



UNIVERSIDADE FEDERAL DE PERNAMBUCO  
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DA NATUREZA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DE MATERIAIS

CLAUDIO ABREU DE FRANÇA

**A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO COMO UMA FONTE DE DADOS  
REALÍSTICA PARA A SIMULAÇÃO MICROMAGNÉTICA DE ARRANJOS DE  
NANOFIOS DE NÍQUEL ELETRODEPOSITADOS**

Recife

2017

CLAUDIO ABREU DE FRANÇA

**A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRASMISSÃO COMO UMA FONTE DE DADOS  
REALÍSTICA PARA A SIMULAÇÃO MICROMAGNÉTICA DE ARRANJOS DE  
NANOFIOS DE NÍQUEL ELETRODEPOSITADOS**

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência de Materiais do Centro de Ciências Exatas e  
da Natureza da Universidade Federal de Pernambuco  
como requisito para obtenção do grau de Doutor em  
Ciência de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández  
Co-orientador: Prof. Dr. André Galembeck

Recife

2017

Catálogo na fonte  
Bibliotecário Jefferson Luiz Alves Nazareno CRB 4-1758

F814m França, Claudio Abreu de.  
A microscopia eletrônica de transmissão como uma fonte de dados realística para simulação micromagnética de arranjos de nanofios de níquel eletrodepositados / Claudio Abreu de França – 2017.  
116f.: fig.; tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.  
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN. Ciência de materiais. Recife, 2017.  
Inclui referências.

1. Ciência de materiais. 2. Nanofios ferromagnéticos. 3. Átomos. I. Padrón Hernández, Eduardo. (Orientador). II. Título.

620.11 CDD (22. ed.) UFPE-FQ 2017-52

**Claudio Abreu de França**

**A MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO COMO UMA FONTE DE DADOS REALÍSTICA PARA A SIMULAÇÃO MICROMAGNÉTICA DE ARRANJOS DE NANOFIOS DE NÍQUEL ELETRODEPOSITADOS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência de Materiais.

Aprovada em: 25/07/2017.

**BANCA EXAMINADORA**

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Eduardo Padrón Hernández (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Eduardo Henrique Lago Falcão (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Dr<sup>a</sup>. Giovanna Machado (Examinador Interno)  
Centro de Tecnologia Estratégica do Nordeste

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Flávia Portela Santos (Examinador Externo)  
Universidade Federal Rural de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. João Maria Soares (Examinador Externo)  
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. José Albino Oliveira de Aguiar (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

Esta tese de doutorado dedico à minha família e amigos

## AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer verdadeiramente a todas as pessoas que, de alguma forma, contribuíram para que este trabalho chegasse a esta formulação final. Foram meses de trabalho intenso e de aprendizado inestimáveis. Começando pelos alicerces profissionais, devo este trabalho ao companheirismo e orientação intensa do professor Dr. Eduardo Padrón Hernandez e aos demais professores que formam o Grupo de Magnetismo do Departamento de Física da UFPE, em especial aos professores Alexandre Ricalde, Fernando Machado, Sergio Rezende e Antônio Azevedo.

Gostaria, também, de agradecer aos meus familiares e amigos que deram o suporte afetivo para encarar os desafios proporcionados por um trabalho de doutorado. Agradeço em especial à minha mãe, minha avó (*in memorian*), meu pai (*in memorian*), meus irmão: Marcio, Vitor e Mariana, e a meu tio Marcelo. Deixo registrado também os agradecimentos a todos os colegas de laboratório: Fred, Von, Jurandi, Raudel, Yuset, Ariel, Diego, Paola, Daniela, Reza, Holanda e Fernanda. Aos técnicos de laboratório Sérgio e Tarsila. Uma menção especial eu dedico à minha esposa Janaina pela cumplicidade e pela paciência.

Agradeço enormemente aos técnicos e pesquisadores do CETENE, do INMETRO-RJ e do LNNano-CNPEM, pelas medidas e conhecimentos compartilhados. Por fim, às agências que me deram o apoio financeiro e que possibilitaram a realização deste trabalho. À FACEPE, que me concedeu a bolsa de doutorado e o auxílio para o AMD (Auxílio para Mobilidade Discente), ao CNPq, FINEP e a todos os órgãos e instituições que possibilitaram a manutenção dos laboratórios e também à CAPES, pelo reconhecimento e o apoio ao programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais da UFPE.

A todos os meus sinceros agradecimentos.

"É melhor lançar-se à luta em busca do triunfo, mesmo expondo-se ao insucesso, do que ficar na fila dos pobres de espírito, que nem gozam muito nem sofrem muito, por viverem nessa penumbra cinzenta de não conhecer vitória e nem derrota. "

Franklin D. Roosevelt

## RESUMO

O comportamento magnético de arranjos extensos de nanofios ferromagnéticos, fabricados a partir de um processo de eletrodeposição em membranas de alumina porosa, tem sido, de forma crescente, o objeto de estudo de diversos grupos de pesquisa devido ao seu elevado potencial de uso em aplicações tecnológicas. Neste trabalho de doutorado, o objetivo principal foi contribuir no aperfeiçoamento dos modelos que visam explicar o comportamento magnético em arranjos deste tipo. A utilização do microscópio eletrônico de transmissão (TEM) como a principal ferramenta para esta finalidade, surge como o elemento inovador deste trabalho. Diferentes modos de operação do equipamento foram utilizados (HRTEM, *weak beam*, *Dark Field*) e as informações extraídas da análise de suas imagens serviram de base para a formulação do modelo de estrutura dos nanofios, individualmente. Nesta proposta, os nanofios de níquel são compostos por uma cadeia não uniaxial de grãos cujos formatos são cuboctaedros. A maneira como os átomos, e conseqüentemente os dipolos magnéticos, estão dispostos nas regiões de fronteira desses nanofios (superfície, contornos de grão, etc.) também é objeto de estudo, na medida em que esta disposição atômica acaba por influenciar na composição do Campo Efetivo total do sistema, determinando o seu comportamento magnético global. Para analisar e quantificar desordem atômica na rede cristalina dos nanofios de níquel, foram realizadas medidas de campos de tensão e de deslocamento atômico por meio de imagens HRTEM, utilizando os métodos de GPA (*Geometric Phase Analysis*) e PPA (*Peak Pairs Analysis*). A presença de zonas de tensão na nanoestrutura dos fios contribui para o aparecimento de defeitos do tipo lineares (discordâncias) e superficiais (contornos de grãos, *stacking faults*, *twins*), os quais foram observados a partir de imagens HRTEM e relacionados ao processo de crescimento e preenchimento dos fios no interior dos poros da membrana de alumina. Das medidas de deslocamento atômico e de distâncias interplanares, foram obtidos deslocamentos de  $\pm 1,5\%$  a  $\pm 3\%$ , em média, para as famílias (111) e (200) para o eixo de zona [011]. Medidas de DRX foram utilizadas, principalmente, para a obtenção da direção de crescimento preferencial dos nanofios. Através de simulações computacionais, foram obtidas curvas de histerese, em diferentes ângulos, a partir das

quais foram descritos o comportamento da coercividade e da remanência para o modelo proposto e, em seguida, estas foram comparadas com os resultados experimentais. Os resultados alcançados apresentaram um grau de concordância bastante satisfatório, indicando o modelo proposto como uma boa alternativa a ser adotada em trabalhos futuros. Um estudo do comportamento magnético das amostras após um tratamento térmico à 400 K foi realizado a fim de relacioná-lo à uma possível mudança na estrutura dos nanofios decorrentes desse tratamento. Imagens simuladas de HRTEM, da superfície dos grãos que compõem o modelo do nanofio proposto, foram obtidas a fim de compará-las com as imagens experimentais e, com isso, fomentar a validação do modelo. Os tipos de interações magnéticas que predominam dentro do arranjo também foram alvo de investigação a partir de medidas magnéticas por *plots de Henkel* e curvas  $dm \times H$ .

**Palavras-chave:** Nanofios ferromagnéticos. Anisotropia de superfície. HRTEM. Estrutura atômica. Membranas porosas de  $Al_2O_3$ .

## ABSTRACT

The magnetic behavior of extensive arrangements of ferromagnetic nanowires, made from an electrodeposition process in porous alumina membranes, has increasingly been the object of study of several research groups due to their high potential of use in technological applications. In this doctoral work, the main objective was to contribute in the improvement of the models that aim to explain the magnetic behavior in arrangements of this type. The use of the transmission electron microscope (TEM) as the main tool for this purpose appears as the innovative element of this work. Different modes of operation of the equipment were used (HRTEM, weak beam, Dark Field) and the information extracted from the analysis of its images served as a basis for the formulation of the structure model of the nanowires, individually. In this proposal, nickel nanowires are composed of a non-uniaxial chain of grains whose shapes are cuboctahedra. The way the atoms, and consequently the magnetic dipoles, are arranged in the border regions of these nanowires (surface, grain contours, etc.) is also object of study, since this atomic disposition influences in the composition of the Field Total effective system, determining its overall magnetic behavior. To analyze and quantify atomic disorder in the crystalline network of nickel nanowires, voltage field and atomic displacement measurements were performed using HRTEM images using GPA (Geometric Phase Analysis) and PPA (Peak Pairs Analysis) methods. The presence of stress zones in the nanostructure of the wires contributes to the appearance of defects of the linear type (dislocations) and surface (grain contours, stacking faults, twins), which were observed from HRTEM images and related to the growth process and filling the wires within the pores of the alumina membrane. From the measurements of atomic displacement and interplanar distances, displacements from  $\pm 1.5\%$  to  $\pm 3\%$  on average were obtained for families (111) and (200) for the zone axis [011]. XRD measurements were used, mainly, to obtain the direction of preferential growth of nanowires. Through computational simulations, hysteresis curves were obtained, at different angles, from which the behavior of coercivity and remanence for the proposed model were described, and then these were compared with the experimental results. The results obtained showed a satisfactory degree of agreement, indicating the proposed model as a good

alternative to be adopted in future works. A study of the magnetic behavior of the samples after a thermal treatment at 400 K was carried out in order to relate it to a possible change in the structure of nanowires resulting from this treatment. Simulated HRTEM images of the surface of the grains that make up the proposed model of the nanowire were obtained in order to compare them with the experimental images and, with this, to promote the validation of the model. The types of magnetic interactions that predominate within the array were also investigated from magnetic measurements by plots of Henkel and curves  $dm \times H$ .

**Keywords:** Ferromagnetic nanowires. Surface anisotropy. HRTEM. Atomic structure. Porous membranes of  $Al_2O_3$ .

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração da disposição dos feixes difratados na condição de <i>two-beam</i> . em imagens <i>strong-beam</i> o feixe + $g$ , é o utilizado para a formação do contraste de difração.....	27
Figura 2 - Técnica de (a) <i>Weak-beam</i> e (b) <i>Strong-beam</i> para detecção de defeitos em cristais em imagens de tem.....	29
Figura 3 - Contraste de discordâncias utilizando o (a) <i>Dark field weak beam</i> e o (b) <i>Two-beam</i> padrão.....	30
Figura 4 - Um ponto na amostra representado por $f(x,y)$ é relacionado a um disco na imagem, representado por $g(x,y)$ para dois pontos a e b muito próximos ocorre a superposição dos discos $g_A$ E $g_B$ .....	31
Figura 5 - (a) O potencial eletrostático da rede é máximo na posição atômica. (b) A curva que representa a distribuição do potencial varia de acordo com o ângulo que o feixe incide no plano na amostra.....	34
Figura 6 - Diferentes configurações de ctf para os microscópios utilizados: (a) Tecnai20 (b) Jeol 3010 e (c) Titan 80-300 obtidas para magnificação de x500 k e no foco de scherzer.....	37
Figura 7 - Esquema da subdivisão da amostra em várias fatias. Este tipo de procedimento é o utilizado pelo método <i>multislice</i> na simulação de imagens. ....	41
Figura 8 - Eventos relacionados às etapas de cálculo do método <i>multislice</i> . ....	42
Figura 9 - Microscópios utilizados durante o desenvolvimento da pesquisa. Em seqüência: (a) Titan 80-300, (b) Jeol-3010 e (c) o Tecnai20. ....	48
Figura 10 - Interface gráfica do programa de construção de supercélulas - Generator. ....	50
Figura 11 - Interface gráfica do <i>software</i> de simulação de imagens, QSTEM. ....	52
Figura 12 - Imagens de mev mostrando a disposição em um arranjo hexagonal e a dimensão dos poros na superfície da membrana de alumina.....	54
Figura 13 - Imagem de (a) STEM-HAADF e (b) Imagem de TEM convencional determinando o comprimento e a espessura de um dos nanofios de níquel. (JEOL 3010 E TITAN 80-300).....	55

Figura 14 - Medidas de EDS localizado em regiões específicas do nanofio. Picos de intensidade revelam a presença de resíduos de Cr e P na superfície da Alumina. (JEOL 3010).....	56
Figura 15 - Imagens de TEM mostrando a estrutura policristalina dos nanofios. (a) Um conjunto de grãos formam o nanofio (b) sendo esses grãos orientados em diferentes direções. (TITAN 80-300).....	58
Figura 16 - Imagens de TEM obtidas a partir de uma variação angular da amostra é possível observar a mudança de contraste ao inclinar a amostra de uma posição (a) $\theta = 0^\circ$ para (b) $\theta = 45^\circ$ em relação ao feixe eletrônico incidente. (TITAN 80-300) .....	59
Figura 17 - (a) Padrão de difração de região do nanofio e (b) e (c) imagens de campo escuro relacionadas com os <i>spots</i> (a) e (b), respectivamente. (JEOL 3010) .....	60
Figura 18 - (a) Imagem de campo escuro do nanofio de Ni evidenciando um formato poliédrico dos grãos que o compõe e (b) o modelo idealizado para a os nanofios. (TITAN 80-300) .....	61
Figura 19 - Diferentes geometrias permitidas para os poliedros de wulff obtidas a partir do (a) Cubo; (b) Cubo truncado; (c) Cuboctaedro; (d) Octaedro truncado e (e) Octaedro. ....	63
Figura 20 – (a) Imagem em campo claro de uma região do nanofio e (b) a mesma região com um contraste modificado por meio de tratamento de imagem para elaboração do modelo de nanoestrutura que foi utilizado nas simulações micromagnéticas. (TITAN 80-300) .....	64
Figura 21 - Linhas de discordância obtidas pelo método de (a) <i>Weak-beam</i> em (b) região de um dos nanofios de níquel. (JEOL - 3010) .....	65
Figura 22 - Defeitos superficiais do tipo stacking fault (setas vermelhas) e <i>loops</i> de discordâncias (setas brancas) na superfície do nanofio de níquel. (JEOL - 3010) .....	65
Figura 23 – Elementos de discordância na direção (111) destacados em região próxima à superfície do nanofio no Níquel. (b) Imagem tratada digitalmente por meio de <i>software</i> evidenciando as discordâncias em a, b e c. (TITAN 80-300).....	67
Figura 24 – (a) Contorno de Grão mostrando a região de fronteira entre dois cristais que formam o nanofio (b) a mudança de direção na orientação dos grãos adjacentes provoca uma desordem nos átomos localizados na fronteira. (TITAN 80-300) .....	68

