Universidade de São Paulo

Instituto de Física

Estudo das Interações Magnéticas
em Nanofios de Ni obtidos por eletrodeposição AC

Charles da Rocha Silva

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

São Paulo

2007

“Se as pessoas são boas só por temerem o castigo e almejam uma recompensa, então realmente somos um grupo muito desprezível”

Albert Einstein

Dedicatória

Aos meus pais e a minha noiva Tatyane

Agradecimentos

À Capes pela concessão da bolsa.

Ao Prof. Daniel Reinaldo Cornejo pela sua competente e segura orientação, contribuindo para esta importante etapa da minha formação acadêmica e pelo desenvolvimento deste trabalho.

Aos professores Hercílio Rechenberg, Antônio Domingues dos Santos e a Carmem Partiti pela atenção e solicitude dispensadas ao longo destes dois anos.

À professora Márcia Fantini pela valiosa ajuda durante as medidas de Raios-X.

Aos amigos da Comissão de Pós-Graduação Éber de Patto Lima e Francisleine Mendes Rezina pela inigualável competência em seus trabalhos e pela amizade dispensada a mim.

Aos amigos responsáveis pelo suporte técnico Iran Amorim, Renato Cohen, Sérgio Romero e Marcelo Lancarotte, que muito me ajudaram no trabalho diário no LMM e fundamentalmente por serem grandes amigos.

A todos os amigos da Criogenia, da Oficina Mecânica e aos amigos responsáveis pela vigilância deste prédio, pela constante ajuda.

Aos Professores da UFPA Licurgo Peixoto, Sérgio Vizeu, Jordan Del Nero

e Silvana Perez, pelas proveitosas discussões em torno de diversos temas em Física e por muito me incentivarem a continuar estudando Física.

Aos amigos de laboratório Leonardo Alonso, Maurício Manfrini, Álvaro Maia, Ênio Júnior, Mariana Pojar, Amanda Arelaro, Angela Zevallos e Fabiana Arantes pelo convívio.

Aos amigos de moradia Tiago Costa, Tiago Adorno, Emerson Rodrigo da Silva, Járlesson Amazonas e ao Fariseu (Damião Meira), por serem grandes amigos.

Aos amigos Jeconias Rocha, Thiago Peixoto e Lincoln Araújo, pois vocês além de grandes amigos foram importantíssimos ao estarem sempre dispostos a colaborar na conclusão deste trabalho.

A todos os amigos da UFPA, dentre os quais posso destacar dois verdadeiros irmãos: Carlos Eduardo de Jesus Nascimento e Nilzilene Ferreira Gomes pelo grande senso de solicitude distensada a mim.

Ao grande amigo Pedro de Alcântara e família, pelas constantes ajudas em todos os âmbitos e por serem grandes amigos.

À minha querida **irmã Rosiane** e às esferas familiares mais próximas por sempre acreditarem em mim.

Aos meus **queridos pais, Arlindo Zacarias da Silva e Maria Izabel da Rocha Silva** por todo amor dedicado a mim, por me ensinarem a agir da maneira mais correta e honesta possível e pelo enorme esforço e sacrifícios diários em prol da minha educação.

A minha **noiva Tatyane Maia**, pelo seu grande senso de compreensão e pelo seu amor, cuja saudade me deu grande ímpeto para que a cada dia me esforçasse mais para concluir este trabalho.

Ao Criador por criar a Natureza e todas as suas Leis Físicas e
por me permitir conhecer um infinitésimo da Criação.

Resumo

Foram feitos estudos das propriedades magnéticas e estruturais em nanofios de níquel em uma lâmina de alumínio. As amostras foram obtidas através da anodização em duas etapas, seguida de uma eletrodeposição AC. Foi verificado que o aumento do potencial usado nas anodizações acarretam em um aumento do tamanho dos grãos cristalinos de níquel e dos diâmetros dos nanofios. O tamanho dos grãos de níquel e dos diâmetros dos nanofios variaram, respectivamente, entre 10 a 20 nm e 30 a 50 nm. As amostras apresentam alta anisotropia de forma, com coercividade entre 565 a 725 Oe. As interações magnéticas foram estudadas através das curvas ΔM , estas mostraram que as interações desmagnetizantes são dominantes nestes sistemas.

O modelo de Stoner-Wohlfarth, acrescido de um termo de interação foi utilizado para simular e interpretar o comportamento magnético dos nanofios. Através dos resultados numéricos e experimentais foi verificado que a componente reversível (M_{rev}) da magnetização independe do estado inicial do sistema, diferentemente do comportamento para a componente irreversível (M_{irr}). Através da análise das curvas de $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$, provenientes dos resultados numéricos e experimentais, foi verificado que existe um forte indicativo quanto ao modo de inversão da magnetização por *curling*, para nanofios.

Abstract

Studies of magnetic and structural properties of nickel nanowires deposited on nanoporous alumina membranes were carried out. The samples were obtained by a two-step anodization, followed by an AC electrodeposition. It was noted that the diameters of the nanowires and the crystalline grain size of the deposited nickel increase with the anodization voltage. The mean diameters and the grain sizes varied from 10 to 20 nm and from 30 to 50 nm, respectively. The samples exhibited a strong shape anisotropy, with coercivities between 565 and 725 Oe. Magnetic interactions were studied via ΔM curves, which showed that the dominant interactions are rather demagnetizing in these systems.

An interacting Stoner-Wohlfarth model was developed to simulate and reproduce the magnetic behavior of the nanowires. From the comparison between numerical and experimental results (which exhibit excellent agreement), it was noted that reversible components of magnetization (M_{rev}) do not depend on the initial state of the system, whereas irreversible components (M_{irr}) do. From the analysis of $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ curves of numerical and experimental results, it was noted that there is strong evidence for the curling magnetization reversal mode for these systems.

Sumário

Bibliografia	1
1 Introdução	19
2 Revisão Bibliográfica	22
2.1 Obtenção de nanofios magnéticos através da eletrodeposição em uma estrutura de alumina anódica porosa	22
2.2 Estudos Prévios em Sistemas de Nanofios Magnéticos: Revisão Bibliográfica	26
2.3 Revisão de Magnetismo em Pequenas Partículas	32
2.4 Modelo de Stoner-Wohlfarth	35
2.4.1 Descrição do Modelo de Stoner-Wohlfarth	35
2.4.2 Magnetização de um Sistema de Partículas de Stoner- Wohlfarth	39
2.4.3 Magnetização de um sistema de Partículas de Stoner- Wohlfarth acrescido de um termo de Interação	41
2.5 Relação de Wohlfarth e Curvas ΔM	42
2.6 Dependência entre M_{rev} e a M_{irr}	44
3 Materiais e Métodos	50

3.1	Obtenção das Amostras	50
3.2	Caracterização Estrutural	53
3.2.1	Difração de Raios-X	53
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	54
3.2.3	Microscopia de Força Atômica e de Força Magnética	55
3.3	Caracterização Magnética	56
3.3.1	Construção do Magnetômetro de Gradiente Alternado	56
3.3.2	Magnetômetro SQUID	59
4	Resultados e Discussões	60
4.1	Caracterização Estrutural	60
4.1.1	Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura	60
4.1.2	Caracterização por AFM e MFM	64
4.1.3	Caracterização por Difração de Raios-X	67
4.2	Processos de Magnetização-Desmagnetização em Nanofios de Ni	74
4.2.1	O Campo Interno	74
4.2.2	Análise Através de Curvas ΔM	76
4.2.3	Componentes Reversíveis e Irreversíveis de Magnetização na Curva Virgem e na Curva de Desmagnetização	81
4.2.4	Análise Através das Curvas $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$	91
4.3	Simulação através do Modelo de Stoner-Wohlfarth acrescido de um termo de Interação	96
5	Conclusões e Perspectivas	102

Lista de Figuras

2.1	Representação esquemática da estrutura de uma camada de alumina porosa sobre um substrato de alumínio [7].	23
2.2	(a) Substrato de alumínio, (b) primeira anodização (c) amostra após o desbaste químico, (d) segunda anodização, (e) preenchimento com material magnético (adaptado de [13]). . .	26
2.3	AFM da superfície de um arranjo de nanoporos, obtido através da alumina anódica porosa. A anodização foi realizada em 3% de ácido oxálico a 40 V [19].	27
2.4	TEM de lâminas obtidas com uma solução de 5% de ácido sulfúrico, com os seguintes potenciais entre os eletrodos: (a) 8 V, (b) 15 V, (c) 25 V e (d) 40V, [20].	28
2.5	TEM de dois nanofios de Fe-Co interlaçados com comprimento de aproximadamente $7.5 \mu\text{m}$	29
2.6	Ciclo de histerese para nanofios de níquel [22].	29
2.7	Variação da coercividade com o tempo de alargamento dos poros [19].	30
2.8	Variação da coercividade com a temperatura para nanofios de Ni com diâmetro de 55 nm, distância entre fios de 105 nm e 4000 nm de comprimento [24].	31

2.9	Curvas ΔM para nanofios de níquel com diâmetros de 8, 18 e 21 nm [19].	32
2.10	Partícula de <i>Stoner-Wohlfarth</i> representando a direção de θ e ψ com relação a H	36
2.11	Definição de ψ_1 , ψ_2 e ψ_3	37
2.12	Energia em função de ψ para três diferentes valores de campo. Com orientação a 0^0 com o campo a esquerda, e a 45^0 a direita.	38
2.13	Curvas de histerese para partículas de Stoner-Wohlfarth, para vários valores de θ	38
2.14	As curvas do lado direito são obtidas com o sistema inicialmente desmanetizado, para valores de campo nulo fornecem as $M_r(H_i)$ e as curvas do lado esquerdo são obtidas com o sistema inicialmente saturado, quando o campo for nulo fornecem $M_d(H_i)$	43
2.15	Comportamento de ΔM em função do campo [33].	44
2.16	Ilustração mostrando a definição da magnetização reversível e irreversível [38].	45
2.17	Curva de inversão de primeira ordem [39].	46
2.18	Magnetização reversível vs magnetização irreversível, em diferentes valores de campo ao longo das curvas de retorno [37].	47
2.19	Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , em diferentes valores de campo ao longo das curvas de retorno, [40].	48
2.20	Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para amostra de nanofios de ferro, [39].	49

3.1	Ilustração do funcionamento do AGM do LMM.	57
3.2	Curva de histerese da amostra 1 com o campo sendo aplicado perpendicular e paralelo ao plano da amostra.	59
4.1	Lâmina após a primeira anodização.	62
4.2	Lâmina após a fase de desbaste químico.	62
4.3	Lâmina após a segunda anodização.	63
4.4	Arranjo auto-organizado de nanoporos, após a eletrodeposição de níquel.	63
4.5	Diâmetro dos poros, distância entre poros e densidade de poros em função da voltagem de anodização.	64
4.6	AFM de contato da amostra 1.	65
4.7	AFM de contato intermitente (lado esquerdo) e de MFM (à direita) da amostra 1 (não magnetizada).	66
4.8	MFA de contato intermitente (lado esquerdo) e de MFM (à direita) da amostra 1 (magnetizada).	66
4.9	Amostra obtida utilizando uma voltagem de 15 V durante as anodizações.	68
4.10	Amostra obtida utilizando uma voltagem de 18 V durante as anodizações.	68
4.11	Amostra obtida utilizando um voltagem de 20 V durante as anodizações.	69
4.12	Amostra obtida utilizando uma voltagem de 25V durante as anodizações.	69
4.13	Amostra obtida utilizando uma voltagem de 30 V durante as anodizações.	70

4.14	Amostra obtida utilizando um voltagem de 15 V durante as anodizações	71
4.15	Amostra obtida utilizando um voltagem de 20V durante as anodizações	72
4.16	Amostra obtida utilizando um voltagem de 25 V durante as anodizações	72
4.17	Amostra obtida utilizando um voltagem de 30 V durante as anodizações.	73
4.18	Tamanho de grão em função da voltagem de realização da anodização.	73
4.19	Uma representação de uma lâmina porosa e os nanofios no seu interior.	75
4.20	Curvas de inversão medidas na amostra 1.	77
4.21	Remanências M_r e M_d da amostra 1.	77
4.22	Curvas de inversão medidas na amostra 2.	78
4.23	Remanências M_r e M_d da amostra 2.	78
4.24	Curvas de inversão medidas na amostra 3.	79
4.25	Remanências M_r e M_d da amostra 3.	79
4.26	Curvas de inversão medidas na amostra 4.	80
4.27	Remanências M_r e M_d da amostra 4.	80
4.28	Curvas ΔM das quatros amostras considerada.	81
4.29	Separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis na curva virgem (à direita) e na curva de desmagnetização (à esquerda) para a amostra 1.	83

4.30	Separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis na curva virgem (à direita) e na curva de desmagnetização (à esquerda) para a amostra 2.	83
4.31	Separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis na curva virgem (à direita) e na curva de desmagnetização (à esquerda) para a amostra 3.	84
4.32	Separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis na curva virgem (à direita) e na curva de desmagnetização (à esquerda) para a amostra 4.	84
4.33	Comparação da evolução da componente reversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 1.	85
4.34	Comparação da evolução da componente reversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 2.	86
4.35	Comparação da evolução da componente reversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 3.	86
4.36	Comparação da evolução da componente reversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 4.	87
4.37	Representação da evolução da magnetização com aplicação de um campo na curva virgem.	88
4.38	Representação da evolução da magnetização com aplicação de um campo na curva de desmagnetização.	88

4.39	Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 1.	89
4.40	Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 2.	90
4.41	Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 3.	90
4.42	Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 4.	91
4.43	Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno, na amostra 1.	92
4.44	Ilustração da formação de Vórtex em um nanofio.	93
4.45	Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno, na amostra 2.	94
4.46	Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno, na amostra 3.	94
4.47	Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno, na amostra 4.	95

4.48 Ciclos menores obtidos através do modelo de Stoner-Wohlfarth interagente.	98
4.49 Curvas de inversão de primeira ordem obtidas através do modelo de Stoner-Wohlfarth interagente.	99
4.50 Comparação da evolução das componentes M_{rev} e M_{irr} na curva virgem e na curva de desmagnetização.	100
4.51 Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem (lado direito) e na curva de desmagnetização (lado esquerdo).	100
4.52 Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno.	101

Lista de Tabelas

3.1	Características dos reagentes.	51
3.2	Parâmetros de medidas para a obtenção dos raios-X das amostras.	53
4.1	Parâmetros de obtenção das amostras caracterizadas por DRX.	67

Capítulo 1

Introdução

É atribuída à Física o título de principal responsável pelos avanços científicos e tecnológicos. Nos últimos anos têm se intensificado os estudos e investimentos em uma nova área do conhecimento científico, a chamada Nanociência, a qual é fundamentada sobre os pilares da Mecânica Quântica. A Nanociência vem se concentrando na investigação de nanoestruturas das mais variadas espécies. Esta investigação vem ajudando a compreender problemas em outras áreas do conhecimento como Medicina, Biologia e Química.

