Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Estudo de anisotropias e processos de magnetização em nanofios de Ni e nanotubos de NiB

Karel Montero Rey

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física como
requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ci-
ências - versão corrigida.

A versão original se encontra disponível na unidade que
aloja o Programa.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo (IF - USP)

Prof. Dr. Alain Andre Quivy (IF - USP)

Prof. Dr. Valmir Antonio Chitta (IF - USP)

Prof^a. Dr^a. Vitoria Maria Tupinambá Souza Barthem (UFRJ)

Prof^a. Dr^a. Fanny Béron (Unicamp)

São Paulo
2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Rey, Karel Montero

Estudo de anisotropias e processos de magnetização em nanofios de Ni e nanotubos de NiB. São Paulo, 2018.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Física.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Departamento: Física dos Materiais e Mecânica

Área de Concentração: Magnetismo

Unitermos: 1. Magnetismo; 2. Materiais nanoestruturados; 3. Nanofios; 4. Nanotubos.

USP/IF/SBI-006/2019

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a minha esposa, Yanitsa, a meu filho, Cristian Alejandro, a meus pais, Josefa e Gonzalo. A minha avó paterna, Miriam, e a meus avós maternos, Ramón (*in memoriam*) e Ada (*in memoriam*).

PENSAMENTO

“A coisa mais bela que o homem pode experimentar é o mistério. É essa emoção fundamental que está na raiz de toda ciência e toda arte.”

Albert Einstein

AGRADECIMENTOS

Muitas são as pessoas que têm contribuído direta e indiretamente ao desenvolvimento deste trabalho e gostaria de expressar meus agradecimentos a todas.

Ao Professor Daniel Cornejo, por toda a orientação, ajuda, guia, amizade e paciência, sem ele este trabalho não teria sido possível.

Aos colegas de estudo e de laboratório: Gerson (irmão de grandes batalhas), Sérgio, Fernanda, Renato, Eduardo, Diana, Fernando, Fabio, Francisco, Gabriel.

Aos professores Toninho, Nagamine e Carmen, obrigado a todos vocês por acolher-me, pelas conversas, pelo aprendizado e pelo ambiente construído por cada um de vocês.

Ao professor Allan Quivy e a Diego Muraca, pela ajuda com as microscopias AFM e HRTEM, a Tarsis e ao pessoal do laboratório de raios X, pela ajuda com as medidas e interpretação dos resultados.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001. Agradeço por isso.

Ao Instituto de Física da USP, à CPG, especialmente a Éber, Andrea e Paula, pelo apoio e orientações e pelo ótimo trabalho que fazem; e aos professores, por toda a ajuda, dedicação e ensino.

A todos os meus amigos da graduação, da universidade e de Cuba: Ana, Aliozha, Armando, Edwin, Joaquín, Raudel, Yulier, Renier, Govea, Yurimiler, Mariño, Fidel, Boris, Manuel, Yoel, enfim, a todos que me acompanharam nos meus inícios na Física e contribuíram enormemente para minha formação, amigos da vida, que me apoiaram sempre.

Gostaria de agradecer também a meus colegas da Universidade de Las Tunas, em especial a Rafael e Isidro, pela amizade e ensino e por acolher-me como família.

Por último, mas não menos importante, gostaria de agradecer a minha esposa, Yanitsa, por sempre ter me apoiado, ajudado, compreendido e sacrificado tantas coisas por mim, obrigado pelo amor, sem você não teria chegado ao final deste caminho. Obrigado a meu filho, Cristian, pela paciência, compreensão e por ser uma fonte de força para eu seguir adiante. A toda minha família, especialmente a meu pai, Gonzalo, e minha mãe, Josefa, obrigado por toda a ajuda e apoio e por acreditar sempre em mim. Agradeço a minha avó Miriam e a meu tio Guillermo, por sempre me incentivarem, por serem um exemplo e transmitir-me o amor pelo estudo. Obrigado a meus avós Ramón (Mongo) e Ada (Miningue), por todo amor e por ser meus

segundos pais embora não estejam mais presentes fisicamente, sempre estarão em meu coração.

Obrigado a meu irmão, tios, primos, toda a família, pelo carinho e pelo apoio.

Agradeço a todos! Muito obrigado!

RESUMO

O estudo e conhecimento do magnetismo é muito importante para a nossa sociedade, devido ao grande número de aplicações que envolvem as propriedades magnéticas. Por isso, umas das problemáticas vigentes em física do estado sólido é o estudo, conhecimento e controle deste tipo de propriedades em diferentes tipos de materiais, dentre os quais encontram-se materiais de dimensões nanométrica como nanofios e nanotubos.

No presente trabalho temos como objetivo a realização de estudos sobre propriedades magnéticas tais como anisotropia e magnetização em sistemas formados por nanofios de Ni eletrodepositados em alumina nanoporosa, e nanotubos de NiB crescidos em membrana porosa de polycarbonato.

A caracterização microestrutural das amostras de nanofios de Ni foi realizada por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. Os resultados mostraram que os nanofios de Ni tinham diâmetros de aproximadamente 60 nm, são policristalinos com estrutura predominante fcc, embora também foram encontrados grãos minoritários de estrutura hcp. O tamanho de grão esteve na faixa entre 5 e 15nm, aproximadamente.

Por outro lado, os nanotubos de NiB estavam formados por uma liga amorfa de composição $\text{Ni}_{80}\text{B}_{20}$, com a presença de uma porção minoritária de pequenos cristalitos de NiB. Os nanotubos tinham comprimentos de 20 μm aproximadamente, diâmetro externo de 400 nm e espessuras das paredes na faixa entre 50 e 160 nm.

Todas as amostras foram caracterizadas magneticamente a partir de medidas de ciclos de histerese, curvas de remanências isotérmica e desmagnetizante (para a obtenção de curvas ΔM) e curvas de inversão de primeira ordem (para o cálculo das distribuições FORC).

Um novo modelo fenomenológico para estudar anisotropias, desenvolvido em nosso grupo de pesquisa, permitiu a determinação das constantes de anisotropias K_I (constante de anisotropia magneto-cristalina de segunda ordem) e K_u (constante de anisotropia uniaxial) nos sistemas de nanofios de Ni. Os resultados mostraram que a constante de anisotropia K_I cresce conforme aumenta o comprimento dos nanofios, ficando próximo e até superior ao valor correspondente ao Ni massivo. O processo de nucleação e propagação de paredes de domínios transversais foi confirmado como mecanismo de inversão da magnetização nos nanofios, por meio da aplicação de um modelo analítico que determina o campo de nucleação do sistema. A

importância das interações dipolares no comportamento magnético global destes sistemas foi evidenciada pela determinação das curvas ΔM e das distribuições FORC.

No caso dos nanotubos de NiB foi determinado que o mecanismo de inversão da magnetização corresponde à nucleação e propagação de vórtices, como acontece em outros sistemas similares. No entanto, foi observado que a espessura da parede do tubo tem um papel importante, porque foi verificado que a coercividade dos nanotubos decresce se a parede deles é suficientemente grossa em comparação com o tamanho de parede de domínio do Ni. Também para estes sistemas, as curvas ΔM e das distribuições FORC mostraram a predominância de interações desmagnetizantes.

Palavras-chave: Magnetismo; Materiais nanoestruturados; Nanofios; Nanotubos.

ABSTRACT

The study and knowledge of magnetism is very important for our society, due to the large number of applications involving magnetic properties. Therefore, one of the current problems in solid state physics is the study, knowledge and control of this type of properties in different types of materials, among which are materials of nanometric dimensions such as nanowires and nanotubes.

In the present work, we have carried out studies on magnetic properties such as anisotropy and magnetization in systems formed by Ni nanowires electrodeposited in nanoporous alumina, and NiB nanotubes grown in polycarbonate porous membrane.

The microstructural characterization of Ni nanowire samples was performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy and high-resolution transmission electron microscopy. The results showed that Ni nanowires had diameters of approximately 60 nm, are polycrystalline with predominant fcc structure, although a minor fraction of hcp structure was also found. The grain size was in the range between 5 and 15 nm, approximately.

On the other hand, the NiB nanotube samples were formed by an amorphous alloy of Ni₈₀B₂₀ composition, with the presence of a minor portion of small NiB crystallites. The nanotubes had lengths of approximately 20 μ m, external diameter of 400 nm and wall thicknesses in the range of 50 to 160 nm.

All the samples were magnetically characterized by measurements of hysteresis cycles, isothermal and demagnetizing remanence curves (to obtain ΔM curves) and first-order reversal curves (for calculating FORC distributions).

A new phenomenological model to study anisotropies, developed in our research group, allowed the determination of the anisotropy constants K_I (second order magnetocrystalline anisotropy constant) and K_u (uniaxial anisotropy constant) in the Ni nanowire systems. The results showed that the anisotropy constant K_I increases as the nanowire length increases, being close to and even higher than the Ni bulk value. The process of nucleation and propagation of transverse domain walls was confirmed as the mechanism for magnetization reversal in nanowires. This result was obtained by applying an analytical model that determines the nucleation field of the system. The importance of the dipolar interactions on the global magnetic behavior for these systems was evidenced by the determination of the ΔM curves and the FORC distributions.

In the case of NiB nanotubes, it was determined that the magnetization reversal mechanism corresponds to the nucleation and propagation of vortices, as in other similar systems.

However, it has been observed that the wall thickness of the tube plays an important role because it has been found that the coercivity of the nanotubes decreases if their walls are thick enough compared to the Ni domain wall size. Also, for these systems, the ΔM curves and the FORC distributions showed the predominance of demagnetizing interactions.

Keywords: Magnetism; Nanostructured Materials; Nanowires; Nanotubes.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1-1. Ciclo de histerese de uma amostra de nanofios de Ni medido na direção paralela ao eixo longitudinal dos nanofios	18
Figura 2.2-1. Barreira de energia para inverter a magnetização uma partícula superparamagnética num campo magnético aplicado. Imagem tirada de [1].....	21
Figura 3.1-1. Perfil da densidade de energia de anisotropia do sistema de nanofios, para diferentes valores de K_{eff} , com $K_1 > 0$ (a), e $K_1 < 0$ (b).	29
Figura 3.1-2. (a) Representação de nanofio com os grãos magnéticos que o compõem. (b) Um dos grãos no nanofio e os eixos de fácil magnetização. (c) Eixo de fácil magnetização (em vermelho) quando o grão tem alta coercividade. (d) Possível orientação do eixo de fácil magnetização (em vermelho) para um grão de baixa coercividade.....	31
Figura 3.1-3. Exemplo ilustrativo de uma curva de desmagnetização ac. Imagem tirada do livro “Histerese em magnetismo” de Giorgio Bertotti (Cortesia de Daniel Cornejo e Martino Lo Bue) [33].....	33
Figura 3.1-4. Duas curvas de magnetização inicial obtidas partindo de estados desmagnetizados diferentes.....	34
Figura 3.2-1. Medida FORC para uma amostra de nanofios de Ni obtida a partir de 120 s de deposição (NFNi120).....	37
Figura 3.3-1. Relação $\alpha\beta$, sendo $\beta = rR$	41
Figura 3.3-2. Raio crítico para a existência do modo transversal em nanotubos. Imagem tirada de [19].....	42
Figura 4.1-1. Porta-amostra utilizado nos processos químicos de eletropolimento, anodização e eletrodeposição.	44
Figura 4.1-2. Medidas de corrente elétrica feitas para o monitoramento dos processos de obtenção das amostras: a) primeira anodização, b) segunda anodização	46
Figura 4.1-3. Medida de corrente elétrica feita para o monitoramento do processo de deposição. Amostra depositada durante 120 s	46
Figura 4.1-4. Representação esquemática do processo de obtenção dos nanofios. Aparência da amostra após cada processo: a) primeira anodização, b) remoção, c) segunda anodização e d) deposição dos nanofios [40]	47

Figura 4.2-1. Imagem MEV de uma matriz nanoporosa de alumina feita em: a) ácido sulfúrico, b) ácido oxálico e c) ácido fosfórico.....	48
Figura 4.2-2. Imagens de AFM do substrato padrão usado. Tamanho de medida de 3 μm (a), tamanho de medida de 1 μm (b).	49
Figura 4.2-3. Microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofios de Ni. Distância interplanar típica de uma amostra de Ni com estrutura cristalina fcc.....	50
Figura 4.2-4. Microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofios de Ni. Distância interplanar típica de uma amostra de Ni com estrutura cristalina hcp.....	51
Figura 4.2-5. Microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofios de Ni. Distância interplanar típica de uma amostra de Ni com estrutura cristalina hcp.....	51
Figura 4.2-6. Histograma que mostra a distribuição de nanopartículas na superfície de um nanofio de Ni	52
Figura 4.2-7. Microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofio de Ni. Nanopartículas encontradas na superfície de um nanofio.....	52
Figura 4.3-1. Difratograma de raios X: a) amostra com nanofios de Ni	53
Figura 4.4-1. Imagem SEM dos nanotubos de NiB depositados na membrana de policarbonato porosa.....	55
Figura 5.1-1. Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) LakeShore, modelo 7404.....	57
Figura 5.1-2. Ciclos de histerese medidos nas direções paralela (0°) e perpendicular (90°) ao eixo longitudinal dos nanofios para uma mostra preparada a 32.5 V durante 30 s.....	59
Figura 5.1-3. Curvas de coercividade em função do ângulo. Amostra feita a 32.5V e depositada durante 30 s.....	60
Figura 5.1-4. Curva de remanência relativa em função do ângulo. Amostra obtida por deposição de Ni durante 30s	61
Figura 5.2-1. Ciclos de histerese medidos na direção paralela (0°) e perpendicular (90°) para as amostras de nanofios de Ni: a) amostra NFNi20s; b) amostra NFNi40s	63
Figura 5.2-2. Ciclos de histerese medidos na direção paralela (0°) e perpendicular (90°) para as amostras de nanofios de Ni: a) amostra NFNi80s; b) Amostra NFNi120s	64
Figura 5.2-3. Coercividades e remanências relativas medidas a partir dos ciclos de histerese dos nanofios de Ni.....	65
Figura 5.2-4. Campo coercivo em função do ângulo entre a direção longitudinal dos nanofio e o campo magnético aplicado: a) amostra NFNi20s; b) amostra NFNi40s	66
Figura 5.2-5. Campo coercivo em função do ângulo entre a direção longitudinal dos nanofio e o campo magnético aplicado: a) amostra NFNi80s; b) amostra NFNi120s	67

Figura 5.2-6. Comportamento da coercividade em função do ângulo, comparação entre resultados experimentais (círculos) e simulações para as amostras (a) NFNi20s e (b) NFNi40s.....	69
Figura 5.2-7. Comportamento da coercividade em função do ângulo, comparação entre resultados experimentais (círculos) e simulações para as amostras (a) NFNi80s e (b) NFNi120s.....	70
Figura 5.2-8. Constantes de anisotropia magneto-cristalina usadas para cada amostra de nanofios de Ni nas simulações.....	71
Figura 5.2-9. Curvas de remanências relativas em função do ângulo entre a direção longitudinal dos nanofio e o campo magnético aplicado: a) amostra NFNi20s; b) amostra NFNi40s.....	72
Figura 5.2-10. Curvas de remanências relativas em função do ângulo entre a direção longitudinal dos nanofio e o campo magnético aplicado: a) amostra NFNi80s; b) amostra NFNi120s.....	73
Figura 5.2-11. Curva MdH , $MrAH$ (obtida depois de realizar desmagnetização ac com $\theta = 0^\circ$) e $MrBH$ (obtida depois de realizar uma desmagnetização ac com $\theta = 90^\circ$) normalizadas pela remanência MR . Amostra NFNi20s (a) e amostra NFNi40s (b). Todas as medidas foram feitas com $\theta = 0^\circ$	75
Figura 5.2-12. Curva MdH , $MrAH$ (obtida depois de realizar uma desmagnetização ac com $\theta = 0^\circ$) e $MrBH$ (obtida depois de realizar uma desmagnetização ac com $\theta = 90^\circ$) normalizadas pela remanência MR . Amostra NFNi80s (a) e amostra NFNi120s (b). Todas as medidas foram feitas com $\theta = 0^\circ$	76
Figura 5.2-13. Curvas de magnetização inicial medidas na direção paralela ao comprimento dos fios depois de fazer uma desmagnetização ac nas direções paralela e perpendicular respectivamente ao eixo principal dos nanofios: a) amostra NFNi20s; b) amostra NFNi40s.....	77
Figura 5.2-14. Curvas de magnetização inicial medidas na direção paralela ao comprimento dos fios depois de fazer uma desmagnetização ac nas direções paralela e perpendicular respectivamente ao eixo principal dos nanofios: a) amostra NFNi80s; b) amostra NFNi120s.....	78
Figura 5.2-15. Constante de anisotropia uniaxial (círculos) e constante de anisotropia $K1$ (quadrados) em função do tempo de deposição para as amostras de nanofios de Ni	80

Figura 5.2-16. Curvas Delta M. a) Amostra NFNi20s e b) Amostra NFNi40s.....	82
Figura 5.2-17. Curvas Delta M. a) Amostra NFNi80s e b) Amostra NFNi120s.....	83
Figura 5.2-18. Distribuição FORC para a amostra NWNi120s medida na direção paralela ao eixo principal dos nanofios.....	85
Figura 5.2-19. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanofios para a amostra NFNi20s.....	86
Figura 5.2-20. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanofios para a amostra NFNi40s.....	87
Figura 5.2-21. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanofios para a amostra NFNi80s.....	88
Figura 5.2-22. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanofios para a amostra NFNi120s.....	89
Figura 5.2-23. Perfil vertical para $H_c = 750$ Oe (a) e perfil horizontal para $H_u = 0$ Oe (b), para a amostra NFNi120s.	91
Figura 5.2-24. a) Largura da distribuição do campo de interações e b) posição do centro dos picos em função do tempo de deposição respectivamente para as amostras de nanofios de níquel.....	92
Figura 5.2-25. a) Largura da distribuição do campo coercivo e b) posição do centro dos picos em função do tempo de deposição respectivamente para as amostras de nanofios de níquel	94
Figura 6.1-1. Magnetização de saturação específica em função do tempo de deposição para as amostras de nanotubos de NiB	97
Figura 6.1-2. Curvas de histerese medidas com o campo aplicado nas direções $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ para as amostras a) NTNiB2,5 e b) NTNiB5,0.....	98
Figura 6.1-3. Curvas de histerese medidas com o campo aplicado nas direções $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ para as amostras a) NTNiB10 e b) NTNiB20.....	99
Figura 6.1-4. Curvas de coercividade em função do ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo longitudinal dos nanotubos de NiB, para cada amostra.....	100
Figura 6.2-1. Comportamento da coercividade em função do ângulo, comparação entre resultados experimentais (círculos) e simulações (linhas sólidas) para as amostras (a) NTNi-B-20min e (b) NTNi-B-10min respectivamente.....	102
Figura 6.2-2. Comportamento da coercividade em função do ângulo, comparação entre resultados experimentais (círculos) e simulações (linhas sólidas) para as amostras (a) NTNi-B-5min e (b) NTNi-B-2.5min respectivamente.....	103

Figura 6.2-3. Valores da magnetização de saturação utilizada para a simulação em cada amostra	104
Figura 6.3-1. Curvas ΔM para as amostras de nanotubos a) NTNiB-20 e b) NTNiB-10, nas direções paralela (quadrados) e perpendicular (círculos)	106
Figura 6.3-2. Curvas ΔM para as amostras de nanotubos a) NTNiB-5 e b) NTNiB-2.5 nas direções paralela (quadrados) e perpendicular (círculos)	107
Figura 6.4-1. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanotubos para a amostra NTNiB2,5min.....	109
Figura 6.4-2. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanotubos para a amostra NTNiB5min.....	110
Figura 6.4-3. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanotubos para a amostra NTNiB10min.....	111
Figura 6.4-4. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanotubos para a amostra NTNiB20min.....	112
Figura 6.4-5. a) Distribuição de coercividade (ΔH_c), b) Posição dos picos das distribuições de coercividade. Cada gráfico é feito para 0° e para 90° , em função do tempo de obtenção das amostras	113
Figura 6.4-6. a) Campo magnético de interações (ΔH_U): b) posição dos picos das distribuições de interações. Cada gráfico é feito para 0° e para 90° , para o pico reversível (pico 1) e pico irreversível (pico 2), em função do tempo de obtenção das amostras	114

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.2.1. Diâmetros críticos superparamagnéticos calculados para esferas de distintos materiais em temperatura ambiente [6]	23
Tabela 4.1.1. Amostras de nanofios de Ni obtidas por eletrodeposição.....	47
Tabela 4.3.1. Resultados obtidos a partir das medidas de difração de raios X para os nanofios de Ni.....	54
Tabela 4.4.1. Relação e algumas medidas características das amostras de nanotubos de NiB estudadas.....	55
Tabela 5.2.1. Resultado do ajuste para as curvas de remanências relativas	74
Tabela 5.2.2. Resultados sobre cálculo de anisotropias para as amostras de nanofios de Ni...	80

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução.....	15
Capítulo 2. Aspectos básicos do magnetismo em nanoestruturas	17
2.1. Magnetismo	17
2.1.1. Energia livre magnética e anisotropia magnética	19
2.2. Nanoestruturas magnéticas	20
2.2.1. Nanopartículas	21
2.2.2. Nanofios e nanotubos	23
2.3. Processos de magnetização em nanofios e nanotubos	24
Capítulo 3. Modelos e procedimentos propostos	26
3.1. Modelo fenomenológico para determinar anisotropias de nanofios	26
3.1.1. Aspectos termodinâmicos do sistema de nanofios	26
3.1.2. Anisotropia e energia livre do sistema de nanofios	27
3.2. Curvas de inversão de primeira ordem (FORC)	36
3.3. Modelo para o estudo de mecanismos de inversão da magnetização	38
3.3.1. Mecanismos de inversão da magnetização em nanofios	38
3.3.2. Mecanismos de inversão da magnetização em nanotubos	40
Capítulo 4. Produção e caracterização estrutural das amostras	43
4.1. Obtenção das amostras de nanofios	43
4.2. Medidas de microscopia	48
4.2.1. Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)	48
4.2.2. Medidas de microscopia de força atômica (AFM)	48
4.2.3. Microscopia eletrônica de alta resolução	50
4.3. Medidas de difração de raios X	53
4.4. Amostras de nanotubos	54

Capítulo 5.	Caracterização magnética dos nanofios de Ni.....	57
5.1.	Descrição da metodologia.....	57
5.2.	Medidas e análises	62
5.2.1.	Histerese dos nanofios de Ni.....	62
5.2.2.	Coercividade e remanências relativas em função do ângulo	65
5.2.3.	Processos de inversão da magnetização em nanofios de Ni	68
5.2.4.	Remanências relativas em função do ângulo	71
5.2.5.	Curvas de remanências.....	74
5.2.6.	Curvas de magnetização inicial e K_u	77
5.2.7.	Estudo de interações a partir de curvas ΔM	81
5.2.8.	Diagramas FORC dos nanofios de Ni.....	84
Capítulo 6.	Caracterização magnética dos nanotubos de NiB.....	96
6.1.	Histerese de nanotubos de NiB	96
6.2.	Processos de inversão da magnetização em nanotubos de NiB.....	100
6.3.	Medidas de remanências e curvas ΔM	105
6.4.	Diagramas FORC de nanotubos de NiB	108
Capítulo 7.	Conclusões.....	116
Bibliografia.....		118
Anexo A.	Lista de símbolos.	123
Anexo B.	Tabela de unidades de medidas e conversões.....	123
Anexo C.	Programa de tratamento das FORC.....	124

Capítulo 1. Introdução

Desde a antiguidade o homem esteve interessado em desvendar os mistérios da natureza, dos quais, um dos mais fascinantes é o magnetismo. A propriedade de alguns materiais de atrair o ferro mediante a “ação a distância” intrigou gerações de cientistas, e o magnetismo ainda é um ramo da física extensamente estudado [1, 2].