Figura 25 – Defeito superficial do tipo <i>twin</i> em região superficial do nanofio. (TITAN 80-300) .....	69
Figura 26 - Padrão da difração de raio X, em baixo ângulo, na superfície da alumina com nanofios de níquel. Desvios no parâmetro de rede em relação ao valor teórico fornecem dados de deformação na rede. (TITAN 80-300) .....	70
Figura 27 - (a) Área selecionada para análise de GPA e (b) FFT correspondente destacando os <i>spots</i> das famílias (200) e (111). (TITAN 80-300) .....	75
Figura 28 - Mapa de intensidade das famílias de planos (a) (111) e (b) (200).....	76
Figura 29 - Mapas de intensidade da região central da figura 27, (a) eixo de zona [011], mostrando a presença uniforme de reflexões das famílias (b) (111) e (c) (200). .....	77
Figura 30 - Mapa de fase acompanhado pelos respectivos mapas de tensão, oriundos da região do eixo de zona [011]. .....	78
Figura 31 - Diferentes áreas superficiais de nanofios mostrando regiões de deslocamento atômico. a descontinuidade no ordenamento periódico dos átomos podem ser observados, em destaque pelos círculos vermelhos, em (a) e (b). .....	80
Figura 32 - Área selecionada para análise de PPA (a) antes e (b) depois da aplicação do filtro de <i>Wiener</i> . .....	81
Figura 33 - Picos de intensidade determinando as posições atômicas e os vetores bases $e$ a partir dos quais serão calculadas as distâncias interplanares das famílias (111) e (200), respectivamente. ....	82
Figura 34 - Etapas de construção de rede através da qual é possível gerar a análise por PPA. (a) A partir da imagem original (b) os pontos de máxima intensidade são identificados e escolhidos os vetores bases para cada família de plano. (c) e (d) uma rede bidimensional é gerada a partir da ligação entre os pontos de máxima intensidade na imagem HRTEM.....	83
Figura 35 - mapa de deslocamento atômico em relação aos vetores de referência para a região do eixo de zona [011]. Em (a) o mapa de deslocamento para a família de planos (111) e em (b) o mapa de deslocamento para a família de planos (200). .....	84
Figura 36 - (a) Identificação das posições atômicas através do método de PPA e (b) reconstrução dos máximos de intensidade a partir de (a) .....	85

Figura 37 - Gráfico gerado através de um <i>fit linear</i> nos pontos relacionados aos picos de intensidade do padrão de interferência, determinando as posições atômicas da família de planos (111) do níquel.....	86
Figura 38 - Gráfico das distâncias interplanares calculadas para a família de planos (111). .....	89
Figura 39 - Gráfico gerado através de um <i>fit linear</i> a partir de pontos relacionados aos picos de intensidade das posições atômicas da família (200). .....	89
Figura 40 - Gráfico das distâncias interplanares calculadas para a família de planos (200). .....	91
Figura 41 - Laço de histerese obtido através da variação angular do campo aplicado para ângulos entre 0° (paralelo) e 90° (perpendicular) em relação ao eixo maior do fio. ....	93
Figura 42 - Magnetização remanente reduzida em função do ângulo .....	94
Figura 43 – Gráfico das medidas de campo coercitivo em função do ângulo de aplicação do campo externo para o arranjo de nanofios de níquel.....	96
Figura 44 – Curvas de Histerese para os nanofios tratados (400K) termicamente para diferentes ângulos.....	97
Figura 45 – Parâmetros críticos de (a) remanência e (b) coercividade para as amostras tratadas (em azul) e não-tratadas (em vermelho) termicamente, em diferentes ângulos. ....	98
Figura 46 - Curva $d_m$ e <i>plot</i> de Henkel para a amostra de nanofios de níquel (a) não-tratadas e (b) tratadas termicamente à 400k. ....	99
Figura 47 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão para o nanofio de níquel eletrodepositado, (b) a geometria que representa os parâmetros usados nos cálculos e o perfil lateral do nanofio e (c) a rede utilizada para a simulação micromagnética. ....	101
Figura 48 - (a) ciclo de histerese obtido a partir das simulações micromagnéticas comparado com as (b) curvas experimentais. ....	102
Figura 49 – Dependência angular para a coercividade de acordo com as observações experimentais (curva vermelha) e de acordo com os valores calculados formam a configurações de equilíbrio dos momentos magnéticos (curva em azul). ....	103

Figura 50 – Dependência angular para a remanência de acordo com as observações experimentais (curva em vermelho) e de acordo com os valores calculados formam a configuração de equilíbrio dos momentos magnéticos (curva em azul).....	104
Figura 51 - (a) Estrutura cuboctaedra construída com o software <i>Generator</i> e a comparação do (b) modelo criado com (c) a estrutura real dos nanofios. ....	105
Figura 52 - Diferentes modos de visualização do padrão de interferência gerado através da simulação do grão de níquel. (a) intensidade, (b) fase e (c) modulo da onda incidente .....	106
Figura 53 - Mapa focal de imagens HRTEM simuladas através do <i>software</i> QSTEM. ....	107
Figura 54 - Imagem experimental com região simulada inserida em destaque e o padrão de difração no eixo de zona [011] obtido da simulação. ....	108
Figura 55 - esquema representando o método de reconstrução da onda de saída através de uma série focal .....	111

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Valores de distância interplanares calculados a partir do parâmetro de rede obtido por drx e o desvio em relação ao valor teórico .....	71
Tabela 2 - valores calculados de distâncias interplanares da família (111) e seus desvios em relação ao valor esperado para o <i>bulk</i> . .....	88
Tabela 3 - valores calculados de distâncias interplanares da família (200) e seus desvios em relação ao valor esperado para o <i>bulk</i> . .....	90
Tabela 4 - parâmetros de simulação utilizados na obtenção de imagens HRTEM .....	106

## LISTAS DE SÍMBOLOS

ANGSTRON	Å
CAMPO COERCITIVO	H <sub>c</sub>
CAMPO EXTERNO	H
CENTÍMETRO	cm
COMPRIMENTO DE ONDA	λ
FERRO	Fe
ÍNDICES DE MILLER	hkl
KELVIN	K
MAGNETIZAÇÃO	M
MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO	M <sub>0</sub>
NANÔMETRO	nm
NÍQUEL	Ni
OERSTED	Oe
PARÂMETRO DE REDE	a
THETA	θ

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	20
<b>2</b>	<b>REVISÃO DE LITERATURA</b> .....	25
2.1	ASPECTOS HISTÓRICOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO .....	25
2.2.	CONTRASTE DE AMPLITUDE: PRINCÍPIOS DA MICROSCOPIA POR CONTRASTE DE DIFRAÇÃO.....	25
2.2.1	<i>CONDIÇÃO PARA TWO-BEAM (DOIS FEIXES)</i> .....	26
2.2.2	<i>CONTRASTE POR DIFRAÇÃO DE DEFEITOS CRISTALINOS E O MÉTODO DE WEAK-BEAM</i> .....	27
2.2.3	<i>IMAGENS POR HRTEM: PRINCÍPIOS DA MICROSCOPIA POR CONTRASTE DE FASE</i> .....	30
2.3	SIMULAÇÃO DE IMAGENS HRTEM .....	39
<b>3</b>	<b>MICROMAGNETISMO EM ARRANJOS DE NANOFIOS FERROMAGNÉTICOS</b> .....	43
3.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOFIOS FERROMAGNÉTICOS DEPOSITADOS EM ALUMINA POROSA .....	43
<b>4</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	46
4.1	PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS .....	46
4.1.1	<i>OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS DE Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></i> .....	46
4.1.2	<i>ELETRODEPOSIÇÃO DOS NANOFIOS DE NÍQUEL</i> .....	46
4.1.3	<i>RETIRADA DOS NANOFIOS DO INTERIOR DAS MEMBRANAS</i> .....	46
4.2	MICROSCÓPIOS ELETRÔNICOS DE TRANSMISSÃO .....	47
4.3	SIMULAÇÃO DE IMAGENS HRTEM.....	49
4.3.1	<i>MODELAGEM DAS NANOPARTÍCULAS QUE FORMAM O NANOFIO: SOFTWARE GENERATOR</i> .....	49
4.3.2	<i>SIMULAÇÃO DE IMAGENS: SOFTWARE QSTEM</i> .....	51

<b>5</b>	<b>ANÁLISE DE RESULTADOS</b> .....	53
5.1	CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DOS NANOFIOS .....	53
5.2	ANÁLISE DE DEFEITOS EM NANOFIOS DE NÍQUEL: <i>WEAK-BEAM</i> E HRTEM .....	64
5.3	DIFRAÇÃO DE RAIO X.....	69
5.4	ANÁLISE DE TENSÃO E ESPAÇAMENTO INTERPLANAR POR IMAGENS HRTEM .....	72
5.4.1	<i>ANÁLISE DE TENSÃO ATRAVÉS DO MÉTODO GPA</i> .....	73
5.4.2	<i>MEDIDAS DE ESPAÇAMENTO INTERPLANARES ATRAVÉS DO MÉTODO PPA</i> .....	79
5.5	MEDIDAS MAGNÉTICAS.....	92
5.5.1	<i>CICLOS DE HISTERESE</i> .....	92
5.5.2	<i>HISTERESE E PARÂMETROS CRÍTICOS: AMOSTRAS COM TRATAMENTO TÉRMICO A 400K</i> .....	96
5.6	INTERAÇÕES MAGNÉTICAS EM NANOFIOS DE NÍQUEL .....	99
5.7	SIMULAÇÕES MICROMAGNÉTICAS.....	100
5.8	SIMULAÇÕES DE IMAGENS HRTEM .....	104
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS</b> .....	109
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	112

## 1 INTRODUÇÃO

Existem várias motivações, nos campos da Física, Química e Ciência de Materiais, principalmente, que podem explicar o alto grau de interesse para se investigar o comportamento e as propriedades dos nanomateriais. Dentre estes, está a possibilidade de utilizá-los em áreas como magnetismo, óptica, catálise, eletroquímica, armazenamento de dados, processamento de informações, entre outros. Diversos fenômenos de natureza física e química se tornam, portanto, objeto de intensa investigação a fim de relacioná-los características de ordem prática desses materiais. Entre os efeitos magnéticos mais importantes podem ser citados o acoplamento entre camadas magnéticas, a magneto-resistência gigante e os mecanismos de reversão da magnetização (HERNÁNDEZ-VÉLEZ, 2006; HIMPSEL, 1998; RAO et al., 2003).

Na Ciência dos Materiais, a fabricação de arranjos de nanofios com material ferromagnético tem chamado a atenção principalmente por seu elevado potencial de utilização como meio de gravação magnética perpendicular de alta densidade (FERT; PIRAUX, 1999). Para isso tem-se utilizado largamente o método de obtenção por meio da eletrodeposição em membranas de óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) que funcionam na qualidade de nano-molde para depositar os fios em seu interior, cujas espessuras costumam variar entre  $5\ \mu\text{m}$  e  $50\ \mu\text{m}$ . (ARANDA; GARCIA, 2002).

Os principais métodos utilizados durante a fase de preenchimento dos poros, na fabricação de arranjos de nanofios, dependem fundamentalmente do tipo de material que será depositado, sendo os mais utilizados, além da eletrodeposição: a polimerização e o método sol-gel. (HERNÁNDEZ-VÉLEZ, 2006; MARTÍN et al., 2003; SKOMSKI, 2003; WADE; WEGROWE, 2005; WESTPHALEN; ZABEL; THEIS-BROHL, 2004). Para estudos magnéticos, são tipicamente fabricados nanofios de níquel, ferro, cobalto e suas ligas, pois são materiais magneticamente moles e qualquer anisotropia magnetocristalina não se interpõe grandemente aos efeitos das interações dipolares, que são muito fortes nestes sistemas e constituem o maior problema estudado na atualidade (RODRÍGUEZ et al., 2015; VILANOVA VIDAL et al., 2015).

Em arranjos de nanofios ferromagnéticos moles, em membranas de alumina, as interações predominantes são de natureza dipolar, devido à natureza e espessura da barreira separadora entre fios que impedem interações do tipo troca entre um fio e seus vizinhos mais próximos. Existem ainda muitas lacunas, do ponto de vista acadêmico, nos modelos e teorias que visam explicar as propriedades em arranjos de nanofios ferromagnéticos, principalmente porque ainda não estão claros mecanismos fundamentais de seu comportamento, como por exemplo os modos de reversão que determinam a sua magnetização. Diversos tratamentos matemáticos têm sido sugeridos para essa finalidade, podendo-se destacar, tradicionalmente, os que utilizam as Equações de Brown (SKOMSKI, 2008), e o Método Variacional (E.H. FREI, S. SHTRIKMAN, 1957). Entre os modos sugeridos com maior frequência, encontram-se o de rotação coerente, o modo transversal, o modo *curling* e o modo *buckling*.

Desde o início apareceram incoerências entre os resultados teóricos e experimentais, sendo que parte destes problemas permanecem até os dias de hoje (K. ARORA et al., 2013; RODRÍGUEZ et al., 2015; VAN THIEM; TU; PHAN, 2015). Quando arranjos de nanofios magnéticos são estudados, as interpretações complicam ainda mais devido às interações envolvidas entre os fios e, também, devido à sua estrutura individual. Diversos grupos tentam resolver tal problema utilizando simulação computacional. No entanto, o tempo de cálculo aumenta rapidamente com o número de fios colocados no arranjo e, por isso, estes trabalhos apresentam, em sua maioria, cálculos para uma pequena quantidade de fios. Esta limitação de ordem técnica representa um sério problema, na medida em que a quantidade de fios no arranjo determina as propriedades do sistema. Outro aspecto desfavorável para os resultados através da simulação computacional é que não surgem expressões analíticas que mostrem claramente a dependência do campo de anisotropia e de outros termos energéticos, com as propriedades microestruturais dos fios (FODOR; TSOI; WENGER, 2003; LAROZE et al., 2008; NGUYEN; COTTAM, 2004; RAPOSO et al., 2000). A problemática, neste caso, é devida ao grande número de defeitos existentes na superfície dos fios quando estes têm dimensões nanométricas. Além disso, os deslocamentos planares na rede cristalina, devido à presença desses defeitos, resultam no aparecimento de contribuições energéticas, do tipo magnetoelástica ou de

superfície, que precisam ser levadas em consideração nas equações gerais de Campo Efetivo e nos estudos do comportamento magnético em arranjos de nanofios.