Vale lembrar que um marco importante da Nanociência foi o dia 29 de dezembro de 1959, no CalTech, Califórnia, quando Richard Feynman em sua palestra, proferiu “há mais espaços lá embaixo” (“There’s plenty of room at the bottom”) [1]. Feynman acreditava ser possível condensar, na cabeça de um alfinete, as páginas dos 24 volumes da Enciclopédia Britânica.

Recentemente, grande atenção tem sido dada ao estudo de estruturas nanométricas, como os nanofios magnéticos. De modo geral, entende-se por nanofios estruturas quase unidimensionais com simetria cilíndrica, caracterizadas por apresentar diâmetros de poucas dezenas de nanômetros e comprimentos na faixa de centenas de nanômetros até dezenas de micrômetros.

Nanofios de elementos puros, óxidos, nitretos, carbonetos e outros compostos podem ser obtidos por várias técnicas químicas e físicas [2], [3].

Masuda e Fukura [3] foram pioneiros na obtenção de arranjos altamente ordenados de nanoporos em folhas de alumina pelo método de anodização em dois passos. Esta técnica permite a obtenção de lâminas de alumina com arranjos de poros distribuídos hexagonalmente, e com diâmetros e separações entre os poros altamente regulares em escala nanométrica. Por eletrodeposição AC é possível preencher tais poros com metais de transição como Fe, Co e Ni, o que leva à obtenção de nanofios magnéticos com alta anisotropia de forma. Materiais como estes são muitos promissores para a gravação magnética perpendicular [4], devido a sua densidade de nanoporos (e então de nanofios), que pode ser tão alta quanto 10^{11} - 10^{12} poros/ cm^2 . Isto leva a uma densidade potencial de 100-500 Gbits/ cm^2 para estas lâminas.

Estes sistemas também têm grande potencial de aplicação no desenvolvimento de sensores de campo magnético, cristais fotônicos, dispositivos optoeletrônicos, sensores químicos e biológicos em nível molecular. Sensores químicos abrem a possibilidade de fabricação e desenvolvimento de novas tecnologias de sensoriamento in vivo [5].

Certamente, este novo tipo de material oferece um vasto campo para estudar e explorar novos fenômenos e propriedades magnéticas. Em particular, é necessário entender o efeito do espaçamento entre os fios e como este efeito pode influenciar nas diversas interações magnéticas e nos mecanismos de inversão de magnetização nestes sistemas magnéticos.

O foco deste trabalho esteve concentrado na obtenção e caracterização estrutural e magnética de arranjos ordenados de nanofios de níquel obtidos

por eletrodeposição AC, dando-se ênfase ao estudo do papel das interações magnéticas no sistema e seus efeitos na inversão da magnetização.

O presente trabalho está dividido em três partes: A primeira (capítulos 1 e 2), refere-se a descrição geral do problema abordado e uma breve revisão bibliográfica das pesquisas . A segunda parte (capítulo 3), faz referência às técnicas experimentais usadas neste trabalho. A última parte (capítulos 4 e 5), apresenta os resultados do nosso estudo e as conclusões e as perspectivas geradas por este trabalho de mestrado.

Capítulo 2

Revisão Bibliográfica

2.1 Obtenção de nanofios magnéticos através da eletrodeposição em uma estrutura de alumina anódica porosa

Diversas técnicas para o crescimento de nanofios vêm sendo desenvolvidas ou aprimoradas nos últimos anos. Antes de descrever qualquer técnica específica para a obtenção dessas estruturas, é necessário diferenciar entre mecanismos e métodos de crescimento [6]. Chamam-se mecanismos de crescimento os fenômenos pelos quais uma determinada morfologia é obtida, e por métodos de crescimento os processos químicos empregados experimentalmente que incorporam os mecanismos de crescimento para a síntese das nanoestruturas.

Para que um mecanismo de crescimento possa ser considerado satisfatório, este deve explicar como o crescimento ocorre, ser termodinamicamente consistente e ser previsível e aplicável a uma diversidade de sistemas. Com o conhecimento das características dos mecanismos de crescimento, é possível realizar o controle das variáveis relevantes para uma dada morfologia e, assim, obter nanoestruturas uniformes com propriedades de crescimento e dimensões bem determinadas ou pré-especificadas.

Neste trabalho, nossa atenção esteve voltada para a obtenção de sistema de nanofios, os quais são estruturas quase unidimensionais com simetria cilíndrica, que apresentam diâmetros de poucas dezenas de nanômetros e com comprimentos na faixa de centenas de nanômetros até dezenas de micrômetros. Nanofios de elementos puros, óxidos, nitretos, carbonetos e outros compostos podem ser obtidos por várias técnicas químicas e físicas [2]. A maneira que escolhemos para obter estes sistemas foi o crescimento de fios magnéticos em arrajos auto-organizados de alumina anódica nanoporosa.

A descoberta da técnica de obtenção de arranjos auto-organizados de poros de dimensões nanométricas se deve a Masuda e Fukuda [3]. Eles prepararam esses arranjos através de um processo químico conhecido por anodização em dois passos. Na figura 2.1, temos uma representação de um sistema auto-organizado de nanoporos.

Figura 2.1: Representação esquemática da estrutura de uma camada de alumina porosa sobre um substrato de alumínio [7].

A formação destas estruturas depende fortemente das condições de realização da anodização: tipo de eletrólito (ácido sulfúrico, ácido fosfórico e oxálico), concentração, temperatura, voltagem entre os eletrodos, etc. Por exemplo, anodizações feitas a temperatura próxima de 0°C , resultam em

sistemas com maior uniformidade, quando comparada à anodização realizada a maiores temperaturas.

Outro fator que contribui para aumentar a regularidade desses sistemas é o tratamento térmico prévio, o qual é realizado próximo de $500^{\circ}C$ [8, 9]. A voltagem e a concentração são os parâmetros que mais influenciam nos diâmetros dos poros e na distância entre os mesmos [10]. Uma possível explicação física para a formação deste padrão auto-organizado [11] é que ele resulta de uma tensão mecânica na interface metal/óxido. Esta tensão é uma consequência de forças repulsivas entre poros vizinhos, as quais promovem a formação de arranjos hexagonais de poros.

A anodização consiste em uma reação eletroquímica na qual o ânodo da célula eletrolítica é uma lâmina de *Al* com alta pureza. Durante o crescimento anódico a reação química se faz em decorrência do fluxo de ânions em direção ao eletrodo de alumínio e de cátions em direção oposta.

O processo de oxidação anódica está associado à quebra da molécula de água para a formação do óxido de acordo com a seguinte equação:

Em condições favoráveis a formação de uma estrutura porosa ocorre em virtude da migração dos ânions de oxigênio da interface óxido/solução em direção ao eletrodo de *Al* e a formação de H_2 no cátodo. Ocorrerão de acordo com as reações:

e

Após a formação Al_2O_3 , esta fica exposta as condições ambiente, ocorrendo a formação de uma alumina hidratada.

De acordo com Murphy [12] esta alumina hidratada é responsável pelo selamento dos poros, o que diminui o diâmetro dos mesmos, impedindo assim a utilização desta estrutura como suporte para a deposição de material magnético (ou outros materiais). Por causa disso, a camada de alumina hidratada é removida através de um ataque químico. Para isto, usa-se uma concentração de 0.4 M H_3PO_4 + 0.2 M H_2CrO_4 durante 40 minutos a 60^0C . Este ataque é responsável pela diminuição das paredes dos poros. Após este ataque químico, realiza-se uma nova anodização com os mesmos parâmetros da primeira. Esta fase é responsável por aumentar o ordenamento do poros [13].

Após esta preparação, as estruturas estão em condições de serem utilizadas como moldes para a eletrodeposição de metais de transição como Fe, Ni e Co. A figura 2.2 mostra as etapas em que a lâmina passa até ser preenchida com material magnético.

Através do controle dos parâmetros experimentais, como concentração do ácido utilizado na anodização, voltagem, tempo de anodização e temperatura, é possível obter amostras com diferentes diâmetros de poros e distâncias entre poros. Então, após o preenchimento dos poros com material magnético, os sistemas podem apresentar diferentes características magnéticas.

Figura 2.2: (a) Substrato de alumínio, (b) primeira anodização (c) amostra após o desbaste químico, (d) segunda anodização, (e) preenchimento com material magnético (adaptado de [13]).

2.2 Estudos Prévios em Sistemas de Nanofios Magnéticos: Revisão Bibliográfica

Nanofios constituem uma importante classe de nanoestruturas de baixa dimensionalidade. Diversos estudos têm sido realizados para explorar as propriedades elétricas, magnéticas, de transporte, ópticas e outras, apresentadas por estes sistemas [2].

Estes materiais também vêm atraindo bastante atenção devido à oportunidade de se estudar magnetismo no limite atômico. Nas últimas décadas, através da introdução de novas técnicas experimentais, como a holografia [14], magnetometria de micro-SQUID [15] e microscopia magnética [16], tem sido possível estudar as propriedades magnéticas em nanopartículas individuais. Estes estudos mostram que a inversão de magnetização em pequenos sistemas monodomínios é bem descrita pelo modelo clássico de Néel-Brown de *rotação coerente* [17]. Contudo, em partículas alongadas ou mesmo em

nanofios, a inversão ocorre de maneira não uniforme semelhante aos modos *enrolamento* (*curling*) ou nucleação de domínios [18].

Nesta seção, vamos nos restringir a descrever estudos em nanofios magnéticos obtidos por anodização em dois passos, seguido de uma eletrodeposição AC, como já descrito na seção anterior.

Nanofios podem ser obtidos via eletrodeposição em uma estrutura com arranjo hexagonal a partir da alumina anódica porosa. Na figura 2.3, é mostrada uma imagem de microscopia de força atômica (AFM) de um arranjo auto-organizado após a segunda anodização. É possível ver claramente uma estrutura hexagonal.

Figura 2.3: AFM da superfície de um arranjo de nanoporos, obtido através da alumina anódica porosa. A anodização foi realizada em 3% de ácido oxálico a 40 V [19].

Através do controle dos parâmetros de anodização e eletrodeposição, é possível controlar as propriedades estruturais e magnéticas dos nanofios. Por exemplo, é possível obter diferentes diâmetros, através do controle do tempo de alargamento dos poros. Nesta etapa a amostra é colocada em uma solução

de 0.2 M ácido crômico e 0.4 M de ácido fosfórico, após sofrer a segunda anodização.

Também é possível obter diferentes diâmetros de poros variando o potencial. Na figura 2.4, temos imagens da variação dos diâmetros dos poros com a diferença de potencial entre os eletrodos durante a preparação das lâminas. É mostrado que ocorre um aumento dos diâmetros dos poros ao se aumentar a diferença de potencial.

Figura 2.4: TEM de lâminas obtidas com uma solução de 5% de ácido sulfúrico, com os seguintes potenciais entre os eletrodos: (a) 8 V, (b) 15 V, (c) 25 V e (d) 40V, [20].

Na figura 2.5, temos uma imagem obtida através de microscopia eletrônica de transmissão, que mostra dois nanofios sobre a superfície de um filme anódico, revelando que os nanofios são estruturas cilíndricas e com alta razão de aspecto, o que gera uma forte anisotropia de forma.