Por anos os cientistas têm pesquisado a forma de obter materiais magnéticos e suas propriedades para aplicá-los. Hoje, na era da nanotecnologia, procura-se diminuir cada vez mais o tamanho dos aparelhos e dispositivos, para isso, os materiais magnéticos têm um papel muito importante, já que são aplicados em sensores, spintrônica, dispositivos de gravação, dispositivos eletrônicos etc. [1-5]. Ao utilizar o prefixo nano, usualmente refere-se o fato de que ao menos uma das dimensões do sistema estudado se encontra na faixa de 1 a 100 nanômetros [6]; como exemplo desses tipos de sistema podem-se citar os filmes finos, nanofios e nanotubos.

O presente trabalho está orientado a abordar o problema de entendimento e controle de propriedades magnéticas, para tanto, o objetivo é o estudo de propriedades magnéticas tais como anisotropia e magnetização envolvendo nanoestruturas com nanofios de Ni e nanotubos de NiB. As amostras, algumas preparadas em laboratório e outras obtidas por meio de colaborações com outros grupos, foram caracterizadas microestruturalmente, e os comportamentos da magnetização, histerese e anisotropia dos elementos ferromagnéticos medidos e estudados. A aplicação de um modelo fenomenológico novo para estudar anisotropias resulta na determinação das constantes de anisotropias nos sistemas de nanofios, e um estudo do comportamento das curvas de inversão de primeira ordem (FORC) permite inferir o processo de magnetização nos sistemas estudados.

Nesta tese são estudados nanofios e nanotubos ferromagnéticos. Os nanofios são obtidos por eletrodeposição em matriz nanoporosa de alumina e os nanotubos por deposição em ausência de eletrodos (*electroless deposition*). Os nanofios obtidos são de níquel, enquanto os nanotubos são compostos por uma liga amorfa de níquel-boro. O estudo principal é baseado na caracterização das interações magnéticas, anisotropias e mecanismos de inversão da magnetização dos sistemas estudados. Dita caracterização é feita a partir de medidas de histerese, curvas delta M (ΔM) e curvas de inversão de primeira ordem (FORC, *First-Order Reversal Curves*).

No Capítulo 2, traz-se uma revisão da literatura sobre aspectos básicos do magnetismo em nanoestruturas, contendo os conceitos básicos e alguns fundamentos utilizados no trabalho. São apresentadas algumas características de sistemas magnéticos como nanopartículas,

nanofios e nanotubos. Também são mostradas dependências de algumas propriedades com o tamanho das partículas e uma introdução à energia livre magnética, anisotropia magnética e processos de magnetização em nanofios e nanotubos.

Um novo modelo fenomenológico de caracterização magnética de nanofios é apresentado no Capítulo 3. Este modelo, inspirado pelo trabalho apresentado na referência [7], é aplicável inicialmente para sistemas de nanofios com estrutura cristalina cúbica, como é o caso dos nanofios de níquel, e tem como objetivo o estudo das anisotropias desse tipo de sistemas. Ao final do capítulo, pode ser encontrado o modelo analítico utilizado para estudar os processos de inversão da magnetização a partir de medidas de coercividade em função do ângulo entre o campo aplicado e o eixo dos nanofios.

O Capítulo 4 apresenta os materiais e métodos experimentais utilizados na obtenção das amostras. Também são mostrados os resultados das medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), microscopia eletrônica de alta resolução (HRTEM), microscopia de força atômica (AFM) e resultados das medidas de difração de raios X feitas nas amostras.

Os resultados das medidas magnéticas (histerese, curvas de desmagnetização, FORC e simulações de processos de inversão da magnetização) são exibidos no Capítulo 5, conjuntamente com as análises e discussão dos resultados para as amostras com nanofios de níquel; os resultados para os nanotubos de NiB serão apresentados no Capítulo 6.

Finalmente, no Capítulo 7 são apresentadas as conclusões dos principais resultados do trabalho.

Capítulo 2. Aspectos básicos do magnetismo em nanoestruturas

Neste capítulo serão apresentados alguns aspectos básicos sobre o magnetismo em nanoestruturas para melhor entendimento do trabalho realizado. Apresentar-se-ão características da histerese magnética, anisotropia magnética e magnetização de nanoestruturas tais como nanopartículas, nanofios e nanotubos.

2.1. Magnetismo

O magnetismo nos materiais é originado basicamente pelo momento magnético dos átomos que constituem o material. Esse momento magnético $\mathbf{m}$ dos átomos em nanoestruturas é devido principalmente ao momento magnético dos elétrons das capas internas parcialmente preenchidas em metais de transição como níquel, cobalto e ferro, em metais de terras raras como o neodímio, samário, gadolínio entre outros, e em ligas desses metais com outros elementos químicos [1, 3, 4, 8, 9].

Num átomo, o momento magnético é criado pela interação de troca intra-atômica seguindo as regras de Hund, o que favorece o alinhamento dos spins na escala atômica. Por outro lado, o ferromagnetismo precisa de interações de trocas interatômicas para garantir o alinhamento paralelo dos momentos magnéticos de átomos vizinhos. O momento magnético resultante origina a magnetização, a qual está definida como o momento magnético por unidade de volume ($\mathbf{M} = \mathbf{m}/V$) [1, 3, 4, 8-10].

O acoplamento do momento angular de spin dos elétrons e seu momento angular orbital em combinação com as interações com o campo cristalino dão lugar à anisotropia magnética. No mais simples dos casos, esta anisotropia é do tipo uniaxial e é descrita pela constante de anisotropia de segunda ordem (K_1). Essa constante de anisotropia é igual à densidade de energia necessária para mudar a magnetização do eixo de fácil magnetização ao eixo duro. Outra contribuição à anisotropia nas amostras é a anisotropia de forma, que tem origem nas interações dipolares do sistema. Em nanoestruturas, contribuições das anisotropias de forma, de superfície e de interface se tornam mais importantes, particularmente em materiais cúbicos, onde para amostras massivas a constante de anisotropia de mais baixa ordem é praticamente zero [8, 9].

Em amostras ferromagnéticas, um campo magnético aplicado $\mathbf{H}$ muda a magnetização do sistema a partir de uma rotação dos momentos magnéticos na direção do campo. Isso acontece sempre que o sistema tenha energia necessária para vencer a barreira de energia de

anisotropia que existe entre os diferentes estados magnetizados. A natureza não-linear entre o campo magnético aplicado e a magnetização dá lugar à histerese magnética.

Nas curvas de histerese, há dois pontos que representam propriedades de crucial importância para aplicações tecnológicas e para a pesquisa, a magnetização remanente relativa (m_r) e o campo coercivo (H_c). Todos os valores de magnetização mostrados nos ciclos de histerese estão normalizados, divididos pela magnetização de saturação M_s , que é a magnetização máxima alcançada por um material ferromagnético submetido a um campo magnético externo [11]. A magnetização remanente é definida como a magnetização a campo zero depois de se haver aplicado um campo magnético intenso suficiente para alinhar os momentos magnéticos da amostra na direção do campo magnético aplicado (saturar a amostra). Enquanto o campo coercivo é definido como aquele necessário para trazer a magnetização ao valor zero novamente [1, 3, 4, 8, 9].

Na figura 2.1-1, vê-se um ciclo de histerese típico de uma amostra de nanofios de Ni medido na direção paralela ao eixo maior dos nanofios. Pode-se observar ainda um valor de magnetização remanente relativa de 0,75 e um campo coercivo de 600 Oe.

Figura 2.1-1. Ciclo de histerese de uma amostra de nanofios de Ni medido na direção paralela ao eixo longitudinal dos nanofios

2.1.1. Energia livre magnética e anisotropia magnética

Para estudar alguns aspectos termodinâmicos de materiais ferromagnéticos é utilizada a energia livre de Gibbs, dada pela seguinte equação [6]:

$$G = \int_V (U - T \cdot S - \sigma \cdot \varepsilon - \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}) dV \quad (2.1)$$

Sendo U a energia interna do sistema, T a temperatura, S a entropia, σ e ε os tensores de tensão e deformação respectivamente, $\mathbf{M}$ a magnetização e $\mathbf{H}$ o campo magnético aplicado. Na energia interna estão incluídos termos de energia relacionados com a interação de troca, anisotropia, interações magnetostáticas ou dipolares e magneto-elasticidade. O último termo da equação descreve a interação entre a magnetização e um campo magnético aplicado [6].

A interação de troca é responsável pelo ordenamento magnético nos materiais ferromagnéticos. Essa interação é devida a efeitos quânticos e não tem análogo clássico. O hamiltoniano que descreve a interação de troca entre dois spins $\mathbf{S}_i$ e $\mathbf{S}_j$ é dado pela equação (2.2), sendo J a constante de troca, que é uma medida de intensidade da interação magnética[6]:

$$\mathcal{H} = -2J \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j \quad (2.2)$$

Por outro lado, a energia magnetostática é medida pela energia magnética da amostra dentro do próprio campo magnético. O campo da amostra é chamado de desmagnetizante $\mathbf{H}_d$, consequência da divergência da magnetização. Essa energia dipolar é representada pela equação (2.3), onde a integral é calculada sobre todo o volume da amostra [6]:

$$E_{ms} = -\frac{1}{2} \mu_0 \int_V \mathbf{H}_d \cdot \mathbf{M} dV \quad (2.3)$$

A energia magnetostática de amostras com forma elipsoidal é relativamente simples de calcular, já que o campo magnético é o mesmo em todos os pontos da amostra. Nos casos-limite, como filmes finos e nanofios, o campo desmagnetizante pode ser calculado usando a expressão (2.4), onde N_d é um fator desmagnetizante que depende da forma das amostras e da direção da magnetização:

$$\mathbf{H}_d = -N_d \cdot \mathbf{M} \quad (2.4)$$

Para o caso específico de nanofios e nanotubos, o fator desmagnetizante será explicado mais detalhadamente no Capítulo 3.

A energia de amostras magneticamente ordenadas depende da direção que forma a magnetização com determinados eixos da estrutura. Essa dependência da energia ou de alguma propriedade magnética com a direção é o que se conhece como anisotropia magnética. No mais simples dos casos, o sólido tem um eixo onde a energia é mínima. A anisotropia magnética pode ser originada por várias causas, e as mais importantes anisotropias magnéticas são mencionadas a seguir. [3]

- Anisotropia magneto-cristalina: refere a tendência da magnetização de ficar orientada na direção de algum eixo cristalino específico.
- Anisotropia de forma: a magnetização é afetada pela forma macroscópica do sólido.
- Anisotropia magnética induzida: direções específicas na magnetização podem ser estabilizadas procedendo-se a um tratamento térmico na amostra em presença de um campo magnético aplicado.
- Anisotropia magneto-elástica: a magnetização leva a uma deformação espontânea no material.
- Anisotropia de superfície e interface: superfícies e interfaces também exibem diferentes propriedades magnéticas em comparação com amostras massivas devido a seus meios assimétricos.

2.2. Nanoestruturas magnéticas

O magnetismo de amostras com dimensões de escala nanométrica (tipicamente na faixa de 1nm a 100 nm) tem dado lugar ao surgimento do nanomagnetismo e com ele ao estudo de novos fenômenos. Sistemas magnéticos com alguma dimensão na escala dos nanômetros são objeto de grande e crescente interesse, em maior medida devido ao imenso potencial em aplicações de nanotecnologia. Essas aplicações incluem memórias como MRAM, dispositivos de gravação de alta densidade, cabeças de leitura de discos rígidos, sensores de campo, entre outras aplicações em áreas tais como biofísica e medicina. [5, 6, 8]

Os novos fenômenos observados no magnetismo nessa escala têm origem basicamente no fato de que o sistema apresenta dimensões comparáveis a alguns comprimentos característicos, tais como tamanho dos domínios magnéticos, largura de parede de domínio, comprimento de troca, tamanho crítico para existência de partículas monodomínios, entre outros.

As nanoestruturas magnéticas podem ser produzidas em uma ampla faixa de geometrias e utilizando diversas técnicas. Entre essas estruturas, podem-se mencionar nanopartículas, nanofios e nanotubos.

2.2.1. Nanopartículas

Muitos sistemas estudados em nanomagnetismo são formados por pequenos grãos ou partículas nanoscópicas. O estudo, conhecimento e controle das propriedades magnéticas das partículas são fundamentais para o desenvolvimento de aplicações. Em geral, o comportamento magnético de pequenas partículas é fortemente dependente de suas dimensões. O superparamagnetismo é um exemplo desse tipo de comportamento, como se mostra a seguir. [6]

2.2.1.1. Superparamagnetismo

Para que o momento magnético de uma partícula magnética inverta o sentido, ele tem que vencer uma barreira de energia de anisotropia. No caso das partículas nanométricas ($\sim 10\text{ nm}$), o momento magnético fica instável quando a barreira de energia ($\Delta = KV$) é comparável à energia térmica $k_B T$, sendo k_B a constante de Boltzman e T a temperatura. Nessas condições, as partículas se comportam como superparamagnetos, já que o momento magnético dessas partículas é da ordem de 10^4 magnetons de Bohr (μ_B), e a magnetização em função de um campo externo H é equivalente à de um material paramagnético. O momento magnético de ditas partículas oscila entre duas possíveis orientações, de forma que o momento magnético médio no tempo será zero.

Ao ser aplicado um campo magnético externo, a barreira de energia torna-se assimétrica, como é mostrado na figura 2.2-1, e segue a relação: $\Delta^\pm = \Delta \pm \mu_0 m H \cos \theta_0$, onde θ_0 é o ângulo entre o momento magnético da partícula e o campo magnético aplicado. [1]

Figura 2.2-1. Barreira de energia para inverter a magnetização uma partícula superparamagnética num campo magnético aplicado. Imagem tirada de [1].

Néel propôs que o tempo de relaxação para o spin inverter a direção é determinado pelo produto da frequência com que este tenta pular a barreira (τ_0^{-1}) pela probabilidade de Boltzman, dada por $\exp(-\Delta/k_B T)$. Existe certa probabilidade de a partícula ter uma energia térmica E_t , e a equação de Boltzman calcula dita probabilidade de a partícula ter essa energia. Assim, o tempo de relaxação pode ser calculado como o inverso da frequência, por meio de uma equação conhecida como a Lei de Néel-Arrhenius: [1]

$$\tau = \tau_0 \exp[\Delta/k_B T] \quad (2.5)$$

Se uma medida é feita com uma janela de tempo maior do que o tempo de relaxação, a magnetização é zero, e se diz que a partícula se encontra no regime superparamagnético. Assim, supondo um tempo de medida τ_m igual ao tempo de relaxação da equação (2.5), pode-se calcular a temperatura de bloqueio da partícula. Então, a temperatura de bloqueio T_B pode ser determinada pela equação (2.6) e representa a temperatura abaixo da qual a partícula estará bloqueada, ou seja, ao efetuar uma medida a uma temperatura abaixo de T_B , obtém-se um valor de magnetização diferente de zero.

$$T_B = \frac{\Delta}{k_B \cdot \ln(\frac{\tau_m}{\tau_0})} \quad (2.6)$$

As nanopartículas que não são suficientemente pequenas para ser excitadas termicamente sobre a barreira de potencial podem ainda assim exibir flutuações espontâneas de seu momento magnético em torno de seu mínimo de energia. Fazendo a energia de anisotropia uniaxial igual à energia térmica ($K_u V \sin^2 \theta = k_B T$), verifica-se que o ângulo médio de desvio da magnetização é: $\theta \approx \left(k_B T / K_u V\right)^{\frac{1}{2}}$. A magnetização da partícula é $M_s \cos \theta \approx M_s \left(1 - \theta^2 / 2\right)$ a forma, há uma diminuição da magnetização que varia linearmente com a temperatura devido às excitações coletivas[1]:

$$M \approx M_s \left(1 - \frac{k_B T}{2 K_u V}\right) \quad (2.7)$$

Essas flutuações termicamente excitadas são esperadas em partículas maiores do que 10 nm com interações de troca ferromagnéticas. [1]

Guimarães[6] mostra o cálculo do volume crítico superparamagnético (V_{cr}^{spm}) para partículas pequenas. O autor considera uma partícula esférica a uma temperatura T e, substituindo os valores para o tempo de medida $\tau = 100\text{ s}$ e $\tau_0 = 10^{-9}\text{ s}$ na equação (2.5), obtém a expressão para o volume crítico superparamagnético, dado pela equação (2.8), e para o diâmetro crítico superparamagnético, dado pela equação (2.9), de esferas de vários materiais em temperatura ambiente.

$$V_{cr}^{spm} \approx \frac{25k_B T}{K} \quad (2.8)$$

$$D_{cr}^{spm} = \left(\frac{6}{\pi} V_{cr}^{spm} \right)^{1/3} \quad (2.9)$$

Os resultados dos cálculos do diâmetro crítico superparamagnético são mostrados na tabela 2.2.1. [6]

Tabela 2.2.1. Diâmetros críticos superparamagnéticos calculados para esferas de distintos materiais em temperatura ambiente [6]

Material	$\alpha - Fe$	Co	Ni	Fe_3O_4	$SmCo_5$
$D_{cr}^{spm} (nm)$	16	8	35	4	2

O cálculo da temperatura de bloqueio, magnetização de saturação, volume crítico superparamagnético e diâmetro crítico superparamagnético evidencia a forma como algumas propriedades são dependentes das dimensões das partículas, como foi dito no início deste capítulo.

2.2.2. Nanofios e nanotubos

Nanofios ferromagnéticos são sistemas quase unidimensionais, já que o comprimento dos mesmos é bem maior que o diâmetro. Uma das técnicas mais usadas para obtê-los é a deposição eletroquímica, em que o material magnético é depositado dentro dos poros de uma matriz, usualmente de alumina. A matriz de alumina pode ser obtida a partir da oxidação da superfície do alumínio, podendo o comprimento e o diâmetro dos poros ser controlados no processo. Mais detalhes sobre esse processo serão apresentados no capítulo 4 [6].

A anisotropia de forma nesse tipo de sistemas favorece o alinhamento da magnetização ao longo do eixo do comprimento dos nanofios. Embora, dependendo da intensidade da anisotropia magneto-cristalina do material constituinte dos nanofios, a anisotropia resultante pode estar orientada em outra direção [6].

No caso dos nanotubos, estes são similares aos nanofios, só que ocos. E são definidos por um diâmetro externo, um diâmetro interno e um comprimento que em geral é bem maior que o diâmetro.

Analogamente às nanopartículas, as propriedades magnéticas dos nanofios e dos nanotubos são dependentes de suas dimensões. Por exemplo, tanto em nanofios quanto em nanotubos, os mecanismos de inversão da magnetização dependem das dimensões. Ricardo Hertel e Jorgen Kirchner pesquisaram a dinâmica de inversão da magnetização em nanofios de Ni e encontraram que, dependendo do diâmetro dos nanofios, esse tipo de sistema inverte a magnetização de dois modos diferentes: nucleação e propagação de paredes de domínio de forma transversal e em forma de vórtice [10]. Por outro lado, em 2008, J. Escrig *et al* [12] estudaram a dependência geométrica da coercividade em amostras de nanofios de Ni, onde mostram que o comprimento dos nanofios influencia fortemente a coercividade da amostra [12-19].

2.3. Processos de magnetização em nanofios e nanotubos

Conhecer os mecanismos de inversão da magnetização é de grande importância para o desenvolvimento de aplicações [8, 9]. Existem várias formas de estudar o modo em que se inverte a magnetização um material ferromagnético, entre elas podem-se encontrar modelos micromagnéticos [6, 13-15, 20], simulações de Monte Carlo [17, 21, 22] e modelos analíticos [23-27].

Nos modelos micromagnéticos, estuda-se a evolução da magnetização em cada ponto da amostra $\mathbf{M}(r)$. A magnetização local estacionária em cada ponto é determinada a partir da minimização da energia total do sistema, representada na equação (2.10), onde E_{ex} é a energia de troca, E_A é a energia de anisotropia, a energia magnetostática é representada por E_{ms} e E_{ext} representa a energia Zeeman ou a energia dos momentos magnéticos dentro de um campo magnético externo.

$$E_{tot} = E_{ex} + E_A + E_{ms} + E_{ext} \quad (2.10)$$

Em termos da magnetização reduzida ($\mathbf{m} = \frac{\mathbf{M}}{M_s}$) a energia total é dada por:

$$E = \int_V [A(\Delta\mathbf{m})^2 + K_1 e_A(\theta) - \frac{\mu_0}{2} M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}_d(M) - \mu_0 M_s \mathbf{m} \cdot \mathbf{H}] dV \quad (2.11)$$

Por outro lado, para estudar a evolução temporal da magnetização, resolve-se a equação do movimento de $\mathbf{M}$ dentro de um campo magnético. Para isso, uma das equações mais usadas é a de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG). Sendo γ a constante giromagnética e α a constante de amortecimento de Gilbert [28-31].

$$\frac{d\mathbf{M}}{dt} = -\gamma \mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff} + \frac{\alpha}{M_s} \mathbf{M} \times (\mathbf{M} \times \mathbf{H}_{eff}) \quad (2.12)$$

A equação de LLG permite descrever como evolui a magnetização com o tempo. A evolução temporal na magnetização da amostra é dada pela solução do sistema acoplado de equações de LLG, onde cada equação do sistema corresponde a um elemento de volume que constitui a amostra. A solução desse sistema é usualmente obtida numericamente [6, 13].

Com tais tipos de simulação micromagnética baseada no método de elementos finitos, Hertel e Kirschner mostraram em 2004 que podem acontecer diferentes processos de inversão da magnetização em nanofios de Ni com diâmetro aproximado de 40 nm a 60 nm, sendo que esses mecanismos podem ocorrer a partir da nucleação e propagação de paredes de domínio de forma transversal e por vórtice, dependendo do diâmetro dos nanofios, como mencionado [13].