Uma forma eficiente de estudar tal desordem atômica na superfície, bem como a real estrutura do nanofio, é utilizando a microscopia eletrônica de transmissão. Esta ferramenta de análise, a partir de imagens e padrões de difração característicos, tem se tornado uma das mais promissoras técnicas para o estudo de defeitos em escala atômica e tem proporcionado expressivo avanço no entendimento teórico dos fenômenos físicos associados a este tipo de sistema magnético, cuja análise do seu comportamento é o foco deste trabalho.

Como resultado dos esforços de diversos grupos de pesquisa que têm trabalhado intensamente no objetivo de entender melhor os mecanismos que regem o comportamento magnético em arranjos de nanofios depositados em matrizes de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , tem-se um conjunto de informações acerca desses sistemas que podem ser resumidos basicamente nos seguintes pontos:

- Os nanofios fabricados por meio da deposição em alumina porosa são, em sua maioria, policristalinos;
- Quando considerados os modos de reversão do tipo coerente e curling, os resultados não são satisfatórios e diferem bastante do comportamento experimental observado;
- Ainda não foi encontrado um modelo matemático que traga uma expressão analítica, de modo a descrever o comportamento magnético destes arranjos como uma função das características microestruturais dos nanofios;
- Devido à dificuldade e aos limites computacionais existentes, os trabalhos que buscam uma solução através de simulações computacionais trabalham com modelos que incluem poucos fios no arranjo;

- O campo de anisotropia efetiva,  $H_A$ , tem sido reportado com valores diferentes, mesmo quando os fios são crescidos em membranas semelhantes, podendo esse fato estar relacionado com a cristalinidade ou o comprimento dos fios;
- O modelo de cadeias de elipsoides, bastante utilizado em diversos trabalhos por facilitar a formulação analítica dos modos de reversão da magnetização, é bastante criticável por não corresponder à real estrutura dos grãos que compõem um nanofio.

Em trabalhos prévios, o nosso grupo trabalhou no desenvolvimento de um modelo realístico para descrever arranjos de nanofios ferromagnéticos (HERNÁNDEZ, 2009, 2008; HOLANDA et al., 2014). Através desse estudo ficou estabelecida a expressão genérica  $HA = 2\pi MS [\alpha - \beta P]$ , como uma proposta para o cálculo do campo de anisotropia efetiva do sistema, sendo P o fator de empacotamento dos fios, e  $\alpha$  e  $\beta$  parâmetros que refletem as características estruturais e morfológicas dos fios e do arranjo. Os três parâmetros, de acordo com as conclusões obtidas, podem ser previstos utilizando técnicas refinadas de microscopia eletrônica, em especial a de transmissão.

Visto isso, e dando continuidade ao estudo desses sistemas, o objetivo principal deste trabalho de doutorado foi contribuir para o aperfeiçoamento dos modelos que buscam solucionar o comportamento magnético em arranjos de nanofios, utilizando a ferramenta da microscopia eletrônica de transmissão, em suas mais diversas modalidades, como o principal instrumento de análise para determinação das configurações dos momentos magnéticos, através da identificação das reais características estruturais e morfológicas dos nanofios. A partir dos resultados alcançados, propõem-se um modelo de estrutura que pretende ser mais realista e que forneça respostas magnéticas mais compatíveis com os resultados experimentais.

O texto desta tese foi organizado de tal forma que, no Capítulo 2, tem-se uma revisão da literatura acerca da microscopia eletrônica de transmissão, os modos de operação do TEM que mais contribuíram para este trabalho, bem como os processos básicos que envolvem a formação de imagens, tanto experimentais como simuladas. Em seguida, no Capítulo 3, tem-se uma breve passagem pelo estado da arte envolvendo o Micromagnetismo em arranjos de nanofios magnéticos. No Capítulo 4, de Materiais e Métodos, é descrito o método de fabricação dos arranjos de nanofios de

níquel estudados, bem como alguns dos equipamentos e *softwares* utilizados na etapa de obtenção das medidas experimentais e computacionais. No Capítulo 5 serão apresentados e discutidos os resultados das análises qualitativas e quantitativas da etapa experimental. Por fim, na Conclusão, tem-se uma reflexão final acerca dos resultados alcançados, bem como uma breve discussão em relação às perspectivas e sugestões para trabalhos futuros.

## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 ASPECTOS HISTÓRICOS DA MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO

Em 1932 o físico alemão Ernst Ruska e o engenheiro Max Knoll publicaram o primeiro artigo a utilizar a expressão "microscopia eletrônica de transmissão" (KNOLL; RUSKA, 1932). Fruto de um trabalho de doutorado, em que estudou o uso de bobinas magnéticas como lentes para elétrons acelerados em tubos de raios catódicos sob alto vácuo, o artigo de Ruska foi o início do desenvolvimento do TEM e lhe rendeu o prêmio Nobel de física em 1986, dois anos antes de sua morte (RUSKA et al., 1986). No mesmo ano da publicação deste artigo, imagens que superavam o limite de resolução dos microscópios ópticos mais potentes já eram obtidas.

Na Ciência de Materiais, um acontecimento importante no desenvolvimento do microscópio eletrônico de transmissão foi o trabalho desenvolvido por Bollman e Hirsch, em meados da década de 50, em que foram desenvolvidas técnicas de preparação de materiais metálicos, de forma a torná-los finos o suficiente para adquirirem "transparência" ao feixe de elétrons, iniciando assim a extensa investigação da estrutura e das características fundamentais dos materiais cristalinos (HIRSCH, 2006). Nas próximas subseções serão descritos os principais conceitos que envolvem os dois modos de obtenção de imagens, através do TEM, utilizados nesta tese, quais sejam: por Contraste de Difração e por Contraste de Fase.

### 2.2. CONTRASTE DE AMPLITUDE: PRINCÍPIOS DA MICROSCOPIA POR CONTRASTE DE DIFRAÇÃO.

A utilização da microscopia eletrônica de transmissão na identificação e análise de defeitos em materiais cristalinos tornou-se uma das mais poderosas ferramentas utilizadas por cientistas de materiais devido à sua versatilidade e potencial capacidade de resolver os diferentes tipos de defeitos cristalinos. A formação da imagem que indica, por um contraste de difração, a presença ou não de uma região defeituosa em um cristal é consequência de uma dinâmica de espalhamento do feixe eletrônico

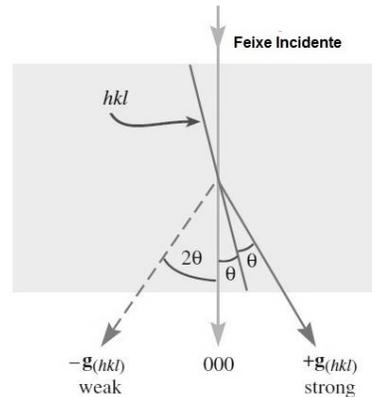
incidente, que resulta em um padrão de intensidade específico na imagem. Neste tipo de análise, costuma-se aproximar a condição do feixe incidente em apenas dois vetores particulares,  $\mathbf{O}$  e  $\mathbf{G}$  (ou  $g$ ), em uma técnica denominada de *two-Beam* (*dois feixes*). Nos próximos tópicos desta seção serão apresentados os conceitos que regem a formulação teórica deste tipo de espalhamento, bem como a aplicação dos mesmos em casos particulares de análise de defeitos por transmissão eletrônica.

### 2.2.1 CONDIÇÃO PARA TWO-BEAM (DOIS FEIXES)

Nesta condição, a amostra é inclinada em relação ao feixe de elétrons que incide na amostra de modo a obter-se apenas dois feixes difratados, um mais forte (feixe direto, central) e o segundo, mais fraco, correspondente ao espalhamento provocado por uma determinada família de planos do cristal que compõe a amostra. Estes dois feixes recebem a denominação de  $\mathbf{O}$  e  $\mathbf{G}$  (ou  $g$ ), respectivamente.

O formalismo matemático a seguir levará sempre em consideração a condição em que o feixe central  $\mathbf{O}$ , será o principal elemento formador da imagem final. É o modo *two-beam padrão* em BF. No entanto, existe ainda a possibilidade de se utilizar o feixe  $g$  para a formação da imagem em que, dependendo de sua posição em relação ao eixo principal, costuma-se classificá-lo como *strong-beam* ou *weak-beam*. Este último será analisado mais detalhadamente na seção 2.2.2. A Figura 1 exemplifica o que foi descrito em relação à condição de *two-beam*:

Figura 1 - Ilustração da disposição dos feixes difratados na condição de *two-beam*. em imagens *strong-beam* o feixe  $+g$ , é o utilizado para a formação do contraste de difração.



Fonte: WILLIAMS, DAVID B., CARTER, 2008

## 2.2.2 CONTRASTE POR DIFRAÇÃO DE DEFEITOS CRISTALINOS E O MÉTODO DE WEAK-BEAM

Neste tipo de análise é assumida a condição de *two-beam* para os feixes difratados, bem como a adaptação das equações de *Howie-Whelan* para espalhamento dinâmico em cristais perfeitos, ao incluir nestas os termos que representam defeitos planares (REIMER; KOHL, 2007). Esta adaptação matemática pretende fornecer o entendimento físico do processo pelo qual é produzido o contraste do defeito cristalino na imagem final.

Inicialmente, tem-se que uma célula unitária de um cristal cujos átomos se encontram deslocados por um fator  $\mathbf{R}(\mathbf{r})$  de sua posição original,  $\mathbf{r}$ , é localizada a uma nova posição denominada  $\mathbf{r}'$ :

$$\mathbf{r}' = \mathbf{r} + \mathbf{R}(\mathbf{r}). \quad (2.1)$$

Levando em conta o fator de deslocamento, as equações originais de *Howie-Whelan* podem ser modificadas e os novos valores para as intensidades dos feixes difratados,  $\mathbf{O}$  e  $\mathbf{g}$ , serão descritas na forma das equações 2.2 e 2.3:

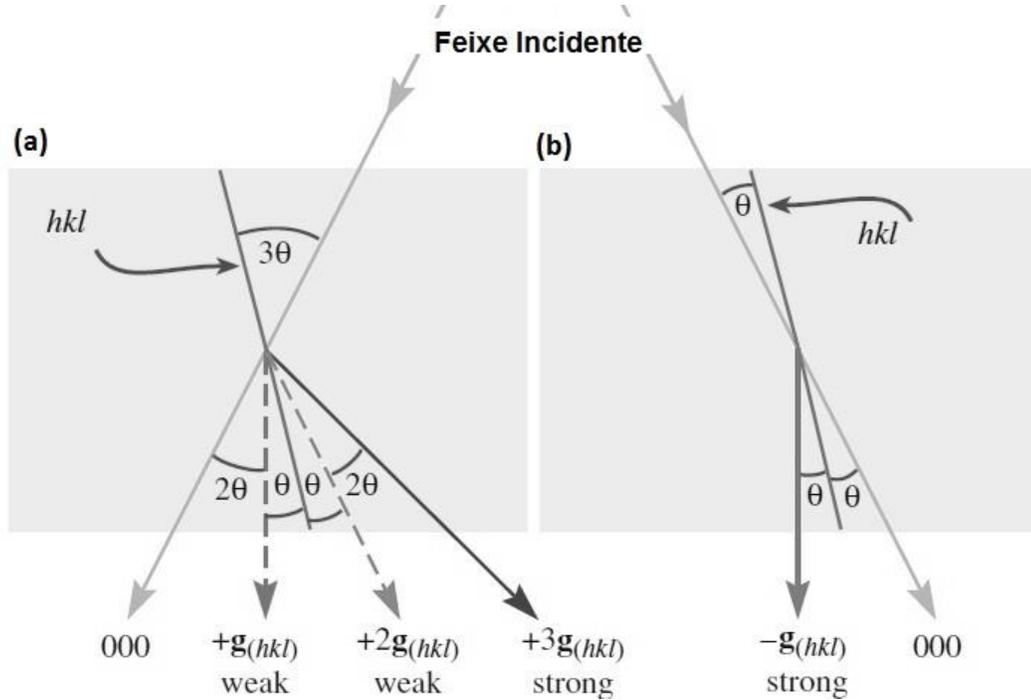
$$\frac{d\phi_0}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_g \exp(2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}), \quad (2.2)$$

$$\frac{d\phi_g}{dz} = \frac{\pi i}{\xi_g} \phi_0 \exp(-2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}) + 2\pi i s \phi_g, \quad (2.3)$$

onde  $\xi$  é o comprimento característico ou distância de extinção do vetor de onda difratado. Estas duas equações diferem das originais de *Howie-Whelan* fundamentalmente devido ao termo de fase  $2\pi i \mathbf{g} \cdot \mathbf{R}$ , denominado de  $\alpha$ . Portanto, defeitos do tipo planares serão vistos em imagens de TEM, por difração, quando a condição  $\alpha \neq 0$  for obedecida.

O termo *weak-beam* se refere à formação da imagem por contraste de difração em que a informação é toda transferida através de feixes fracamente excitados. A aproximação em *dark-field* é a mais utilizada principalmente porque o contraste obtido a partir deste método é maior do que o correspondente em *bright-field*. O procedimento técnico para se realizar uma medida em *Weak-Beam Dark-Field - WBDF* consiste em trazer um determinado vetor  $\mathbf{g}$ , fracamente excitado, para o centro do eixo óptico do microscópio, assim como se faz em um CDF (*Centered Dark-Field*) clássico. Em seguida, a amostra é inclinada até que se consiga observar a presença de outros 2 *spots* difratados, sendo o primeiro mais fraco que o segundo. Colocando a abertura SAD (*Selected Area Diffraction*) neste feixe,  $+\mathbf{2g}$ , tem-se um WBDF (Figura 2(a)). Na presença de defeitos, os planos cristalinos modificados e distorcidos, próximos ao núcleo defeituoso, obedecem à condição de Bragg e dão origem a um padrão de intensidade mais claro na imagem em DF. Escolhendo-se o feixe mais fortemente excitado,  $+\mathbf{3g}$ , tem-se uma imagem em *strong-beam* (Fig 2(b)).