Na figura 2.6, são mostrados dois ciclos de histerese obtidos para um arranjo de nanofios de níquel [22], com o campo sendo aplicado perpendicular

Figura 2.5: TEM de dois nanofios de Fe-Co interlaçados com comprimento de aproximadamente $7.5 \mu\text{m}$ [21].

ao plano da amostra e paralelo ao plano da amostra a 300 K. Como pode ser visto, o eixo fácil é paralelo ao fio. Assim, nesta direção o sistema pode ser facilmente saturado. É observado na figura 2.6 que estes sistemas apresentam coercividade comparável a materiais magnéticos duros.

Figura 2.6: Ciclo de histerese para nanofios de níquel [22].

Na figura 2.7, mostra-se a variação do campo coercivo com o tempo de alargamento dos diâmetros dos nanofios e os correspondentes ciclos de histerese para nanofios de níquel com diâmetros de 8, 18 e 21 nm. Também na figura 2.7, é visto que a coercividade aumenta com o tempo de alargamento dos poros, e alcança um valor máximo de 950 Oe para os fios com diâmetros próximo de 18 nm [19]. A partir daí, a coercividade H_c decresce com o aumento do diâmetro dos poros, o que segundo Whitney e co-autores [23], é uma consequência da formação de multidomínios.

Figura 2.7: Variação da coercividade com o tempo de alargamento dos poros [19].

O comportamento magnético destes sistemas é determinado através de uma anisotropia magnética efetiva, que resulta de uma competição entre as anisotropias de forma e magnetocristalina [24]. A anisotropia magnetoelástica também tem forte influência no comportamento magnético destes sistemas. A figura 2.8, mostra a variação do campo coercivo para nanofios de Ni em função da temperatura.

A diferença de evolução do campo coercivo para esta amostra pode ser explicado como uma consequência da redução da anisotropia uniaxial efetiva. Podendo ser associada esta redução de anisotropia uniaxial ao surgimento de uma anisotropia magnetocristalina, cuja origem pode ser associada a tensões mecânicas induzidas nos nanofios através da matriz de alumina que se expande de maneira diferente para diferentes temperaturas [24, 25].

Figura 2.8: Variação da coerividade com a temperatura para nanofios de Ni com diâmetro de 55 nm, distância entre fios de 105 nm e 4000 nm de comprimento [24].

Zeng e co-autores [19] estudaram as interações magnéticas presente nestes sistemas, através das chamadas curvas de ΔM . Na figura 2.9 temos um conjunto destas curvas, as quais serão descritas no capítulo 2. O estudo mostrou que as interações desmagnetizantes são dominantes nestes sistemas, que apresentam alta razão de aspecto.

Portanto, o controle dos parâmetros envolvidos na obtenção das amostras propiciam diferentes características magnéticas, tais como diferentes campos coercivos e diferentes mecanismos de inversão de magnetização.

Figura 2.9: Curvas ΔM para nanofios de níquel com diâmetros de 8, 18 e 21 nm [19].

2.3 Revisão de Magnetismo em Pequenas Partículas

A magnetização local $\vec{M}(\vec{r})$ de um material magnético é determinada encontrando-se os mínimos locais ou globais de sua energia livre magnética $E(\vec{M}(\vec{r}))$ em função de um campo magnético externo $\vec{H}$. Os numerosos estados de mínima energia podem ser entendidos como os responsáveis pela histerese magnética.

A energia livre magnética E de um material magnético pode ser escrita como a soma de quatro termos principais:

$$E = E_{ex} + E_k + E_{ms} + E_H. \quad (2.6)$$

O primeiro termo da equação (2.6) é a contribuição da energia de troca para a energia livre. Esta interação tem sua ação limitada a curta distância. Como esta energia depende fundamentalmente dos estados dos spins, pode-se mostrar utilizando o modelo de Heisenberg de spins localizados que:

$$E_{ex} = -2J_{ij}\vec{S}_i \cdot \vec{S}_j, \quad (2.7)$$

onde J_{ij} é a integral de Heisenberg, também chamada de constante de in-

tercâmbio, apresentando uma dependência das distribuições dos átomos e de suas distâncias. Podemos escrever $E_{ex} = -2J_{ij}S^2\cos\theta_{ij}$. Como o ângulo θ_{ij} é muito pequeno a equação pode ser escrita como:

$$\frac{E_{ex}}{V} = \frac{A}{V} \left(\frac{\partial\theta}{\partial x} \right)^2 \xrightarrow{3D} A \sum_{i=1}^3 \left(\frac{\nabla M_i}{M_s} \right)^2,$$

sendo M_s a magnetização de saturação; logo

$$E_{ex} = \int A[(\nabla m_x) + (\nabla m_y) + (\nabla m_z)]dV, \quad (2.8)$$

onde A é uma constante que nos diz o quão forte é a interação entre os spins vizinhos e m_i é a magnetização reduzida dada por M_i/M_s .

O segundo termo de (2.6) é a contribuição da anisotropia magneto-cristalina. A anisotropia magneto-cristalina é uma propriedade física que certos cristais ferromagnéticos apresentam quando submetidos a um campo magnético. Os materiais magnéticos apresentam direções de fácil e difícil magnetização ao longo de certos eixos cristalográficos. Portanto, para alcançar a situação em que todos os momentos magnéticos estejam alinhados com o campo externo (estado de saturação), é mais fácil quando o campo é aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização.

A origem física da anisotropia magnetocristalina decorre de um campo cristalino de baixa simetria, fazendo com que as ligações eletrônicas acarretem em uma distribuição de carga assimétrica. Isso gera um momento angular com componente em z diferente de zero. Em outras palavras, certas orientações para os orbitais moleculares ou para a distribuição de carga eletrônica, são preferenciais.

Em sistemas uniaxiais (um eixo fácil) a energia de anisotropia magneto-

cristalina é dada pela seguinte equação:

$$E_k = K_u \sin^2 \theta, \quad (2.9)$$

onde K_u é a primeira constante de anisotropia e θ é o ângulo formado entre $\vec{M}$ e o eixo fácil.

O terceiro e o quarto termo da equação (2.6) decorrem da energia magnetostática, cuja origem está atrelada as interações coulombianas entre os pólos livres na superfície do material.

A energia magnetostática se manifesta de duas maneiras: A primeira está ligada ao campo externo aplicado H_{ext} e é conhecida por energia Zeeman. A interação Zeeman pode ser escrita como:

$$E_H = -H_{ext} M_s \cos \theta, \quad (2.10)$$

onde θ é o ângulo entre o campo aplicado e a magnetização de saturação M_s . A segunda é a anisotropia de forma, decorrente da diferença de energia associada à magnetização ao longo de diferentes eixos da amostra. Para grãos elipsoidais ao longo do eixo principal ela pode ser escrita como:

$$E_{ms} = \frac{1}{2} N M_s^2, \quad (2.11)$$

onde N é o fator desmagnetizante. Este termo é uma consequência da interação dipolar entre os momentos magnéticos atômicos dentro do material. Este termo é importante em nanofios magnéticos, nos quais a magnetização tende a ficar paralela ao eixo principal dos fios. O fator $\frac{1}{2}$ que aparece na equação (2.11) é uma consequência do fato dos spins atuarem ora como fonte de campo magnético, ora sob a influência deste campo magnético.

Um material magnético é normalmente constituído por partículas (grãos)

que interagem entre elas, a presença de interação entre as partículas conduzem o sistema a apresentar uma magnetização não uniforme. O estado de não uniformidade da magnetização se manifesta pela presença de domínios magnéticos, os quais são separados por paredes de domínios. O comprimento das paredes é dado pela seguinte equação:

$$\delta_\omega = \pi \sqrt{\frac{A}{K_u}} \quad (2.12)$$

A formação de domínios tem sua origem na competição entre a energia de troca com a energia magnetostática. Existe um tamanho crítico acima do qual as partículas estão em estado de multidomínio, o qual é dado por [8]:

$$D_c = \frac{18\sqrt{AK_u}}{\pi M_s^2}. \quad (2.13)$$

2.4 Modelo de Stoner-Wohlfarth

O estudo de interações entre pequenas partículas magnéticas é de grande interesse científico e vem contribuindo para o desenvolvimento de novas tecnologias, tais como as aplicações na indústria de gravação magnética [4, 26].

Os modelos que estudam os processos de magnetização em sistemas de partículas podem ser divididos de maneira não muito rigorosa em duas classes: modelos físicos e modelos matemáticos. Entre os modelos físicos o mais elementar e conhecido é o modelo de Stoner-Wohlfarth [27].

2.4.1 Descrição do Modelo de Stoner-Wohlfarth

O modelo de Stoner-Wohlfarth [27] assume que um material é constituído por uma coleção de pequenas partículas monodomínios com anisotropia uniaxial. Neste modelo as partículas não interagem.

Consideremos uma partícula monodomínio de volume V , com a forma de um esferóide prolato (haste), com magnetização homogênea e eixo de fácil magnetização na direção z , como mostra a figura 2.10. Sua energia, na presença de um campo magnético H , que faz um ângulo θ com a direção do eixo de fácil magnetização e um ângulo ψ com a direção do momento magnético é dada pela seguinte equação:

$$E = KV \sin^2(\psi - \theta) - VHM_s \cos\psi, \quad (2.14)$$

onde o primeiro termo da equação (2.14) representa a energia magne-

Figura 2.10: Partícula de *Stoner-Wohlfarth* representando a direção de θ e ψ com relação a H

tocristalina e o segundo a energia *Zeeman* devido a interação do momento com o campo. K é o coeficiente de anisotropia uniaxial e M_s é a magnetização de saturação.

Para obter a posição de equilíbrio da magnetização, fazemos:

$$\frac{\partial E}{\partial \psi} = 0 \quad (2.15)$$

Através da segunda derivada obtemos os pontos de mínimo, máximo e os pontos de inflexão. Abaixo de um campo crítico H_k o qual depende de θ , a

energia $E(\psi)$ apresenta dois mínimos, ψ_1 na direção do campo positivo e ψ_3 na direção do campo negativo, com um máximo em ψ_2 entre os dois mínimos [28] (como está mostrado na figura 2.11).

Figura 2.11: Definição de ψ_1 , ψ_2 e ψ_3 .

A magnitude do campo crítico é dado pela equação:

$$H_k(\theta) = \frac{2K}{M_s} (\cos\theta^{\frac{2}{3}} + \sin\theta^{\frac{2}{3}})^{-\frac{3}{2}} \quad (2.16)$$

Neste modelo, uma mudança irreversível da magnetização é associada ao movimento do vetor magnetização entre um mínimo e outro, enquanto que uma mudança reversível é associada ao movimento do mínimo devido à variação do campo. A energia em função de ψ é mostrada na figura 2.12 para uma partícula orientada a 0° e para outra a 45° com a direção do campo.

Para partículas que estão a 0° com o campo, a posição do mínimo não é alterada pela mudança do campo. Desta maneira, a única variação da magnetização neste ponto é dita irreversível. Já para partículas que estão a 45° com campo, a posição do mínimo muda com o campo, temos assim alterações reversíveis e irreversíveis da magnetização.

Figura 2.12: Energia em função de ψ para três diferentes valores de campo. Com orientação a 0° com o campo a esquerda, e a 45° a direita.

O acréscimo da magnetização reversível com o aumento de θ é ilustrado na figura 2.13. As curvas de histerese são mostradas para partículas com vários valores de θ . Cada curva é normalizada pela magnetização de saturação e pelo campo de anisotropia H_a .

Figura 2.13: Curvas de histerese para partículas de Stoner-Wohlfarth, para vários valores de θ

É neste contexto que o conhecido modelo de Stoner-Wohlfarth [27], o qual parte do presuposto que as partículas sejam não interagentes, uniaxiais e monodomínios, assume que a inversão do momento magnético ocorre por rotação coerente.

2.4.2 Magnetização de um Sistema de Partículas de Stoner-Wohlfarth

Crew e co-autores, em 1997 [28], propuseram um modelo que se aproxima de um sistema real ao incluir no modelo de Stoner-Wohlfarth, distribuições de volume de partículas, orientações e de interações.

Nesta subsecção e na seguinte, faremos uma descrição deste modelo porque, a partir dele, implementamos um programa que nos possibilitou obter comportamentos qualitativos comparáveis aos nossos resultados experimentais, como será mostrado no capítulo 4.

Vamos considerar uma população de partículas de Stoner-Wohlfarth com uma distribuição de volumes e uma distribuição de orientações entre o eixo fácil e o campo H . Seja $f(V)dV$ o número de partículas com volume entre V e $V + dV$, e $F(\theta)d\theta$ o número de partículas com orientações entre θ e $\theta + d\theta$.

Para partículas de uma dada orientação θ , as barreiras de energia para transições serão $\Delta E_1(\theta, V, H)$ para $\psi_1 \iff \psi_3$ e $\Delta E_2(\theta, V, H)$ para $\psi_3 \iff \psi_1$. Os tempos característicos de ativação térmica são introduzidos pela lei de *Arrhenius-Néel* dada por:

$$\frac{1}{\tau_i} = f_o \exp\left(-\frac{\Delta E_i}{kT}\right), i = 1, 2... \quad (2.17)$$

onde f_o é um parâmetro (considerado constante) da ordem 10^{-9} s^{-1} .