No caso das simulações de Monte Carlo, é geralmente usado o Hamiltoniano clássico de Heisenberg dado pela expressão matemática (2.13), onde $S_i = \mu_i/\mu_s$ são momentos magnéticos tridimensionais de comprimento unitário. A primeira soma representa a interação ferromagnética de troca entre os momentos magnéticos, onde J é a constante de troca, a segunda soma explica o acoplamento dos momentos magnéticos com o campo magnético externo $\mathbf{H}$, e a última soma representa a interação dipolar. O prefator w descreve a intensidade da interação dipolo-dipolo [17].

$$\mathcal{H} = -J \sum_{\langle ij \rangle} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j - \mu_s \mathbf{B} \cdot \sum_i \mathbf{S}_i - w \sum_{i < j} \frac{3(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{e}_{ij})(\mathbf{e}_{ij} \cdot \mathbf{S}_j) - \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j}{r_{ij}^3} \quad (2.13)$$

Como pode-se observar, são muitos os sistemas de amostras e os modelos utilizados para o estudo dos mesmos. Também é interessante o fato de como muitas propriedades são fortemente dependentes das dimensões e da temperatura.

Capítulo 3. Modelos e procedimentos propostos

Neste capítulo será apresentado um modelo fenomenológico proposto para a determinação das contribuições da anisotropia de forma e da anisotropia magneto-cristalina à anisotropia magnética total de amostras de nanofios de Ni.

3.1. Modelo fenomenológico para determinar anisotropias de nanofios

Como apresentado anteriormente, uma característica fundamental dos materiais ferromagnéticos é a histerese. A histerese e a relaxação magnética são fenômenos que estão sempre presentes e caracterizam o comportamento magnético de muitos sistemas. Seja qual for o sistema físico considerado, fenômenos de histerese são sempre indicativos de que o sistema permanece por longos períodos em estados que estão longe do equilíbrio termodinâmico. Então, por princípio, esses tipos de sistemas devem ser estudados dentro do marco da termodinâmica de sistemas fora do equilíbrio. Tal objetivo ainda não foi alcançado devido à complexidade da extensão dos métodos termodinâmicos em sistemas fora do equilíbrio. Não obstante, os sistemas magnéticos podem ser estudados levando em conta que a histerese é um fenômeno onde a resposta magnética do sistema (M) ao campo magnético aplicado (H) é alguma função que, além de depender do campo, depende também da “História” e ao mesmo tempo independe da variação da velocidade ($\frac{dH}{dt}$) no campo. Esta última consideração, a qual é claramente uma simplificação, indica que a magnetização do sistema permanece constante se o campo magnético aplicado não varia; dessa forma, o sistema permanecerá “indefinidamente” em determinado estado enquanto o campo aplicado estiver fixo, embora este estado não seja o estado termodinâmico de equilíbrio para dito valor de campo. Essa aproximação (conhecida como histerese independente da taxa de varredura) levanta questões termodinâmicas não triviais, as quais são discutidas em “The science of hysteresis”, mas extrapolam o interesse desta tese [32].

3.1.1. Aspectos termodinâmicos do sistema de nanofios

Nesta seção apresentam-se os principais aspectos do comportamento termodinâmico geral de um sistema magnético arbitrário. As principais equações e suposições podem ser

encontradas em “Hysteresis of magnetism”, de Giorgio Bertotti [33]. Posteriormente, as ideias apresentadas serão particularizadas para um sistema de nanofios.

Utilizar-se-á primeiramente a densidade de energia livre de Gibbs:

$$g = u - Ts - \mu_0 \mathbf{H} \cdot \mathbf{M}$$

Sendo u a densidade de energia interna, T a temperatura absoluta, s a densidade de entropia, $\mathbf{H}$ é o campo aplicado e $\mathbf{M}$ a magnetização.

Para qualquer transformação infinitesimal, a variação de densidade de energia livre de Gibbs é:

$$dg = -\mu_0 \mathbf{M} \cdot d\mathbf{H} - s \cdot dT - T d_i s \quad (3.1)$$

Expressão onde $d_i s$ é a produção de entropia interna. Para uma transformação reversível tem-se $d_i s = 0$, e para transformações irreversíveis tem-se $d_i s > 0$. A produção de entropia interna se relaciona com a variação de entropia do sistema, ds , e com a variação de entropia produzida pela troca de calor entre o sistema e o banho térmico, $d_e s$, por meio da relação:

$$ds = d_e s + d_i s = \frac{dq}{T} + d_i s \quad (3.2)$$

Na equação, dq é o calor trocado entre o sistema e o banho térmico, cuja temperatura é T .

3.1.2. Anisotropia e energia livre do sistema de nanofios

As amostras estudadas sob este modelo são formadas por grãos ferromagnéticos da fase fcc Ni, arranados em cilindros com alta razão altura/diâmetro. Isso significa que há duas contribuições à anisotropia do sistema: a anisotropia cúbica dos grãos ferromagnéticos e a anisotropia de forma dos nanofios. A densidade de energia livre magneto-cristalina para uma amostra com simetria cúbica se escreve como [33]:

$$f_{AN}^c = K_0 + K_1 \left(\frac{1}{4} \sin^2 \theta \cos^2 \theta + \cos^2 \theta \right) \sin^2 \theta + \dots$$

São desconsiderados termos de ordem superior. Ainda que os grãos estejam arranados em forma aleatória, pode-se pensar que alguma das três direções de fácil magnetização do cubo

é sempre próxima ao eixo principal dos nanofios, e as outras duas ficam próximas do plano perpendicular. Globalmente, isso faz com que o sistema conserve a dependência com o ângulo polar, mas que tenha simetria cilíndrica (não há dependência com o ângulo azimutal).

Então, uma aproximação à densidade de energia de anisotropia dessas amostras é dada pela equação:

$$F_{AN} = 4K_1 \sin^2 \theta \cos^2 \theta + K_u \sin^2 \theta \quad (3.3)$$

O primeiro termo da equação corresponde à densidade de energia de anisotropia magneto-cristalina de segunda ordem da fase cúbica (com simetria azimutal), e o segundo termo reflete a densidade de anisotropia de forma dos nanofios, sendo $K_u > 0$ a densidade de energia de anisotropia uniaxial e θ o ângulo entre o eixo principal dos nanofios e a direção da magnetização. Assim, $\theta = 0$ representa o eixo dos nanofios e $\theta = \pi/2$ o plano perpendicular ao eixo (plano da membrana). Espera-se que o segundo termo da equação (3.3) seja dominante. O fator 4 colocado no primeiro termo garante que as duas contribuições fiquem normalizadas, isto é, a comparação entre elas é dada somente pela magnitude relativa entre K_1 e K_u .

A equação (3.3) mencionada no parágrafo anterior pode ser escrita na forma:

$$F_{AN} = K_1 \sin^2 \theta (4 \cos^2 \theta + K_{eff}) \quad (3.4)$$

sendo $K_{eff} = K_u / K_1$.

A figura 3.1-1 mostra o perfil da densidade de energia de anisotropia considerada, em termos da constante K_1 , para quatro valores diferentes de K_{eff} , com K_1 positivo (figura 3.1-1-a) e K_1 negativo (figura 3.1-1-b). Como se pode observar, as diferenças qualitativas entre as duas possibilidades desaparecem quando K_{eff} tem módulo superior a 4 aproximadamente. Nessa situação, o eixo principal dos nanofios se torna o eixo de fácil magnetização. Valores de K_1 de intensidades comparáveis a K_u podem levar a situações mais complexas com a existência de mínimos metaestáveis no plano ($K_u > 0$) ou fora dele e o eixo principal ($K_u < 0$).

Figura 3.1-1. Perfil da densidade de energia de anisotropia do sistema de nanofios, para diferentes valores de K_{eff} , com $K_1 > 0$ (a), e $K_1 < 0$ (b).

Para estudar um sistema geral de nanofios, ocupando um volume V , vamos considerar a densidade de energia livre micromagnética:

$$g(\vec{m}, \vec{h}_a) = \mu_0 M_S^2 \frac{1}{V} \int_V \left[\frac{1}{2} l_{ex}^2 (\nabla \vec{m})^2 + \kappa f_{AN}(\vec{m}) - \frac{1}{2} \vec{h}_M \cdot \vec{m} - \vec{h}_a \cdot \vec{m} \right] d^3r \quad (3.5)$$

Sendo as seguintes definições:

$$\vec{m}(\vec{r}) = \vec{M}/M_s$$

$$l_{ex} = \frac{2A}{\mu_0 M_s^2}$$

$$\kappa = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s^2}$$

$$f_{AN}(\vec{m}) = \frac{1}{2} \sin^2 \theta (4 \cos^2 \theta + K_{eff})$$

$$\vec{h}_M = \vec{H}_M/M_s = -\vec{N} \cdot \vec{m}$$

$$\vec{h}_a = \vec{H}/M_s$$

Nas expressões anteriores, M_s é a magnetização de saturação, A é a constante de troca, $\vec{m}$ é a magnetização reduzida, l_{ex} é o comprimento de troca, κ é o parâmetro de energia de anisotropia, f_{AN} é a função adimensional de anisotropia, $\vec{h}_a$ é o campo aplicado reduzido, $\vec{H}_M$ é o campo desmagnetizante, $\vec{h}_M$ é o campo desmagnetizante reduzido e $\vec{N}$ é o tensor desmagnetizante de traço unitário:

$$\vec{N} = \begin{pmatrix} N_{\perp} & 0 & 0 \\ 0 & N_{\perp} & 0 \\ 0 & 0 & N_{\parallel} \end{pmatrix}$$

$N_{\perp}$ e $N_{\parallel}$ são os fatores desmagnetizantes, perpendicular e paralelo respectivamente, em relação ao eixo principal dos nanofios cuja direção é representada pelo vetor unitário $\hat{e}_{AN}$.

Deve-se mencionar que o volume V da equação (3.5) é o volume da amostra ocupado pelo material ferromagnético.

Usando as informações microestruturais, vamos representar os nanofios como cilindros de comprimento L e diâmetro D formados por grãos policristalinos com orientações aleatórias (figura 3.1-2-a). O tamanho médio do grão, d , é menor que o diâmetro dos nanofios, embora na amostra também sejam encontrados alguns grãos com diâmetros bem maiores que D . Os grãos que compõem o nanofios possuem três eixos de fácil magnetização, mutuamente

perpendiculares, representados por linhas pretas cuja orientação é aleatória em relação ao eixo principal do cilindro $\hat{e}_{AN}$ (figura 3.1-2-b).

Figura 3.1-2. (a) Representação de nanofio com os grãos magnéticos que o compõem. (b) Um dos grãos no nanofio e os eixos de fácil magnetização. (c) Eixo de fácil magnetização (em vermelho) quando o grão tem alta coercividade. (d) Possível orientação do eixo de fácil magnetização (em vermelho) para um grão de baixa coercividade.

Em amostras de nanofios, é comum observar grande diferença entre ciclos de histerese obtidos com o campo magnético aplicado paralelo aos fios e com o campo aplicado perpendicular a eles. Isso é consequência de que a anisotropia de forma é dominante, tornando o eixo dos nanofios como a direção de fácil magnetização global em relação ao plano perpendicular a ele. Uma consequência dessa anisotropia é que tanto a coercividade como a remanência obtida na direção $\hat{e}_{AN}$ são maiores aos correspondentes valores obtidos em qualquer direção do plano perpendicular à $\hat{e}_{AN}$. A anisotropia de forma faz com que uma fração majoritária dos grãos tenha como eixo de fácil magnetização a direção $\hat{e}_{AN}$, ou uma direção muito próxima a ela, por exemplo, o eixo de fácil magnetização mais próximo de $\hat{e}_{AN}$. Por conta desse ganho extra de anisotropia, é de esperar que esses grãos apresentem maior coercividade da que se espera para uma fase cristalina cúbica. Denomine-se essa fração de grãos como $f_{\parallel}$. A fração restante está formada por grãos menores, menos coercivos, que tem seus momentos magnéticos distribuídos nas direções do plano perpendicular à $\hat{e}_{AN}$. Chamar-se-á essa fração de $f_{\perp}$, e claramente se tem a condição $f_{\parallel} + f_{\perp} = 1$.

Também se espera que existam algumas partículas bem pequenas que se encontrem no regime superparamagnético. Quando a anisotropia de forma é grande o suficiente, a temperatura de bloqueio das partículas pode estar deslocada para valores maiores, e o momento magnético

delas pode permanecer orientado, incluso com campo zero. Por outro lado, pode ocorrer o caso em que a relação do comprimento do fio com o diâmetro (L/D) não seja muito grande, nesse caso a anisotropia de forma é menor, e a temperatura ambiente pode ser suficiente para que o grupo de partículas superparamagnéticas não fique orientado quando retirado o campo, o que traz diminuição na remanência e pode afetar a relação já apresentada ($f_{\parallel} + f_{\perp} = 1$).

Considerem-se a seguir alguns estados particulares do sistema de nanofios.

- Estados remanentes

Vamos considerar dois possíveis estados remanentes. O primeiro obtido saturando a amostra com um campo aplicado no sentido positivo da direção $\hat{e}_{AN}$ e posteriormente retirando esse campo. A remanência obtida corresponde à magnetização dos grãos mais coercivos, isto é, aqueles cujos eixos de fácil magnetização coincidem ou são próximos à direção $\hat{e}_{AN}$. A remanência relativa $S^{\parallel} = M_R^{\parallel}/M_s$ pode ser identificada como a fração $f_{\parallel}$, ou seja, $S^{\parallel} \equiv f_{\parallel}$.

O segundo estado remanente é obtido depois de saturar a amostra em alguma direção perpendicular a $\hat{e}_{AN}$ e retirar o campo. Chame-se esta direção de $\hat{e}_P$. Estatisticamente, a remanência obtida neste estado contribui com metade da fração $f_{\perp}$, já que a outra metade tem seus eixos de fácil magnetização orientados perpendicularmente tanto a $\hat{e}_{AN}$ quanto a $\hat{e}_P$. Assim, $S^{\perp} = M_R^{\perp}/M_s = f_{\perp}/2$. Observe-se que é esperado então que $S^{\parallel} + 2S^{\perp} = 1$.

- Estado desmagnetizado

Os estados desmagnetizados são obtidos a partir de desmagnetizações *ac*, feitas saturando primeiramente a amostra, depois se aplica um campo no sentido oposto (negativo) porém de menor módulo e então um campo positivo de módulo menor ao anterior, e assim por diante até alcançar o valor zero na magnetização da amostra. Um exemplo do comportamento do estado magnetizado da amostra durante essa medida é mostrado na figura 3.1-3.

Figura 3.1-3. Exemplo ilustrativo de uma curva de desmagnetização ac. Imagem tirada do livro “Histerese em magnetismo” de Giorgio Bertotti (Cortesia de Daniel Cornejo e Martino Lo Bue) [33].

Estado desmagnetizado $D_{ac}^{\parallel}$. É obtido realizando uma desmagnetização *ac* da amostra com o campo aplicado paralelo à direção $\hat{e}_{AN}$. Depois da desmagnetização, os momentos magnéticos dos grãos ficam orientados aleatoriamente entre os dois sentidos do eixo de fácil magnetização mais próximo à direção de $\hat{e}_{AN}$ (seta vermelha na figura 3.1-2-c).

Estado desmagnetizado $D_{ac}^{\perp}$. Obtido realizando-se uma desmagnetização *ac* da amostra com o campo aplicado em uma direção perpendicular à direção $\hat{e}_{AN}$. Inicialmente se poderia pensar que neste caso todos os grãos ficam com os momentos magnéticos distribuídos entre os dois sentidos da direção $\hat{e}_P$. Porém, isso ignoraria a forte anisotropia do sistema na direção $\hat{e}_{AN}$. O que se espera, de fato, é que os grãos mais coercivos (a fração $f_{\parallel}$) terminem o processo de desmagnetização com seus momentos magnéticos distribuídos aleatoriamente entre os dois sentidos de $\hat{e}_{AN}$. A fração restante ($f_{\perp}$) fica com seus momentos magnéticos orientados aleatoriamente entre os dois sentidos do eixo fácil mais próximo à direção perpendicular a $\hat{e}_{AN}$ (seta vermelha na figura 3.1-2-d).

- Estados saturados

Para nosso estudo interessa somente o estado saturado $M_{sat}^{\parallel}$, em que um campo de intensidade $\vec{h}_a = \vec{h}_a^* \hat{e}_{AN}$ é aplicado na amostra de maneira que $\vec{m} = 1 \hat{e}_{AN}$.

Dado que os tamanhos dos grãos sejam suficientemente pequenos, de forma que se possam considerá-los monodomínios, suponha-se que a presença de paredes de domínios dentro de um grão não resulta possível. Dessa forma, a densidade de energia livre nos estados desmagnetizados e no estado saturado, mencionados anteriormente, é:

- Estado desmagnetizado $D^\parallel$: $\vec{m} = 0$ e $\langle\theta\rangle = 0$ e $\langle\theta\rangle = \pi$, então $g(\vec{m} = 0, \vec{h}_a = 0) = g_{D_{ac}^\parallel} = 0$.
- Estado desmagnetizado $D^\perp$: $\vec{m} = 0$ e $\langle\theta\rangle = \frac{\pi}{2}$ para a fração volumétrica de grãos $f_\perp$, e $\langle\theta\rangle = \pi$ para a fração $f_\parallel$, então $g(\vec{m} = 0, \vec{h}_a = 0) = g_{D_{ac}^\perp} = f_\perp K_u$.
- Estado saturado $M_{sat}^\parallel$: $\vec{m} = 1\hat{e}_{AN}$ e $\langle\theta\rangle = 0$, então $g(\vec{m} = 1\hat{e}_{AN}, \vec{h}_a = h_a^*\hat{e}_{AN}) = g_{M_{sat}^\parallel} = \mu_0 M_s^2 \left(\frac{N_\parallel}{2} - \frac{H_a^*}{M_s} \right)$.

Agora, considerem-se as seguintes curvas de magnetização inicial (Figura 3.1-4)

Figura 3.1-4. Duas curvas de magnetização inicial obtidas partindo de estados desmagnetizados diferentes

Por simplicidade, chamar-se-á de A , B e C os estados $D_{ac}^\parallel$, $D_{ac}^\perp$ e $M_{sat}^\parallel$, respectivamente. A_{AC} e A_{BC} são as áreas abaixo das curvas de magnetização inicial entre os estados A e C e entre os estados B e C respectivamente. Usando as equações (3.1) e (3.5) e levando em consideração que os processos são isotérmicos, chega-se às seguintes igualdades:

$$A_{AC} = -\Delta g_{AC} - T\Delta_i s_{AC} = \mu_0 M_s H_a^* - \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 N_\parallel - T\Delta_i s_{AC} \quad (3.6)$$

$$A_{BC} = -\Delta g_{BC} - T\Delta_i s_{BC} = f_\perp K_u + \mu_0 M_s H_a^* - \frac{1}{2} \mu_0 M_s^2 N_\parallel - T\Delta_i s_{BC} \quad (3.7)$$

De forma que:

$$K_u = \frac{(A_{BC} - A_{AC}) + T(\Delta_i s_{BC} - \Delta_i s_{AC})}{f_{\perp}} \quad (3.8)$$

A equação 3.8 pode ser usada para calcular a constante de anisotropia uniaxial se for possível avaliar a diferença de produção de entropia interna entre os estados B e C e A e C e o fator $f_{\perp}$.

O primeiro deles, $\Delta_i s_{AC}$, é experimentalmente acessível, usando a equação (3.6), caso se conheça o fator desmagnetizante $N_{\parallel}$. Isso é de utilidade para conhecer a ordem de grandeza desse termo em relação aos outros termos presentes na equação.

Agora, por meio da equação (3.2) tem-se:

$$\Delta_i s_{BC} = \Delta s_{BC} - \Delta_e s_{BC}$$

$$\Delta_i s_{AC} = \Delta s_{AC} - \Delta_e s_{AC}$$

$$\Delta_i s_{BC} - \Delta_i s_{AC} = (\Delta s_{BC} - \Delta s_{AC}) - (\Delta_e s_{BC} - \Delta_e s_{AC})$$

$$T(\Delta_i s_{BC} - \Delta_i s_{AC}) = T\Delta s_{AB} - (q_{BC} - q_{AC})$$

Então finalmente:

$$K_u = \frac{(A_{BC} - A_{AC}) + T\Delta s_{AB} - (q_{BC} - q_{AC})}{f_{\perp}} \quad (3.9)$$

Na equação acima, Δs_{AB} representa a diferença de entropia entre os estados desmagnetizados A e B , enquanto $(q_{BC} - q_{AC})$ é a diferença entre os calores trocados entre o sistema e o banho térmico nos processos AC e BC .

Num sistema de nanofios como o considerado neste trabalho, tem-se:

$$K_u = \frac{(A_{BC} - A_{AC}) + T\Delta s_{AB}}{f_{\perp}} \quad (3.10)$$

Porque $q_{BC} = q_{AC}$ segundo o argumento apresentado a seguir.

A troca de calor entre o sistema e o banho térmico se origina principalmente pelos saltos irreversíveis do momento magnético dos grãos sob a ação de um campo magnético crescente $\mathbf{H} = H\hat{e}_{AN}$. Considere-se que o sistema possui N_g grãos. No estado desmagnetizado A , espera-se que aproximadamente metade dos grãos se encontre inicialmente com o momento magnético

orientado no eixo fácil mais próximo ao sentido do campo $\mathbf{H}$ que será aplicado posteriormente, enquanto a outra metade se encontra com o momento magnético no sentido oposto. Além disso, cada um dos grãos da segunda metade deverá realizar em média dois saltos irreversíveis durante o processo de magnetização desde o estado A até o estado saturado C . Se em cada salto se origina uma quantidade de calor $\langle \delta q \rangle$, então durante o processo AC é gerada uma quantidade de calor de magnitude $q_{AC} = \langle \delta q \rangle \times \frac{1}{2} N_g \times 2 = N_g \langle \delta q \rangle$. Por outro lado, no estado desmagnetizado B, a diferença em relação à situação anterior é que a fração $f_{\perp}$ dos grãos menos coercivos se encontra inicialmente com o momento magnético orientado aleatoriamente entre os dois sentidos do eixo fácil mais próximo à direção $\hat{e}_p$. Quando o campo magnético crescente $\mathbf{H} = H \hat{e}_{AN}$ é aplicado, cada grão dessa fração deverá realizar, em média, um salto irreversível desde o estado B até o estado C. Sendo que o valor médio do calor gerado em cada salto independe de se tratar do processo AC ou BC, então o calor gerado no processo BC é:

$$q_{BC} = \langle \delta q \rangle \times \frac{1}{2} f_{\parallel} N_g \times 2 + \langle \delta q \rangle \times f_{\perp} N_g = N_g (f_{\parallel} + f_{\perp}) \langle \delta q \rangle = N_g \langle \delta q \rangle = q_{AC} \quad (3.11)$$

3.2. Curvas de inversão de primeira ordem (FORC)

Neste ponto se descreve a metodologia de estudo de amostras a partir das curvas de inversão de primeira ordem (FORC). Esta é uma metodologia muito usada e importante para obter informações sobre processos de magnetização na amostra e das interações predominantes entre os componentes do sistema [27, 34-42].

