerholt, K.; Zabel, H. *J. Magn. Magn. Mater.*, **240**, 251-253, 2002
- [75] McCord, J.; Schäfer, R.; Mattheis, R.; Barholz, K.-U. *J. Appl. Phys.*, **93**, 5491, 2003
- [76] Peng, D. L.; Sumiyama, K.; Konno, T. J.; Hibara, T.; Yamamuro, S. *Phys. Rev. B*, **60**, 2093-2100, 2002
- [77] Radu, F.; Etzkorn, M.; Siebrecht, R.; Schmitte, T.; Westerholt, K.; Zabel, H. *Phys. Rev. B.*, **67**, 134409-1 – 134409-11, 2003
- [78] Xi, H.; White, R. M.; Rezende, S. M. *Phys Rev. B*, **60**, 14837-14840, 1999