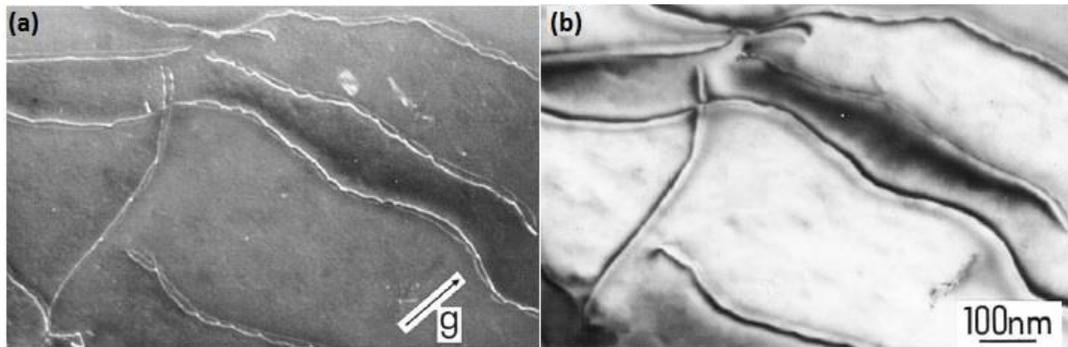
Figura 2 - Técnica de (a) *Weak-beam* e (b) *Strong-beam* para detecção de defeitos em cristais em imagens de tem.



Fonte: WILLIAMS, DAVID B., CARTER, 2008

Quando se observam imagens de discordâncias utilizando o método WBDF o contraste obtido mostra este tipo de defeito cristalino através de linhas brancas em um fundo escuro. A Figura 3 mostra duas imagens *weak-beam*, uma em DF e outra em BF respectivamente, nas quais é possível observar a diferença e o ganho de contraste da primeira, Fig. 3(a), em relação à segunda (b):

Figura 3 - Contraste de discordâncias utilizando o (a) *Dark field weak beam* e o (b) *Two-beam* padrão



Fonte: WILLIAMS, DAVID B., CARTER, 2008

O uso da técnica *weak-beam* foi importante para os resultados obtidos nesta tese. Os contrastes nas imagens adquiridas através deste método permitiram uma nova interpretação acerca da estrutura dos nanofios, a qual teve como maior consequência a proposição de um novo modelo para a cadeia de grãos que formam o nanofio. Essa nova interpretação resultou na publicação de um artigo (FRANÇA et al., 2017) e será detalhada no Capítulo 5, de Resultados Experimentais.

Outra abordagem utilizada nesta tese, por meio da microscopia eletrônica de transmissão, foi a obtenção de imagens de alta resolução, ou HRTEM, a fim de analisar a disposição atômica em regiões superficiais da estrutura dos nanofios. Este estudo buscou determinar a modificação nas distâncias interplanares para diferentes famílias de planos da estrutura FCC do níquel, e sua possível influência na dinâmica de magnetização apresentada por estes sistemas. Uma breve revisão teórica acerca do processo envolvido para a formação de imagens HRTEM, através do Contraste de Fase, será apresentada na próxima seção.

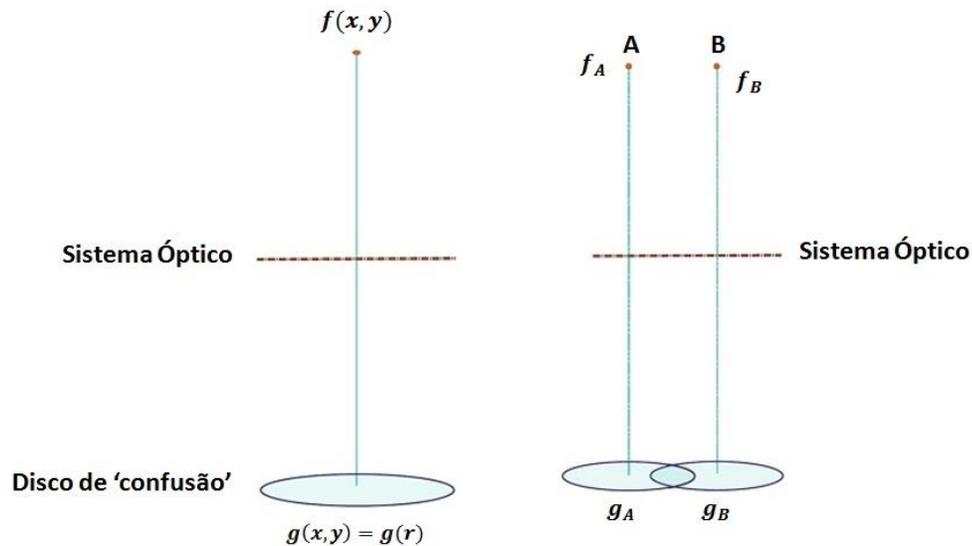
### 2.2.3 IMAGENS POR HRTEM: PRINCÍPIOS DA MICROSCOPIA POR CONTRASTE DE FASE

Na microscopia eletrônica de alta resolução, HRTEM, em que é possível "visualizar" planos atômicos de maneira direta, o fenômeno físico que determina a formação da imagem é o contraste de fase devido à interferência das ondas eletrônicas que emergem da amostra em várias direções e que são, ainda, modificadas pelo

sistema óptico das lentes eletromagnéticas. Esse fenômeno leva ao entendimento dos mecanismos de transferência da informação do objeto projetado, dado pela Função Transferência de Contraste (CTF), a qual descreve matematicamente a conversão do objeto em imagem.

Quando o feixe eletrônico perpassa a amostra e atinge a tela de fósforo, ou a câmera CCD, o que o microscópio faz é transformar cada ponto da amostra em uma região estendida na tela de visualização (Disco de 'confusão'). A Figura 4 demonstra de maneira esquematizada como se dá esse processo:

**Figura 4** - Um ponto na amostra representado por  $f(x, y)$  é relacionado a um disco na imagem, representado por  $g(x, y)$  para dois pontos a e b muito próximos ocorre a superposição dos discos  $g_A$  e  $g_B$ .



Fonte: WILLIAMS, DAVID B., CARTER, 2008

A posição de um ponto qualquer na amostra pode ser representada por uma função  $f(x, y)$  e esta posição correspondente na tela por uma outra função,  $g(x, y)$ . Pode-se relacionar matematicamente a função  $f(x, y)$  com a função  $g(x, y)$  através de uma terceira função que caracteriza a transferência de contraste no espaço real. Esta função recebe a denominação de *point-spread function*,  $h(x, y)$ , e determina o quanto cada ponto na amostra contribui com cada disco formado na imagem. A formação da

ponto imagem  $g(r)$  no espaço real, portanto, pode ser expressa pela convolução entre aquelas duas outras funções:

$$g(r) = \int f(r')h(r - r')dr' = f(r) \otimes h(r). \quad (2.4)$$

Resolver esta equação no espaço real pode se tornar uma tarefa bastante complexa. Porém, usando o artifício matemático de representar estas funções no espaço recíproco, a convolução da equação 2.4 pode ser resolvida por meio de uma simples multiplicação, utilizando os conceitos da matemática de Fourier:

$$G(g) = F(g)H(g), \quad (2.5)$$

onde  $G(g)$ ,  $F(g)$  e  $H(g)$  representam as transformadas de Fourier das funções no espaço real e  $g$  representa o vetor do espaço-recíproco correspondente. O módulo desse vetor,  $|g|$ , também chamado de frequência espacial, está relacionado com a periodicidade do espaço real. Altas frequências no espaço recíproco correspondem a pequenas distâncias no espaço real.

A função  $h(x, y)$  especifica a maneira como a informação no espaço real é transmitida da amostra para a imagem, enquanto a função  $H(g)$  determina como a informação (ou contraste) no espaço-recíproco é transferida para a imagem. Por este motivo recebe o nome de *Função Transferência de Contraste*, ou CTF. Esta função sofre influência de diversos fatores relacionados ao microscópio de transmissão, dentre os quais: a Abertura da objetiva, a Atenuação da onda e a Aberração das lentes magnéticas. A função  $H(g)$  pode ser descrita matematicamente como sendo o produto entre esses três termos :

$$H(g) = A(g)E(g)T(g), \quad (2.6)$$

onde,  $A(\mathbf{g})$  corresponde à função de abertura da lente objetiva,  $E(\mathbf{g})$  é a função de atenuação da onda, ou função envelope, e  $T(\mathbf{g})$  é a função de transferência coerente.

Esta última pode ser expressa sob a forma:

$$T(\mathbf{g}) = \exp(-i\chi(\mathbf{g})), \quad (2.7)$$

onde:

$$\chi(\mathbf{g}) = \pi\Delta f\lambda g + \frac{\pi}{2}C_s\lambda^3u^4, \quad (2.8)$$

é a função de aberração do microscópio, que depende fortemente de fatores como o comprimento de onda do elétron incidente  $\lambda$ , a distância focal da lente objetiva  $\Delta f$  e o coeficiente de aberração esférica  $C_s$ .

Neste momento é importante entender melhor a função  $f(\mathbf{x}, \mathbf{y})$ , que é a função que transmite a informação da amostra e, especificamente, representa a onda de saída resultante da interação entre a onda incidente e a estrutura atômica do material. Algumas aproximações devem ser adotadas com o intuito de se obter a função de onda de saída, as quais levam a um modelo conhecido como WPOA (*Weak Phase Object Approximation*), onde a amostra é tratada como um objeto de fase e é possível fazer uma relação linear entre a fase da onda e a espessura da amostra. A onda incidente pode ser escrita na forma:

$$\psi_{i(\mathbf{r})} = A_{(\mathbf{r})}e^{-i\phi(\mathbf{r})}, \quad (2.9)$$

em que  $A_{(\mathbf{r})}$  é a amplitude e  $\phi(\mathbf{r})$  é a fase da onda. Ao interagir com a amostra a mudança de fase sofrida pela onda é proporcional ao potencial eletrostático da rede cristalina,  $V(\mathbf{r})$ , projetado na direção  $\mathbf{z}$ , e à  $\sigma$ , que representa uma constante de interação,

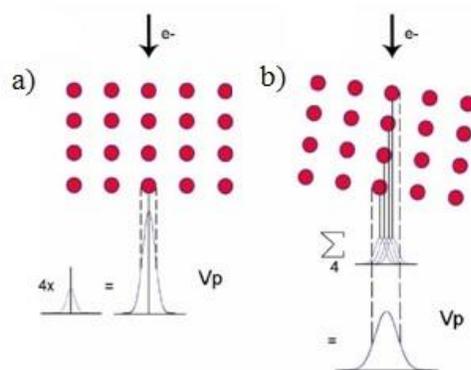
$$d\phi = \sigma \int_0^t V(r) dz = \sigma V_t(r) . \quad (2.10)$$

Na maioria dos casos, pode-se considerar  $A_{(r)} = 1$  na equação (2.9) e, para amostras extremamente finas,  $V_t \ll 1$ . Em seguida, expandindo a exponencial e negligenciando possíveis efeitos de absorção, obtém-se o formato final da onda de saída;

$$\psi_{T(r)} = 1 - i\sigma V_t(r) . \quad (2.11)$$

Esta aproximação, WPOA, explicita essencialmente que, para amostras bastante finas, a amplitude da onda transferida está linearmente relacionada com o potencial eletrostático, projetado em  $z$ , que é a direção da coluna de átomos da amostra (Figura 5(a)). Elétrons do feixe que passam por regiões mais próximas dos núcleos atômicos sofrem maior interferência do potencial, fazendo com que a dinâmica de espalhamento destes seja diferente daqueles que atravessam o material por regiões distantes ao centro dos núcleos atômicos (Figura 5(b)).

Figura 5 - (a) O potencial eletrostático da rede é máximo na posição atômica. (b) A curva que representa a distribuição do potencial varia de acordo com o ângulo que o feixe incide no plano na amostra.



Fonte: WILLIAMS, DAVID B., CARTER, 2008

Após essas considerações acerca da aproximação WPOA, é possível reescrever a

equação 2.4 no formato:

$$\psi_{I(r)} = \psi_{T(r)} \otimes h_{(r)}, \quad (2.12)$$

ou, mais especificamente,

$$\psi_{I(r)} = (1 - i\sigma V_t(r)) \otimes h_{(r)}, \quad (2.13)$$

onde  $\psi_{I(r)}$  é a onda incidente e  $\psi_{T(r)}$  é a onda transmitida após interagir com a amostra. A função  $h_{(r)}$ , ou  $h(x, y)$  pode ser reescrita como uma função de senos e cossenos na forma  $\cos(x, y) + i\text{sen}(x, y)$  e a equação 2.13 se torna:

$$\psi(x, y) = 1 + \sigma V_t(x, y) \otimes \text{sen}(x, y) - i\sigma V_t(x, y) \otimes \cos(x, y). \quad (2.14)$$