Figura 3.2-1. Medida FORC para uma amostra de nanofios de Ni obtida a partir de 120 s de deposição (NFNi120)

As curvas FORC são curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado, que começam em diferentes campos de inversão (ou retorno) como mostrado na figura 3.2-1. Inicialmente, é aplicado um campo magnético até saturar a amostra, logo se aplica um campo menor à saturação, chamado de campo de inversão H_r , e em seguida se mede a FORC, que é a curva de magnetização M , em função do campo magnético aplicado H , até que a amostra sature novamente – o processo se repete até que o campo de retorno seja igual em módulo ao campo de saturação, porém, no sentido oposto. Dessa forma, o ciclo de histerese fica preenchido, quando se pode acessar o valor da magnetização em função do campo de retorno e do campo aplicado $M(H, H_r)$, sendo $H \geq H_r$ [34, 35].

Com as medidas das FORC feitas, pode-se calcular a distribuição FORC (ρ), que é definida como uma derivada mista de segunda ordem com respeito a H_r e ao campo magnético aplicado H [34, 35, 42]:

$$\rho(H, H_r) = -\frac{1}{2M_s} \frac{\partial^2 M(H, H_r)}{\partial H \partial H_r} \quad (3.12)$$

Finalmente, para representar os dados em um gráfico, a distribuição ρ é conveniente trocar as coordenadas $[H, H_r]$ por $[H_c = \frac{(H-H_r)}{2}, H_u = \frac{(H+H_r)}{2}]$, que representam o campo coercivo e o campo de interação, respectivamente, dos elementos que estão invertendo a

magnetização em $[H, H_r]$ [36]. Usualmente ρ é representado como um conjunto de curvas de níveis colorido, com uma escala que vai desde a cor vermelha (valores máximos de ρ) até a cor azul (valores mínimos de ρ). Dessa forma, podem-se medir as interações magnetostáticas como a largura à meia altura (ΔH_u) da distribuição FORC ao longo do eixo H_u para um valor fixo de campo coercivo. Similarmente, podem-se estudar os efeitos dos mecanismos de inversão da magnetização, medindo a distribuição de coercividade (ΔH_c), como a largura a meia altura da distribuição FORC ao longo do eixo H_c para um valor fixo de H_u [27, 37, 38, 43, 44].

3.3. Modelo para o estudo de mecanismos de inversão da magnetização

A determinação dos mecanismos de inversão da magnetização é um tema muito estudado devido a sua importância tecnológica, já que muitas aplicações dependem do comportamento da magnetização nos materiais ferromagnéticos [23, 24]. A forma em que se inverte a magnetização nos materiais é atribuída principalmente a três modos: rotação coerente (C), rotação transversal (T) e modo *vórtice* (V). Esses processos são estudados principalmente a partir de simulações micromagnéticas, simulações de Monte Carlo e simulações a partir de equações que podem ser resolvidas analiticamente [20, 21, 23-26, 45-47].

3.3.1. Mecanismos de inversão da magnetização em nanofios

Para o estudo de nanofios será utilizado um modelo analítico apresentado por Vivas *et al.* [23], onde a dependência angular clássica do campo de nucleação para o caso da rotação coerente é dada pela equação (3.13).

$$H_n^C(\theta) = -\frac{2[K_{sh}(L_{nw}) + K_{mc}]\sqrt{1 - t^2 + t^4}}{\mu_0 M_0^2(1 + t^2)} \quad (3.13)$$

Onde $t = \tan^{\frac{1}{3}}\theta$, sendo θ o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo axial dos nanofios; μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, M_0 é a magnetização de saturação; o comprimento dos nanofios é representado por L_{nw} , K_{mc} é a anisotropia magneto-cristalina e K_{sh} representa a anisotropia de forma que depende do comprimento dos nanofios e pode ser calculada pela equação (3.14):

$$K_{sh}(L_{nw}) = \frac{1}{4} \mu_0 M_0^2 [1 - 3N_z(L_{nw})] \quad (3.14)$$

O fator N_z pode ser obtido usando a equação (3.15), onde é levada em conta a relação de aspecto dos nanofios $a = \frac{L}{D}$, L é o comprimento dos fios e D o diâmetro dos mesmos. [20, 48]:

$$N_z = \frac{1}{a^2 - 1} \left\{ \frac{a}{2(a^2 - 1)^{0.5}} \ln \left[\frac{a + (a^2 - 1)^{0.5}}{a - (a^2 - 1)^{0.5}} \right] - 1 \right\} \quad (3.15)$$

No caso dos nanofios, $N_\perp = N_x = N_y$ e $N_\parallel = N_z$ cumprem a condição:

$$N_x + N_y + N_z = 1 \quad (3.16)$$

Para estudar o processo de desmagnetização por meio de nucleação e propagação de paredes de domínio de modo transversal, o modelo anterior pode ser adaptado substituindo-se o comprimento dos nanofios pelo comprimento reduzido da parede de domínio envolvido no processo com largura w_T . Dessa forma, o campo de nucleação para o caso transversal pode ser calculado a partir da seguinte equação:

$$H_n^{c(T)}(\theta) = - \frac{2[K_{sh}(w_T) + K_{mc}] \sqrt{1 - t^2 + t^4}}{\mu_0 M_0^2 (1 + t^2)} M_0 \quad (3.17)$$

É importante mencionar que as equações (3.13) e (3.17) só diferem no comprimento, levado em conta na hora de calcular a anisotropia de forma. Por isso, para nanofios compridos com $L_{nw} > w_T$, o modo transversal sempre vai exibir menor coercividade com respeito ao modo de rotação coerente independentemente do ângulo de medida. Assim, o campo coercivo pode ser calculado tanto para o modo de rotação coerente quanto para o modo transversal a partir dos campos de nucleação seguindo a relação seguinte [23]:

$$H_c^{c(T)}(\theta) = \begin{cases} |H_n^{c(T)}(\theta)|, & 0 \leq \theta \leq \pi/4 \\ 2|H_n^{c(T)}(\pi/4)| - |H_n^{c(T)}(\theta)|, & \pi/4 \leq \theta \leq \pi/2 \end{cases} \quad (3.18)$$

Por outro lado, para o caso de reversibilidade pelo modo *vórtice*, o campo de nucleação foi obtido por Vivas *et al.* [23], podendo ser calculado resolvendo as equações (3.19) e (3.20) numericamente de forma simultânea para cada valor de θ :

$$H_n^V(\theta) \cos(\theta - \gamma) = M_0 \{N_x(L_{nw}) \sin^2(\gamma) + N_z(L_{nw}) \cos^2(\gamma) - c - d[3\cos^2(\gamma) - 1]\} \quad (3.19)$$

$$H_n^V(\theta) \sin(\theta - \gamma) = M_0 \left\{ [N_x(L_{nw}) - N_z(L_{nw}) + d] \left[\frac{\sin(2\gamma)}{2} \right] \right\} \quad (3.20)$$

Onde os parâmetros c, d e L_{ex} podem ser calculados pelas equações (3.21), (3.22) e (3.23) respectivamente e para o caso de nanofios $q^2 = 1.08\pi$ [23].

$$c = \frac{q^2 L_{ex}^2}{R} \quad (3.21)$$

$$d = \frac{K_{mc}}{\mu_0 M_0^2} \quad (3.22)$$

$$L_{ex} = \sqrt{2A / \mu_0 M_0^2} \quad (3.23)$$

Depois de obter o campo de nucleação, pode-se calcular o campo coercivo como $H_c^V(\theta) = -H_n^V(\theta)$ [23-26].

3.3.2. Mecanismos de inversão da magnetização em nanotubos

No estudo dos mecanismos de reversibilidade da magnetização no caso dos nanotubos deve-se levar em conta o parâmetro $\beta = r/R$, onde r é o raio interno e R é o raio externo dos nanotubos. Neste caso $q^2 \equiv \alpha(\beta)$, onde $\alpha(\beta)$ pode ser calculada pela equação (3.24) e a relação é mostrada na figura 3.3-1, onde se pode comprovar que para o caso particular onde $\beta \rightarrow 0$, que é o caso dos nanofios, $q^2 = 1.08\pi$, como mostrado na seção anterior [49]:

$$\alpha(\beta) = \frac{8}{3} \frac{(14 - 13\beta^2 + 5\beta^2)}{(11 + 11\beta^2 - 7\beta^2 + \beta^2)} \quad (3.24)$$

Figura 3.3-1. Relação $\alpha(\beta)$, sendo $\beta = r/R$

Assim, o campo de nucleação para o caso de rotação coerente pode ser calculado pela equação (3.25), obtida do modelo de Stoner-Wohlfarth, onde $t = \tan^{\frac{1}{3}}\theta$ e N_z o fator desmagnetizante ao longo do eixo principal dos nanotubos, que pode ser calculado a partir da equação (3.26) [25, 49]:

$$H_n^c = -M_0 \frac{1 - 3N_z}{2} \frac{\sqrt{1 - t^2 + t^4}}{(1 + t^2)} \quad (3.25)$$

$$N_z = \frac{2R}{L(1 - \beta^2)} \int_0^\infty \frac{dq}{q^2} [J_1(q) - \beta J_1(\beta q)]^2 (1 - e^{-q \frac{L}{R}}) \quad (3.26)$$

$$J_1(x) = \sum_{n=0}^{\infty} \frac{(-1)^n}{n!(n+1)!} \left(\frac{x}{2}\right)^{2n+1} \quad (3.27)$$

Onde L é o comprimento dos nanotubos e J_1 é a equação de Bessel de primeira espécie de ordem 1 representada na equação (3.27). Uma vez calculado o campo de nucleação, pode-se determinar o campo coercivo pela relação $H_c = -H_n^c$.

Figura 3.3-2. Raio crítico para a existência do modo transversal em nanotubos. Imagem tirada de [19].

O modo transversal também pode acontecer como é mostrado por Allende *et al.* [19, 50], mas depende do parâmetro β e do raio dos nanotubos (Figura 3.3-2). Na Figura é mostrado o valor do raio crítico, que seria o raio abaixo de cujo valor pode acontecer o modo transversal. Esse raio crítico se encontra em todos os casos abaixo de 50 nm , valor que é menor ao do raio dos nanotubos de NiB estudados (200 nm), portanto esse mecanismo de reversibilidade não é levado em conta em nossa simulação.

Por sua vez, o campo de nucleação em nanotubos para o caso de reversibilidade que acontece via vórtice é dado pela expressão (3.28); e a partir daí o campo coercivo pode ser calculado pela relação $H_c^V(\theta) = -H_n^V(\theta)$, como apresentado anteriormente [25, 49]:

$$H_n^V(\theta) = M_0 \frac{(N_z - \frac{\alpha(\beta)L_{ex}^2}{R^2})(N_x - \frac{\alpha(\beta)L_{ex}^2}{R^2})}{\sqrt{\left(N_z - \frac{\alpha(\beta)L_{ex}^2}{R^2}\right)^2 \sin^2(\theta) + \left(N_x - \frac{\alpha(\beta)L_{ex}^2}{R^2}\right)^2 \cos^2(\theta)}} \quad (3.28)$$

Então, como se pode observar, com a aplicação do modelo fenomenológico seria possível calcular os valores das anisotropias de forma e magneto-cristalina. Também se pode aplicar o modelo apresentado no item 3.3 para estudar os processos de reversibilidade da magnetização tanto para nanofios quanto para nanotubos.

Capítulo 4. Produção e caracterização estrutural das amostras

Neste capítulo, apresenta-se a fabricação das matrizes nanoporosas de alumina obtidas a partir da anodização do alumínio. Mostra-se também a deposição do material magnético dentro dos poros para formar os nanofios, a caracterização estrutural usando raios X e imagens de microscopia eletrônica de varredura e transmissão.

4.1. Obtenção das amostras de nanofios

Para a produção das amostras, utilizaram-se folhas de alumínio de alta pureza, *Alfa Aesar*, com 0,25 mm de espessura e pureza de 99,9995 % (informação fornecida pelo fabricante). Primeiramente, cortaram-se os substratos de alumínio de modo que ficaram com um diâmetro de 2,5 cm aproximadamente. Todos os passos do processo são explicados a seguir.

- **Limpeza e eletropolimento**

Mantiveram-se as lâminas de alumínio em acetona por um tempo mínimo de 6 horas, sendo depois realizada uma lavagem ultrassônica com acetona, numa lavadora *Ultracleaner 750 A*, durante 6 minutos aproximadamente. Em seguida, as lâminas foram lavadas com álcool etílico para retirar a acetona e depois com água deionizada para eliminar o álcool. Todo esse procedimento se fez com o objetivo de deixar a amostra livre de gorduras.

As amostras também apresentam uma superfície que não é completamente lisa, então, para diminuir a rugosidade, realizou-se um eletropolimento durante 5 minutos a 20 V, com uma fonte dc KEPKO (*Bipolar Operational Power Supply/Amplifier*). A solução para o eletropolimento é de ácido sulfúrico, ácido fosfórico e água na proporção (2: 2: 1) em volume. O porta-amostra utilizado no tratamento químico (figura 4.1-1) é então colocado dentro da solução, onde os contatos elétricos entre a fonte, o eletrodo de carbono e a amostra não fazem contato com a solução. Com esta montagem também se garante que a distância entre o eletrodo de carbono e a amostra permaneça constante durante o processo e seja a mesma para todas as amostras.

Figura 4.1-1. Porta-amostra utilizado nos processos químicos de eletropolimento, anodização e eletrodeposição.

- **Anodização**

Tanto para a primeira como para a segunda anodização se manteve o desenho experimental usado no eletropolimento, só que o processo é agora realizado em soluções de ácido sulfúrico, oxálico e fosfórico, sendo a temperatura mantida em 5°C e o potencial a 15 V , 30 V e 120 V respectivamente. Para manter a temperatura constante, foi usado um banho ultratermostato (Nova Ética). Na figura 4.1-2, pode-se observar o comportamento da corrente elétrica durante o processo de anodização. Essa medida refere a obtenção do substrato usado como padrão para obtenção dos nanofios.

Durante a primeira anodização, forma-se uma camada de óxido de alumínio (alumina) nanoporosa, e o comportamento da corrente elétrica durante o processo pode ser observado na figura 4.1-2-a. Os poros dessa camada estão um tanto desordenados, por isso, realiza-se um processo de remoção, que elimina a camada de óxido, deixando descoberta uma matriz de alumínio com pequenos buracos em forma de semiesferas. Ditos buracos servem como base para que, mediante o segundo processo de anodização, forme-se uma nova camada de óxido, desta vez com os nanoporos ordenados seguindo um padrão hexagonal. Na medida mostrada na figura

4.1-2-b, observa-se o comportamento da corrente elétrica durante o processo. Como discutido na seção 2.1, a camada de óxido atrapalha a deposição, e sua espessura é diretamente proporcional ao potencial aplicado, então, na segunda anodização a voltagem é mantida constante a 35 V durante a primeira hora, sendo diminuída em 5 V a cada 10 minutos até chegar a 15 V, valor que é mantido durante a última meia hora. O resultado da redução na voltagem é a formação de caminhos dendríticos, que ficam com forma similar às raízes de uma árvore [51].

- **Remoção**

Esse tratamento, como mencionado anteriormente, é realizado no processo de anodização. A amostra é mergulhada numa solução de H_2CrO_4 a $0,2 \frac{mol}{L}$ + H_3PO_4 a $0,3 \frac{mol}{L}$, a $60^\circ C$ durante aproximadamente 40 minutos.

Também é realizada outra remoção antes da deposição, com o objetivo de abrir os poros e diminuir a espessura da camada de alumina no fundo dos poros, que é isolante e interfere na deposição. A solução usada é de ácido fosfórico a 5 % de massa, mantida a uma temperatura de $30^\circ C$ durante 10 minutos.

- **Deposição**

A amostra foi lavada com água deionizada antes de ser mergulhada na solução de níquel ou cobalto. A deposição do material ferromagnético dentro dos nanoporos é realizada com corrente alternada, e para isso foi utilizado um gerador de ondas (*Synthesizer/function generator HP 3325B*) acoplado com a fonte dc. A frequência foi fixada em 100 Hz e o potencial em $9,5 V_{(pp)}$. O tempo de deposição variou de 20 até 120 segundos, e a temperatura foi mantida em $30^\circ C$. A solução de níquel utilizada foi $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ a $0,1 mol/L$ + H_3BO_3 a $45 g/L$. O comportamento da corrente elétrica durante o processo de anodização pode ser observado na figura 4.1-2, onde as diminuições de corrente elétrica refletem a formação de filme de alumina e os aumentos refletem a formação de poros. Na figura 4.1-3, observa-se o comportamento da corrente elétrica durante o processo de eletrodeposição, onde a diminuição dessa corrente é indicativo do crescimento nos nanofios dentro dos poros – na amostra correspondente ao gráfico (Figura 4.1-3) foi depositado níquel durante 120 s com corrente alternada ($f = 100 Hz$) e tensão de $9,5 V_{(pp)}$.

Figura 4.1-2. Medidas de corrente elétrica feitas para o monitoramento dos processos de obtenção das amostras: a) primeira anodização, b) segunda anodização

Figura 4.1-3. Medida de corrente elétrica feita para o monitoramento do processo de deposição. Amostra depositada durante 120 s

Na figura 4.1-4, pode-se observar esquematicamente a aparência da amostra à medida que se desenvolve o processo, desde a primeira anodização, passando pela abrasão, segunda anodização e finalmente a eletrodeposição dos nanofios de material magnético.

A relação das amostras obtidas é apresentada na tabela 4.1.1. Na primeira coluna aparece o nome das amostras: as duas primeiras letras referem a geometria do material magnético obtido, no caso, os nanofios. As letras Ni (níquel) na segunda coluna indicam o elemento depositado dentro dos poros, e os números da terceira coluna o tempo de deposição do material ferromagnético, medido em segundos. A variação do tempo de deposição resulta em nanofios de comprimentos diferentes, portanto, o estudo feito em função do tempo de deposição é análogo a estudar as propriedades em função do comprimento dos nanofios.

Figura 4.1-4. Representação esquemática do processo de obtenção dos nanofios. Aparência da amostra após cada processo: a) primeira anodização, b) remoção, c) segunda anodização e d) deposição dos nanofios [40]

Tabela 4.1.1. Amostras de nanofios de Ni obtidas por eletrodeposição

Amostras	Material Depositado	Tempo de deposição (s)
NFNi20	Ni	20
NFNi40	Ni	40
NFNi80	Ni	80
NFNi120	Ni	120

4.2. Medidas de microscopia

Para ter uma visão da aparência superficial das amostras em escala nanométrica, fizeram-se medidas de microscopia eletrônica com um microscópio eletrônico de varredura (MEV) e um *Scanning Probe Microscopy* (SPM) na modalidade de microscopia de força atômica (AFM).

4.2.1. Medidas de microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As medidas no MEV fizeram-se para as amostras feitas sem depositar os nanofios, ou seja, são as imagens das matrizes nanoporosas de alumina. Na figura 4.2-1, mostram-se três tipos de amostra, a diferença entre elas é que foram preparadas com ácidos distintos: sulfúrico, oxálico e fosfórico respectivamente.

Como se pode observar, os poros menores são obtidos em ácido sulfúrico (figura 4.2-1-a), com um diâmetro médio de 15 nm; e os maiores em ácido fosfórico, com 90 nm de diâmetro médio (figura 4.2-1-c) – em ambos os casos não há um bom ordenamento na distribuição superficial de poros. A amostra feita com ácido oxálico resultou em poros mais bem ordenados, com diâmetro que na média é de 60 nm aproximadamente (figura 4.2-1-b), então, toma-se esse tipo de substrato como o padrão para fazer os nanofios.

Figura 4.2-1. Imagem MEV de uma matriz nanoporosa de alumina feita em: a) ácido sulfúrico, b) ácido oxálico e c) ácido fosfórico

4.2.2. Medidas de microscopia de força atômica (AFM)

As medidas de AFM foram realizadas somente no substrato de ácido oxálico, que é o substrato tomado como padrão. O modo de medida usado foi de contato intermitente, com uma

área de varredura de $3\ \mu\text{m}^2$ e $1\ \mu\text{m}^2$ respectivamente. A figura 4.2-2 mostra o substrato sem ainda ter sido depositado nenhum material dentro dos poros, podendo-se observar os nanoporos arrançados de forma hexagonal, como visto também na imagem do MEV. Como todas as amostras foram feitas com o processo padrão, os nanofios dentro da alumina terão características similares, logo, esta amostra pode servir de referência para obter informação sobre o diâmetro de poro (diâmetro do fio), distância interporo, densidade de poros, etc.

Figura 4.2-2. Imagens de AFM do substrato padrão usado. Tamanho de medida de $3\ \mu\text{m}$ (a), tamanho de medida de $1\ \mu\text{m}$ (b).

Após analisar as imagens da figura 4.2-2, obtiveram-se informações sobre o substrato, em análise feita com o software *Nanoscope Analysis* da Bruker. Tomou-se uma imagem com um total de 1.218 poros, que resultou numa densidade de poro de $135\ \text{poros}/\mu\text{m}^2$, este

parâmetro é de grande interesse tecnológico na área de gravação magnética perpendicular, já que, se cada fio corresponde a 1 bit, neste caso se tem 13 Gb/cm^2 e valor que pode mudar em função da densidade de poros. O valor médio do diâmetro foi de $59,5 \text{ nm}$, o menor poro observado teve um diâmetro de $43,4 \text{ nm}$, enquanto o diâmetro do maior foi de $97,4 \text{ nm}$. Substrato similar foi obtido por Gabriel Moraes utilizando o mesmo método de obtenção e os mesmos parâmetros, as imagens de microscopia mostram poros com comprimento de $3 \mu\text{m}$ aproximadamente [52].

4.2.3. Microscopia eletrônica de alta resolução

O microscópio usado para fazer as medidas apresentadas neste trabalho foi o TEM-FEG (JEM 2100F), que se encontra no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), que faz parte do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Microscópios deste tipo são equipados com um canhão de emissão de campo (FEG, sigla em inglês), que produz um alto brilho e é altamente estável, o que é essencial para obter alta resolução (aproximadamente $1,9 \text{ Å}$) em escala nanométrica.

Na figura 4.2-3 é mostrada uma microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofios de Ni. Pode-se observar um valor de distância interplanar de $0,19 \text{ nm}$ aproximadamente, valor muito próximo ao encontrado a partir das medidas de difração de raios X para a direção 200 ($\approx 0,18 \text{ nm}$) e que será mostrado no próximo tópico.