Então a fração de partícula que permanece no mínimo ψ_1 é dada pela

equação diferencial:

$$\frac{dP}{dt} = -\frac{1}{\tau_1}P + \frac{1}{\tau_2}(1 - P), \quad (2.18)$$

No caso onde H independe do tempo, a solução de (2.18) é dada por:

$$P(\theta, V, H, t) = \frac{R}{Q} + K \exp(-Qt), \quad (2.19)$$

onde $Q = \frac{1}{\tau_1} + \frac{1}{\tau_2}$, $R = \frac{1}{\tau_2}$ e $K = P_0 - \frac{R}{Q}$. A razão $\frac{R}{Q}$ é a população em equilíbrio térmico entre os dois mínimos de energia e P_0 é o valor de P em $t = 0$.

Para uma partícula de volume V com orientação θ entre o eixo fácil e a direção do campo, a magnetização irreversível é definida como a magnetização remanente da partícula. Então, $\mu_{irr} = M_s V \cos\theta$ para as partículas com o vetor magnetização na orientação ψ_1 e $\mu_{irr} = -M_s V \cos\theta$ para as partículas com o vetor magnetização na orientação ψ_3 . A magnetização irreversível do sistema é dada por:

$$M_{irr}(H, t) = M_s \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty F(\theta) V f(V) (2P(\theta, V, H, t) - 1) \cos\theta dV d\theta, \quad (2.20)$$

e a magnetização reversível é definida como:

$$M_{rev}(H, t) = M_s \int_0^{\frac{\pi}{2}} \int_0^\infty F(\theta) V f(V) (m_{tot}(\theta, V, H, t) - m_{irr}(\theta, V, H, t)) dV d\theta, \quad (2.21)$$

onde

$$m_{tot}(\theta, V, H, t) = P(\theta, V, H, t) \cos\psi_1 + (1 - P(\theta, V, H, t)) \cos\psi_3, \quad (2.22)$$

e

$$m_{irr}(\theta, V, H, t) = (2P(\theta, V, H, t) - 1) \cos\theta. \quad (2.23)$$

As expressões (2.20) e (2.21), permitem calcular M_{tot} , M_{irr} e M_{rev} para um $H(t)$ arbitrário.

2.4.3 Magnetização de um sistema de Partículas de Stoner-Wohlfarth acrescido de um termo de Interação

O comportamento magnético dos nanofios foi modelado utilizando o modelo de Stoner-Wohlfarth, acrescido de um termo de interação além das distribuições de volume e orientações.

A simulação deste sistema é bastante complicada devido ao sistema ser descontínuo. Essencialmente, nanofios são fios preenchidos com grãos cristalinos de níquel com anisotropia uniaxial. Estes sistemas são interagentes, nos quais cada fio interage com seus vizinhos através de uma interação dipolar.

Della Torre [29], em 1966, mostrou ser possível modelar a interação dipolar através da inclusão de um termo de campo médio proporcional a magnetização do sistema.

Também, é possível considerar que cada partícula no interior do fio, está sob a ação de um campo local Δ_i , que representa a interação da partícula com sua vizinhança.

Assim, o campo total efetivo atuante sobre um determinada partícula será [30]:

$$H_{tot} = H_a + \alpha_m M_{tot}(H_a, t) + \Delta_i, \quad (2.24)$$

onde α_m é o parâmetro de campo médio.

A magnetização do sistema é dada pela equação [30]:

$$M_{tot}(H_a, t) = \int_{-\infty}^{\infty} N(\Delta_i) [M_{irr}(H_{tot}, t) + M_{rev}(H_{tot}, t)] d\Delta_i, \quad (2.25)$$

sendo $N(\Delta_i)$ a distribuição de campos de interações locais. Uma escolha razoável $N(\Delta_i)$ é uma distribuição normal apresentando média zero e desvio padrão σ .

Portanto, a simulação foi realizada usando o modelo de Stoner-Wohlfarth somado de um termo de interação dipolar a qual foi modelada por um termo de campo médio adicionado a um termo de interação local entre partículas.

2.5 Relação de Wohlfarth e Curvas ΔM

Em 1958 Wohlfarth [31] mostrou que para um sistema de partículas monodomínios uniaxiais não-interagentes existe uma relação entre a remanência isotérmica $M_r(H_i)$ e a remanência desmagnetizante $M_d(H_i)$.

A remanência isotérmica $M_r(H_i)$ é obtida a partir de um estado inicialmente desmagnetizado, pela aplicação e subsequente remoção de um campo positivo de intensidade H_i , repete-se o processo para valores crescentes de H_i até a saturação do sistema. Obtêm-se assim os valores de $M_r(H_i)$.

A remanência desmagnetizante $M_d(H_i)$ é obtida a partir do estado saturado do sistema, por meio da aplicação e subsequente remoção de um campo negativo de intensidade H_i , repete-se o processo para intensidades crescentes de H_i até a saturação do sistema no sentido contrário ao original. Na figura 2.14 é mostrado as magnetizações remanente isotérmica $M_r(H_i)$ e as magnetizações remanentes desmagnetizantes $M_d(H_i)$.

Parametrizando as curvas $M_r(H_i)$ e $M_d(H_i)$ pelo campo H_i , chega-se a relação de Wohlfarth:

$$M_d(M_r) = M_R - 2M_r, \quad (2.26)$$

onde M_R é a remanência obtida após a saturação do sistema.

Os gráficos de M_d em função de M_r são conhecidos na literatura como gráficos de Henkel [32]. Para um conjunto de partículas não interagentes, o gráfico de Henkel é uma reta com coeficiente angular igual a -2 segundo

Figura 2.14: As curvas do lado direito são obtidas com o sistema inicialmente desmagnetizado, para valores de campo nulo fornecem as $M_r(H_i)$ e as curvas do lado esquerdo são obtidas com o sistema inicialmente saturado, quando o campo for nulo fornecem $M_d(H_i)$.

a equação (2.26). Desvios da relação de Wohlfarth são interpretados como produzidas pela existência de interações entre as partículas magnéticas. A equação acima independe do grau de orientação do sistema de partículas.

Uma outra representação gráfica largamente utilizada para mostrar a presença de interação em sistemas de pequenas partículas magnéticas, é a chamada curva ΔM . Ela advém da relação de Wohlfarth e é definida como:

$$\Delta M = M_d(H_i) - (M_R - 2M_r(H_i)). \quad (2.27)$$

Quando $M_d(H_i) > M_R - 2M_r(H_i)$, $\Delta M > 0$ as interações ditas “magnetizantes” são dominantes no sistema, e quando $M_d(H_i) < M_R - 2M_r(H_i)$, $\Delta M < 0$ e as interações ditas “desmagnetizantes” são dominantes. Para valores de $\Delta M = 0$, o sistema é dito não interagente. Na figura 2.15 temos uma curva ΔM em função do campo, mostrando regiões onde as interações dominantes são magnetizantes (valores menores de H) e desmagnetizantes (altos valores de H).

Figura 2.15: Comportamento de ΔM em função do campo [33].

As curvas ΔM dão um indicativo do tipo de interação dominante em um dado sistema. Porém esse tipo de interação pode ser a resultante macroscópica de vários tipos de interações microscópicas, as quais não são “enxergadas” em formas diretas, por este método fenomenológico. A melhor utilização das curvas ΔM é feita quando este método de análise é aplicado em forma comparativa a algum conjunto de amostras onde um certo parâmetro foi variado: Por exemplo composição, tamanho de partícula, espessura de filmes, etc [34, 35].

2.6 Dependência entre M_{rev} e a M_{irr}

Recentemente, Cammarano e co-autores [36] e Crew e co-autores [37], discutiram a influência da componente reversível em relação a componente irreversível da magnetização.

Os processos irreversíveis são caracterizados pela existência de uma barreira de energia livre a qual pode ser superada através do aumento do campo ou devido ao processo de ativação térmica. A nucleação de novas paredes

de domínios, a existência de anisotropia magnetocristalina e a inversão de domínios por rotação coerente e incoerente são fontes de processos irreversíveis. A magnetização reversível M_{rev} é associada com a curvatura das paredes de domínios com rotação reversível do vetor magnetização em baixos campos, de acordo com [26, 36, 37]. Existe também rotação reversível do momento dos grãos em altos campos.

Crew e co-autores, em 1999 [38], mostraram que para sistema de partículas, as mudanças de magnetização reversível são dependentes da magnetização irreversível, além da dependência com o campo interno: $M_{rev}(H_i, M_{irr})$.

A definição operacional da M_{rev} e M_{irr} é mostrada na figura 2.16.

Figura 2.16: Ilustração mostrando a definição da magnetização reversível e irreversível [38].

A magnetização irreversível de um material com magnetização total M em um campo H_i é definido como o valor da magnetização remanente quando o campo H_i é retornado até zero. Logo, a magnetização reversível será a diferença $M - M_{irr}$. O valor máximo da M_{irr} é igual ao valor da remanência M_R obtida através de um campo capaz de saturar o material.

Também mostraram que uma forma de compreender o mecanismo de inversão de magnetização é examinando o comportamento das curvas $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$. Estas curvas são construídas da maneira descrita a seguir: consideremos um conjunto de curvas de inversão de primeira ordem (FORC, do inglês First-Order Reversal Curve), como mostrado na figura 2.17, e um dado valor do campo interno H_i (negativo). Para aquelas curvas cujos campos de inversão H_p são menores que o H_i considerado, teremos um valor de $M(H_p, H_i)$. Então, identificamos a componente $M_{irr}(H_p, H_i)$ como o correspondente $M_d(H_p)$ dessa curva de inversão, e a componente $M_{rev}(H_p, H_i)$ como a diferença $M(H_p, H_i) - M_d$. Então para diferentes valores de H_i , podemos construir gráficos com pares de valores de M_{rev} vs M_{irr} (correspondentes ao mesmo H_i).

Figura 2.17: Curva de inversão de primeira ordem [39].

A forma das curvas de $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$, pode ser associada ao mecanismo de inversão dos momentos magnéticos de um sistema sob a ação de um campo [38].

As curvas $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ encontradas até agora são linhas retas, em materiais que apresentam inversão por rotação coerente dos momentos, ou são curvas apresentando um mínimo bem definido, quando o mecanismo é a nucleação de domínios inversos. Crew e coautores [37] modelaram um sistema cujo mecanismo de inversão é a rotação coerente. Na figura 2.18 é mostrado que a M_{rev} aumenta linearmente com o decréscimo de M_{irr} e que a inclinação da curva aumenta com o aumento do campo. A magnitude de M_{rev} é determinada pelo grau de alinhamento dos eixos fáceis das partículas com o campo aplicado [37].

Figura 2.18: Magnetização reversível vs magnetização irreversível, em diferentes valores de campo ao longo das curvas de retorno [37].

Na figura 2.19, tem-se um conjunto de curvas de M_{rev} vs M_{irr} , as quais são associadas ao mecanismo de aprisionamento de paredes de domínios. Podemos ver que este tipo de curva apresenta um mínimo quando M_{irr} se aproxima de zero. Uma forma de compreender este mecanismo é assumindo que a curvatura das paredes de domínios são ocasionados por aprisionamento de paredes locais, ocorrendo devido a defeitos no interior das paredes ou

impurezas no interior das mesmas [40]. A área dos domínios tende a zero quando o sistema encontra-se saturado, ou seja, para valores crescentes de campo ocorre uma redução da M_{rev} .

Figura 2.19: Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , em diferentes valores de campo ao longo das curvas de retorno, [40].

Cornejo e co-autores [39] iniciaram este tipo de análise em nanofios magnéticos de ferro e obtiveram formas de M_{rev} vs M_{irr} , muito diferentes das obtidas por outros grupos. Associou-se a forma destas curvas (mostrada na figura 2.20) ao mecanismo de inversão *curling*. Neste trabalho obtivemos curvas semelhantes para nanofios de níquel com diferentes diâmetros. Modelamos também estas curvas através do modelo de Stoner-Wohlfarth com interação, que serão mostradas no capítulo 4.

Figura 2.20: Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para amostra de nanofios de ferro, [39].

Capítulo 3

Materiais e Métodos

3.1 Obtenção das Amostras

Nossas amostras foram obtidas a partir de folhas de alumínio com alta pureza ($\geq 99,9999\%$). Primeiramente elas foram submetidas a um tratamento térmico, a $500^{\circ}C$ em vácuo durante 2hs. Este tratamento tem a finalidade de evitar a formação de grãos na superfície da alumina anódica porosa.

Um pedaço da folha de alumínio de 2 cm^2 foi imersa em acetona por cerca de um minuto, para retirar a oleosidade da sua superfície. A lâmina foi colocada em um célula eletrolítica (célula na qual uma reação não espontânea é promovida por uma fonte externa de corrente) de acrílico com capacidade de 150 cm^3 . A lâmina foi submetida a um processo de eletropolimento em solução de $H_2SO_4 + H_3PO_4 + H_2O$, na proporção de 2:2:1 em massa. A folha de alumínio foi colocada no pólo positivo, mantida fixa por uma garra metálica e no pólo negativo foi utilizado um eletrodo de grafite de 3 cm^2 . Aplicamos então, uma voltagem de 20 V DC (corrente contínua) entre a lâmina e o eletrodo de grafite, por 20 minutos, a $50^{\circ}C$.