A intensidade da onda representada por uma função é dada por:

$$I = \psi\psi^* = |\Psi|^2. \quad (2.15)$$

Resolvendo a equação 2.15 e desprezando os termos  $\sigma^2$ , por serem muito pequenos, chega-se ao resultado:

$$I = 1 + 2\sigma V_t(x, y) \otimes \text{sen}(x, y). \quad (2.16)$$

Portanto, usando a aproximação WPOA, somente a parte imaginária da função de transferência coerente,  $T(g)$ , contribui para a formação da imagem, podendo esta ser reescrita na forma:

$$T(g) = 2\text{sen}(\chi(g)), \quad (2.17)$$

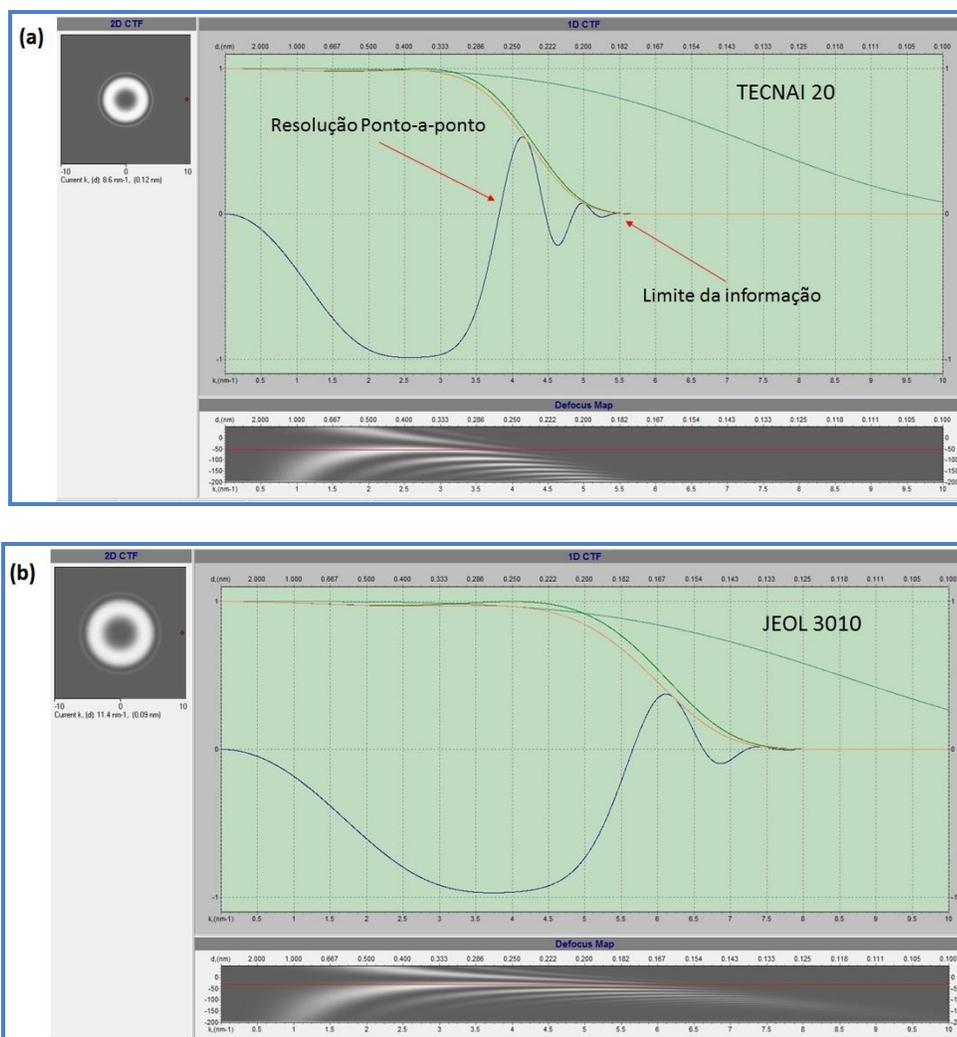
ao invés do formato exponencial dado anteriormente na equação 2.7. Finalmente, a função que determina a intensidade da transferência de contraste é escrita na forma:

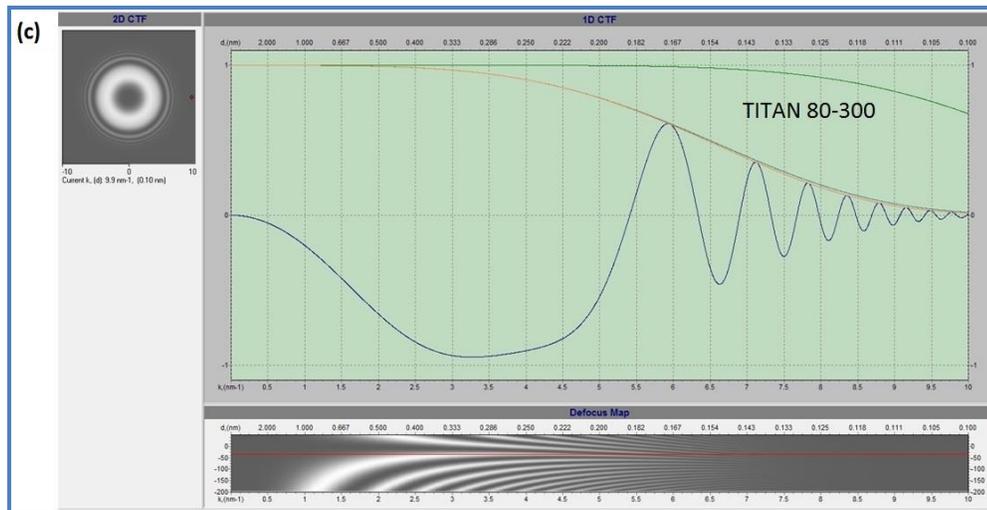
$$H(g) = A(g)E(g)2\text{sen}(\chi(g)). \quad (2.18)$$

A equação 2.18 apresenta um comportamento oscilatório devido ao termo seno da função. Quando o valor de  $H(g)$  é negativo, um contraste de fase positivo ocorre, fazendo com que os átomos apareçam escuros em um fundo claro. No caso oposto, quando se tem um  $H(g) > 0$ , a imagem apresenta um contraste negativo e os átomos agora devem aparecer brilhosos contra um fundo escuro (SPENCE, 2003). A Figura 6 mostra o comportamento da CTF para os três diferentes microscópios utilizados no desenvolvimento desta tese.

Uma das características fundamentais da CTF é que ela possui bandas de transmissão cujos valores da função tocam o eixo da abcissa, o zero da função, em que não ocorre a formação da imagem por contraste de fase. O primeiro ponto em que a curva corta o eixo x determina a resolução ‘ponto-a-ponto’ do microscópio, enquanto o último ponto determina o Limite de informação do microscópio (Figura 6(a)). Analisando as três curvas CTF da figura 6 nota-se que as duas primeiras, 6(a) e (b), possuem um comportamento mais suave, com poucas oscilações.

Figura 6 - Diferentes configurações de ctf para os microscópios utilizados: (a) Tecnai20 (b) Jeol 3010 e (c) Titan 80-300 obtidas para magnificação de x500 k e no foco de scherzer.





O comportamento oscilatório da curva CTF é determinado, principalmente, pelo tipo da fonte de elétrons utilizado pelo *gun* do microscópio. Fontes termoiônicas de  $\text{LaB}_6$ , como as utilizadas pelo Tecnai20 e pelo JEOL 3010, apresentam um caráter oscilatório (Figuras. 6(a) e (b)) menos acentuado do que o observado no microscópio TITAN 80-300, que utiliza a emissão do tipo FEG- *Field Emission Gun*. No entanto, observa-se que o microscópio JEOL 3010 possui uma capacidade de resolução ponto-a-ponto da ordem de 0.17 nm, superior à do Tecnai 20, que é de 0.25 nm, devido à sua voltagem de aceleração ser de 300 kV, contra 200 kV do Tecnai, o que determina um menor comprimento de onda para os elétrons incidentes e, conseqüentemente, uma maior capacidade de resolver pequenas distâncias.

Quando se compara a CTF do JEOL 3010 com a do TITAN-80-300 (Fig. 6(c)), nota-se que, apesar de possuírem valores para a resolução ponto-a-ponto semelhantes, o comportamento das curvas, principalmente em altas magnificações (frequências espaciais elevadas), é bem diferente. Microscópios com fontes do tipo FEG, como é o caso do TITAN 80-300, apresentam uma CTF bastante oscilante em altas frequências espaciais, o que gera problemas na interpretação dos padrões de interferência das imagens em alta resolução. Daí a necessidade de se realizar simulações computacionais de imagens HRTEM. Por outro lado, microscópios com esses tipos de emissores permitem que mais informações possam ser extraídas por meio de procedimentos computacionais específicos, devido a um deslocamento à

direita do ponto que determina o limite da informação do microscópio.

Para melhorar o desempenho de um microscópio eletrônico de transmissão, no que diz respeito à aquisição de imagens de alta resolução, é possível variar a distância focal, o *defocus*, de modo a estender a banda de transmissão para altas frequências além do limite de resolução original, bem como diminuir a quantidade de zeros na função. Em 1936, o físico alemão Otto Scherzer publicou artigo em que formula uma condição ideal de foco onde a CTF apresenta as características citadas anteriormente, ou seja, menor número de zeros e maior resolução ponto-a-ponto na formação de imagens HRTEM.(SCHERZER, 1936). Este valor recebeu o nome de Foco de Scherzer e é calculado através da equação abaixo;

$$\Delta f_{Sch} = -1.2(C_s\lambda)^{1/2} \quad (2.19)$$

Esta é a melhor condição em que se pode trabalhar com o microscópio, e, a partir desse valor, as condições de resolução somente podem ser aperfeiçoadas por meio de corretores de aberrações das lentes magnéticas (HETHERINGTON, 2004) ou a partir de tratamentos de imagem posteriores, com o uso de *softwares* de reconstrução de onda de saída a partir de uma série focal, por exemplo (ALLEN et al., 2004; KIRKLAND et al., 2009).

### 1.3 SIMULAÇÃO DE IMAGENS HRTEM

A necessidade de simular imagens na microscopia eletrônica de transmissão, principalmente no modo HRTEM, surgiu do fato de que as perdas na informação sobre a fase da onda de saída, devido a fatores de aberração provenientes das lentes magnéticas, impedem a reconstrução das verdadeiras características estruturais, em nível atômico, do objeto observado (KIRKLAND, 2006). Através da utilização de *softwares* especializados é possível simular o padrão de interferência que se forma devido à superposição das ondas eletrônicas que incidem na tela de visualização. Todos os fatores, internos e externos ao microscópio, que influenciam e determinam as propriedades da imagem simulada, devem ser levados em consideração. Parâmetros

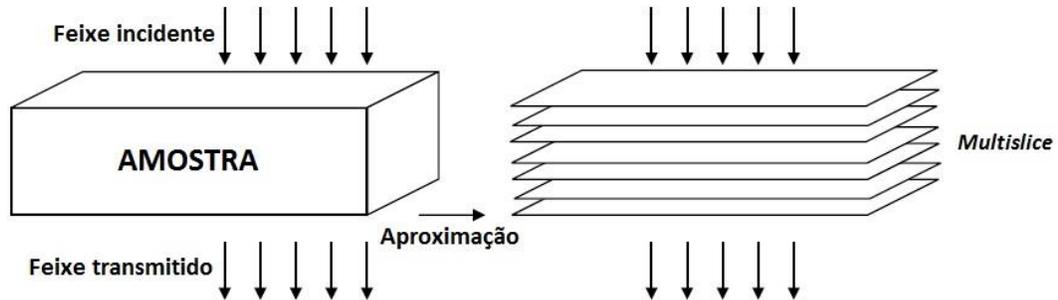
tais como: elemento químico que forma o material; espessura da amostra; alinhamento do feixe eletrônico; distância focal da lente objetiva, entre outros, precisam ser considerados para que a reprodução da imagem se aproxime o máximo possível daquela obtida durante a fase experimental.

Para a simulação de imagens HRTEM existem dois métodos mais utilizados: o método por Ondas de Bloch e o método *Multislice*. No primeiro, proposto por Fujimoto e Kambe (FUJIMOTO, 1978; KAMBE, 1982), é feita uma aproximação em que a onda eletrônica é interpretada como uma soma de Ondas de Bloch, a qual possui a periodicidade da rede cristalina e satisfaz a equação de Schrodinger. Esse método é mais utilizado em simulações de imagens de cristais livres de defeitos. O segundo método, *Multislice*, contempla também cristais cujas estruturas atômicas não são perfeitas, ou seja, que possuem defeitos na rede cristalina. Esse é o método usado pelo *software* utilizado nesta tese para fazer as simulações de imagens de alta resolução, o *QSTEM*, que será apresentado no Capítulo 4.

O método *Multislice* foi primeiro descrito por Cowley e Moodie (COWLEY; MOODIE, 1957), sendo posteriormente aperfeiçoado por Goodman e colaboradores (GOODMAN, 1996). O princípio básico do método *Multislice* consiste em seccionar virtualmente a amostra em fatias, finas o suficiente para se comportarem como objetos de fase, dispostas na direção normal ao feixe incidente (Figura 7).

O processamento dos dados por esse método pode ser feito a partir de diferentes rotinas de tratamento baseados em aproximações matemáticas, entre elas: o Formalismo do espaço recíproco, o Formalismo do espaço real e o Formalismo da Transformada Rápida de Fourier (*FFT – Fast Fourier Transform*). Em todo eles, Inicialmente, a amostra é subdividida em fatias iguais em que cada uma possui um potencial eletrostático de interação:

**Figura 7** - Esquema da subdivisão da amostra em várias fatias. Este tipo de procedimento é o utilizado pelo método *multislice* na simulação de imagens.



Fonte: WILLIAMS, DAVID B., CARTER, 2008

Através da propagação desses elétrons entre as diversas fatias, a interação com o potencial é calculada de forma iterativa para cada camada. Em seguida obtém-se a fase e a amplitude da onda eletrônica resultante de cada interação, de modo que para a última fatia tem-se a função da onda de saída total. A Figura 8 ilustra essa dinâmica de interações e toda a representação matemática do processo pode ser descrita matematicamente através da equação 2.20:

$$\psi(x, y, \Delta z) \approx p(x, y, \Delta z) \otimes [t(x, y, \Delta z)\psi(x, y, \Delta z)], \quad (2.20)$$

onde  $\psi$  é a onda eletrônica,  $p(x, y, \Delta z)$  descreve a função que representa a propagação dos elétrons no vácuo e  $t(x, y, \Delta z)$ , representa o objeto de fase.

Para efeitos de cálculo iterativo, a equação 2.20 pode ser discretizada em um número  $n$  de fatias;

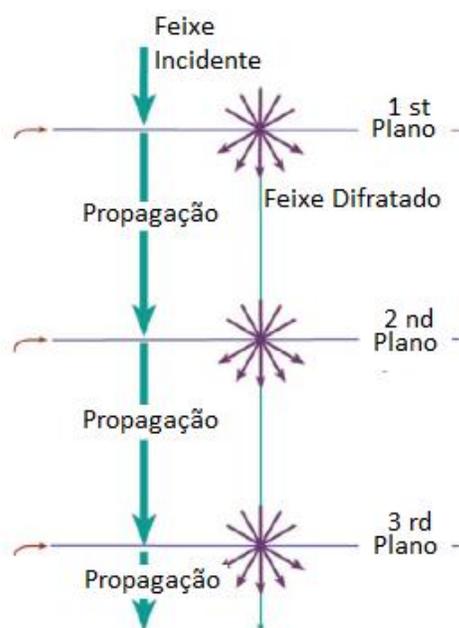
$$\psi_{n+1}(x, y, \Delta z) = p_n(x, y, \Delta z) \otimes [t_n(x, y, \Delta z)\psi_n(x, y, \Delta z)]. \quad (2.21)$$

Para tornar esta equação mais simples, é conveniente usar a Transformada Rápida de Fourier (FFT). Com isto, a equação 2.21 é reescrita na forma;

$$\psi_{n+1} = FT^{-1}\{P_n(k_x, k_y, \Delta z_n)FT[t_n(x, y)\psi_n(x, y)]\}. \quad (2.22)$$

Este resultado não leva em consideração as aberrações provenientes do sistema de lentes que compõem o microscópio. Para incluí-los deve-se adicionar o termo da função de aberração na função de onda. Maiores informações acerca do método *Multislice*, além de exemplos práticos, podem ser encontrados em (REIMER; KOHL, 2007).