Figura 4.2-3. Microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofios de Ni. Distância interplanar típica de uma amostra de Ni com estrutura cristalina fcc.

É interessante notar que em outras imagens (Figura 4.2-4 e figura 4.2-5) aparecem distâncias interplanares correspondentes a uma fase hexagonal de Ni. O valor de distância interplanar de $0,23\text{ nm}$ coincide com o encontrado por Giovanni Carturan *et al.* para a direção (010) (apresentado na Tabela 1 do seu trabalho) [53]. Existem várias pesquisas que apresentam essa fase cristalina do Ni, porém, essa fase é pouco estável e geralmente aparece em condições específicas, então é de esperar que, se esta aparece mesmo em poucas quantidades, resulta muito difícil detectá-las nas medições de raios X [53-55].

Figura 4.2-4. Microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofios de Ni. Distância interplanar típica de uma amostra de Ni com estrutura cristalina hcp

Figura 4.2-5. Microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofios de Ni. Distância interplanar típica de uma amostra de Ni com estrutura cristalina hcp

Nas medidas de HRTEM também se conseguiu detectar uma distribuição de pequenas partículas cujos diâmetros oscilam na faixa entre 2 nm e 6 nm, estando a maior quantidade de partículas na faixa de 3 nm a 4 nm, como se vê no histograma da figura 4.2-6. Podem-se observar também duas partículas com diâmetro entre 3 nm e 4 nm aproximadamente (figura 4.2-7). Esse tipo de partícula pode ser responsável pela diminuição da magnetização devido à influência da temperatura, neste caso, a temperatura ambiente é suficiente para que as partículas se encontrem desbloqueadas, já que o diâmetro crítico monodomínio para o Ni em temperatura ambiente é de 35 nm, como discutido anteriormente na seção 2.2.1.1, de superparamagnetismo.

Figura 4.2-6. Histograma que mostra a distribuição de nanopartículas na superfície de um nanofio de Ni

Figura 4.2-7. Microscopia de alta resolução de uma amostra de nanofio de Ni. Nanopartículas encontradas na superfície de um nanofio

4.3. Medidas de difração de raios X

Para fazer a medida da difração, foi utilizada a varredura em $\theta - 2\theta$; para tanto foi escolhida a amostra com maior conteúdo de material magnético, ou seja, aquela onde se depositou Ni durante 120 s. Amostras com menor quantidade de material também foram medidas, porém não são bem observados os picos correspondentes ao Ni. As medidas são apresentadas na figura 4.3-1. Nos índices de Miller correspondentes aos picos da figura 4.3-1-a, observa-se que não se misturam números ímpares e pares, isto corresponde a materiais com simetria cúbica de face centrada (FCC), como é caso do Ni e do Al [56]. O pico mais intenso de Ni é na direção 111, mas esse pico é sobreposto pelo pico 200 do Al, portanto, o pico de Ni não é observado. Mesmo assim é possível verificar dois picos correspondentes ao Ni: 200 e 311. A partir destes picos, pode-se então calcular o parâmetro de rede no Ni (tabela 4.3.1).

Figura 4.3-1. Difratograma de raios X: a) amostra com nanofios de Ni

O espaçamento interplanar e o parâmetro de rede são mostrados nas colunas 4 e 5 respectivamente da Tabela 4.3.1. Também se pode observar na última coluna da tabela o valor estimado do tamanho médio dos grãos (D_{hkl}), que foi determinado utilizando a fórmula de Scherrer [56] – esses tamanhos indicam que das, duas direções cristalográficas observadas, existe uma direção preferencial de crescimento, que é a direção 311. Tanto as distâncias interplanares quanto o parâmetro de rede encontrados são típicos do Ni FCC. [56-58]

Tabela 4.3.1. Resultados obtidos a partir das medidas de difração de raios X para os nanofios de Ni

h	k	l	$d_{hkl}(\text{\AA})$	$a_0(\text{\AA})$	$D_{hkl}(\text{\AA})$
2	0	0	1,76	3,51	151,0
3	1	1	1,06	3,52	183,0

Observa-se que os tamanhos de partículas obtidos pela relação de Scherrer (aproximadamente 15 nm) são maiores aos observados nas imagens de HRTEM (aproximadamente 5 nm). Esses resultados não devem necessariamente ser considerados contraditórios, mas complementares. As partículas observadas por HRTEM correspondem a observações na superfície lateral de um nanofio, ou seja, é perfeitamente possível que no interior do nanofio (que tem um diâmetro de aproximadamente 60 nm) existam partículas maiores que as observadas na sua superfície.

4.4. Amostras de nanotubos

Neste trabalho também será apresentada uma caracterização magnética de nanotubos de NiB a partir de medidas de histerese, FORC e simulações de processos de inversão da magnetização. Este é um trabalho em parceria com o grupo do Prof. Fernando Rhen Filho do Departamento de Física e Energia da Universidade de Limerick, da Irlanda. Recentemente, este grupo desenvolveu um método para preparar nanotubos contínuos de aproximadamente 20 μm de comprimento com diâmetro externo de 400 nm e várias espessuras das paredes dos nanotubos. [59-62] O processo eletroquímico requer o uso de um agente redutor, o que favorece a incorporação de um elemento de liga. No caso, as amostras estudadas foram preparadas com borato de dimetilamina (DMAB) como agente de redução, resultando na codeposição de Ni e B, formando-se assim ligas de composição $\text{Ni}_{80}\text{B}_{20}$. A presença do boro na liga diminui o momento magnético total. O banho da deposição química usada para depositar os nanotubos magnéticos é formado por ácido láctico, CuSO_4 , DMAB e citrato diamônico como agente estabilizador. O pH da solução foi mantido em 10 e controlado pela adição de solução de NaOH concentrado, enquanto a temperatura durante a deposição foi fixada em 30°C. Uma membrana de policarbonato porosa foi usada como molde para a formação estrutural dos nanotubos. Uma imagem SEM é mostrada na figura 4.4-1, onde se podem observar perfeitamente os nanotubos.

Figura 4.4-1. Imagem SEM dos nanotubos de NiB depositados na membrana de policarbonato porosa

Medidas de raios X feitas pela equipe do professor Fernando Rhen mostraram que as amostras têm uma estrutura basicamente amorfa independentemente do PH e do conteúdo de B. Neste caso, o boro atua como inibidor de crescimento dos grãos dentro da estrutura do NiB, o que dificulta a cristalização do Ni depositado, sendo que fases cristalina de Ni FCC só aparecem depois de fazer um *annealing* nas amostras a uma temperatura acima de 300 °C [59]. Em nosso caso, as amostras não foram submetidas ao tratamento térmico mencionado, ou seja, não foi feito o processo de *annealing*, de maneira que o NiB é essencialmente amorfo.

A relação das amostras de nanotubos estudadas é apresentada na tabela 4.4.1, a seguir. Os diferentes tempos de deposição resultam em diferentes espessuras da parede dos nanotubos e, conseqüentemente, diferentes relações entre o diâmetro interno e o diâmetro externo (D_I/D_E). Na primeira coluna da Tabela 4.3.2 pode ser encontrada a denominação das amostras e na segunda coluna o tempo de obtenção. Os valores de diâmetro externo e interno podem ser observados nas colunas três e quatro respectivamente, enquanto a diferença entre os raios (espessura da parede) é mostrada na última coluna.

Tabela 4.4.1. Relação e algumas medidas características das amostras de nanotubos de NiB estudadas

Amostra	Tempo (min)	Diâmetro Ext. (nm)	Diâmetro Int. (nm)	Esp. parede (nm)
NTNi-B-2.5	2,5	400	300	50,0
NTNi-B-5.0	5,0	400	260	70,0
NTNi-B-10.0	10,0	400	180	110,0
NTNi-B-20.0	20,0	400	75	162,5

Pode-se ver então que foi possível obter nanofios de níquel de 60 nm de diâmetro aproximadamente. Esses nanofios são compostos por grãos com tamanhos que estão na faixa entre 5 nm e 20 nm, como verificado a partir de medidas de raios X e de microscopia de alta resolução. Também há nanotubos de 20 μm de comprimento com diâmetro externo de 400 nm e diâmetro interno que varia de 75 nm até 300 nm aproximadamente.

Capítulo 5. Caracterização magnética dos nanofios de Ni

Neste capítulo é apresentada a metodologia usada nas medidas experimentais para a aplicação dos modelos apresentados. Podem-se observar os principais resultados a partir das medidas de histereses, coercividades, remanências e curvas de magnetização inicial. Também podem ser encontrados os resultados das simulações de processos de reversibilidade da magnetização e da aplicação das FORC.

5.1. Descrição da metodologia

As medidas magnéticas foram feitas num magnetômetro de amostra vibrante (VSM) modelo 7404 da LakeShore (Figura 5.1-1). Além das medidas de histerese, FORC e desmagnetização ac apresentadas anteriormente, foram feitas curvas de remanências isotérmicas e remanências desmagnetizantes, as quais serão utilizadas para estudar as interações nos sistemas.

Figura 5.1-1. Magnetômetro de amostra vibrante (VSM) LakeShore, modelo 7404.

A curva de remanência isotérmica $M_r(H)$ é obtida a partir de um estado desmagnetizado da amostra. Primeiramente, é aplicado um campo magnético que em seguida é retirado, medindo a magnetização remanente da amostra, depois é aplicado o campo novamente, porém com um valor maior, que é retirado para medir a magnetização remanente, sendo o processo repetido até alcançar a saturação, onde a maior remanência é encontrada. Logo, a curva de remanência é obtida fazendo-se um gráfico dos valores de remanências em função dos campos aplicados aos quais essas remanências foram obtidas. Toda medida é feita em temperatura ambiente.

No caso da curva de remanência desmagnetizante $M_d(H)$, a diferença com a anterior é que esta medida é obtida a partir do estado de maior remanência, ou seja, depois de saturada a amostra e retirado o campo. Encontrando-se a amostra em dito estado, é aplicado um campo magnético no sentido oposto (negativo) ao qual foi saturada e em seguida é retirado o campo para medir a remanência (remanência desmagnetizante); novamente é aplicado o campo magnético no sentido negativo, porém com valor de maior módulo, o campo é então retirado e a nova remanência medida, sendo o processo repetido até se alcançar a maior remanência no sentido negativo. Depois a curva é construída graficamente com as remanências em função do módulo dos campos aplicados.

Para a caracterização magnética, utilizou-se uma sequência de medidas com o objetivo de obter a informação necessária para a aplicação do modelo discutido no Capítulo 3. Todas as medidas foram realizadas em temperatura ambiente.

A sequência mencionada consiste em:

- a) um ciclo de histerese com o campo magnético paralelo aos nanofios;
- b) um ciclo de histerese com o campo magnético perpendicular aos nanofios;
- c) obtenção da coercividade e da remanência relativa em função do ângulo entre o campo aplicado e o eixo dos nanofios;
- d) curva de remanência isotérmica M_r , com o campo aplicado $\parallel$ aos fios, depois de realizar uma desmagnetização *ac* na amostra com o campo aplicado $\parallel$ aos fios;
- e) curva de remanência isotérmica M_r , com o campo aplicado $\parallel$ aos fios, depois de realizar uma desmagnetização *ac* na amostra com o campo aplicado $\perp$ aos fios;
- f) curva de remanência desmagnetizante M_d , com o campo aplicado $\parallel$ aos fios, depois de saturar a amostra com o campo aplicado $\parallel$ aos fios e retirar o mencionado campo;
- g) curva de magnetização inicial, com o campo aplicado $\parallel$ aos fios, depois de realizar uma desmagnetização *ac* na amostra com o campo aplicado $\parallel$ aos fios; e

h) curva de magnetização inicial, com o campo aplicado $\parallel$ aos fios, depois de realizar uma desmagnetização *ac* na amostra com o campo aplicado $\perp$ aos fios.

- Os ciclos obtidos em a) e em b) permitem verificar (confirmar) a existência de uma forte anisotropia nas amostras, cujo eixo principal coincide com o eixo dos nanofios.
- A medida obtida em c) pode gerar evidências para entender o processo de magnetização.
- As medidas d), e) e f) foram realizadas com o intuito de obter informação sobre as interações dominantes nos sistemas estudados.
- As curvas de magnetização inicial g) e h) servem para obter informação sobre a constante de anisotropia efetiva das amostras, como explicado em 3.1.2.

Primeiramente tomou-se uma amostra-teste, obtida por anodização de alumínio a 32.5 V, para realizar algumas das medidas do modelo discutido no Capítulo 3. Essa amostra foi depositada por um tempo de 30 s. Na figura 5.1-2 mostra-se o ciclo de histerese medido nas direções paralela e perpendicular respectivamente. A diferença nas formas das histereses e nas coercividades evidencia a forte anisotropia de forma, característica desses tipos de sistema.

Figura 5.1-2. Ciclos de histerese medidos nas direções paralela (0°) e perpendicular (90°) ao eixo longitudinal dos nanofios para uma mostra preparada a 32.5 V durante 30 s

Foram medidos também ciclos de histerese nas direções de 0° a 360° com passo de 5° . Para cada ângulo, tomam-se os valores da coercividade e da remanência relativa (S). Na figura 5.1-3, podem-se observar os gráficos de coercividade em função do ângulo, onde se vê a simetria que existe em relação às direções paralela e perpendicular respectivamente. Observa-se também que os valores máximos na coercividade são obtidos quando a direção do campo aplicado coincide com a direção do eixo principal dos nanofios, e os valores mínimos são obtidos quando o campo é aplicado na direção perpendicular aos nanofios, isso confirma que o eixo principal dos nanofios é o eixo de fácil magnetização. A forma da curva de H_c versus θ descarta modos de inversão da magnetização convencionais como rotação coerente e *curling*. [25, 26]

Figura 5.1-3. Curvas de coercividade em função do ângulo. Amostra feita a 32.5V e depositada durante 30 s

Como explicado anteriormente, foi definida a remanência relativa S como o quociente entre a magnetização remanente (M_r) e a magnetização máxima (essencialmente a saturação): M_{Max} : $S = M_r/M_{Max}$. Na figura 5.1-4, os gráficos de remanência relativa em função do ângulo mostram a simetria que existe em relação às direções paralela e perpendicular respectivamente. Assim como no gráfico anterior de coercividade, o máximo aparece bem próximo ao eixo principal dos nanofios, e o mínimo na direção do plano da amostra. Vê-se também que se identificam S_{min} com $S^\perp$ e S_{max} com $S^\parallel$, então a relação $S^\parallel + 2S^\perp = 1$ é satisfeita com excelente aproximação para esta amostra, dentro de um erro de $\sim 2,5\%$. Valores similares dessa relação também são observados na literatura para sistemas similares [23, 63, 64].

Uma primeira tentativa de ajustar as curvas de remanência relativa foi realizada por meio da função $S(\theta) = S_{max} - (S_{max} - S_{min})\sin^2\theta$. Essa função tem uma discreta

semelhança com os dados experimentais. Posteriormente, foi verificado que um melhor ajuste é obtido por meio da função:

$$S(\theta) = S_{max} + \alpha \left[\left(-\frac{S_{max} - S_{min}}{\alpha} \right) + 4\cos^2(\theta - \theta_0) \right] \sin^2(\theta - \theta_0) \quad (5.1)$$

Esta função possui dois parâmetros de ajuste, α e θ_0 . O ajuste é realizado minimizando o erro por mínimos quadrados, e os resultados são apresentados na figura 5.1-4.

Figura 5.1-4. Curva de remanência relativa em função do ângulo. Amostra obtida por deposição de Ni durante 30s

É fato que a escolha da equação (5.1) é inspirada pela equação (3.5) da energia de anisotropia, que possui a mesma dependência funcional em θ . O interessante é que o ajuste obtido é razoavelmente bom.

Pode-se pensar também que justamente a remanência relativa é a função que tem condição de reter mais informação em relação à anisotropia do sistema, porque é obtida depois de saturar o sistema e deixá-lo em campo nulo. Ao considerá-la como análoga às equações (3.4) e (5.1), pode-se identificar K_{eff} como:

$$K_{eff} = -\frac{S_{max} - S_{min}}{\alpha} \quad (5.2)$$

5.2. Medidas e análises

Para analisar um sistema completo de nanofios, tomam-se as 4 amostras com nanofios de Ni apresentadas na tabela 4.1.1. Nas medidas da amostra anterior, conseguiu-se comprovar que o passo de 5° faz com que o tempo de medida seja muito longo, então, tirando vantagem da simetria e adotando o método de outras pesquisas [23, 24, 26, 65, 66], mediu-se esse sistema de amostras apenas na faixa de 0° a 90° , sendo as medidas em outras direções equivalentes.

5.2.1. Histerese dos nanofios de Ni

Nas figuras 5.2-1 e 5.2-2 exibem-se os ciclos de histerese para as quatro amostras de nanofios de Ni, medidos nas direções paralela e perpendicular à direção longitudinal dos nanofios. A diferença nas coercividades medidas em cada direção confirma a presença dos nanofios, sendo que a coercividade é maior na direção paralela ao comprimento dos nanofios, como era esperado, devido à anisotropia de forma.

É interessante a forma dos ciclos da amostra NFNi20s, já que as remanências medidas nas duas direções estudadas têm valores similares, o que pode resultar da competição entre as anisotropias (magneto-cristalina e de forma). Nesta amostra, foi depositado o material magnético durante 20 s, logo, esperava-se que os nanofios não fossem tão longos quanto nas demais amostras. Mesmo com a anisotropia de forma (o que confere maior coercividade à amostra na direção do eixo dos nanofios), o sistema sentirá mais os efeitos da anisotropia magneto-cristalina.

Figura 5.2-1. Ciclos de histerese medidos na direção paralela (0°) e perpendicular (90°) para as amostras de nanofios de Ni: a) amostra NFNi20s; b) amostra NFNi40s

Figura 5.2-2. Ciclos de histerese medidos na direção paralela (0°) e perpendicular (90°) para as amostras de nanofios de Ni: a) amostra NFNi80s; b) Amostra NFNi120s

Figura 5.2-3. Coercividades e remanências relativas medidas a partir dos ciclos de histerese dos nanofios de Ni

Na figura 5.2-3, podem-se observar as coercividades e remanências relativas de cada amostra medidas a partir dos ciclos de histereses. A presença da forte anisotropia de forma no sistema se torna evidente a partir das diferenças entre as coercividades e as remanências relativas medidas em $\theta = 0^\circ$ e em $\theta = 90^\circ$ em cada caso. Também pode-se observar que tanto a coercividade quanto a remanência medidas na direção $\theta = 0^\circ$ aumentam com o aumento do comprimento dos nanofios, ou seja, em geral estas tendem a ser maiores nas amostras com maior tempo de deposição do que na amostra com menor tempo de deposição, exceto para a remanência medida com $\theta = 90^\circ$, o que provavelmente indica que o valor da remanência medida nessa direção não tem ligação significativa com o comprimento dos nanofios.

5.2.2. Coercividade e remanências relativas em função do ângulo

Na figura 5.2-4 se observa a dependência do campo coercivo com o ângulo entre a direção longitudinal dos nanofios e o campo magnético aplicado para as amostras NFNi20s e NFNi40s. O valor máximo da coercividade está, como esperado, perto de 0° , e o valor mínimo na direção perpendicular ao comprimento dos nanofios. Similarmente ao obtido na amostra NFNi-Teste, a forma da curva de H_c versus θ descarta modos de inversão da magnetização convencionais como rotação coerente e curling. Curvas similares já foram obtidas, estudadas e podem ser encontradas na bibliografia. [23, 24, 26, 67]

Figura 5.2-4. Campo coercivo em função do ângulo entre a direção longitudinal dos nanofio e o campo magnético aplicado: a) amostra NFNi20s; b) amostra NFNi40s

Na figura 5.2-5 se observa a dependência do campo coercivo com o ângulo entre a direção longitudinal dos nanofios e o campo magnético aplicado para as amostras NFNi80s e

NFNi120s. O comportamento é similar ao apresentado pelas curvas das duas amostras anteriores. As curvas de coercividade em função do ângulo são muito úteis para o estudo dos processos de reversibilidade da magnetização. Na epígrafe a seguir estas medidas de coercividades em função do ângulo serão usadas para a aplicação de um modelo analítico que nos ajuda a entender um pouco estes mecanismos de reversibilidade da magnetização.

Figura 5.2-5. Campo coercivo em função do ângulo entre a direção longitudinal dos nanofio e o campo magnético aplicado: a) amostra NFNi80s; b) amostra NFNi120s

5.2.3. Processos de inversão da magnetização em nanofios de Ni

Com a teoria da seção 3.3.1 (Mecanismos de inversão da magnetização em nanofios) fizeram-se simulações com o objetivo de compará-las com os resultados experimentais e identificar o mecanismo ou os mecanismos de inversão da magnetização. Tanto na figura 5.2-6 quanto na figura 5.2-7 se mostram as medidas experimentais de campo coercivo em função do ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo principal dos nanofios; também se podem observar os resultados correspondentes às simulações para cada um dos mecanismos já mencionados (rotação coerente, modo transversal e vórtice).

Para os resultados das simulações foram utilizados valores da literatura, uma constante de troca de $A = 0,77 \cdot 10^{-6} \text{ erg/cm}$ [68], a magnetização de saturação para o Ni massivo ($M_0 = 485 \text{ emu/cm}^3$ [1]) e o raio dos nanofios, conhecidos para nossas amostras a partir das imagens de microscopia ($R \approx 30 \text{ nm}$). Os valores de comprimento dos nanofios, usados nas simulações, variaram desde $2,8 \mu\text{m}$ para a amostra com menor tempo de deposição até $2,85 \mu\text{m}$ para a amostra depositada durante 120 s. As constantes de anisotropia que melhor ajustaram as simulações com os dados experimentais são apresentadas na figura 5.2-8, e pode-se observar que tais valores aumentam em módulo com o aumento do comprimento dos fios, já que para nanofios mais compridos a anisotropia de forma aumentaria e seria mais difícil a inversão da magnetização do sistema. Esses valores são próximos aos valores de K_1 encontrados e apresentados mais adiante na tabela 5.2.2, valores similares também podem ser encontrados na literatura [23].