Após estes tratamentos, a lâmina está em condições de ser usada para

Reagentes	Fabricante	pureza
Lâmina de alumínio	Alfa Aesar [®]	99,9999%
H_3PO_4	Casa anglo Americana laboratórios L.T.DA	85%
H_3BO_3	Casa anglo Americana laboratórios L.T.DA	99.5%
$C_2H_2O_4.2H_2O$	Casa anglo Americana laboratórios L.T.DA	99%
CrO3	Casa anglo Americana laboratórios L.T.DA	98%
H_2SO_4	Casa anglo Americana laboratórios L.T.DA	95%

Tabela 3.1: Características dos reagentes.

sofrer a primeira anodização. Para realizar as anodizações foi usada uma concentração de 0.3 M $C_2H_2O_4.2H_2O$ com um p_H próximo de 3. A lâmina foi ligada ao pólo positivo da célula eletrolítica e no pólo negativo foi utilizado o eletrodo de grafite.

As amostras foram obtidas variando-se o potencial aplicado entre os eletrodos, mantendo a concentração do ácido utilizado. A temperatura e o tempo das anodizações foi constante para todas as amostras.

Após a primeira anodização, foi realizado um ataque químico para retirar a camada de alumina. Para isto, usamos uma solução de 0.4 M H_3PO_4 + 0.2 M H_2CrO_4 , durante 40 minutos, a 50^0C . Em seguida, realizamos uma segunda anodização nas mesmas condições da primeira, mudando apenas o tempo de anodização. Após este procedimento foi obtida uma lâmina porosa altamente regular, usada em seguida para a deposição de níquel.

Na tabela 3.1, consta o nome do fabricante dos reagentes utilizados neste trabalho e suas respectivas purezas. Durante este trabalho foram feitas diversas amostras até se conseguir obter as amostras com diâmetro dos poros variando entre 20 nm e 50 nm.

As deposições foram realizadas através da aplicação de uma tensão alter-

nada de 25 V AC, com uma frequência de 100 Hz durante, 2 minutos, a 50^0C . Todas as amostras foram depositadas utilizando a concentração de 0.1M $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ + 45g/l de H_3BO_3 com um p_h de aproximadamente 3,5.

VARREDURA	CPS (s)
35° a 43°	10
43° a 47°	50
47° a 50°	10
50° a 54°	50
54° a 74.5°	10
74.5° a 79.5°	50
79.5° a 90.5°	10
90.5° a 96.5°	50
96.5° a 97°	10

Tabela 3.2: Parâmetros de medidas para a obtenção dos raios-X das amostras.

3.2 Caracterização Estrutural

3.2.1 Difração de Raios-X

A determinação da estrutura cristalina é o primeiro passo a ser dado após a obtenção de uma amostra, por isto a técnica de difração de raios-X é amplamente utilizada para examinar a estrutura cristalina de um material que apresente um arranjo periódico de átomos.

Os difratogramas de raios-X (DRX) das amostras foram obtidos sobre porta-amostras de vidro, utilizando-se um difratômetro da *Rigaku modelo Última⁺ com geometria $\theta - \theta$* (do Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada do IFUSP), com radiação $CuK_{\alpha} = 1,5418 \text{ \AA}$ obtida por uma diferença de potencial de 40 kV e uma corrente de filamento de 30 mA.

Em todas as medidas utilizou-se a varredura θ - 2θ , com o intervalo do ângulo de espalhamento entre 35° a 97°. Todas as medidas foram realizadas usando o método de varredura por passo de 0.05°. Na tabela 3.3, temos o intervalo de variação angular e o tempo de medida por passo.

A determinação do tamanho médio das partículas é de grande interesse ao se fazer uma caracterização estrutural de uma amostra. O tamanho médio dos grãos cristalinos que preenchem os fios pode ser determinado de forma aproximada através da fórmula de Scherrer [41], dada por:

$$D_{hkl} = \frac{k\lambda}{\epsilon_{\frac{1}{2}} \cos \theta}, \quad (3.1)$$

onde k é uma constante (neste trabalho utilizamos o valor de 0.89), $\epsilon_{\frac{1}{2}}$ é a largura a meia altura do pico de difração, ou seja, é a largura experimental descontada a divergência do feixe que vale 0.01 e θ é o ângulo do pico de difração utilizado.

3.2.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) é um instrumento usado frequentemente para a análise microestrutural de materiais sólidos. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação. Além da informação topográfica, o MEV também pode fornecer informação a respeito da composição química próximo a superfície da amostra.

Os resultados apresentados neste trabalho foram obtidos através do microscópio do laboratório de caracterização tecnológica (do Departamento de Engenharia de Minas e Petróleo da Escola Politécnica da USP) utilizando-se um aumento de 30.000 vezes.

3.2.3 Microscopia de Força Atômica e de Força Magnética

O microscópio de força atômica (AFM, do inglês Atomic Force Microscope) pode ser operado de diversos modos. Entretanto, seu princípio fundamental é a medida das deflexões de um suporte (de 100 a 200 mm de comprimento) chamado *cantilever* em cuja extremidade livre está montada a ponta. Estas deflexões são causadas pelas forças que agem entre a ponta e a amostra. Ao se fazer uma varredura no plano (x,y), pode-se armazenar as alturas e as diferenças de corrente entre a ponta e amostra, fixando umas dessas variações juntamente com a varredura no plano (x,y), estes dados são armazenados no computador formando a imagem topográfica da amostra.

Já a técnica de microscopia de força magnética (MFM, do inglês Magnetic Force Microscopy) é utilizada para fazer a caracterização magnética de superfície. Esta modalidade nos dá a variação do campo magnético ao longo da superfície em análise.

A ponta só começa a perceber o campo proveniente da amostra quando a distância ponta-amostra é de 10 a 500 nm. Quando a ponta oscila sobre a amostra surge uma força devido a interação ponta/amostra que modifica a frequência de ressonância do *cantilever*. A constante elástica do *cantilever* é dada pela seguinte equação:

$$k_{ef} = k - \frac{\partial F_z}{\partial Z}, \quad (3.2)$$

onde $\frac{\partial F_z}{\partial Z}$ representa o gradiente da força. Se este for positivo, temos $k_{ef} < k$ e quando este gradiente for menor que zero temos $k_{ef} > k$.

A formação da imagem é obtida da seguinte maneira: a ponta ao varrer a superfície da amostra passa por diferentes valores da componente vertical do

gradiente de força magnética entre a ponta e amostra, ocasionam uma mudança na frequência de oscilação. Esta variação é medida a partir do desvio médio quadrático da amplitude, fase ou da própria frequência de ressonância. Fixando uma dessas variações juntamente com a varredura no plano (x,y), estes dados são armazenados no computador formando a imagem ao longo da superfície da amostra.

As imagens de AFM e MFM apresentadas neste trabalho foram obtidas usando o microscópio de força atômica, tunelamento e força magnética modelo NanoScope IIIA da Digital (do Laboratório de Filmes Finos do IFUSP).

3.3 Caracterização Magnética

3.3.1 Construção do Magnetômetro de Gradiente Alternado

Uma das dificuldades iniciais encontradas neste trabalho foi testar de forma rápida, as propriedades magnéticas das amostras que estavam sendo preparadas.

Para contornar o problema, montamos um magnetômetro de gradiente alternado (AGM, do inglês Alternating Gradient Magnetometry)[42], que é um instrumento que possui uma sensibilidade da ordem de 10^{-5} emu.

Quando comparado ao SQUID (do inglês Superconducting Quantum Interference Device) disponível no DFMT, o AGM tem a vantagem de fornecer as medidas em tempos bem mais curtos que o SQUID. Porém, o nosso AGM somente opera, atualmente, a temperatura ambiente e com menor precisão que o SQUID. Mesmo assim, ele foi ideal para determinar se as amostras preparadas tinham um sinal magnético razoável e anisotropia de forma, o que era fundamental para nosso estudo.

O AGM opera através de uma força externa com uma grande sensibilidade, que pode ser até melhor do que 10^{-8} emu. A idéia é submeter uma amostra com momento magnético a um campo magnético não uniforme. A amostra fica então submetida a uma força dada por:

$$\vec{F} = M \nabla \vec{B}, \quad (3.3)$$

onde M é a magnetização da amostra e $\nabla \vec{B}$ é o gradiente da indução magnética aplicada. Se o gradiente for alternado, esta força gerará um movimento alternado na amostra que é transmitido a um elemento transdutor.

No protótipo que desenvolvemos, veja figura 3.1, a amostra é presa na extremidade de uma haste flexível e não magnética de quartzo de 2 mm de diâmetro entre os pólos de um eletroímã, que geram um campo magnético estático H_0 .

Figura 3.1: Ilustração do funcionamento do AGM do LMM.

Paralelamente aos pólos do eletroímã foram colocadas duas bobinas que

geram o gradiente da indução magnética. Estas bobinas geram um campo magnético alternado H_{ac} sobre a amostra, que por sua vez oscila com a mesma frequência de H_{ac} e com uma amplitude proporcional à magnetização.

Na outra extremidade da haste é colocado um transdutor piezo-elétrico que transforma as vibrações da haste em uma tensão elétrica alternada. Esta tensão é proporcional à magnetização e medida com o auxílio de um amplificador lock-in, cujo sinal de referência provém de um gerador de função.

Na montagem deste AGM, foi tomado cuidado para evitar que vibrações mecânicas do sistema experimental pudessem inviabilizar as medidas, aumentando o ruído. Por isso, o arranjo foi construído em um cilindro de latão, já que um pequeno ruído mecânico pode alterar a amplitude de oscilação da amostra.

Um aspecto importante para otimizar a sensibilidade do AGM é que para obter amplitude máxima, o sistema deve operar na frequência de ressonância da haste.

Um outro aspecto que levamos em consideração para maximizar o sinal da amostra é a geometria das bobinas geradoras, as quais devem propiciar o maior gradiente de campo possível sobre a amostra. Para obtermos esta geometria, enrolamos as duas bobinas em série e em oposição (uma enrolada no sentido horário e a outra no sentido oposto) de cada lado da amostra, de modo que em cada uma delas o gradiente seja máximo.

Na figura 3.2, temos uma curva de histerese obtida usando o AGM, com o campo perpendicular e paralelo ao plano da amostra. A curva mostra uma forte anisotropia de forma, uma vez que a coercividade da amostra é muito mais pronunciada quando medida com o campo perpendicular ao plano da

mesma.

Figura 3.2: Curva de histerese da amostra 1 com o campo sendo aplicado perpendicular e paralelo ao plano da amostra.

3.3.2 Magnetômetro SQUID

O SQUID (Superconducting Quantum Interference Device), é um sensor de fluxo magnético, o qual combina dois fenômenos físicos: a quantização do fluxo magnético em um circuito supercondutor fechado e o efeito Josephson, descoberto em 1957.

O SQUID do DFMT modelo *MPMS da Quantum Design*, é formado por uma bobina supercondutora, que permite aplicar campos magnéticos de até 7 T, e por um criostato, que permite variar a temperatura entre 1.7 K a 400 K. As medidas nestes trabalhos foram realizadas a 300K com o campo máximo aplicado de 0,7T.

Capítulo 4

Resultados e Discussões

4.1 Caracterização Estrutural

As amostras de nanofios de níquel em lâmina de alumina foram obtidas através da técnica de eletrodeposição AC. A caracterização estrutural das amostras foi feita utilizando-se as técnicas de microscopia eletrônica de vareadura (MEV), microscopia de força atômica (MFA) e difração de raios-X (DRX). Para realizar a caracterização magnética, utilizamos o SQUID do DFMT. Neste capítulo, serão apresentados os resultados e as respectivas discussões.

4.1.1 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

Através de MEV, podemos fazer correlações entre as características estruturais e as condições de obtenção das amostras.

A partir das imagens, são estabelecidas correlações entre as condições de anodização e as características estruturais predominantes. Foram feitas imagens em diferentes amostras e em diferentes etapas de fabricação a fim de acompanhar o que ocorre com a superfície da amostra durante sua obtenção. Então, a caracterização foi dividida em quatro sequências e atribuímos os

seguintes índices:

- **A**, Para imagens obtidas após a primeira anodização;
- **B**, Para imagens obtidas após a remoção da camada de óxido, antes da segunda anodização;
- **C**, Para imagens obtidas após a segunda anodização;
- **D**, Para imagens obtidas após a eletrodeposição.

As Figuras 4.1 a 4.4 mostram uma seqüência de imagens de MEV para a amostra 1, correspondendo as etapas consecutivas de anodização descritas anteriormente.

Na figura 4.1, é possível ver o resultado da primeira anodização. Percebe-se que a camada de Al_2O_3 é porosa, mas sem um padrão hexagonal auto-organizado. Nessa etapa, os poros crescem aleatoriamente.

Na figura 4.2, é possível ver uma superfície texturizada de Al após a remoção da camada de Al_2O_3 . Esse padrão é formado na interface Al/Al_2O_3 à medida que a camada de óxido cresce. Há modelos propostos para a formação de poros organizados nessa etapa, mas não são conclusivos [43].