**Figura 8** - Eventos relacionados às etapas de cálculo do método *multislice*.



Fonte: WILLIAMS, DAVID B., CARTER, 2008

### 3 MICROMAGNETISMO EM ARRANJOS DE NANOFIOS FERROMAGNÉTICOS

#### 3.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOFIOS FERROMAGNÉTICOS DEPOSITADOS EM ALUMINA POROSA

Nanofios ferromagnéticos tornaram-se o foco de diversos estudos nas últimas décadas devido, principalmente, ao seu elevado potencial em aplicações de armazenamento de dados, memória computacional e sensores magnéticos. Além disso, essas nanoestruturas abriram um grande campo de pesquisa em física básica, ao permitir que se explore fundamentos físicos das propriedades magnéticas que elas apresentam (SULTAN et al., 2012; WADE; WEGROWE, 2005). As propriedades dos nanofios eletrodepositados podem ser estudadas por meio de diferentes técnicas, incluindo: Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM), SQUID, FMR, AMR, entre outros. Através das medidas experimentais resultantes dessas diferentes técnicas, um conhecimento substancial do comportamento físico de um conjunto de centenas ou milhares de nanofios foi adquirido.

Para fins científicos, e também como forma de utilizá-los em potenciais aplicações práticas, é de fundamental importância o conhecimento dos mecanismos intrínsecos que regem a dinâmica de magnetização dessas estruturas. Após a consolidação da técnica de fabricação de membranas de alumina como moldes para a fabricação de nanofios e a eletrodeposição de metais no interior dos nanoporos (NOWAK; MARTIN, 1994), o interesse de se estudar materiais magnéticos a partir dessas estruturas foi consequência do seu elevado potencial de aplicação (FERT; PIRAUX, 1999; HIMPSEL, 1998; RAHMAN et al., 2003; SULTAN et al., 2012; WHITNEY et al., 1993).

Em relação ao elemento químico utilizado para a fabricação dos nanofios utilizados neste trabalho, o níquel é um metal ferromagnético que, quando encontrado em escala nanométrica, tem suas características estruturais e magnéticas modificadas, se comparadas ao material no formato *bulk*. Um vasto material encontrado na literatura relacionados à eletroformação de nanofios de níquel revelam que, a depender das condições experimentais utilizadas no momento da fabricação, eles podem apresentar

estrutura monocristalina, com o crescimento ao longo de uma determinada direção uniaxial, ou como uma policristal. Em geral, o crescimento ao longo da direção [220] é mais comumente obtida, enquanto a orientação [111] é aparentemente mais difícil de ser alcançada. Diversos fatores podem determinar a direção preferencial de crescimentos dos fios, dentre elas: o pH, a temperatura do banho químico, o diâmetro do poro, a voltagem DC utilizada na segunda anodização etc. (CORTÉS et al., 2009; MEHMOOD et al., 2016; NIELSCH et al., 2000; PAN et al., 2005). No capítulo 5, de resultados experimentais, ficará claro a importância da determinação da cristalinidade e da direção preferencial de crescimento dos nanofios para a elaboração do modelo proposto neste trabalho.

Estudos acerca do comportamento magnético de arranjos de nanofios compostos por materiais ferromagnéticos são facilmente encontrados na literatura, tendo o Ni, Fe, Co e suas ligas como principais fontes de investigação. Nanofios individuais de Ni são tomados, em primeira aproximação, como sendo formados por um único domínio magnético, com magnetização longitudinal, devido principalmente à anisotropia de forma. O mecanismo da reversão da magnetização pelo modo *curling*, combinado com o processo de propagação da nucleação em nanofios cujos diâmetros estão na faixa de 50-400 nm é bem aceito atualmente, levando em consideração fios não-interagentes. Em caso de diâmetros menores do que o comprimento em que há correlação de troca (no caso do Ni, na ordem de 10-50 nm), a magnetização pode reverter de modo uníssono, através da rotação coerente. No entanto, várias discrepâncias foram encontradas em relação a essas expectativas. A determinação da estrutura real dos nanofios, sua geometria, bem como a observação de componentes não-axiais dos momentos magnéticos parecem ser peças fundamentais para se adquirir um conhecimento mais profundo e correto do processo de reversão da magnetização. Finalmente, interações de natureza magnetostática entre os nanofios devem participar de maneira determinante, especialmente no caso de nanofios fabricados em alumina porosa, cujos arranjos são densamente empacotados (VÁZQUEZ et al., 2013).

Diversos estudo buscam relacionar os mais variados parâmetros geométricos que determinam o arranjo de nanofios de níquel (tamanho do fio, diâmetro do poro, distância entre os fios, etc), obtidos através da eletrodeposição em alumina porosa, com

seu comportamento magnético, principalmente por meio de medidas de coercividade, remanência e quadratura dos ciclos de histerese para ângulos variados. Por meio desses resultados estabeleceu-se que as respostas magnéticas em arranjos de nanofios níquel são determinadas, essencialmente, pelo balanço entre diferentes contribuições energéticas, quais sejam: a anisotropia de forma de cada fio individualmente; a interação magnetostática entre os fios e, aparentemente, a anisotropia magnetoelástica induzida nos nanofios pela matriz de alumina, pois várias propriedades físicas desses nanofios estão relacionadas fortemente a tensões sob as quais os nanofios estão submetidos (ENCINAS-OROPESA et al., 2001; NAVAS et al., 2008; VÁZQUEZ et al., 2005). Isso significa que relatos na literatura já conseguiam prever a importância de se conseguir correlacionar as características estruturais dos nanofios, individualmente, incluindo sua composição, cristalinidade, tamanho, forma e orientação dos grãos, com o comportamento magnético apresentado pelo arranjo magnético. Portanto, a utilização dos métodos experimentais utilizados nesta tese, com a utilização intensiva do microscópio eletrônico de transmissão, a fim de elaborar um modelo estrutural para os nanofios mais próximo da realidade, pretende fornecer uma contribuição relevante no que diz respeito à elucidação de questionamentos ainda em aberto quando do comportamento magnético desses sistemas.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

#### 4.1.1 OBTENÇÃO DAS MEMBRANAS DE $Al_2O_3$

As membranas de óxido de alumínio porosa foram obtidas através de um processo de duas etapas de anodização descritos por Fukuda e Masuda (MASUDA; FUKUDA, 1995). Inicialmente, a superfície da folha de alumínio, em uma solução de  $HClO_4:CH_3CH_2OH$ , é submetida a uma tensão de 20 V durante 2,5 minutos onde sofre um processo de eletropolimento. A primeira anodização foi realizada durante um período de 24 h, em uma solução aquosa de 0,3 M de  $H_2C_2O_4$ , submetida a uma tensão de 40 V. Em seguida, a membrana de alumina é removida através de uma solução aquosa de  $H_3PO_4$  e  $H_2CrO_4$  em temperatura ambiente. A segunda anodização, que repete os mesmos procedimentos já relatados na primeira, agora com o tempo reduzido para 20 h, é realizada e, por fim, a membrana de alumina é removida com uma solução aquosa de  $CuCl_2$  e  $HCl$ . A camada isolante de alumina da parte inferior dos poros é retirada com uma solução de  $H_3PO_4$  a 5%.

#### 4.1.2 ELETRODEPOSIÇÃO DOS NANOFIOS DE NÍQUEL

Para que a deposição ocorresse através dos poros, uma das faces da membrana é revestida com uma fina camada de ouro, expondo-se a face oposta ao eletrólito. A deposição do níquel é feita sob um regime DC de corrente, em tensão constante de 2,0 V, em que é utilizada uma solução aquosa de 20g de  $NiSO_4$ ; 4g de  $NiCl$  e 4g de  $H_3BO_3$ . Todo o processo de deposição dos nanofios foi feito à temperatura ambiente.

#### 4.1.3 RETIRADA DOS NANOFIOS DO INTERIOR DAS MEMBRANAS

O processo de desgaste da membrana obedece à descrição de (KAUR et al., 2013) com algumas modificações. Colocou-se 0,5 cm x 0,5 cm x 0,5 mm da membrana

em uma solução de 0,3 M de  $CrO_3$  e 0,4 M  $H_3PO_4$  por 40 minutos e, em seguida, parte do alumínio restante e o excesso da solução foram retirados. As membranas são lavadas (diluição da solução com os nanofios) com álcool isopropílico e, após repetir este procedimento diversas vezes, os nanofios foram depositados em *grids* de TEM convencionais.

## 4.2 MICROSCÓPIOS ELETRÔNICOS DE TRANSMISSÃO

Para as etapas de caracterização morfológica e estrutural dos nanofios foram utilizados microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão. O MEV foi utilizado na caracterização dos nanofios ainda no interior dos poros da membrana. Informações tais como o diâmetro e a profundidade dos poros, a distância centro-a-centro que separa um poro do outro, bem como o ordenamento hexagonal de longo alcance do arranjo, foram obtidas através da observação de imagens de MEV. Para as medidas de TEM, em específico, foram utilizados três microscópios de transmissão distintos, cada um dos quais priorizando um modo de operação apropriado para cada necessidade no desenvolvimento da pesquisa. Inicialmente, as amostras foram analisadas no microscópio *Tecnai20* da *FEI*, de 200 kV, com o objetivo principal de observar a qualidade da dispersão da amostra sobre as grades de cobre, além de aspectos básicos da morfologia e geometria dos poros, tais como comprimento, espessura etc. Este microscópio encontra-se nas dependências do Centro de Tecnologia Estratégicas do Nordeste – CETENE e possui resolução ponto-a-ponto da ordem de 0.24 nm. Em um segundo momento, para a obtenção de imagens em alta resolução e utilização de técnicas mais avançadas a partir do microscópio de transmissão, foram utilizados outros dois microscópios: o *JEOL-3010* e o *TITAN 80-300*. O primeiro, instalado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia – LNNano, em Campinas-SP, é um equipamento especialmente dedicado para realizar imagens de alta resolução. O seu *gun* possui um filamento do tipo termoiônico de  $LaB_6$ , voltagem de 300 kV, e alcança uma resolução ponto-a-ponto da ordem de 0.17 nm.

O segundo microscópio utilizado para a obtenção de imagens HRTEM, o *TITAN 80-300*, também utilizado em técnicas mais avançadas de microscopia de transmissão

(STEM-HAADF, *Weak Beam*, etc), está localizado no *campus* tecnológico do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia – INMETRO, situado em Duque de Caxias-RJ. O *TITAN* é um TEM de altíssimo nível e possui um canhão do tipo Emissor de campo- *FEG*, à 300 kV. Além disso, o mesmo possui um corretor de aberração esférica no *probe*, quando utilizado em modo STEM, que lhe permite alcançar uma resolução da ordem de 0.8 Å em amostras bastante finas. Os três microscópios de transmissão citados são mostrados na Figura 9:

**Figura 9** - Microscópios utilizados durante o desenvolvimento da pesquisa. Em sequência: (a) Titan 80-300, (b) Jeol-3010 e (c) o Tecnai20.



Fonte: Imagem (c) extraída do site do Cetene.

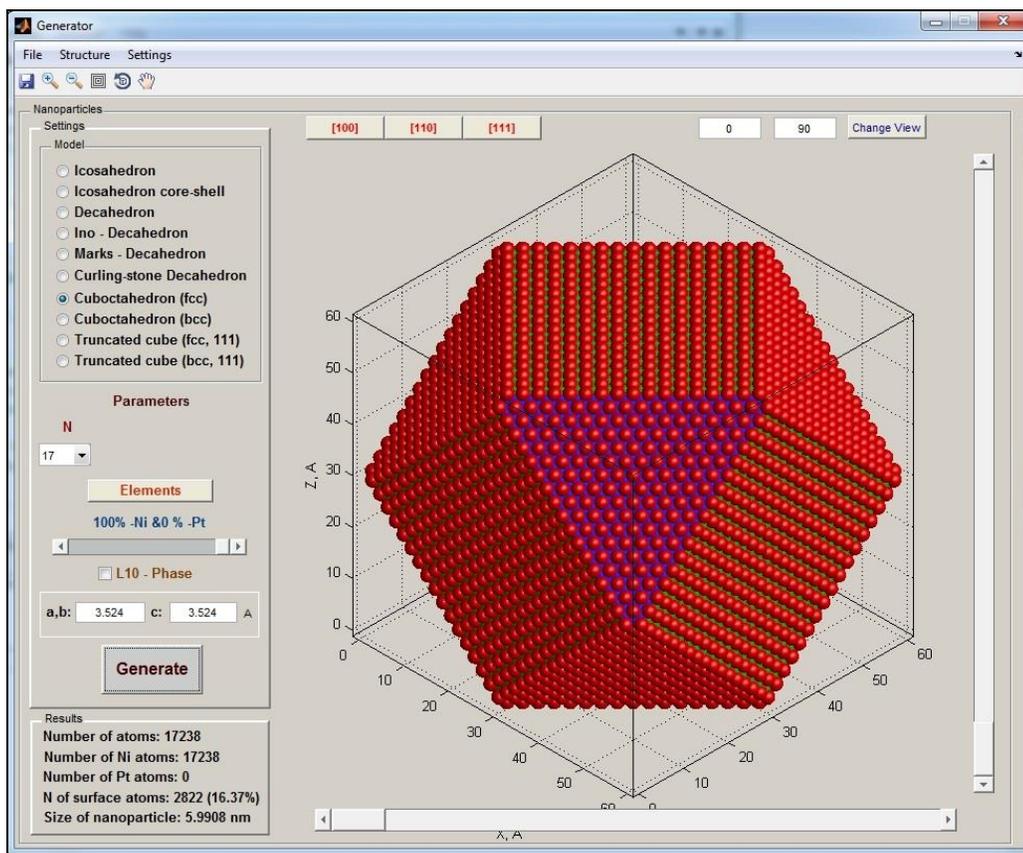
### 4.3 SIMULAÇÃO DE IMAGENS HRTEM

#### 4.3.1 MODELAGEM DAS NANOPARTÍCULAS QUE FORMAM O NANOFIO: SOFTWARE GENERATOR

No capítulo 5 desta tese, de Resultados Experimentais, será apresentado a proposta de um modelo de estrutura para os nanofios de níquel estudados, no qual o objetivo foi o de aproximar as respostas magnéticas obtidas experimentalmente com aquelas extraídas de simulações computacionais. Neste modelo, a configuração do nanofio de níquel aproxima-se de um encadeamento de nanopartículas (grãos), dispostas aleatoriamente ao longo do fio, cujas formas diferem daquelas usualmente encontradas na literatura para este tipo de nanoestrutura, tais como esferas, elipsoides ou cilindros (BIZIERE et al., 2013; HERTEL, 2001; HOLANDA et al., 2014; LI et al., 2015). As imagens de HRTEM simuladas foram feitas tendo como objeto de estudo essas nanopartículas, cujas dimensões e formatos específicos determinam o padrão de interferência que compõem a imagem HRTEM. A comparação entre as imagens simuladas e as experimentais contribuíram para a análise e validação do modelo proposto.