As simulações apresentaram resultados similares aos obtidos na literatura [23, 24, 27], onde se observa que no caso dos nanofios a inversão da magnetização acontece via nucleação e propagação de paredes de domínio de forma transversal. Existem diferenças entre as curvas obtidas pelo modelo e os resultados experimentais, atribuídas por Vivas *et al.* ao fato de que o modelo não considera as interações de tipo dipolares entre os fios vizinhos, o que pode ocasionar contribuições antiferromagnéticas e ferromagnéticas adicionais no caso de $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ respectivamente. [23]

Figura 5.2-6. Comportamento da coercividade em função do ângulo, comparação entre resultados experimentais (círculos) e simulações para as amostras (a) NFNi20s e (b) NFNi40s

Figura 5.2-7. Comportamento da coercividade em função do ângulo, comparação entre resultados experimentais (círculos) e simulações para as amostras (a) NFNi80s e (b) NFNi120s

Figura 5.2-8. Constantes de anisotropia magneto-cristalina usadas para cada amostra de nanofios de Ni nas simulações

5.2.4. Remanências relativas em função do ângulo

Nesta seção é apresentado o estudo de anisotropias a partir das curvas de remanências relativas em função do ângulo axial dos nanofios. A função usada para o ajuste é dada pela equação (5.1), mostrando excelente concordância entre os ajustes e as medidas experimentais. Nas Figuras 5.1-13 e 5.1-14 mostram-se as curvas de remanências relativas em função do ângulo, ajustadas à função apresentada na equação (5.1) junto com a definição de K_{eff} dada em (5.2). Os valores obtidos dos parâmetros θ_0 , α e K_{eff} como resultado do ajuste são mostrados na tabela 5.2.1.

As medidas e o ajuste mostram a relação $S_{\text{Max}} + 2S_{\text{Min}} \neq 1$, isso já era esperado para algumas amostras e pode ocorrer devido à presença de partículas superparamagnéticas dentro dos nanofios e aos efeitos da temperatura que causam flutuações dos momentos magnéticos de partículas pequenas como discutido na seção 3.1.2.

Figura 5.2-9. Curvas de remanências relativas em função do ângulo entre a direção longitudinal dos nanofio e o campo magnético aplicado: a) amostra NFNi20s; b) amostra NFNi40s

Figura 5.2-10. Curvas de remanências relativas em função do ângulo entre a direção longitudinal dos nanofio e o campo magnético aplicado: a) amostra NFNi80s; b) amostra NFNi120s

Na tabela 5.2.1 são mostrados os valores obtidos a partir do ajuste e o correspondente valor calculado de K_{eff} para cada amostra estudada. Em relação ao parâmetro θ_0 , deve-se mencionar que as medidas foram realizadas com passo angular de 5° , e que o ângulo 0° (campo alinhado com a direção longitudinal dos nanofios) foi obtido por simples observação, de forma que é esperado haver um erro de alinhamento, dado que as amostras são pequenas. Assim, os valores de θ_0 obtidos são razoáveis e podem ser atribuídos ao erro de alinhamento da amostra. Por outro lado, os valores de K_{eff} para as amostras são todos da mesma ordem, e o sinal de K_{eff} sugere que todas as amostras possuem K_1 negativo, como é de esperar por tratar-se do Ni ($K_1 = -4,5 \cdot 10^3 J/m^3$ [69, 70]).

Tabela 5.2.1. Resultado do ajuste para as curvas de remanências relativas

Amostra	$(\theta_0 \pm 0.01)^\circ$	$\alpha \pm 0.002$	K_{eff}
NFNi20s	2,68	0,021	$-4,28 \pm 0.02$
NFNi40s	1,87	0,028	$-7,14 \pm 0.03$
NFNi80s	3,24	0,041	$-7,31 \pm 0.05$
NFNi120s	4,06	0,110	$-4,18 \pm 0.02$

5.2.5. Curvas de remanências

Na figura 5.2-11, mostra-se o comportamento das curvas de remanência desmagnetizante $M_d(H)$ e duas curvas de remanências isotérmicas $M_r(H)$, para as amostras NFNi20s e NFNi40s. Todos os valores foram divididos pela remanência M_r obtida depois de saturar a amostra com um campo paralelo ao eixo principal dos fios. A diferença entre as curvas $M_r^A(H)$ e $M_r^B(H)$ é que ambas foram medidas partindo dos estados desmagnetizados A e B respectivamente. Para poder fazer comparações entre as amostras, o campo foi dividido pelo correspondente campo coercivo.

Observa-se na figura 5.2-11 que os valores da remanência isotérmica $M_r^A(H)$ são inferiores aos correspondentes a $M_r^B(H)$. A diferença para a primeira amostra parece pequena, mas para a segunda amostra a diferença é mais acentuada na região de campos entre 0.5 e 2.0 em unidades da coercividade. Isso significa que, nessa região, o campo aplicado é capaz de produzir mais rotações irreversíveis de magnetização se o sistema se encontra no estado desmagnetizado A . A diferença entre as duas curvas é um pouco mais marcada na amostra que tem nanofios obtidos por uma deposição de 40s quando comparada à amostra NFNi20s.

Figura 5.2-11. Curva $M_d(H)$, $M_r^A(H)$ (obtida depois de realizar desmagnetização ac com $\theta = 0^\circ$) e $M_r^B(H)$ (obtida depois de realizar uma desmagnetização ac com $\theta = 90^\circ$) normalizadas pela remanência M_R . Amostra NFNi20s (a) e amostra NFNi40s (b). Todas as medidas foram feitas com $\theta = 0^\circ$

Na figura 5.2-12 são apresentados os valores das remanências isotérmicas $M_r^A(H)$ e $M_r^B(H)$ para as amostras NFNi80s e NFNi120s. O comportamento das curvas é similar ao encontrado nas duas amostras anteriores. É importante destacar o fato de que a diferença entre as curvas de remanências isotérmicas é maior nas amostras obtidas com maior tempo de

deposição (e portanto com nanofios mais longos). Isso é uma evidência da anisotropia de forma nessas amostras, já que para amostras mais longas é mais difícil saturar partindo do estado desmagnetizado A, o que faz com que a curva preta (quadrados) fique cada vez mais abaixo da curva azul (triângulos).

Figura 5.2-12. Curva $M_d(H)$, $M_r^A(H)$ (obtida depois de realizar uma desmagnetização ac com $\theta = 0^\circ$) e $M_r^B(H)$ (obtida depois de realizar uma desmagnetização ac com $\theta = 90^\circ$) normalizadas pela remanência M_R . Amostra NFNi80s (a) e amostra NFNi120s (b). Todas as medidas foram feitas com $\theta = 0^\circ$

5.2.6. Curvas de magnetização inicial e K_u

As figuras 5.2-13 e 5.2-14 mostram as curvas de magnetização iniciais AC e BC para as amostras de nanofios de Ni como discutido na epígrafe 3.1.2, onde é observada uma maior diferença entre as áreas quanto maior é o tempo de deposição do Ni. Como esperado e de acordo com a análise realizada em dita epígrafe, a curva BC fica por cima da curva AC pelo menos até certo valor de campo, claramente superior ao valor de coercividade das amostras, depois as curvas são similares dentro do erro experimental.

Figura 5.2-13. Curvas de magnetização inicial medidas na direção paralela ao comprimento dos fios depois de fazer uma desmagnetização ac nas direções paralela e perpendicular respectivamente ao eixo principal dos nanofios: a) amostra NFNi20s; b) amostra NFNi40s.

Figura 5.2-14. Curvas de magnetização inicial medidas na direção paralela ao comprimento dos fios depois de fazer uma desmagnetização ac nas direções paralela e perpendicular respectivamente ao eixo principal dos nanofios: a) amostra NFNi80s; b) amostra NFNi120s

A aproximação que será utilizada para calcular o valor da constante de anisotropia uniaxial consiste em supor que a magnetização de saturação obtida no experimento corresponde ao valor para amostras massivas ($485 \text{ kA} \cdot \text{m}^{-1}$ [1]). De outra parte, tomam-se os valores da fração perpendicular obtidos a partir dos ajustes dos comportamentos da remanência relativa em função do ângulo. Agora se utiliza a equação (3.10) para calcular K_u . Para isso, deve-se calcular a diferença de entropia entre os estados desmagnetizados A e B. Considere-se então um modelo simples que permita calcular essa diferença de entropia. Suponha-se que o sistema

de nanofios consiste de N grãos ferromagnéticos de volume médio v_0 . Nos estados desmagnetizados a única energia a considerar é a energia de anisotropia, de maneira que:

$$g(\vec{m} = 0, \vec{h}_a = 0) = K_1 \int_V \sin^2 \theta (4 \cos^2 \theta + K_{eff}) d^3 r$$

Pensando que nos estados desmagnetizados que nos interessam somente se podem encontrar grãos ferromagnéticos com o momento magnético orientado paralelo ao eixo dos nanofios ($\theta = 0$ ou $\theta = \pi$) ou perpendicular a este eixo ($\theta = \pi/2$), então se está considerando um sistema de dois níveis de (densidade de) energia: $g = 0$ para o primeiro caso e $g = K_u$ para o segundo. Se em um estado desmagnetizado arbitrário tem-se $N_{\parallel}$ e $N_{\perp}$ grãos orientados em uma direção e na outra, sendo $N_{\parallel} + N_{\perp} = N$, a densidade de energia do estado desmagnetizado é $g = \frac{K_u N_{\perp} v_0}{V}$. Mas $N = \frac{V}{v_0}$, de maneira que $g = \frac{K_u N_{\perp}}{N}$. Lembrando que a diferença de energia entre os dois estados é $K_u v_0$, a entropia do sistema de dois estados é [71]:

$$S = N k_B \left[\left(\frac{N_{\perp}}{N} - 1 \right) \ln \left(1 - \frac{N_{\perp}}{N} \right) - \frac{N_{\perp}}{N} \ln \left(\frac{N_{\perp}}{N} \right) \right]$$

E sua densidade:

$$s = \frac{S}{V} = \frac{1}{v_0} k_B \left[\left(\frac{N_{\perp}}{N} - 1 \right) \ln \left(1 - \frac{N_{\perp}}{N} \right) - \frac{N_{\perp}}{N} \ln \left(\frac{N_{\perp}}{N} \right) \right]$$

Pode-se identificar o quociente $\frac{N_{\perp}}{N}$ como a fração $f_{\perp}$, de maneira que:

$$s = \frac{1}{v_0} k_B [(f_{\perp} - 1) \ln(1 - f_{\perp}) - f_{\perp} \ln f_{\perp}] \quad (5.3)$$

O estado desmagnetizado A se caracteriza, como já mencionado, por ter todos os momentos dos grãos alinhados aleatoriamente entre $\theta = 0$ e $\theta = \pi$. Dessa forma, $f_{\perp} = 0$ e $s_A = 0$. Para o estado desmagnetizado B tem-se uma fração $f_{\perp} \neq 0$, e então s_B é dado pela equação (5.3). Logo:

$$T \Delta s_{AB} = \frac{k_B T}{v_0} [(f_{\perp} - 1) \ln(1 - f_{\perp}) - f_{\perp} \ln f_{\perp}] \quad (5.4)$$

E o que se precisa para avaliar essa contribuição é somente o tamanho médio de grão v_0 . Como há imagens de boa qualidade e cálculos realizados a partir de medidas de raios X, isso pode ser obtido com certa confiança.

Considerando que $v_0 \cong \frac{\pi}{6} (15 \cdot 10^{-9} m)^3$ (uma partícula esférica de 15 ± 5 nm de diâmetro) e que a temperatura na qual foram realizadas as medidas foi de 300 K, então:

$$T \Delta s_{AB} \cong 2343,9 [(f_{\perp} - 1) \ln(1 - f_{\perp}) - f_{\perp} \ln f_{\perp}] J m^3$$

Assim, calcula-se $T\Delta S_{AB}$ para cada amostra e se encontram os valores de K_u e K_1 . Os valores de K_u podem ser calculados utilizando a equação (3.10), e para calcular K_1 utiliza-se a relação $K_1 = K_u/K_{\text{eff}}$. Os resultados são apresentados na Tabela 5.2.2.

Tabela 5.2.2. Resultados sobre cálculo de anisotropias para as amostras de nanofios de Ni

Amostra	Diferença de área (10^3 Jm^{-3})	$f_{\perp} \pm 0.002$	$T\Delta S_{AB} (10^3 \text{ Jm}^{-3})$	$K_u (10^3 \text{ Jm}^{-3})$	$K_1 (10^3 \text{ Jm}^{-3})$
NFNi20s	$1,87 \pm 0,06$	0,540	$1,62 \pm 0,09$	$6,46 \pm 0,2$	$-1,51 \pm 0,04$
NFNi40s	$1,88 \pm 0,06$	0,294	$1,42 \pm 0,07$	$11,22 \pm 0,3$	$-1,57 \pm 0,04$
NFNi80s	$3,11 \pm 0,11$	0,332	$1,49 \pm 0,13$	$13,85 \pm 0,5$	$-1,90 \pm 0,05$
NFNi120s	$5,77 \pm 0,20$	0,420	$1,59 \pm 0,09$	$17,53 \pm 0,7$	$-4,19 \pm 0,07$

Ao observar os valores obtidos na tabela 5.2.2, vê-se que os resultados para os valores da constante de anisotropia K_1 são da mesma ordem de grandeza do valor geralmente encontrado na literatura ($-4,5 \cdot 10^3 \text{ J/m}^3$) [69, 70, 72]].

Na figura 5.2-15, são mostrados os valores das constantes de anisotropia das colunas 5 e 6 da tabela 5.2.2 para cada amostra. Pode-se observar que tanto a constante de anisotropia uniaxial quanto a constante K_1 aumentam em módulo ao aumentar o tempo de deposição do material ferromagnético e, portanto, o comprimento dos nanofios de níquel. A constante de anisotropia uniaxial era esperada que aumentasse, já que depende da anisotropia de forma dos nanofios, a qual aumenta com o comprimento dos mesmos para diâmetros fixos.

Figura 5.2-15. Constante de anisotropia uniaxial (círculos) e constante de anisotropia K_1 (quadrados) em função do tempo de deposição para as amostras de nanofios de Ni

5.2.7. Estudo de interações a partir de curvas ΔM

A partir das curvas $M_d(H)$, $M_r^A(H)$ e $M_r^B(H)$ foram construídas as curvas $\Delta M^A(H)$ e $\Delta M^B(H)$, usando a seguinte definição[33]:

$$\Delta M^i(H) = M_d(H) - [M_R - 2M_r^i(H)]; \quad i = A, B \quad (5.5)$$

Sendo M_R a magnetização remanente de saturação.

Usualmente, as curvas ΔM são usadas como indicativo do tipo de interação dominante entre as partículas de um sistema. A comparação é feita em relação à linha $\Delta M = 0$ (resultado válido para um sistema de Stoner-Wohlfarth), de maneira que, se $\Delta M > 0$, diz-se que o sistema apresenta interações dominantes magnetizantes, enquanto, se $\Delta M < 0$, o sistema se caracteriza pela presença de interações dominantes desmagnetizantes. Os valores de ΔM estão restritos ao intervalo $-2M_R \leq \Delta M(H) \leq 2M_R$, de maneira que as curvas são convenientemente normalizadas dividindo pelo fator $2M_R$.

Num sistema de nanofios ordenados como neste trabalho, é possível identificar dois tipos de interação principais. A primeira é a troca entre grãos vizinhos dentro de um mesmo nanofio, interação do tipo magnetizante. A segunda interação que se pode observar é dipolar (interação do tipo desmagnetizante) entre os nanofios [27, 36, 38, 73].

A figura 5.2-16 mostra as curvas $\Delta M^A(H)$ e $\Delta M^B(H)$ normalizadas pelo fator $2M_R$ para as amostras NFNi20s e NFNi40s. Para fins de comparação, todas as Figuras foram feitas na mesma escala. Em primeiro lugar considerem-se as curvas $\Delta M^A(H)$, que ficam todas praticamente na região negativa, isso mostra que as interações dominantes neste tipo de sistemas são dipolares entre os nanofios. Para as duas amostras, as curvas são muito parecidas, mostrando uma larga região negativa até campos próximos a $4,0 H_c$, passando por um mínimo de $\sim -0,27$ para a primeira amostra quando o campo é de $1,5 H_c$, enquanto para a segunda amostra o mínimo é de $\sim -0,33$, com campo de $1.25 H_c$.

Como se pode observar, a intensidade do pico é maior na segunda amostra, o que pode ser indicativo de que a intensidade relativa da interação desmagnetizante aumenta com o aumento do comprimento dos nanofios.

Figura 5.2-16. Curvas Delta M. a) Amostra NFNi20s e b) Amostra NFNi40s

Figura 5.2-17. Curvas Delta M. a) Amostra NFNi80s e b) Amostra NFNi120s

As curvas $\Delta M^A(H)$ e $\Delta M^B(H)$ para as amostras NFNi80s e NFNi120s podem ser vistas na figura 5.2-17. Como nas amostras anteriores, estas curvas ficam todas praticamente na região

negativa, mostrando que as interações dominantes neste tipo de sistemas são as interações dipolares entre os nanofios. Desta vez, a amostra NFNi80s mostra a região negativa passando um por um mínimo de $\sim -0,34$ para um campo próximo a $1,0 H_c$, enquanto para a amostra NFNi120s o mínimo tem o mesmo valor ($\sim -0,34$) quando o campo é $0,88 H_c$. Novamente a intensidade do pico é maior nas amostras mais longas.

Por outro lado, as curvas $\Delta M^B(H)$ são similares em todas as amostras, e a intensidade do pico é praticamente a mesma ($\sim 0,25$). A diferença entre as curvas $\Delta M^A(H)$ e $\Delta M^B(H)$ é causada pela diferença entre os estados desmagnetizados iniciais. O fato que a curva $\Delta M^B(H)$ fica acima da curva $\Delta M^A(H)$ se origina na fração $f_{\perp}$ de grãos magnéticos cujos momentos magnéticos ficam orientados perpendiculares ao eixo principal dos nanofios. O ganho em magnetização remanente, depois da aplicação e remoção de um campo H aplicado ao longo dos nanofios, é maior quando a amostra se encontra num estado inicial desmagnetizado B , já que os grãos pertencentes à fração $f_{\perp}$, com coercividades menores que H , vão orientar-se todos na direção do campo magnético aplicado; enquanto para o estado desmagnetizado A , espera-se que somente metade deles se oriente no sentido do campo (porque a outra metade já está orientada). Dessa forma, o comportamento aparente do sistema corresponde a uma amostra com interações desmagnetizantes menos intensas, o que provavelmente deixa em evidência a pequena componente magnetizante (pela interação de troca entre grãos vizinhos) que sempre está presente.

5.2.8. Diagramas FORC dos nanofios de Ni

Para as medidas das curvas FORC das amostras com nanofios de Ni, usou-se um passo de $50 Oe$ tanto para o campo magnético aplicado (H) quanto para o campo de retorno (H_r). O maior campo aplicado foi de $4000 Oe$, e o maior campo de retorno foi de $3950 Oe$. Foram usados esses valores de campo já que para esses campos o ciclo de histerese mostra que as amostras tinham saturado.

Depois de obtidas as medidas, a distribuição FORC foi calculada pela equação (3.12), por meio de um algoritmo escrito em programação Matlab (o programa pode ser encontrado no Anexo A).

Na figura 5.2-18, é mostrada a distribuição FORC da amostra NFNi120s medida para $\theta = 0^\circ$, em que se pode observar a parte onde acontecem os processos reversíveis e a região de campos onde acontecem os processos irreversíveis da inversão da magnetização. Pela natureza

do algoritmo usado, deve-se tomar cuidado com a informação tirada da região reversível: esta informação pode não ser totalmente confiável, já que nessa região há descontinuidade na variação da magnetização tratada a partir de artifícios matemáticos.

Figura 5.2-18. Distribuição FORC para a amostra NWNi120s medida na direção paralela ao eixo principal dos nanofios.

Da figura 5.2-19 até a figura 5.2-22 são mostradas em detalhe as distribuições FORC para cada uma das amostras de nanofios de Ni, medidas em cada caso na direção paralela ao eixo principal dos nanofios (a) e na direção perpendicular a dita direção (b). Todas essas medidas são similares a outras obtidas na literatura. [73-77]

Ao observar primeiramente a parte irreversível, ao longo do eixo de interações, percebe-se que em todos os casos a distribuição obtida na medida para $\theta = 0^\circ$ é maior que a obtida para $\theta = 90^\circ$, indicando que, quando o campo magnético é aplicado na direção paralela, as interações dipolares têm maior significância. Igualmente é esperado que quando uma maior fração de partículas não é afetada pelas interações, os picos da distribuição de interações são mais estreitos, como se observa nas medidas com $\theta = 90^\circ$. Resultados similares foram obtidos e discutidos por C. R. Pike e A. P. Roberts em trabalhos sobre a metodologia FORC. [36, 78]

Figura 5.2-19. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanofios para a amostra NFNi20s

Figura 5.2-20. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanofios para a amostra NFNi40s

Figura 5.2-21. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanofios para a amostra NFNi80s

Figura 5.2-22. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanofios para a amostra NFNi120s

A distribuição obtida para campo aplicado paralelo aos fios mostra uma ampla dispersão ao longo do eixo de interações tanto na região reversível quanto na região irreversível para todas as amostras.

Outra característica que pode ser observada é a alongação das distribuições, formando uma “cauda” ao longo do eixo de coercividades. Isso é atribuído principalmente à existência de nanofios levemente deformados, com diferentes tamanhos e consequentemente diferentes campos coercivos, como aqueles que se formam nas bordas dos “grãos” e do substrato de alumina. Esses nanofios podem ser menos afetados pelas interações e ao mesmo tempo podem ter altos valores de campo de inversão da magnetização, pelo que contribuem na distribuição ampla de campos coercivos. Esse comportamento foi observado por C. R. Pike *et al.* em 2005 e denominado como “*completion symmetry*” [73, 74, 77].

Depois de obter os gráficos, tomaram-se perfis verticais e horizontais no pico irreversível. Esses perfis podem ser ajustados a curvas gaussianas ou lorentzianas como mostrado na figura 5.2-23, e a partir delas obtém-se a posição do pico (X_c) e a largura a média altura. A largura a média altura do perfil vertical é chamada de ΔH_u e representa a intensidade do campo de interações magnéticas para um valor fixo de campo coercivo. Similarmente, chama-se ΔH_c a largura a média altura do pico do perfil horizontal, que representa a extensão da coercividade para um valor fixo de H_u .

Após obter a posição e larguras à meia altura de cada pico de interesse, podem-se representar graficamente esses valores em função do tempo de deposição das amostras. Os gráficos são mostrados na figura 5.2-24. A letra “I” usada na legenda refere-se ao pico na região onde acontecem os processos irreversíveis da magnetização, o número que acompanha a letra indica que se trata do primeiro pico (1) ou do segundo pico (2) em caso deste existir.

Figura 5.2-23. Perfil vertical para $H_c = 750$ Oe (a) e perfil horizontal para $H_u = 0$ Oe (b), para a amostra NFNi120s.

Figura 5.2-24. a) Largura da distribuição do campo de interações e b) posição do centro dos picos em função do tempo de deposição respectivamente para as amostras de nanofios de níquel.