Já na figura 4.3, tem-se o resultado após a segunda anodização. Observa-se claramente a existência de uma rede hexagonal bastante regular de poros, sobre regiões “grãos” com dimensões laterais da ordem de alguns micrômetros na superfície da Al_2O_3 . Segundo a literatura, o aumento do tamanho de grão depende da etapa do tratamento térmico no pré-tratamento da lâmina de Al [43].

Por último, na figura 4.4, observa-se a superfície da Al_2O_3 após a eletrodeposição de Ni , mostrando um preenchimento parcial dos poros.

Figura 4.1: Lâmina após a primeira anodização.

Figura 4.2: Lâmina após a fase de desbaste químico.

Figura 4.3: Lâmina após a segunda anodização.

Figura 4.4: Arranjo auto-organizado de nanoporos, após a eletrodeposição de níquel.

Foi realizada microscopia para todas as amostras deste trabalho. Utilizamos softwares de análise de imagens para calcular diâmetro médio dos poros, distância entre poros e densidade de poros. Por meio deste tipo de análise, podemos observar um claro crescimento dos diâmetros dos poros e da distância entre poros, com o aumento da tensão aplicada durante a realização da anodização, como é mostrado na figura 4.5. Observa-se também um decréscimo da densidade de poros com o aumento da voltagem de anodização.

Figura 4.5: Diâmetro dos poros, distância entre poros e densidade de poros em função da voltagem de anodização.

4.1.2 Caracterização por AFM e MFM

Além da caracterização por MEV, fizemos ainda imagens de microscopia de força atômica (AFM) e magnética (MFM).

A técnica de AFM permite a obtenção de imagens do relevo da superfície, enquanto que a de MFM permite obter imagens do perfil do campo magnético intrínseco da amostra, ou seja, da configuração dos domínios magnéticos próximo à superfície.

As figuras 4.7 e 4.8 foram obtidas através da técnica de AFM de contato intermitente (lado esquerdo), e de MFM (lado direito). Elas correspondem a uma mesma região da amostra (10 x 10 nm), que foi varrida pela ponta do microscópio duas vezes, sendo a primeira para obter a imagem de AFM e a segunda para obter a de MFM. Isso permite descontar a topologia da superfície durante a segunda varredura. Pode-se comprovar através das figuras 4.6 a 4.8, as características estruturais observadas pelas imagens de MEV.

O perfil magnético observado nas imagens de MFM, por outro lado, não é conclusivo sobre a presença de material magnético na amostra. Por isso foram realizadas duas imagens de MFM. Uma com a amostra desmagnetizada, figura 4.7, e outra com a amostra magnetizada, figura 4.8. Através da comparação entre estas duas imagens é possível ter um indicativo quanto a presença de material magnético nas amostras de nanofios de níquel.

Figura 4.6: AFM de contato da amostra 1.

Figura 4.7: AFM de contato intermitente (lado esquerdo) e de MFM (à direita) da amostra 1 (não magnetizada).

Figura 4.8: MFA de contato intermitente (lado esquerdo) e de MFM (à direita) da amostra 1 (magnetizada).

AMOSTRA	Voltagem usada durante as anodizações (V)	Frequência de deposição (Hz)
1	15	100
2	18	100
3	20	100
4	25	100
5	30	100
6	15	125
7	18	125
8	20	125
9	25	125
10	30	125

Tabela 4.1: Parâmetros de obtenção das amostras caracterizadas por DRX.

4.1.3 Caracterização por Difração de Raios-X

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes às medidas de DRX, realizadas em dois conjuntos de amostras que apresentam diferença nos diâmetros dos fios e na frequência de deposição. Esta variedade de amostras resulta em diferentes tamanhos de grãos e de orientação cristalográfica, no interior dos fios.

Na tabela 4.1, são mostrados os parâmetros de obtenção das amostras estudadas neste trabalho. Todas as amostras foram produzidas utilizando 0.3 M de ácido oxálico (0.3 M $C_2H_2O_4 \cdot 2H_2O$). O tempo utilizado para realizar a primeira e segunda anodizações foram 60 e 40 minutos respectivamente e a abrasão foi feita em 40 minutos. Para realizar as deposições foi utilizado uma potencial alternado de 25 V ac por 2 minutos.

Nos difratogramas, é visto a presença de níquel depositado nas estruturas porosas a partir de uma lâmina de alumínio.

Nas figuras 4.9 a 4.13 são mostrados os difratogramas das amostras obtidas

com uma frequência de deposição de 100 Hz.

Figura 4.9: Amostra obtida utilizando uma voltagem de 15 V durante as anodizações.

Figura 4.10: Amostra obtida utilizando uma voltagem de 18 V durante as anodizações.

Nos difratogramas mostrados nas figuras 4.9 a 4.12, pode-se ver os picos de reflexão do níquel. As reflexões nas direções (200), (220) e (311) são as mais intensas para o níquel. A reflexão (111), que seria a mais intensa, não pode ser vista porque coincide com a reflexão (200) do alumínio presente na

Figura 4.11: Amostra obtida utilizando um voltagem de 20 V durante as anodizações.

Figura 4.12: Amostra obtida utilizando uma voltagem de 25V durante as anodizações.

Figura 4.13: Amostra obtida utilizando uma voltagem de 30 V durante as anodizações.

amostra.

Devido à ausência de reflexões provenientes da alumina, conclui-se que a camada de alumina presente nas amostras é amorfa. As possíveis causas para esta amorfização são as condições de preparação das amostras, como por exemplo, o potencial usado durante as anodizações.

Na figura 4.13, o difratograma não apresenta as reflexões provenientes do níquel, indicando que o potencial de 30 V usado para realizar as anodizações gerou uma camada de alumina crescida, muito espessa, impossibilitando a deposição de material no seu interior.

Uma observação a ser feita, é quanto à mudança da textura cristalográfica das amostras em decorrência de diferentes voltagens usadas durante as anodizações. Diferentes intensidades para os mesmos picos de difração são observados em diferentes amostras. Esta mudança de textura está relacionada à diferença de espessura da lâmina, provocada pela mudança das condições

de obtenção das amostras.

Nas figuras 4.14 a 4.17 são mostrados os difratogramas das amostras obtidas com uma frequência de deposição de 125 Hz.

Figura 4.14: Amostra obtida utilizando um voltagem de 15 V durante as anodizações

O difratograma da amostra 7 apresentou bastante ruído de forma que não foi possível efetuar nenhuma análise a partir dele.

Através dos difratogramas referentes às figuras 4.9 a 4.17, pode-se estimar o tamanho médio de grão de níquel em nossas amostras. Foi utilizada a fórmula de Scherrer, dada pela equação (3.1).

Na figura 4.18, pode ser visto um aumento do tamanho dos grãos com o aumento da voltagem usada durante as anodizações. Além disso, é notado que a mudança na frequência de 25 Hz pouco altera o tamanho dos grãos. Por isso consideramos que não foi necessário fazer uma análise magnética das amostras obtidas, com frequência de deposição de 125 Hz, de forma

Figura 4.15: Amostra obtida utilizando um voltagem de 20V durante as anodizações

Figura 4.16: Amostra obtida utilizando um voltagem de 25 V durante as anodizações

Figura 4.17: Amostra obtida utilizando um voltagem de 30 V durante as anodizações.

concentramos nosso trabalho nas amostras 1-4, obtidas com frequência de 100 Hz.

Figura 4.18: Tamanho de grão em função da voltagem de realização da anodização.

4.2 Processos de Magnetização-Desmagnetização em Nanofios de Ni

Os nanofios de níquel obtidos neste trabalho podem ser representados, pictoricamente, como cilindros com alta razão de aspecto, preenchidos com grãos monodomínios de níquel.

Basicamente existem dois tipos de interações neste sistemas de nanofios: A interação entre grãos ou interações locais (interação de troca, e também devido às imperfeições nas superfícies dos grãos) e a interação entre fios, que é uma consequência das interações dipolares geradas pelos mesmos, cujo efeito é de longo alcance.

O modelo de Stoner-Wohlfarth com interação, apresentado no capítulo 3, descreve de forma razoável o comportamento magnético desses sistemas interagentes.

4.2.1 O Campo Interno

Podemos iniciar o estudo das interações entre nanofios de Ni discutindo a influência do fator desmagnetizante geométrico neste tipo de amostras. Já que o material magnético não está distribuído uniformemente, podemos supor que estamos trabalhando com um “filme”. Além disso, o material magnético não preenche totalmente o volume desse filme (a lâmina de alumina). A situação idealizada é mostrada na figura 4.19.

Pela geometria da amostra, podemos chamar de r_f o raio dos fios, l_{cc} a distância entre os centros de fios vizinhos, d a espessura da lâmina de alumina e d_f o comprimento médio dos fios. É possível definir um fator de preenchimento f_p da lâmina dado por:

$$f_p = \frac{2\pi d_f}{\sqrt{3}d} \left(\frac{r_f}{l_{cc}} \right)^2 \quad (4.1)$$

Figura 4.19: Uma representação de uma lâmina porosa e os nanofios no seu interior.

Usando as imagens de microscopia, pode ser feita uma aproximação supondo que l_{cc} é três vezes maior que r_f e, vamos supor que o comprimento dos fios seja aproximadamente igual a metade da espessura da lâmina, o que é uma boa estimativa. Com estes parâmetros, obtemos $f_p = 2\%$. Isto nos diz que apenas 2% da amostra é composta de níquel e o restante é de alumínio e alumina na forma amorfa.

Através do fator de preenchimento, podemos definir um fator desmagnetizante geométrico efetivo [44], dado por:

$$N_{efe} = f_p N_{mem} + (1 - f_p) N_{fio}, \quad (4.2)$$

onde N_{fio} é o fator desmagnetizante de um fio individual e N_{efe} é o fator desmagnetizante de toda a membrana. Se considerarmos a membrana como um filme fino e cada fio como uma agulha, teremos, quando o campo é aplicado paralelo ao eixo dos fios, $N_{mem} \cong 1$ e $N_{fio} \cong 0$. Com esta consideração,

o fator desmagnetizante será igual ao fator de preenchimento.

Vamos considerar a definição de campo interno (no cgs):

$$H_i = H_{app} - 4\pi N_{eff}\sigma\delta, \quad (4.3)$$

onde H_{app} é o campo aplicado, σ é a magnetização específica (momento magnético por unidade de massa) e δ é a densidade da amostra. Substituindo alguns valores numéricos na equação (4.3), podemos ver que esta correção é totalmente irrelevante. Na saturação, tem-se um campo aplicado da ordem de 3000 Oe (já descontando a componente diamagnética da alumina). Para uma amostra com um momento magnético de 7×10^{-4} emu e massa de 13 mg e considerando que a densidade da alumina seja 2.4 g/cm^3 , temos que a correção do campo aplicado é aproximadamente 0.3 Oe. Assim, o campo interno foi considerado simplesmente como idêntico ao campo aplicado.

4.2.2 Análise Através de Curvas ΔM

A análise através das curvas de ΔM , como já descrito no capítulo 2, nos dá informações quanto as interações dominantes em um sistema magnético.

Foi feito uma análise através de um conjunto de ciclos menores (foi utilizado apenas a parte positiva das curvas de retorno), e nas curvas de FORC's (foi utilizado apenas a parte negativa das curvas de retorno). Entende-se por curva de retorno aquela obtida a partir do campo de inversão H_p até o campo nulo, o qual gera as magnetizações remanentes $M_r(H_i)$ nos ciclos menores, e as magnetizações desmagnetizantes $M_d(H_i)$ nas curvas FORC's.

Nas figuras 4.20, 4.22, 4.24 e 4.26 temos um conjunto destas curvas para cada amostra considerada. Usando estes conjuntos, calculamos as respectivas $M_r(H_i)$ e $M_d(H_i)$, as quais são mostradas nas figuras 4.21, 4.23, 4.25 e 4.27.

Figura 4.20: Curvas de inversão medidas na amostra 1.

Figura 4.21: Remanências M_r e M_d da amostra 1.

Figura 4.22: Curvas de inversão medidas na amostra 2.

Figura 4.23: Remanências M_r e M_d da amostra 2.

Figura 4.24: Curvas de inversão medidas na amostra 3.

Figura 4.25: Remanências M_r e M_d da amostra 3.

Figura 4.26: Curvas de inversão medidas na amostra 4.

Figura 4.27: Remanências M_r e M_d da amostra 4.

A maneira de mostrar quais são as interações dominantes em um dado sistemas magnético é realizando um gráfico de ΔM em função do campo interno H_i . A partir das figuras 4.21, 4.23, 4.25 e 4.27 podemos encontrar as curvas ΔM .

As curvas $\Delta M(H_i)$ mostradas na figura (4.28), para as quatros amostras, mostram claramente o predomínio das interações desmagnetizantes e cuja origem podemos associar ao campo dipolar criado pelos fios. Esta interação parece predominar em relação à interação de troca entre grãos vizinhos em um mesmo fio.

A partir curvas de $\Delta M(H_i)$ obtidas é possível também ver que o aumento das interações entre os fios acarreta em uma diminuição do campo coercivo. Quanto mais intensa for a interação entre os fios, maior será a facilidade de reorientação do momentos com o campo aplicado, já que esta interação é de natureza desmagnetizante.