A primeira etapa para simular uma imagem HRTEM é modelar o objeto alvo da simulação. No caso de estruturas cujas dimensões são nanométricas utiliza-se o conceito de “supercélulas”, definidas como sendo nanocristais cujos tamanhos são limitados por um determinado número de células unitárias. O programa utilizado para esta modelagem foi o *software Generator*, desenvolvido por Dmitry TyuTyunnikov (TYUTYUNNIKOV, 2010) que pode ser descarregado sem custos através do endereço eletrônico do MATLAB. De interface gráfica bastante simples, é possível definir na janela principal do programa parâmetros estruturais da célula unitária, como o tipo de rede cristalina, o elemento químico que a constitui, etc. A Figura 10 mostra a interface gráfica da janela principal do *Generator*.

Figura 10 - Interface gráfica do programa de construção de supercélulas - Generator.



Durante a construção da supercélula é necessário definir o formato final da nanopartícula, que é o elemento que será gerado, em última instância, a partir das características da supercélula. O programa, no painel *Model*, lista uma série de possibilidades tais como Decaedro, Icosaedro, Cuboctaedro etc. Neste trabalho, por motivos que ficarão mais claros adiante, foi adotado o modelo de uma estrutura cuboctaédrica. Após a escolha deste sistema poliédrico, o próximo passo é definir o elemento atômico que irá constitui a célula unitária, no caso o níquel, bem como a quantidade dessas que irão formam o grão.

Diferentes maneiras de visualização do objeto gerado também são possíveis através da opção *Change view*. Por fim, após gerar a estrutura em *Results*, o usuário pode salvar o arquivo em diferentes formatos, sendo o utilizado nesta tese o formato “.cfg”. Neste, informações essenciais acerca de coordenadas atômicas e demais

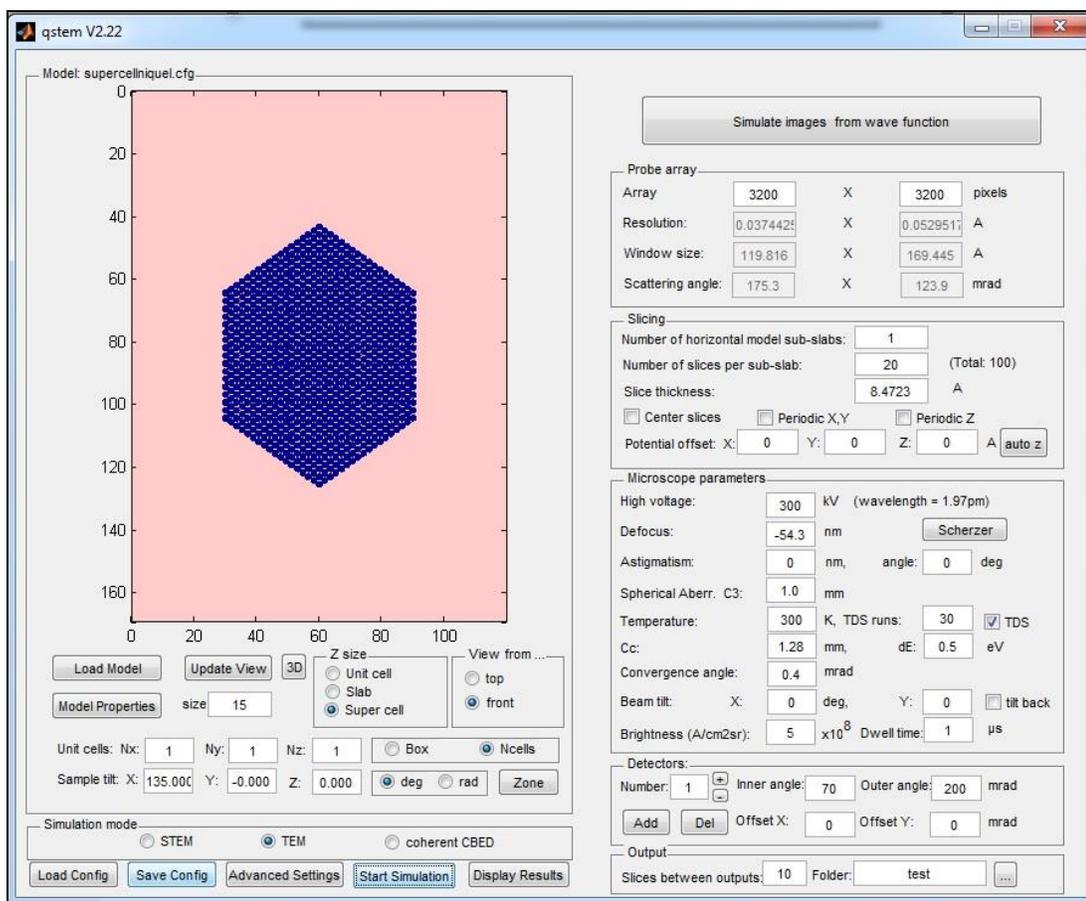
especificações que determinam as características intrínsecas do objeto simulado estão contidas no arquivo.

#### 4.3.2 SIMULAÇÃO DE IMAGENS: SOFTWARE QSTEM

Todas as simulações de imagens HRTEM feitas nesta tese foram feitas utilizando o programa de simulação QSTEM, acrônimo para *Quantitative Scanning Transmission Electron Microscopy*, que possui larga aplicabilidade para simulações de imagens no modo STEM e HRTEM. O QSTEM foi desenvolvido pelo grupo do professor Christoph Koch, do instituto Max Planck (KOCH, 2002), e é um dos poucos ainda disponíveis gratuitamente para *download*. Utilizando o método de aproximação em *Multislice* para efeitos de cálculo do potencial atômico projetado e das funções de onda dos elétrons, o *software* oferece a possibilidade de realizar simulações nos modos STEM, TEM convencional e Feixe Convergente (CBED), além do HRTEM. Sua interface gráfica é bastante intuitiva e possibilita ao usuário configurar os parâmetros do microscópio, de modo a aproximar ao máximo as condições de simulação com aquelas que ocorreram efetivamente no momento da medição experimental.

Inicialmente é preciso carregar o arquivo em que se encontram as coordenadas da estrutura atômica, criado durante a etapa anterior de modelagem. O QSTEM lê arquivos no formato “*cfg*”. Na Figura 11 é mostrada a interface principal do programa, onde é possível visualizar a janela dividida em vários campos, onde é permitido fazer a configuração dos diferentes parâmetros da simulação. Após a criação do modelo atômico no formato *.cgf*, é necessário carregá-lo no programa QSTEM, podendo este ser visualizado na janela principal do programa. Nela, o modelo é encapsulado em uma caixa de simulação onde é definido o número de *slices* a partir das dimensões do objeto alvo. O programa também oferece, através da função *sample tilt*, a possibilidade de rotacionar a amostra e realizar as simulações para diferentes eixos de zona e, com isso, analisar efeitos de contraste nas imagens a depender da posição da amostra em relação ao feixe eletrônico incidente.

Figura 11 - Interface gráfica do *software* de simulação de imagens, QSTEM.



No campo *Probe array* o usuário define o tamanho do *probe*, ou seja, o tamanho do diâmetro do feixe sobre a amostra e que, em última instância, irá definir a resolução da imagem gerada.

Na seção *Microscope parameters* é possível definir diferentes configurações para os parâmetros do microscópio que formam o sistema de lentes magnéticas, como por exemplo a distância focal da lente objetiva, o comprimento de câmera, etc. Para que seja feita uma comparação coerente entre as imagens simuladas e as imagens experimentais, deve-se tornar esses parâmetros de simulação os mais próximos possíveis aos das condições reais de obtenção das imagens no TEM.

No próximo capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos a partir da análise do sistema de arranjo de nanofios de níquel.

## 5 ANÁLISE DE RESULTADOS

### 5.1 CARACTERIZAÇÕES MORFOLÓGICAS E ESTRUTURAIS DOS NANOFIOS

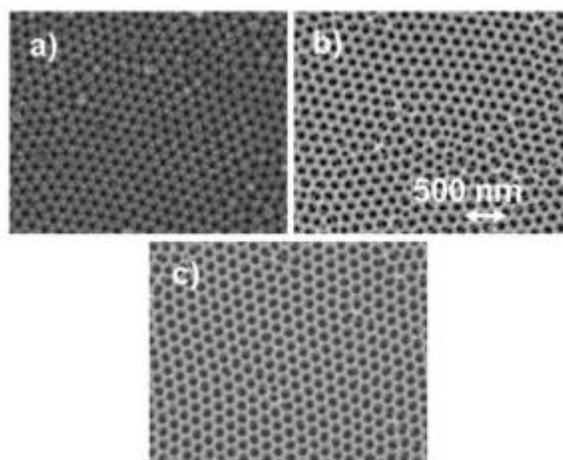
As caracterizações morfológicas e estruturais dos nanofios de níquel foram feitas principalmente por meio de imagens de MEV e TEM. A maneira como se deu o processo de preenchimento dos poros na membrana de alumina pelo níquel, assim como a disposição hexagonal dos poros no arranjo foram investigados pelo microscópio eletrônico de varredura Hitachi S4000.

O diâmetro de poro, a distância centro-a-centro que os separa, o comprimento e a largura dos fios são características geométricas importantes, que precisam ser levadas em consideração no estudo dos modelos analíticos e computacionais que buscam entender a dinâmica de magnetização e os seus modos de reversão em sistemas de arranjos de nanofios magnéticos. A Figura 12(a) mostra uma imagem de MEV da superfície de uma das membranas de alumina porosa, onde é possível identificar o ordenamento hexagonal, de longo alcance, dos poros gerados nas duas etapas de anodização. Esta simetria hexagonal é induzida por auto-organização durante o primeiro processo de anodização da membrana de Al. Como experimentalmente observado, quanto maior for o tempo da primeira anodização maior torna-se o ordenamento. Os parâmetros de rede da matriz são determinados pela natureza do banho eletrolítico e pela voltagem aplicada durante o primeiro processo de anodização. Por exemplo, empregando ácidos sulfúrico, oxálico e fosfórico com tensões de 25, 40 e 195 V respectivamente, originam-se parâmetros de rede de 65, 105 e 500 nm e diâmetros de poro de 25, 35 e 180 nm, respectivamente (NIELSCH; HERTEL; WEHRSPORN, 2005; VÁZQUEZ et al., 2005). A profundidade, ou comprimento, desses nanoporos, é determinada pelo tempo da segunda anodização, tipicamente variando entre os valores de 500 e 5000 nm. A matriz inteira pode, assim, ser aproximada a uma rede regular de nano-poros paralelos de simetria hexagonal, como pode ser observado na imagem de MEV da Figura 12.

O diâmetro médio dos poros medidos de imagens de TEM foram da ordem de 40 nm. As distâncias entre os centros dos poros, 100 nm aproximadamente, estão de

acordo com outros resultados encontrados na literatura que relatam parâmetros de tempo e tensão, utilizados nas etapas de anodização, próximos aos utilizados neste trabalho (CORTÉS et al., 2009). A membrana de alumina também foi analisada a partir de um corte lateral em que foi possível visualizar e medir a profundidade média dos poros e o comprimento dos fios de níquel em seu interior. Os valores de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$  para a profundidade dos poros e de 20  $\mu\text{m}$  para o comprimento dos fios foram obtidos através dessas observações.

**Figura 12** - Imagens de MEV mostrando a disposição em um arranjo hexagonal e a dimensão dos poros na superfície da membrana de alumina.

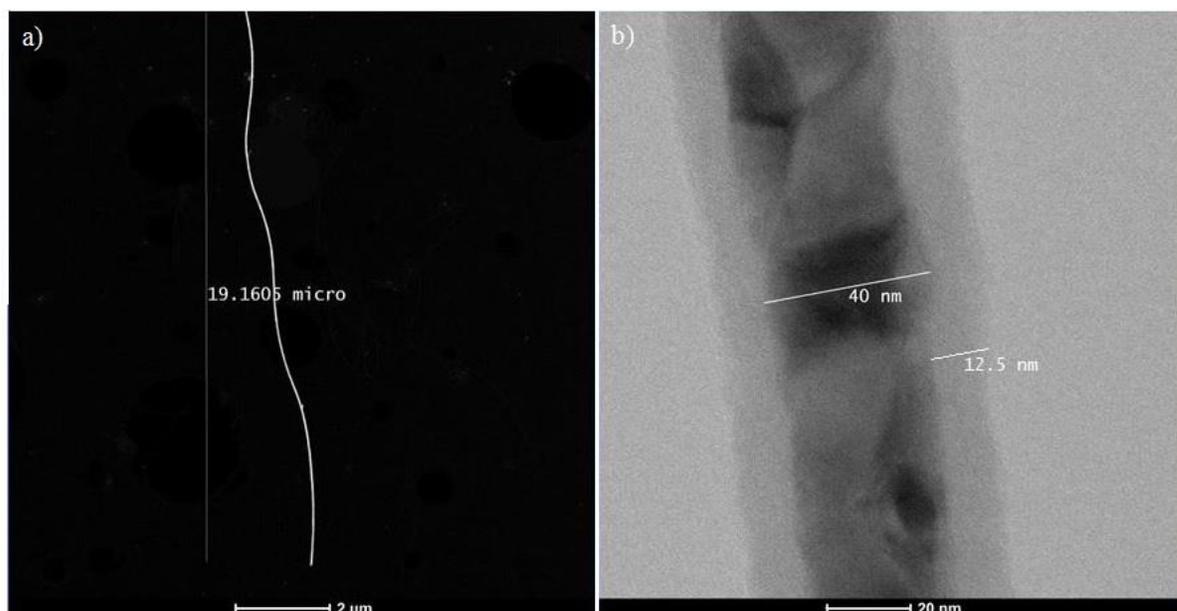


Fonte: VÁZQUEZ et al., 2005

Após analisar a superfície das membranas, a segunda parte da caracterização morfológica da amostra foi feita a partir da dissolução da alumina, de modo a permitir a visualização individual dos nanofios de níquel. Através de imagens de TEM, operando principalmente no modo STEM-HAADF, foram encontrados valores de, aproximadamente, 20  $\mu\text{m}$  para o comprimento e 40 nm para o diâmetro dos nanofios. Mais uma vez, esses valores estão de acordo com o esperado para os parâmetros de voltagem, tempo e precursores químicos utilizados na etapa de anodização do Al, bem como na eletrodeposição do níquel (CORTÉS et al., 2009). As Figuras 13(a) e (b) mostram as imagens de TEM das quais foram obtidos os resultados citados.