As largas distribuições ($\Delta H_u > 1 \text{ kOe}$) ao longo do campo de interações mostradas na figura 5.2-24-a) são características de sistemas altamente interagentes, como é o caso dos nanofios. Essas interações diminuem com o aumento do comprimento dos nanofios quando o

campo é aplicado na direção paralela e aumenta quando o campo é aplicado na direção perpendicular. Isso é esperado para sistemas com grande coercividade onde a componente reversível é menor, como foi mostrado por R. Lavín *et al.* [39]. Pode-se observar também que aparece um pico secundário na região irreversível quando a amostra é medida na direção $\theta = 90^\circ$, esse pico corresponde a valores negativos da distribuição FORC ($\rho < 0$) e é atribuído por Christopher R. Pike na presença de interações de campo médio nas amostras [34]. Observando a figura 5.2-24-b), pode-se induzir que as interações de campo médio são mais significativas com o aumento do tempo de deposição, já que tais picos ficam cada vez mais na região negativa e cada vez mais largos.

No caso da posição do centro dos picos, pode-se observar que estes se encontram em maioria na região $H_u < 0$. Essa assimetria já foi observada nesse tipo de sistemas de nanofios e é atribuída ao efeito das interações dipolares entre os nanofios de Ni. [36, 76]

Estudando as distribuições de coercividades para um valor fixo de H_u , pode-se observar a existência de uma “cauda” ao longo do eixo H_c , inclusive aparece um segundo pico quando o campo magnético é aplicado na direção paralela ao comprimento dos fios (figura 5.2-25), este segundo pico é atribuído geralmente à existência de interações dipolares [34]. Pode-se observar na posição do centro das distribuições das coercividades do segundo pico irreversível, quando medido na direção paralela ao eixo principal dos nanofios (figura 5.2-25-b), que a coercividade diminui com o aumento do comprimento dos nanofios, em concordância com o reportado por Kashi *et al* [79], neste caso a largura dos picos também diminui, o que sugere que com o aumento do tempo de deposição aumenta também a “desordem” nas interações dipolares, provavelmente por haver maior distribuição de tamanhos e formas nos nanofios, como mencionado anteriormente [34].

Figura 5.2-25. a) Largura da distribuição do campo coercivo e b) posição do centro dos picos em função do tempo de deposição respectivamente para as amostras de nanofios de níquel

Então, conseguiu-se observar neste capítulo que a partir das medidas experimentais, conseguiram-se calcular os valores da anisotropia de forma e os valores de anisotropia magneto-cristalina, onde estes últimos apresentam valores que se encontram na mesma ordem de grandeza daqueles apresentados na literatura. Foi observado também, a partir das curvas ΔM e das FORC, como as interações dipolares são predominantes e muito importantes neste tipo de sistema.

Capítulo 6. Caracterização magnética dos nanotubos de NiB

Primeiramente são mostradas as medidas de histerese, feitas com passo de 5° no intervalo de 0° até 90° , aproveitando a simetria do sistema, como feito anteriormente nos nanofios. Depois são estudados os processos de inversão da magnetização nesse tipo de sistema a partir das simulações analíticas já mostradas em capítulos anteriores. Tais simulações são comparadas com os resultados experimentais de coercividade em função do ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo principal dos nanotubos. Por último é apresentado o estudo FORC, de onde também pode ser tirada informação sobre os processos de inversão da magnetização e sobre as interações entre os elementos (nanotubos) do sistema.

6.1. Histerese de nanotubos de NiB

Para as amostras de NiB, fizeram-se medidas de histerese similarmente aos nanofios. Fez-se uma curva de histerese a cada 5° (ângulo entre o campo magnético aplicado e a direção longitudinal dos nanotubos), com o intuito de estudar os processos de inversão da magnetização a partir das curvas de coercividade em função do ângulo.

Para observar o comportamento da magnetização de saturação nas amostras, dividiu-se cada valor pela massa da amostra. Os valores de magnetização de saturação específica para cada amostra são mostrados na figura 6.1-1, onde se pode observar que os mesmos aumentam com o aumento do tempo de deposição.

É importante destacar que essa magnetização específica não é referente ao NiB, já que na massa está inclusa uma grande quantidade de policarbonato pertencente ao substrato que é muito difícil de separar dos nanotubos, ainda assim se pode comprovar que os valores se encontram próximos aos obtidos por D. Richardson e F. M. F. Rhen para este tipo de amostras [59].

Figura 6.1-1. Magnetização de saturação específica em função do tempo de deposição para as amostras de nanotubos de NiB

As curvas de histerese (figura 6.1-2 e figura 6.1-3) mostram em todos os casos que a coercividade para $\theta = 0^\circ$ é menor que para $\theta = 90^\circ$, esse comportamento é contrário ao observado no caso dos nanofios, o que é esperado para esse tipo de nanotubos. [59, 60] São observados valores de coercividades nas amostras de nanotubos que variam na faixa de 80 Oe a 160 Oe.

Na figura 6.1-4 pode-se observar o comportamento da coercividade em função do ângulo para todas as amostras. A forma das curvas é diferente das observadas nos nanofios de níquel, o que indica que provavelmente o mecanismo de inversão da magnetização não é o mesmo nestes sistemas com distintas geometrias. É interessante observar o fato de que as coercividades são maiores quanto menor é o tempo de obtenção, o que pode significar que nas amostras com as paredes de maior espessura resulta possível a formação de paredes de domínio, o que é favorável desde o ponto de vista energético, pois dessa forma se facilitaria a orientação dos momentos magnéticos.

Figura 6.1-2. Curvas de histerese medidas com o campo aplicado nas direções $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ para as amostras a) NTNiB2,5 e b) NTNiB5,0

Figura 6.1-3. Curvas de histerese medidas com o campo aplicado nas direções $\theta = 0^\circ$ e $\theta = 90^\circ$ para as amostras a) NTNiB10 e b) NTNiB20

Figura 6.1-4. Curvas de coercividade em função do ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo longitudinal dos nanotubos de NiB, para cada amostra

6.2. Processos de inversão da magnetização em nanotubos de NiB

Um procedimento similar ao realizado nos nanofios foi feito também nos nanotubos. A simulação para as amostras obtidas durante 10 e 20 minutos mostrou que o mecanismo de reversibilidade é por nucleação e propagação de paredes de domínio via *vórtice* (Figura 6.2-1), resultado confluyente com outros obtidos na literatura para sistemas similares de nanotubos magnéticos [18, 19, 27, 49, 50, 80].

A forma das curvas de coercividade em função do ângulo (figura 6.2-2) para as amostras produzidas com um menor tempo de deposição é muito similar à obtida para a amostra depositada durante 20 minutos, o que indica que o mecanismo de reversibilidade provavelmente é o mesmo ou muito similar, porém um aspecto interessante dessas amostras é que apresentam uma coercividade maior à obtida pelo modelo. Para explicar isso, deve-se levar em conta algo que já é conhecido sobre nossas amostras, que são formadas por pequenos precipitados nanocristalinos embebidos dentro de uma fase amorfa [59-61].

Sistemas similares são observados na literatura como é o caso dos filmes amorfos com duas fases magnéticas. Nestes sistemas a fase magnética cristalina é obtida a partir de tratamento térmico, dessa forma, um aumento na temperatura do tratamento térmico favorece o

crescimento da fase cristalina. Estudos das propriedades magnéticas desses sistemas em função da temperatura do *annealing* mostram que para temperaturas baixas a fração cristalina é menor e dispersa, neste caso os grãos cristalinos ficam distantes e não estão completamente acoplados. Quando há essa situação, os pequenos grãos cristalinos atuam como centros de *pinning* para as paredes de domínio, provocando assim um aumento no campo coercivo do sistema. Com o aumento da temperatura do *annealing*, a fração de volume cristalina aumenta e o acoplamento magnético produz um amolecimento magnético no sistema de duas fases magnéticas [81-87].

Em nosso caso, é esperado que a densidade de precipitados cristalinos permaneça constante com o aumento do tempo da deposição. Assim, para tempos baixos de deposição tem-se uma situação similar à encontrada no caso de filmes obtidos com temperaturas baixas de *annealing*. Dessa forma, podem-se ter agregados nanocristalinos atuando como centros de *pinning* para as paredes de domínio (caso estas se formem) que se encontram dentro das paredes dos nanotubos. Estes nanotubos apresentam espessuras na parede de 50 nm e 70 nm aproximadamente, para o caso das amostras obtidas com tempos de deposição de 2,5 e 5,0 minutos respectivamente (figura 6.2-2), o que provocaria o aumento de coercividade observado.

Nas amostras obtidas com um maior tempo de deposição também se obtêm os agregados nanocristalinos, esperando-se a presença destes pontos de ancoragem e um aumento na coercividade, porém a espessura da parede dos nanotubos para as amostras NTNiB10 e NTNiB20 é de 110 nm e 162.5 nm respectivamente. Nestas paredes pode-se formar mais de um domínio, já que uma parede de domínio do níquel é aproximadamente 50 nm [33], a formação de domínios dentro das paredes minimizaria a energia, fazendo com que a amostra seja mais fácil de magnetizar, ficando assim menos coerciva.

Dessa forma, pode-se estar em presença de dois mecanismos distintos de coercividade. Um deles é quando as paredes são grossas o suficiente para a formação e propagação das paredes de domínio, onde a simulação coincide com os pontos experimentais. O outro mecanismo é no caso de nanotubos onde as paredes são de dimensões comparáveis às dimensões das paredes de domínio do Ni, onde poderia existir ou não formação e propagação das paredes de domínio. Neste último caso, a ausência de paredes de domínio ou de propagação poderia ser o motivo pelo qual as coercividades experimentais são maiores das obtidas a partir de simulações (onde é considerada a formação e propagação das paredes de domínio).

Figura 6.2-1. Comportamento da coercividade em função do ângulo, comparação entre resultados experimentais (círculos) e simulações (linhas sólidas) para as amostras (a) NTNi-B-20min e (b) NTNi-B-10min respectivamente

Figura 6.2-2. Comportamento da coercividade em função do ângulo, comparação entre resultados experimentais (círculos) e simulações (linhas sólidas) para as amostras (a) NTNi-B-5min e (b) NTNi-B-2.5min respectivamente.

Figura 6.2-3. Valores da magnetização de saturação utilizada para a simulação em cada amostra

Para as simulações, usou-se um valor da constante de troca de $2 \cdot 10^{-12} \text{ J/m}$ aproximadamente em cada caso. O valor da magnetização de saturação em função do tempo de deposição é mostrado na figura 6.2-3, onde pode ser observado que a magnetização de saturação aumenta com o tempo de deposição, em concordância com o obtido nas medidas de histerese. Para fins comparativos, cada valor de magnetização de saturação foi dividido pelo valor conhecido para o níquel massivo.

Ao comparar as curvas de magnetização de saturação em função do tempo de deposição para as simulações e as obtidas experimentalmente (figura 6.2-3), vê-se que o comportamento é similar.

Os menores valores exibidos na curva experimental (quadrados) em comparação com os valores das simulações (círculos) podem ser explicados pelo fato de que nos valores experimentais é levada em conta a massa do policarbonato, a qual resulta difícil de excluir. Dessa forma, a curva experimental sempre estará abaixo da curva obtida das simulações.

6.3. Medidas de remanências e curvas ΔM

Na figura 6.3-1, são mostradas as curvas ΔM para as amostras de nanotubos NTNiB20 (a) e NTNiB10 (b). Nos dois casos a forma das curvas é similar à das curvas obtidas em nanofios, que se encontram principalmente na região negativa, o que evidencia a predominância de interações dipolares. Em ambos os casos, a curva medida na direção paralela ao eixo dos nanotubos apresenta um mínimo para valores de $2H_c$ aproximadamente, enquanto para a medida na direção perpendicular o mínimo se encontra em torno de $1.5H_c$.

Para as amostras NTNiB5 e NTNi2.5 (figura 6.3-2), o comportamento é similar, mas pode-se observar nas quatro amostras que com o aumento do tempo de deposição há um deslocamento para a direita do mínimo obtido na medida paralela. Por outro lado, os mínimos das medidas perpendiculares permanecem praticamente na mesma posição, o que sugere que o tempo de deposição não tem relação direta com a posição desses picos.

Também se pode observar que com o aumento do tempo de deposição os picos ficam mais largos, ou seja, as interações dipolares são percebidas pelo sistema até valores cada vez maiores em unidades de campo coercivo.

Outra diferença interessante entre as medidas é o fato de a medida paralela estar abaixo da medida perpendicular nas amostras obtidas com um maior tempo de deposição, inversamente ao que acontece para as amostras obtidas com um menor tempo de deposição. Isso poderia significar que as amostras obtidas com um tempo de deposição de 10 e 20 minutos apresentam uma estrutura de domínio diferente e mecanismos de coercividade diferentes das amostras obtidas durante 2,5 e 5 minutos (com paredes de nanotubos mais finas), como foi discutido na seção anterior, o que faria com que as interações nos sistemas fossem distintas.

Dessa forma, as remanências e as formas em que interagem os nanoelementos do sistema têm um comportamento que se vai aproximando do comportamento observado em nanofios com o aumento do tempo de deposição. Isso é esperado, já que o aumento do tempo de obtenção dos nanotubos resulta num crescimento na espessura das paredes dos nanotubos e, portanto, numa redução do diâmetro interno, uma vez que a forma se assemelha cada vez mais aos nanofios.

Figura 6.3-1. Curvas ΔM para as amostras de nanotubos a) NTNiB-20 e b) NTNiB-10, nas direções paralela (quadrados) e perpendicular (círculos)

Figura 6.3-2. Curvas ΔM para as amostras de nanotubos a) NTNiB-5 e b) NTNiB-2.5 nas direções paralela (quadrados) e perpendicular (círculos)

6.4. Diagramas FORC de nanotubos de NiB

A seguir são apresentadas e discutidas as medidas FORC para as amostras de nanotubos de NiB com o intuito de estudar os processos dos mecanismos de inversão da magnetização e interações entre os nanoelementos do sistema. Nas Figuras a seguir são mostrados em detalhe os diagramas FORC para todas as amostras de nanotubos de NiB estudadas, medidas na direção paralela ao eixo principal dos nanotubos (a) e na direção perpendicular a dita direção (b) em cada caso.

Em todos os diagramas FORC, podem-se observar amplas distribuições ao longo do eixo de coercividades para $H_u \approx 0$. Essas distribuições sugerem a presença de distribuições de tamanhos e formas dos elementos ferromagnéticos nos nanotubos, além disso, geralmente são associadas à presença de mecanismos de reversibilidade via nucleação e propagação de paredes de domínio. [38]

As distribuições de interações evidenciam a presença de interações dipolares, confirmando o que foi observado nas curvas ΔM . Observa-se que essas interações aumentam com o aumento do tempo de deposição, o que se evidencia no aumento das larguras nas distribuições de campos de interações, inclusive porque na última amostra o diagrama apresenta vários picos, que poderiam estar associados à presença de regiões ou agregados na amostra com diferentes campos coercivos.

Figura 6.4-1. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanotubos para a amostra NTNiB2,5min

Figura 6.4-2. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanotubos para a amostra NTNiB5min

Figura 6.4-3. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanotubos para a amostra NTNiB10min

Figura 6.4-4. Medidas FORC nas direções paralela (a) e perpendicular (b) respectivamente ao eixo principal dos nanotubos para a amostra NTNiB20min

Figura 6.4-5. a) Distribuição de coercividade (ΔH_c), b) Posição dos picos das distribuições de coercividade. Cada gráfico é feito para 0° e para 90°, em função do tempo de obtenção das amostras

Na figura 6.4-5 mostram-se os gráficos das posições dos picos e suas larguras a meia altura. Vê-se que os valores de larguras aumentam com o aumento do tempo de obtenção, reafirmando o que foi visto nos diagramas e ilustrando o aumento nas distribuições de

coercividades, que pode ser reflexo de distribuições de formas e tamanhos nos elementos ferromagnéticos do sistema. Por outro lado, os valores de posição dos picos corroboram a diminuição da coercividade com o aumento do tempo de deposição, em concordância com o encontrado nas medidas de histerese [34].

Figura 6.4-6. a) Campo magnético de interações (ΔH_U); b) posição dos picos das distribuições de interações. Cada gráfico é feito para 0 grau e para 90 graus, para o pico reversível (pico 1) e pico irreversível (pico 2), em função do tempo de obtenção das amostras

Também se pode observar que a distribuição das coercividades medida paralelamente ao eixo dos nanotubos é maior do que medida na direção perpendicular, isso é oposto aos resultados obtidos por M. P. Proença *et al.* para nanotubos de cobalto [38], o que pode ser explicado pela diferença na estrutura cristalina, nas interações e nos processos de desmagnetização entre os nanotubos de NiB.

Podem-se estudar as interações magnéticas observando os valores das distribuições na figura 6.4-6-(a). Picos estreitos ao longo do eixo H_u sugerem que as interações locais são dominantes com respeito às interações magnetostáticas [38]. Também se pode observar que as interações magnetostáticas são maiores quando o campo é aplicado paralelamente ao eixo dos nanotubos. Outra característica interessante é que as larguras aumentam com o tempo de obtenção, o que sugere que a intensidade de interações dipolares é proporcional ao tempo de obtenção das amostras. Na figura 6.4-6-(b) observa-se que quase todos os picos estão na região negativa, o que indica a presença de um forte campo médio de interação [34].

Quando comparados os valores de ΔH_c para nanofios de níquel e nanotubos de níquel-boro, vê-se que são valores maiores no caso dos nanofios. Isso evidencia que nos nanofios acontecem processos de inversão da magnetização mais complexos e irreversíveis. Também mostra que os campos médios de interações são maiores. [38]

Capítulo 7. Conclusões

Depois de fazer todo um grupo de medidas estruturais e magnéticas em sistemas de nanofios de Ni e nanotubos de NiB pode-se concluir o que segue.

- Conseguiram-se obter matrizes nanoporosas de alumina de forma controlada, com diâmetro médio de poro em torno de 60 nm e que demonstraram ser muito eficazes para a obtenção de nanofios ferromagnéticos.
- As medidas de raios X mostraram que os nanofios de Ni têm estrutura cristalina *fcc*. Essas medidas junto com imagens de HRTEM mostraram que os nanofios estão compostos por grãos cujo tamanho médio está entre 5 nm e 20 nm aproximadamente.
- A partir das curvas de histereses para o Ni medidas para distintos ângulos, observa-se que a forma da curva de H_c versus θ descarta modos de inversão da magnetização convencionais como rotação coerente e *curling*.
- Um novo modelo fenomenológico permitiu determinar a anisotropia efetiva presente no sistema de nanofios de Ni.
- Com o valor da anisotropia efetiva e as medidas das curvas de magnetização iniciais, conseguiu-se determinar o valor de anisotropia uniaxial K_u e o valor da constante de anisotropia K_1 . Os valores de K_1 estão em boa concordância com os valores já reportados na literatura.
- Curvas de remanências e curvas ΔM mostraram que as interações mais significativas presentes nesse tipo de sistema são as interações de troca entre grãos de um mesmo fio e as interações dipolares entre os nanofios.
- Pode-se ver que o campo coercivo do sistema geralmente aumenta com o aumento do tempo de deposição nos nanofios de Ni. Por outro lado, a remanência relativa determinada do ciclo de histerese medido na direção de $\theta = 90^\circ$ não parece ter relação direta com o tempo de deposição do material ferromagnético nem com o comprimento dos fios, já que permanece praticamente invariável.
- Largas distribuições ao longo do campo de interações são encontradas a partir das medidas FORC nos sistemas de nanofios; essas interações diminuem com o aumento do comprimento dos nanofios quando o campo é aplicado na direção paralela e aumentam quando o campo é aplicado na direção perpendicular.

- A presença de um pico secundário na região irreversível de coercividades, quando a amostra é medida na direção $\theta = 90^\circ$, e que corresponde a valores negativos da distribuição FORC, mostra a presença de interações de campo médio no sistema.
- A coercividade medida a partir das medidas FORC (primeiro pico na zona irreversível) aumenta com o tempo de deposição, em concordância com o encontrado a partir das medidas de histerese.
- Nos nanotubos o estudo das interações a partir de curvas ΔM mostrou que, assim como em nanofios, predominam as interações dipolares.
- Simulações a partir de medidas de coercividades em função do ângulo nos nanotubos mostraram que a inversão da magnetização acontece principalmente a partir da nucleação e propagação de paredes de domínio em forma de vórtices.
- Medidas FORC também confirmam a presença de fortes interações dipolares tanto nos nanofios quanto nos nanotubos.
- Os valores de ΔH_c para nanofios de Ni e nanotubos de NiB evidenciam que nos nanofios acontecem processos de reversibilidade da magnetização mais complexos e irreversíveis e existem campos médios de interações maiores.

Bibliografia

- [1] J. M. Coey, *Magnetism and magnetic materials*: Cambridge University Press, 2010.
- [2] K. H. J. Buschow and F. R. de Boer, *Physics of Magnetism and Magnetic Materials*:: Springer US, 2003.
- [3] M. Getzlaff, *Fundamentals of magnetism*: Springer Science & Business Media, 2007.
- [4] S. Blundell, *Magnetism in condensed matter*: Oxford Univ. Press, 2001.
- [5] L. D. Geng and Y. M. Jin, "Controlling 180° transverse domain wall structure," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 468, pp. 246-251, 2018.
- [6] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism*: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [7] P. G. d. Carvalho, "Propriedades estruturais e magnéticas de nanofios de Co eletrodepositados," Dissertação de Mestrado, UNICAMP, 2013.
- [8] D. L. Mills and J. A. C. Bland, *Nanomagnetism: Ultrathin Films, Multilayers and Nanostructures*: Elsevier, 2006.
- [9] D. Sellmyer and R. Skomski, *Advanced Magnetic Nanostructures*: Springer, 2006.
- [10] C. Schopphoven and A. Tschöpe, "Magnetic anisotropy of nickel nanorods and the mechanical torque in an elastic environment," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 51, p. 115005, 2018.
- [11] V. I. M. Paulo, J. Neves-Araujo, F. A. Revoredo, and E. Padrón-Hernández, "Magnetization curves of electrodeposited Ni, Fe and Co nanotubes," *Materials Letters*, vol. 223, pp. 78-81, 2018.
- [12] J. Escrig, R. Lavin, J. L. Palma, J. C. Denardin, D. Altbir, A. Cortes, *et al.*, "Geometry dependence of coercivity in Ni nanowire arrays," *Nanotechnology*, vol. 19, p. 075713, 2008.
- [13] R. Hertel and J. Kirschner, "Magnetization reversal dynamics in nickel nanowires," *Physica B: Condensed Matter*, vol. 343, p. 206, 2004.
- [14] R. Ferre, K. Ounadjela, J. M. George, L. Piraux, and S. Dubois, "Magnetization processes in nickel and cobalt electrodeposited nanowires," *Physical Review B*, vol. 56, p. 14066, 1997.
- [15] H. Forster, T. Schrefl, W. Scholz, D. Suess, V. Tsiantos, and J. Fidler, "Micromagnetic simulation of domain wall motion in magnetic nano-wires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 249, p. 181, 2002.
- [16] S. Goolaup, N. Singh, A. O. Adeyeye, V. Ng, and M. B. A. Jalil, "Transition from coherent rotation to curling mode reversal process in ferromagnetic nanowires," *The European Physical Journal B*, vol. 44, p. 259, 2005.
- [17] B. Hausmannsa, T. P. Kromea, G. Dumpicha, E. F. Wassermann, D. Hinzkeb, U. Nowakb, *et al.*, "Magnetization reversal process in thin Co nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 240, p. 297, 2002.
- [18] O. Albrecht, R. Zierold, S. n. Allende, J. Escrig, C. Patzig, B. Rauschenbach, *et al.*, "Experimental evidence for an angular dependent transition of magnetization reversal modes in magnetic nanotubes," *Journal of Applied Physics*, vol. 109, p. 093910, 2011.
- [19] S. Allende, J. Escrig, D. Altbir, E. Salcedo, and M. Bahiana, "Angular dependence of the transverse and vortex modes in magnetic nanotubes," *The European Physical Journal B*, vol. 66, p. 37, 2008.
- [20] F. Zighem and S. Mercone, "Magnetization reversal behavior in complex shaped Co nanowires: A nanomagnet morphology optimization," *Journal of Applied Physics*, vol. 116, p. 193904, 2014.
- [21] K. h. Zhong, Z. g. Huang, Z. g. Chen, Q. Feng, and Y. m. Yang, "Numerical calculation of magnetization behavior for Co nanowire array," *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, p. 700, 2008.