Figura 4.28: Curvas ΔM das quatros amostras considerada.

4.2.3 Componentes Reversíveis e Irreversíveis de Magnetização na Curva Virgem e na Curva de Desmagnetização

Uma maneira de entender alguns aspectos do proceso de magnetização de um sistema é separando a magnetização em componentes reversíveis e irre-

versíveis.

Ao se comparar as componentes reversíveis e irreversíveis da magnetização provenientes da curva virgem nas quatro amostras, é visto através das figuras 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32 (lado direito de cada figura), que a magnetização reversível ($m_{rev} = M_{rev}/M_R$) aumenta mais rápido que a magnetização irreversível ($m_{irr} = M_{irr}/M_R$), para campos inferiores ao campo coercivo H_c . Isto mostra que os processos de inversão de magnetização são predominantemente reversíveis até o campo coercivo. A partir do campo coercivo, os processos irreversíveis começam a dominar o mecanismo de inversão da magnetização.

Já na curva de desmagnetização (lado esquerdo de cada figura), a componente irreversível é sempre maior que a componente reversível. Podemos associar isto à existência de um maior ordenamento entre os momentos criado após a saturação, o qual gera um campo dipolar mais intenso que tende a desmagnetizar o sistema.

Uma observação a ser feita quanto às figuras 4.29, 4.30, 4.31 e 4.32 é que as amostras 1 e 2 apresentam os menores diâmetros dos fios e por consequência maior proximidade entre os mesmos, além disso apresenta os maiores campos coercivos. Isto gera uma maior magnetização irreversível nas amostras 1 e 2 quando comparada às amostras 3 e 4.

Ao fazer uma comparação quantitativa entre as magnetizações M_{rev} e M_{irr} da curva virgem com $-M_{rev}$ e $\frac{1}{2}(M_R - M_{irr})$, da curva de desmagnetização, é mostrado que a componente reversível independe do estado inicial do sistema, diferente do comportamento para a componente irreversível. As figuras 4.33, 4.34, 4.35 e 4.36 mostram as componentes reversíveis da magnetização

Figura 4.29: Separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis na curva virgem (à direita) e na curva de desmagnetização (à esquerda) para a amostra 1.

Figura 4.30: Separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis na curva virgem (à direita) e na curva de desmagnetização (à esquerda) para a amostra 2.

Figura 4.31: Separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis na curva virgem (à direita) e na curva de desmagnetização (à esquerda) para a amostra 3.

Figura 4.32: Separação da magnetização em componentes reversíveis e irreversíveis na curva virgem (à direita) e na curva de desmagnetização (à esquerda) para a amostra 4.

provenientes da curva virgem e da curva de desmagnetização. É visto que esta componente independe do estado inicial do sistema, pois estas são iguais em ambas as curvas. Este comportamento pode ser associado ao fato que a magnetização reversível é uma consequência da existência do acoplamento de troca entre os grãos vizinhos.

Figura 4.33: Comparação da evolução da componente reversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 1.

Para mostrar a dependência da magnetização irreversível com o estado inicial do sistema, temos as figuras 4.39, 4.40, 4.41 e 4.42. A diferença da componente irreversível em ambas as curvas é bastante pronunciada. A componente irreversível gerada na curva de desmagnetização é maior que na curva virgem. Este comportamento mostra claramente uma dependência com o estado inicial do sistema.

Uma forma de entender esta mudança da magnetização irreversível é imaginar que cada fio é formado por vários grãos monodomínios com direções

Figura 4.34: Comparação da evolução da componente reversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 2.

Figura 4.35: Comparação da evolução da componente reversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 3.

Figura 4.36: Comparação da evolução da componente reversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 4.

cristalográficas aleatórias. Quando o sistema se encontra desmagnetizado, figura 4.37, o momento magnético de cada grão coincide com a direção cristalográfica dos grãos. A aplicação de um campo produz uma magnetização na direção do campo. Esta magnetização produz um campo dipolar contrário ao campo aplicado, que tende a desmagnetizar os fios vizinhos fazendo com que o campo efetivo se torne menor que o campo aplicado.

Entretanto, quando o sistema encontra-se ordenado (curva de desmagnetização), figura 4.38, a aplicação de um campo negativo com intensidade inferior ao campo coercivo faz com que a magnetização diminua, mas permanece positiva. Isto gera um campo dipolar no mesmo sentido do campo aplicado, que tende a desmagnetizar o sistema. Nesta situação, o campo efetivo é maior que o campo aplicado.

No entanto, para um campo de módulo superior ao campo coercivo, a

Figura 4.37: Representação da evolução da magnetização com aplicação de um campo na curva virgem.

Figura 4.38: Representação da evolução da magnetização com aplicação de um campo na curva de desmagnetização.

maioria dos domínios invertem sua magnetização. Nesta configuração, o campo efetivo volta a ficar menor que o campo aplicado, igualmente a situação quando o sistema encontra-se desmagnetizado.

Desta maneira, ao comparamos a reorientação da magnetização na direção do campo, para um dado valor de $H < H_c$, esta reorientação será mais efetiva na curva de desmagnetização que na curva virgem. Para campos superiores ao campo coercivo os efeitos de interação tornam-se quase que desprezíveis, daí a semelhança entre as curvas.

Figura 4.39: Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 1.

Figura 4.40: Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 2.

Figura 4.41: Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 3.

Figura 4.42: Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem e na curva de desmagnetização da amostra 4.

4.2.4 Análise Através das Curvas $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$

Vamos focalizar nossa atenção ao entendimento do mecanismo de inversão de magnetização nas amostras de nanofios de Ni.

Zeng e co-autores [19] mostraram que, se o raio de um nanofio for menor que um certo raio crítico ($R < R_c$), a inversão ocorre por *rotação coerente* e se $R > R_c$ a inversão ocorre por *curling*. O raio crítico é dado pela equação:

$$R_c = \left(\frac{kA}{\mu_0 M_s^2} \right), \quad (4.4)$$

onde k é uma constante que depende da razão entre o comprimento/diâmetro das partículas que constituem os fios (para um cilindro ela vale 1.08) A é a constante de troca do níquel que vale aproximadamente $1,5 \times 10^{-11} J/m$ e $\mu_0 M_s = 0,62 T$; usando estes valores encontramos $R_c = 7,3 \text{ nm}$. Como o raio dos nanofios estudados neste trabalho variou entre 15 a 25 nm é coerente esperar que o modo de inversão dos momentos magnéticos em nanofios de

níquel, ocorra por *curling*.

Examinamos o comportamento das curvas $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ para estas amostras. A forma destas curvas nos dá um indicativo sobre o modo de inversão dos momentos magnéticos sob a ação de um campo externo, como descrito no capítulo 2. As curvas encontradas neste trabalho são diferentes daquelas associadas aos mecanismos de inversão por *rotação coerente* ou por *pinning*, já conhecidos na literatura e descritos no capítulo 2. Cornejo e co-autores [39], iniciaram este tipo de estudo em nanofios de ferro na mesma faixa de diâmetros das amostras estudas neste trabalho.

Nas figuras 4.43, 4.45, 4.46 e 4.47 temos as curvas M_{rev} vs M_{irr} para vários valores de H_i . As curvas apresentam comportamentos similares, mudando apenas a magnitude das componentes reversíveis. Para um dado valor H_i , M_{rev} permanece praticamente constante para valores positivos da componente M_{irr} e aumenta em valor absoluto quando M_{irr} fica negativa.

Figura 4.43: Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno, na amostra 1.

Acreditamos que esta forma das curvas possa estar associado ao modo *curling* de inversão de magnetização. A formação de vórtices em decorrência do modo *curling*, conduz o sistema a apresentar uma alta componente reversível da magnetização. O surgimento dos vórtices ocorreria próximo a um campo crítico H_c , o qual concide com a mudança de sinal da M_{irr} . Desta maneira, o aumento no número de vórtices ajudaria ao incremento na componente M_{rev} .

Ilustramos na figura 4.44, se um nanofio policristalino estivesse inicialmente no estado saturado (parte b da figura 4.44), cada grão apresentaria momentos magnéticos orientados na direção do campo (b). A diminuição do campo aplicado, levará a reorientações dos momentos magnéticos, que devem ser fontes expressivas de magnetização reversível (c). A aplicação de campos crescentes no sentido inverso produzirão, num valor crítico apropriado de campo, H_c , a formação de estados vórtices como os mostrados em (d). Campos maiores ao valor crítico (H) levarão a valores da magnetização com importantes valores de componente reversível.

Figura 4.44: Ilustração da formação de Vórtex em um nanofio.

A forma destas curvas nos conduzem a acreditar que a inversão da magnetização nestes sistemas possa ocorrer por *curling*. São curvas bastante

Figura 4.45: Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno, na amostra 2.

Figura 4.46: Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno, na amostra 3.

Figura 4.47: Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno, na amostra 4.

diferentes das encontradas na literatura para produzir inversão por rotação coerente e por *pinning*.

4.3 Simulação através do Modelo de Stoner-Wohlfarth acrescido de um termo de Interação

A simulação deste sistema é bastante complicada devido ao sistema ser descontínuo, cada nanofio está separado por uma distância d dos seus vizinhos. Essencialmente nossos nanofios, são cilindros preenchidos com grãos policristalinos de níquel com anisotropia uniaxial. A interação dominante nestes sistema é uma interação desmagnetizante (possivelmente dipolar).

O termo de interação foi modelado através de um termo de campo médio mais um termo de interação local. A distribuição de campos de interação locais apresenta um desvio padrão constante com a mudança de magnetização e média zero.

Então fizemos uma modelagem a partir de um modelo de Stoner-Wohlfarth somado a um termo de interação entre partículas para tentar simular o comportamento de nanofios, através do ajuste das constantes presente no modelo, conseguimos obter um bom acordo com os resultados experimentais. Na simulação, usamos uma função de distribuição log-normal para a distribuição dos volumes, dada por:

$$f(V)dV = C_1 \frac{1}{V/V_m} \exp\left(-\frac{1}{2} \left(\frac{\ln(V/V_m)}{\sigma_v}\right)^2\right) dV, \quad (4.5)$$

onde V_m é o volume médio de um conjunto de partículas e σ_v é a dimensão do desvio padrão. A constante C_1 foi encontrada através de:

$$1 = \int_0^\infty V f(V) dV \quad (4.6)$$

A distribuição de orientações $F(\theta)d\theta$ foi tomada como: $F(\theta)d\theta =$

$C_2 \sin \theta d\theta$, com a constante C_2 determinada através de:

$$1 = \int_0^{\frac{\pi}{2}} F(\theta) d(\theta). \quad (4.7)$$

Com o uso destas distribuições foi possível achar M_{tot} através da integração da equação (2.22), apresentada no capítulo 2.

O modelo de Stoner-Wohlfarth foi estendido para incluir o campo de interação, através do parâmetro α_m na equação (2.24). A distribuição de campos de interação local foi modelada através de uma função normal, com média zero e desvio padrão σ :

$$N(\Delta_i) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(-\frac{\Delta_i^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4.8)$$

onde Δ_i é o campo de interação local.

Vale notar que as equações (2.24) e (2.25) estão acopladas. Uma maneira de resolver este problema é assumir que a magnetização permanece constante para uma pequena mudança no campo aplicado, o que corresponde a uma boa aproximação. Então escrevemos:

$$H_{tot}(j) = H_a(j) + \alpha_m M_{tot}(j-1) + \Delta_i \quad (4.9)$$

onde o termo de campo médio α_m determina como varia o campo de interação com a magnetização do sistema.

Através deste modelo interagente, simulamos o comportamento da $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ e analisamos o comportamento das magnetizações irreversíveis geradas a partir da curva virgem e da curva de desmagnetização.

Os parâmetros usados na simulação foram: $M_s = 6200$ G, $H_{max} = 3000$ Oe, $dH = 100$ Oe, $\Delta_{max} = 2000$ Oe, $d\Delta = 125$ Oe, $\sigma = 750$ Oe, $K = 5,7 \times 10^6$ erg/cm³, $\sigma_v = 1$ e um volume médio de 4.188×10^{-18} cm³, para partículas de 20 nm de diâmetro e em temperatura ambiente (300 K).

Como já foi descrito no capítulo 2, para gerar as curvas de magnetização reversível e de magnetização irreversível, foi necessário gerar ciclos menores de histerese e FORC'S. Estas curvas foram geradas com os parâmetros descritos acima e usando $\alpha_m = 0.8$.

Uma observação a ser feita é quanto ao valor da constante de anisotropia usada neste trabalho, tendo sido de aproximadamente 100 vezes maior que o valor para o níquel puro. Isto parece estar vinculado à forte anisotropia de forma dos nanofios. De fato $\frac{\mu_o M^2}{2}$ é duas ordens de grandeza maior do que K_1 para o níquel.

Nas figuras 4.48 e 4.49, temos os ciclos menores e as FORC'S obtidos por simulação para nossos sistemas de nanofios de níquel. Observamos que estas curvas apresentam uma coecividade próxima das amostras estudadas.

Figura 4.48: Ciclos menores obtidos através do modelo de Stoner-Wohlfarth interagente.