- [22] D. Hinzke and U. Nowak, "Magnetization switching in nanowires: Monte Carlo study with fast Fourier transformation for dipolar fields," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 221, p. 365, 2000.
- [23] L. G. Vivas, M. Vazquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D. C. Leitaó, *et al.*, "Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: Analytical calculations and experiments," *Physical Review B*, vol. 85, p. 035439, 2012.
- [24] L. G. Vivas, J. Escrig, D. G. Trabada, G. A. Badini-Confalonieri, and M. Vázquez, "Magnetic anisotropy in ordered textured Co nanowires," *Applied Physics Letters*, vol. 100, p. 252405, 2012.
- [25] R. Lavin, J. C. Denardin, A. P. Espejo, A. Cortés, and H. Gómez, "Magnetic properties of arrays of nanowires: Anisotropy, interactions, and reversal modes," *Journal of Applied Physics*, vol. 107, p. 09B504, 2010.
- [26] R. Lavín, J. C. Denardin, J. Escrig, D. Altbir, A. Cortés, and H. Gómez, "Angular dependence of magnetic properties in Ni nanowire arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. 106, p. 103903, 2009.
- [27] M. P. Proenca, C. T. Sousa, J. Escrig, J. Ventura, M. Vazquez, and J. P. Araujo, "Magnetic interactions and reversal mechanisms in Co nanowire and nanotube arrays," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 093907, 2013.
- [28] M. Hayashi, L. Thomas, C. Rettner, R. Moriya, Y. B. Bazaliy, and S. S. Parkin, "Current driven domain wall velocities exceeding the spin angular momentum transfer rate in permalloy nanowires," *Physical Review Letters*, vol. 98, p. 037204, 2007.
- [29] A. Thiaville, Y. Nakatani, J. Miltat, and Y. Suzuki, "Micromagnetic understanding of current-driven domain wall motion in patterned nanowires," *Europhysics Letters (EPL)*, vol. 69, p. 990, 2005.
- [30] Nianmei Han, Guanghua Guo, Lamei Zhang, G. Zhang, and a. W. Song., "Magnetization Reversal for Ni Nanowires Studied by Micromagnetic Simulations," *Journal of Materials Science & Technology*, vol. 25, p. 151, 2009.
- [31] R. Hertel, "Computational micromagnetism of magnetization processes in nickel nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 249, p. 251, 2002.
- [32] G. Bertotti, V. Basso, M. Lobue, and A. Magni, "Chapter 1 - Thermodynamics, Hysteresis, and Micromagnetics," in *The Science of Hysteresis*, G. B. D. Mayergoyz, Ed., ed Oxford: Academic Press, 2006, pp. 1-106.
- [33] G. Bertotti, *Hysteresis in Magnetism. For Physicists, Materials Scientists, and Engineers.*, 1998.
- [34] C. R. Pike, C. A. Ross, R. T. Scalettar, and G. Zimanyi, "First-order reversal curve diagram analysis of a perpendicular nickel nanopillar array," *Physical Review B*, vol. 71, p. 134407, 2005.
- [35] C. R. Pike, "First-order reversal-curve diagrams and reversible magnetization," *Physical Review B*, vol. 68, p. 104424, 2003.
- [36] C. R. Pike, A. P. Roberts, and K. L. Verosub, "Characterizing interactions in fine magnetic particle systems using first order reversal curves," *Journal of Applied Physics*, vol. 85, p. 6660, 1999.
- [37] M. P. Proenca, K. J. Merazzo, L. G. Vivas, D. C. Leitaó, C. T. Sousa, J. Ventura, *et al.*, "Co nanostructures in ordered templates: comparative FORC analysis," *Nanotechnology*, vol. 24, p. 475703, 2013.
- [38] M. P. Proenca, J. Ventura, C. T. Sousa, M. Vazquez, and J. P. Araujo, "Angular first-order reversal curves: an advanced method to extract magnetization reversal mechanisms and quantify magnetostatic interactions," *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 26, p. 116004, 2014.

- [39] J. C. D. R. Lavín, J. Escrig, D. Altbir, A. Cortés, and H. Gómez, "Magnetic Characterization of Nanowire Arrays Using First Order Reversal Curves," *IEEE transactions on magnetics*, vol. 44, p. 2808, 2008.
- [40] V. Vega, W. O. Rosa, J. Garcia, T. Sanchez, J. D. Santos, F. Beron, *et al.*, "Template-Assisted CoPd Nanowire Arrays: Magnetic Properties and FORC Analysis," *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 12, p. 4736, 2012.
- [41] C.-I. Dobrota and A. Stancu, "What does a first-order reversal curve diagram really mean? A study case: Array of ferromagnetic nanowires," *Journal of Applied Physics*, vol. 113, p. 043928, 2013.
- [42] S. Shojaie Mehr, A. Ramezani, M. Almasi Kashi, and S. Krimpalis, "Probing the interplay between reversibility and magnetostatic interactions within arrays of multisegmented nanowires," *Journal of Materials Science*, vol. 53, pp. 14629-14644, 2018.
- [43] L. Alonso, T. R. F. Peixoto, and D. R. Cornejo, "Magnetic interaction in exchange-biased bilayers: a first-order reversal curve analysis," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 43, p. 465001, 2010.
- [44] M. Pan, P. Zhang, H. Ge, N. Yu, and Q. Wu, "First-order-reversal-curve analysis of exchange-coupled SmCo/NdFeB nanocomposite alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 361, p. 219, 2014.
- [45] M. Sharma, B. K. Kuanr, V. Veerakumar, A. Basu, and Z. J. Celinski, "Magnetization Dynamics and Reversal Mechanisms in Ni Nanowire and Nanotube Arrays," *IEEE Transaction on Magnetics*, vol. 50, p. 2801404, 2014.
- [46] R. Sharif, S. Shamaila, M. Ma, L. D. Yao, R. C. Yu, X. F. Han, *et al.*, "Magnetic switching of ferromagnetic nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 92, p. 032505, 2008.
- [47] R. Lavín, C. Gallardo, J. L. Palma, J. Escrig, and J. C. Denardin, "Angular dependence of the coercivity and remanence of ordered arrays of Co nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 324, p. 2360, 2012.
- [48] L. Sun, Y. Hao, C. L. Chien, and P. C. Searson, "Tuning the properties of magnetic nanowires," *IBM Journal of Research & Development*, vol. 49, p. 79, 2005.
- [49] J. Escrig, M. Daub, P. Landeros, K. Nielsch, and D. Altbir, "Angular dependence of coercivity in magnetic nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 18, p. 445706, 2007.
- [50] P. Landeros, S. Allende, J. Escrig, E. Salcedo, D. Altbir, and E. E. Vogel, "Reversal modes in magnetic nanotubes," *Applied Physics Letters*, vol. 90, p. 102501, 2007.
- [51] L. Zaraska, E. Kurowska, G. D. Sulka, and M. Jaskuła, "Porous alumina membranes with branched nanopores as templates for fabrication of Y-shaped nanowire arrays," *Journal of Solid State Electrochemistry*, vol. 16, p. 3611, 2012.
- [52] G. M. Oliveira, "Efeitos magneto-capacitivos em heteroestruturas Metal / Isolante + Nanofios Metálicos / Metal," Dissertação de Mestrado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2018.
- [53] G. Carturan, G. Cocco, S. Enzo, R. Ganzerla, and M. Lenarda, "Hexagonal Close Packed Ni powder synthesis, structural characterization and thermal behaviour," *Materials Letters*, vol. 7, p. 47, 1988.
- [54] M. Richard-Plouet, M. Guillot, S. Vilminot, C. Leuvrey, and M. Kurmoo, "hcp and fcc nickel nanoparticles prepared from organically functionalized layered phyllosilicates of nickel (II)," *Chemistry of Materials*, vol. 19, p. 865, 2007.
- [55] J. G. Wright and J. Goddard, "The lattice constants and magnetic anisotropy constants of electrodeposited single crystal films of hexagonal close-packed nickel," *Philosophical Magazine*, vol. 11, p. 485, 1965.

- [56] B. D. Cullity, *Elements of X-ray Diffraction*: Addison-Wesley Publishing Company, inc, 1956.
- [57] C. G. Jin, W. F. Liu, C. Jia, X. Q. Xiang, W. L. Cai, L. Z. Yao, *et al.*, "High-filling, large-area Ni nanowire arrays and the magnetic properties," *Journal of Crystal Growth*, vol. 258, p. 337, 2003.
- [58] M. Bahiana, F. S. Amaral, S. Allende, and D. Altbir, "Reversal modes in arrays of interacting magnetic Ni nanowires: Monte Carlo simulations and scaling technique," *Physical Review B*, vol. 74, p. 174412, 2006.
- [59] D. Richardson and F. M. F. Rhen, "Increasing the Magnetization of Electrolessly Deposited Ni–B Nanotubes," *IEEE Transaction on Magnetics*, vol. 51, p. 2301504, 2015.
- [60] D. Richardson, S. Kingston, and F. M. F. Rhen, "Synthesis and Characterization of Ni–Fe–B Nanotubes," *IEEE Transaction on Magnetics*, vol. 51, p. 2300504, 2015.
- [61] D. Richardson and F. M. F. Rhen, "Magnetic Properties of Electroless Deposited Ni–Cu–B Nanotube Arrays," *IEEE Transaction on Magnetics*, vol. 50, p. 2303104, 2014.
- [62] D. Richardson and F. M. F. Rhen, "Investigation of the Electroless Deposition Process of Magnetic Nanostructures," *ECS Transactions*, vol. 64, p. 39, 2015.
- [63] M. Vázquez, K. Pirola, J. Torrejón, D. Navas, and M. Hernández-Vélez, "Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of Ni nanowires: Influence of geometric characteristics," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 294, p. 174, 2005.
- [64] M. Vázquez, "Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter," *Journal of Applied Physics*, vol. 95, p. 6642, 2004.
- [65] M. Vázquez and L. G. Vivas, "Magnetization reversal in Co-base nanowire arrays," *physica status solidi B*, vol. 248, p. 2368, 2011.
- [66] Y. P. Ivanov, M. Vázquez, and O. Chubykalo-Fesenko, "Magnetic reversal modes in cylindrical nanowires," *Journal of Physics D: Applied Physics*, vol. 46, p. 485001, 2013.
- [67] L. Qin, J. Zhao, Q. Guo, Z. Yan, F. Mu, P. Chen, *et al.*, "Effect of length on the magnetic properties of Ni 300nm wide nanowires," *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, vol. 50, p. 17, 2013.
- [68] C. H. WILTS and S. K. C. LA, "Spin Wave Measurements of Exchange Constant in Ni-Fe Alloy Films," *IEEE transactions on magnetics*, p. 280, 1972.
- [69] P. M. Paulus, F. Luis, M. Kroll, G. Schmid, and L. J. d. Jongh, "Low-temperature study of the magnetization reversal and magnetic anisotropy of Fe, Ni, and Co nanowires," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* vol. 224, p. 180, 2001.
- [70] M. E. Schabes, "Micromagnetic theory of non-uniform magnetization processes in magnetic recording particles," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 95, p. 249, 1991.
- [71] H. B. Callen, *Thermodynamics and an Introduction to Thermostatistics*: John Wiley & Sons, 1985.
- [72] C. A. Ross, M. Hwang, M. Shima, H. I. Smith, M. Farhoud, T. A. Savas, *et al.*, "Magnetic properties of arrays of electrodeposited nanowires," *journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 249, p. 200, 2002.
- [73] C. R. Pike, C. A. Ross, R. T. Scalettar, and G. Zimanyi, "First-order reversal curve diagram analysis of a perpendicular nickel nanopillar array," *Physical Review B*, vol. 71, p. 134407, 2005.
- [74] Fanny Béron, Louis-Philippe Carignan, David Ménard, and A. Yelon, "Magnetic Behavior of Ni/Cu Multilayer Nanowire Arrays Studied by First-Order Reversal Curve Diagrams," *IEEE Transaction on Magnetics*, vol. 44, p. 2745, 2008.

- [75] Fanny Béron, Louis-Philippe Carignan, David Ménard, and A. Yelon, "Extracting Individual Properties from Global Behaviour: First-order Reversal Curve Method Applied to Magnetic Nanowire Arrays, Electrodeposited Nanowires and their Applications," N. Lupu, Ed., ed: InTech, 2010.
- [76] T. R. F. Peixoto and D. R. Cornejo, "Characterizing magnetic interactions in Ni nanowires by FORC analysis," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 320, p. 279, 2008.
- [77] T. R. F. Peixoto, "Análise FORC em nanofios de Ni e Co," Tese de Doutorado, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, 2010.
- [78] A. P. Roberts, C. R. Pike, and K. L. Verosub, "First-order reversal curve diagrams: A new tool for characterizing the magnetic properties of natural samples," *Journal of Geophysical Research*, vol. 105, p. 28461, 2000.
- [79] S. Samanifar, M. Almasi Kashi, A. Ramazani, and M. Alikhani, "Reversal modes in FeCoNi nanowire arrays: Correlation between magnetostatic interactions and nanowires length," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 378, p. 73, 2015.
- [80] J. Escrig, P. Landeros, D. Altbir, E. E. Vogel, and P. Vargas, "Phase diagrams of magnetic nanotubes," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 308, p. 233, 2007.
- [81] A. González and A. Hernando, "Interface exchange coupling in a system of Co nanocrystals highly diluted in an amorphous matrix: Thermal dependence of coercivity," *Physical Review B*, vol. 65, p. 094432, 2002.
- [82] C. Beatrice and P. Tiberto, "Chapter 2 - Magnetic Hysteresis in Nanostructured Materials," in *The Science of Hysteresis*, G. B. D. Mayergoyz, Ed., ed Oxford: Academic Press, 2006, p. 191.
- [83] A. Hernando and T. Kulik, "Exchange interactions through amorphous paramagnetic layers in ferromagnetic nanocrystals," *Physical Review B*, vol. 49, p. 7064, 1994.
- [84] M. LoBue, V. Basso, C. Beatrice, and P. Tiberto, "Dependence of Thermal Relaxation and Hysteresis on Microstructure in Nanocrystalline Soft Magnetic Materials," *IEEE Transactions on Magnetism*, vol. 36, p. 3035, 2000.
- [85] M. LoBue, V. Basso, P. Tiberto, C. Beatrice, and G. Bertotti, "Hysteresis and thermal relaxation in nanocrystalline soft magnetic materials," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 215, p. 446, 2000.
- [86] P. Marín, C. Gómez-Polo, and A. Hernando, "Magnetism of two-phase magnetic systems composed of nanograins embedded in an amorphous matrix," *Materials Science and Engineering: A*, vol. 449, p. 71, 2007.
- [87] P. Tiberto, V. Basso, C. Beatrice, and G. Bertotti, "Hysteresis properties of conventionally annealed and Joule-heated nanocrystalline Fe₇₃ Cu₅ Nb₃Si_{1.5}B₉ alloys," *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 160, p. 271, 1996.

Anexos

Anexo A. Lista de símbolos.

Letra	Significado	Unidades (S.I)
a_0	Parâmetro de rede cúbico	m
A	Constante de troca	$J \cdot m^{-1}$
B	Indução Magnética	T
d_{hkl}	Distância interplanar	m
D_{hkl}	Tamanho aparente dos grãos	m
E_a	Densidade de energia de anisotropia	$J \cdot m^{-3}$
H	Intensidade de campo magnético	$A \cdot m^{-1}$
H_c	Campo coercivo	$A \cdot m^{-1}$
H_n	Campo de nucleação	$A \cdot m^{-1}$
I	Corrente elétrica	A
K_u, K_1, K_{eff}	Constantes de anisotropia	$J \cdot m^{-3}$
l_{ex}	Comprimento de troca	m
m	Momento Magnético	$A \cdot m^2$
M	Magnetização	$A \cdot m^{-1}$
M_s	Magnetização de saturação	$A \cdot m^{-1}$
M_r	Magnetização remanente	$A \cdot m^{-1}$
N	Fator desmagnetizante	Adimensional
S	Entropia (por unidade de volume)	$J \cdot m^{-3} \cdot K^{-1}$
T	Temperatura	K
λ	Comprimento de onda	m
μ	Permeabilidade magnética	$T \cdot m \cdot A^{-1}$
σ	Magnetização específica	$A \cdot m^2 \cdot kg^{-1}, J \cdot T^{-1} kg^{-1}$
χ	Susceptibilidade magnética	Adimensional

Anexo B. Tabela de unidades de medidas e conversões.

Quantidade	SI	CGS
B	$\mu_0(H + M)$	$H + 4\pi M$
B	$1 T$	$10 kG$
M	$1 kA \cdot m^{-1}$	$1 emu \cdot cm^{-3}$
H	$1 kA \cdot m^{-1}$	$4\pi Oe$
H_d	$-NM$	$-4\pi NM$
m	$1 J \cdot T^{-1} (\equiv A \cdot m^2)$	$1000 emu (\equiv erg \cdot G^{-1})$
σ	$1 J \cdot T^{-1} kg^{-1}$	$1 emu \cdot g^{-1}$
K_1	$1 kJ \cdot m^{-3}$	$10^4 erg \cdot cm^{-3}$
μ_0	$4\pi \cdot 10^{-7} T \cdot m \cdot A^{-1}$	$1 G \cdot Oe^{-1}$

Anexo C. Programa de tratamento das FORC.

```
%PROGRAMA PARA CÁLCULO DA DISTRIBUIÇÃO FORC PELO MÉTODO DA CONVOLUÇÃO DE
%SAVITZKY-GOLAY, CONFORME O ARTIGO DE DAVID HESLOP "ASPECTS OF CALCULATING
%FORC DIAGRAMS". É NECESSÁRIO A SUBROTINA sg_forc.m DEFINIDA NAQUELE
%ARTIGO.
%LEITURA DO ARQUIVO DE DADOS EXPERIMENTAIS
exp_data=load('Amostra.dat', 'Table');
n=size(exp_data,1);
%
%Hmax=max(exp_data(:,1)); Hrmax=-min(exp_data(:,1)); dH=10; dHr=10;
%<--Parâmetros das medidas experimentais
Hmax=4000; Hrmax=3900; dH=50; dHr=50; %<--Parâmetros das medidas experimentais
SF=2; %Número de vizinhos para interpolação bilinear (tamanho da janela)
k=1; cont=1;
iHr(cont)=1;%posição do vetor em que começa cada FORC
cont=cont+1;
exp_data2=[];
%COMPLETANDO DADOS PARA H<Hr(FORCs extendidas, ref. C. R. Pike)
for H=-Hmax-4.*dH:dH:exp_data(1,1)
    exp_data2=[exp_data2;[exp_data(1,1) H exp_data(1,2)]];
end
%CONTINUA
for i=1:n
    if i>1;
        if exp_data(i,1)<exp_data(i-1,1);% se H<Hanterior...
            iHr(cont)=i;
            %COMPLETANDO DADOS PARA H<Hr(FORCs extendidas, ref. C. R. Pike)
            for H=-Hmax-4.*dH:dH:exp_data(iHr(cont),1);
                exp_data2=[exp_data2;[exp_data(iHr(cont),1) H exp_data(i,2)]];
            end
            %CONTINUA
            cont=cont+1;
        end
    end
    exp_data2=[exp_data2;[exp_data(iHr(cont-1),1) exp_data(i,1) exp_data(i,2)]];
end
%
%INTERPOLAÇÃO BILINEAR NAS COORDENADAS [H , Hr] E [Hc , Hb]
[H,Hr]=meshgrid(-Hmax:dH:Hmax,-Hmax:dHr:Hrmax);
Mint=griddata(exp_data2(:,2),exp_data2(:,1),exp_data2(:,3),H,Hr);
[Hc,Hb]=meshgrid(0:dH:Hmax,-Hmax:dH:(Hmax+Hrmax)./2);
%
%CÁLCULO DA DISTRIBUIÇÃO FORC NAS COORDENADAS [H , Hr] E [Hc , Hb]
coeff=sg_forc(SF,dHr,dH);
forc=(-0.5.*filter2(coeff,Mint));
forc2=griddata((H-Hr)./2,(H+Hr)./2,forc,Hc,Hb);
```



```

%forc2=griddata((H-Hr)./2,(H+Hr)./2,forc,Hc,Hb);
%SAÍDA EM ARQUIVO
ncol=size(forc2,1);
saida=fopen('saida.dat','w');
fprintf(saida,'%2.4e\n',forc2);
fclose(saida);
%
%SAÍDA GRÁFICA EM [Hc , Hb]
V=-1.5e-9:0.01e-2:5e-8;
contourf(Hc,Hb,forc2);
xlabel('Hc');ylabel('Hb');
%axis([0 3 -2 1]);
colorbar('vert');

```

```

function coeff=sg_forc(SF,dHr,dH)
terms=[];
for y=-(SF.*dH):dH:(SF.*dH)
for x=-(SF.*dHr):dHr:(SF.*dHr)
terms=[terms;[1 x x.^2 y.^2 x.*y]]; %MATRIZ DE CONVOLUÇÃO X
end
end
coeff=pinv(terms); %PSEUDO - INVERSA DA MATRIZ X : inv (X ' X) . *X '
coeff=reshape(coeff(6,:),[SF.*2+1 SF.*2+1]); %6a LINHA DA MATRIZ
NA FORMA DE UMA MATRIZ QUADRADA

```