Através das figuras 4.48 e 4.49 é possível fazer uma comparação quantitativa entre as magnetizações M_{rev} e M_{irr} da curva virgem com $-M_{rev}$ e

Figura 4.49: Curvas de inversão de primeira ordem obtidas através do modelo de Stoner-Wohlfarth interagente.

$\frac{1}{2}(M_R - M_{irr})$, da curva de desmagnetização, como mostra a figura (4.50). A figura (assim como nos resultados experimentais mostrados nas figuras 4.29 a 4.32) mostra uma independência da magnetização reversível em relação ao estado inicial do sistema e uma dependência da magnetização irreversível em relação ao estado inicial.

Na figura 4.51, é mostrada a dependência da magnetização irreversível em relação ao estado inicial. Como é observado, a magnetização irreversível proveniente da curva de desmagnetização é maior do que a da curva de magnetização inicial. Este comportamento nos mostra que o campo de interação no modelo faz com que o campo efetivo na desmagnetização seja maior que o campo efetivo na magnetização.

Comparamos o comportamento das curvas $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ a partir dos resultados experimentais com o resultado da modelagem. A figura 4.52 mostra

Figura 4.50: Comparação da evolução das componentes M_{rev} e M_{irr} na curva virgem e na curva de desmagnetização.

Figura 4.51: Comparação da evolução da componente irreversível da magnetização na curva virgem (lado direito) e na curva de desmagnetização (lado esquerdo).

a forma da curva M_{rev} vs M_{irr} , obtida a partir da modelagem, vemos um razoável acordo qualitativo entre estas curvas e as experimentais.

Figura 4.52: Magnetização reversível M_{rev} vs magnetização irreversível M_{irr} , para diferentes valores de campo H_i ao longo das curvas de retorno.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

O foco deste trabalho foi investigar os processos de inversão de magnetização em nanofios magnéticos de níquel em lâminas de alumínio e estudar as interações nestes sistemas. A caracterização estrutural foi realizada usando as técnicas de raios-X, MEV, MFA e MFM, as quais foram mostradas nas seções 3.2.

Através da caracterização estrutural foi possível estimar o diâmetro médio dos fios, e o tamanho dos grãos de níquel, e verificar a influência das condições de obtenção das amostras sobre estes parâmetros.

A fim de realizar a caracterização magnética, foi desenvolvido um AGM (seção 3.3) com o intuito de fazer uma análise prévia a respeito das propriedades magnéticas das amostras, antes de serem conduzidas ao SQUID. Foi mostrado que os nanofios magnéticos apresentam alta anisotropia de forma.

Foi mostrado que a interação dominante em nossas amostras é de natureza desmagnetizante. Para isto usou-se a relação de Wohlfarth, que relaciona a remanência isotérmica $M_r(H_i)$ e a remanência desmagnetizante $M_d(H_i)$ (estes dados foram obtidos através dos ciclos menores e das FORC'S).

Foi verificado que o aumento das interações entre os fios, acarreta em uma

diminuição do campo coercivo. Quanto mais intensa for a interação dipolar entre os fios, maior será a facilidade de reorientação dos momentos com o campo aplicado.

Foi mostrado também a independência da magnetização reversível em relação ao estado inicial do sistema. Esta independência do estado inicial do sistema é esperada, uma vez que a magnetização reversível é uma consequência da existência do acoplamento de troca entre os grãos vizinhos.

Foi examinado também o comportamento das curvas $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$ para estas amostras. A forma destas curvas nos dá um indicativo sobre o modo de inversão dos momentos magnéticos sob a ação de um campo. Associamos a forma destas curvas ao modo *curling*, pois as curvas encontradas até agora são linhas retas, em materiais que apresentam inversão por rotação coerente dos momentos, ou são curvas apresentando um mínimo bem definido, quando o mecanismo é a nucleação de domínios. As curvas obtidas neste trabalho diferem bastante destas já conhecidas.

Além disto, estes nanofios apresentam um raio de aproximadamente 2 a 4 vezes maior que o raio crítico (tamanho necessário para produzir inversão por *curling*). Este é um outro indicativo de que a inversão nestes sistemas possa ocorrer por *curling*.

Por último, foi simulado o comportamento experimental das curvas de $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$, através do modelo de Stoner-Wohlfarth com interação descrito na última seção. Os resultados numéricos reproduzem qualitativamente o comportamento experimental das curvas de $M_{rev}(M_{irr})_{H_i}$. Também reproduzem as curvas de magnetizações irreversíveis obtidas tanto a partir do estado saturado quando às obtidas a partir do estado virgem.

Acreditamos que seria interessante estender este estudo a sistemas de nanofios de ligas com diferentes intensidades de anisotropia magnetocristalina, por exemplo fios de CoPt e NiFe. Também o modelo de Stoner-Wohlfarth com interação poderia ser utilizado para estudar comportamentos magnéticos de sistemas de partículas cujas interações sejam dependentes da preparação e/ou da microestrutura obtida.

Referências Bibliográficas

- [1] Feynman, R. A transcrição da palestra feita por Feynman em 1959 durante o encontro da American Physical Society está disponível em <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html> sob a permissão do California Institute of Technology (Caltech).
- [2] C. N. R. Rao, F. L. Deepak, G. Gundiah, A. Govindaraj, Inorganic nanowires, Prog. Solid State Chemistry **31** (2003), 5.
- [3] H. Masuda, K. Fukuda, Ordered metal nanohole arrays made by a 2-step replication of honeycom structures of anodic alumina, Science **208** (1995), 1466.
- [4] G. Prinz, Magnetoelectronics, Science **282** (1998), 1660.
- [5] Y. N. Xia, P. D. Yang, Y. G. Sun, Y. Y. Wu, B. Mayers, B. Gates, Y. D. Yin, F. Kim e Y. Q. Yan, One-Dimensional Nanostructures: Synthesis, Characterization, and Applications, Adv. Mater **15** (2003), 353.
- [6] M. Law, J. Goldberger e P. Yang, Semiconductor Nanowires and Nanotubes Ann. Rev. Matter. Res **83** (2004), 34.
- [7] H. Asoh, K. Nishio, M. Nakao, T. Tamamura and H. Masuda, Conditions for Fabrication of Ideally Ordered Anodic Porous Alumina Using Pre-textured Al, Journal of The Electrochemical Society **148** (2001), B152.

- [8] D. J. Sellmyer, M. Zheng and R. Skomski, Magnetism of Fe, Co and Ni nanowires in self-assembled arrays, *J.Physi: Condens. Matter* **13** (2001), R 433.
- [9] C.G. Wu, H. L. Lin and N. L. Shau, Magnetic nanowires via template electrodeposition, *J.Electrochem.Soc* **10** (2006), 198.
- [10] L. Ba and W. S. Li, Influence of anodizing conditions on the ordered pore formation in anodic alumina, *J. Phys. D: Appl. Phys* **33** (2000), 2527.
- [11] O. Jessenky, F. Muller, and U.Gosele, Self-Organized Formation of Hexagonal Pore Structures in Anodic Alumina, *J. Electrochem. Soc.* **145**(1998), 3735.
- [12] Murphy, J.F.Plating **54** (1967), 1241.
- [13] K. R. Pirota, D. Navas, M. Hernández-Vélez, K. Nielsch and M. Vázquez, Novel magnetic materials prepared by electrodeposition techniques arrays of nanowires and multi-layered microwires, *Journal of Alloys and Compounds*, **369** (2004), 18.
- [14] C. Beeli, B. Doudin, and P. Stadelmann, Flux Quantization in Magnetic Nanowires Imaged by Electron Holography, *Phys. Rev. Lett* **75** (1995), 4630.
- [15] W. Wernsdorfer, B. Doudin, D. Mailly, K. Hasselbach, A. Benoit, J. Meier, J.-Ph. Ansermet, and B. Barbara, Nucleation of Magnetization Reversal in Individual Nanosized Nickel Wires , *Phys. Rev. Lett* **77** (1996), 1873.

- [16] M. Lederman, S. Schultz and M.Ozaki, Measurement of the Dynamics of the Magnetization Reversal in Individual Single-Domain Ferromagnetic Particles, *Phys. Rev. Lett* **73** (1994), 1986.
- [17] W. Wernsdorfer, E. Bonet Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, and D. Mailly, Experimental Evidence of the Néel-Brown Model of Magnetization Reversal, *Phys. Rev. Lett* **78** (1997), 1791.
- [18] A.P. Guimarães, Propriedades Magnéticas de Sistemas Granulares, *Revista Brasileira de Ensino de Física* **22**, no. 3, (2000), 382.
- [19] M. Zheng, L. Menon, H. Zeng, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, R. D. Kirby, and D. J. Sellmyer, Magnetic properties of Ni nanowires in self-assembled arrays, *Physical Review B* **62** (2000), 12282.
- [20] S. Z. Chu, S. Inoue, K. Wada and K. Kurashima, Fabrication of integrated arrays of ultrahigh density magnetic nanowires on glass by anodization and electrodeposition, *Electrochimica Acta* **51** (2005), 820.
- [21] Q. Zhan, Z. Chen, D. Xue, F. Li, H. Kunkel, X. Zhou, R. Roshko, and G. Williams, Structure and magnetic properties of Fe-Co nanowires in self-assembled arrays, *Physical Review B* **66** (2002), 134436.
- [22] J. Escrig, D. Altbir, M. Jaafar, D. Navas and M. Vásquez, Remanence of Ni nanowires arrays: Influence of size and labyrinth magnetic structure, *Physical Review B* **75** (2007), 184429.
- [23] T. M. Whitney, P. C. Searson, J. S. Jiang, and C. L. Chien, Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires, *Science* **261** (1993), 1316.

- [24] M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, A. Asenjo, D. Navas, K. Pirota, V. Prida, O. Sánchez, J.L. Baldonado, Preparation and properties of novel magnetic composite nanostructures: Arrays of nanowires in porous membranes, *Physics B* **384** (2006) 36-40
- [25] E.L. Silva, W.C. Nunes, M. Knobel, J.C. Denardin, D. Zanchet, K. Pirota, D. Navas and M. Vázquez, Transverse magnetic anisotropy of magnetoelastic origin induced in Co nanowires, *Physics B* **384** (2006) 22-24
- [26] D. C. Crew, Er. Girt, D. Suess, T. Schreft, M. Krrishnan, G. Thomas, and M. Guilot, Magnetic interactions and reversal behavior of $Nd_2Fe_{14}B$ particles diluted in a Nd matrix, *Physical Review B* **66** (2002), 184418
- [27] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **240** (1948), 599.
- [28] D. C. Crew, S. H. Farrant, P. G. McComick, R. Street, Measurement of magnetic viscosity in a Stoner-Wohlfarth material, *J. Magn. Magn. Mater.* **163** (1996), 299.
- [29] E. Della Torre, Effect of interaction on the magnetization of single domain particles, *IEEE Trans. Audio Electroacoust.*, (1966), 86.
- [30] D. C. Crew, Ph.D. thesis, The University of Western Australia, 1998.
- [31] E. P. Wohlfarth, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **232**, (1955), 208.
- [32] O. Henkel, Remanence behavior and reciprocal effects in hardmagnetic particle collectives, *Physica Status Solidi* **7** (1964), 919.

- [33] D.R.Cornejo, Ph.D. thesis, Universidade de São Paulo, 1998.
- [34] R. Skomski, “Nanomagnetics”, Topical Review, J. Phys.: Condens. Matter **15**(2003) R 841.
- [35] V. Basso, M. Lo Bue, and G. Bertotti, Interpretation of hysteresis curves and Henkel plots by the Preisach model (invited), J. Appl. Phys. **75** (1994), 5677.
- [36] R. Cammarano, P. G. McCormick and R. Street, The interrelation of reversible and irreversible magnetization, J. Appl. Phys **29** (1996), 2327.
- [37] D. C. Crew, P. G. McCormick, and R. Street, An investigation of reversible magnetization in NdFeB, J. Appl. Phys **86** (1999), 3278
- [38] D. C. Crew, R. C. Woodward, and R. Street , Reversible magnetization behavior in $Sm_2(Co, Fe, Cu, Zr)_{17}$, J.Appl.Phys **85** (1999), 5675
- [39] D. R. Cornejo, E. P. Hernández, Study of magnetization process in ordered Fe nanowire arrays. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, p. i-i+2, 2006.
- [40] Y. J. Tang, S. K. Wong, T. F. Hung, A. B. Pakhmov, and C. Y. Wong, The Reversal Mechanism and Coercivity of Pt3Co Alloy Film, IEEE Transactions on Magnetics, **37**(2001), 1306
- [41] P. Scherrer, Gottinger Nachrichten (1918); cf. also R.Zsigmondy, Kolloidchemie (3RD Ed.1920), p.324.
- [42] P. J. Flanders, An alternating-gradient magnetometer, J. Appl. Phys **63** (1988), 3940.

- [43] O. Jessensky, F. Müller, U. Gösele, Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina, *Applied Physics Letters*, **72**, (1998), 1173.
- [44] N. B. Chaure and J. M. D. Coey, Fabrication and characterization of electrodeposited $Co_{1-x}Cr_x$ nanowires, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **303** (2006), 232.
- [45] G. Bertotti, *Hysteresis in magnetism*, Academic Press, San Diego, (1998).