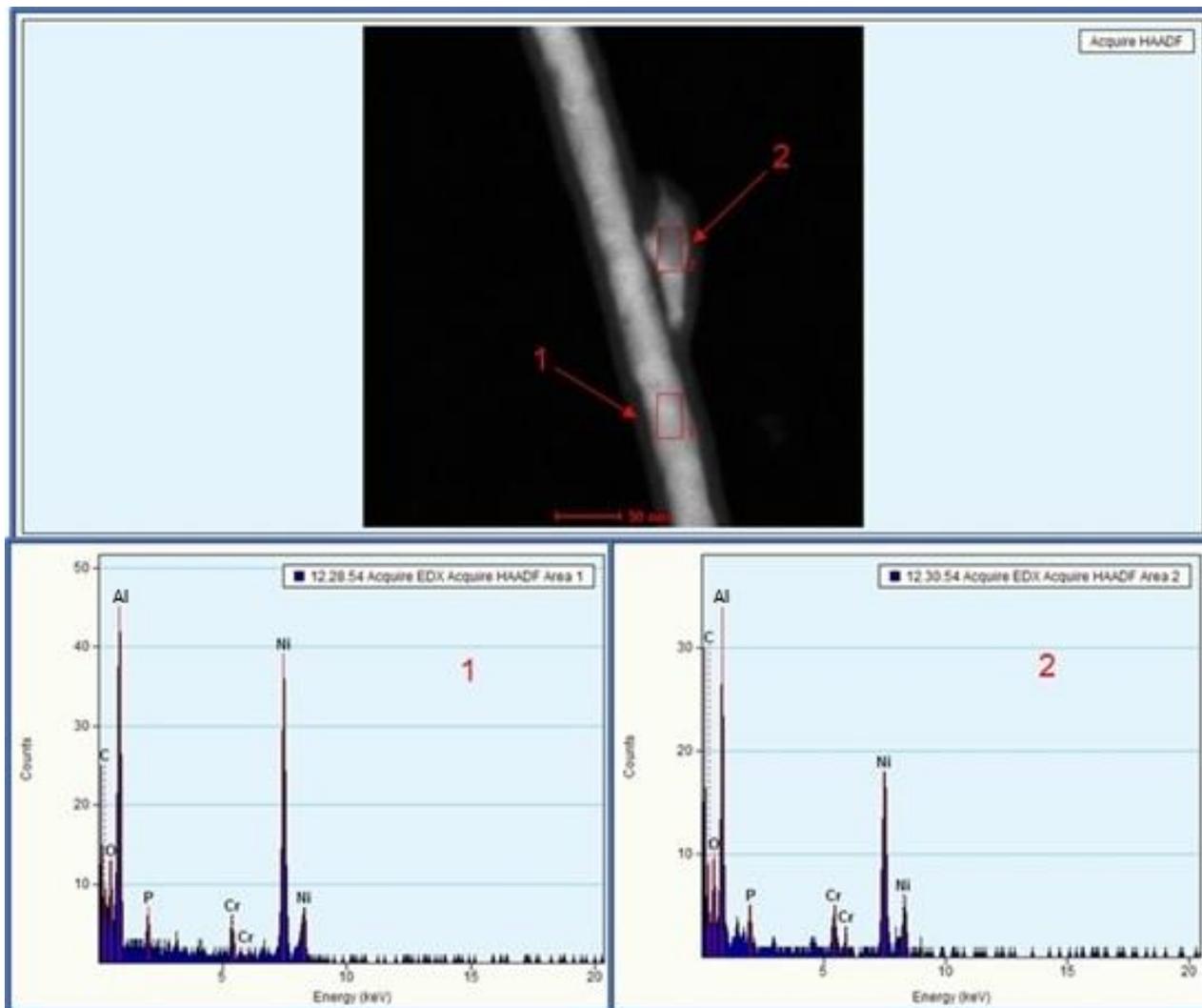
Uma observação importante, extraída da Figura 13(b), é que a membrana de alumina não é totalmente removida pelo ataque químico promovido pela solução 0.3 M de  $\text{CrO}_3$  e 0.4 M de  $\text{H}_3\text{PO}_4$ , permanecendo ainda uma fase secundária, de aproximadamente 12.5 nm, envolvendo o nanofio:

**Figura 13** - Imagem de (a) STEM-HAADF e (b) Imagem de TEM convencional determinando o comprimento e a espessura de um dos nanofios de níquel. (JEOL 3010 E TITAN 80-300)



Esta camada de alumina acaba exercendo uma função importante na medida em que impede o contato direto do nanofio de níquel com o cromo da solução e a formação da liga níquel-cromo, a qual apresenta uma grande quantidade de defeitos pontuais devido à formação de sítios intersticiais, gerando distorções isotrópicas na rede. Neste caso, as análises de tensão, defeitos e medidas magnéticas feitas exclusivamente com base nos nanofios de níquel, estariam comprometidas caso houvesse a formação desta liga. Além da formação da liga Ni-Cr, a camada de alumina remanescente também protege o fio da oxidação, o que poderia gerar o composto NiO, o qual possui estrutura cristalina e propriedades magnéticas bem diferentes das do níquel metálico. Foram realizadas medidas de EDS, nas regiões 1 e 2 da Figura 14, com o intuito de comprovar a composição dos nanofios.

**Figura 14** - Medidas de EDS localizado em regiões específicas do nanofio. Picos de intensidade revelam a presença de resíduos de Cr e P na superfície da Alumina. (JEOL 3010)



Dos padrões de EDS, é possível observar a presença dos picos característicos do fósforo e do cromo na superfície da alumina, que aparecem devido às soluções utilizadas no ataque químico, além dos já esperados níquel, oxigênio e alumínio.

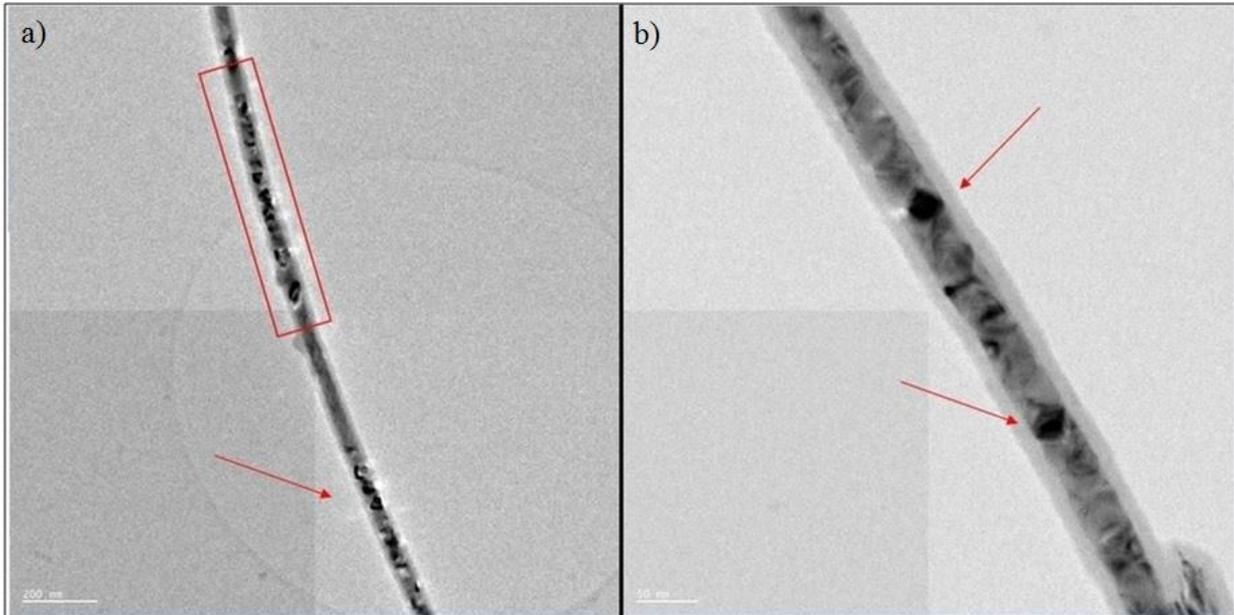
Outra característica fundamental a ser considerada no estudo de arranjos de nanofios magnéticos de níquel, além da espessura, comprimento e distância entre os centros dos poros na membrana, é definir a sua estrutura como sendo a de um material monocristalino ou policristalino. Trabalhos recentes relatam que os nanofios de níquel podem crescer de forma não homogênea dependendo dos parâmetros utilizados na etapa de fabricação do arranjo, tais como, temperatura, pH, voltagem, etc (CORTÉS et

al., 2009; LÓPEZ-RUIZ et al., 2012; RAHMAN et al., 2003; XIA et al., 2009). Além disso, algumas propostas de modelos matemáticos têm adotado os nanofios como sendo formados por um conjunto de grãos monocristalinos, orientados sob uma determinada direção preferencial, à título de simplificar os cálculos que buscam descrever o comportamento magnético e as interações existentes nesse tipo de sistema (HERNÁNDEZ, 2009, 2008; HOLANDA et al., 2014).

Diante desses questionamentos, acerca da característica estrutural de cada fio individualmente, a microscopia eletrônica de transmissão foi utilizada como ferramenta principal para obter-se respostas concretas no que diz respeito à cristalinidade e a geometria dos grãos. A Figura 15 mostra duas imagens de TEM que indicam uma constituição policristalina dos nanofios de níquel. Os contrastes presentes nas imagens surgem devido à uma dinâmica de espalhamento específica que cada grão impõe ao feixe de elétrons incidente ao nanofio. Cada um dos cristalitos encontram-se orientados de maneira distinta em relação à direção deste feixe, fazendo com que a Lei de Bragg seja obedecida para apenas alguns deles em um dado momento. Nesses casos, os grãos aparecem com tons escuros sob um fundo claro. Em trabalho recente, publicado por nosso grupo de pesquisa, foi abordado a hipótese de que os nanofios seriam formados por um encadeamento uniaxial de grãos de níquel, cujos formatos se aproximavam a de pequenos elipsoides, e a partir do qual foi desenvolvido um modelo analítico do Campo Efetivo do sistema. Os resultados do trabalho foram considerados satisfatórios, porém em sua conclusão destacou-se a necessidade de um aprofundamento na determinação das características estruturais dos nanofios individualmente, através da microscopia eletrônica de transmissão, a fim de se obter determinados parâmetros que seriam essenciais para um melhor entendimento da dinâmica de magnetização nesses tipos de sistemas (HOLANDA et al., 2014).

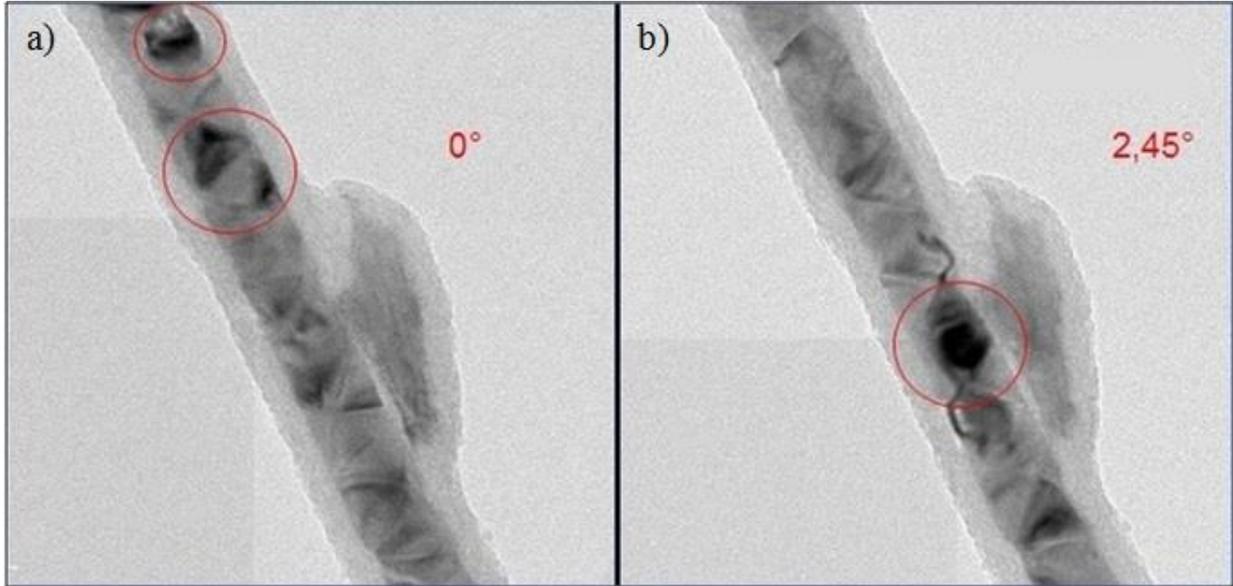
Portanto, nesta etapa da caracterização estrutural, o esforço foi concentrado na identificação da natureza policristalina dos nanofios. Em destaque nas Figuras 15(a) e (b) (retângulos e setas vermelhas), representando regiões distintas em diferentes nanofios, é possível distinguir uma estrutura de encadeamento de pequenos grãos de níquel que, em conjunto, formam o nanofio:

**Figura 15** - Imagens de TEM mostrando a estrutura policristalina dos nanofios. (a) Um conjunto de grãos formam o nanofio (b) sendo esses grãos orientados em diferentes direções. (TITAN 80-300)



A informação acerca da orientação destes grãos que compõem o nanofio, ao longo do seu eixo maior, também fez parte da investigação estrutural por meio da microscopia de transmissão. A caracterização da variação angular entre os cristalitos, bem como em relação ao feixe eletrônico, é importante pois determina a posição relativa dos momentos magnéticos entre os grãos e pode influenciar no tipo de interação magnética entre os mesmos. Portanto, informações desse tipo devem estar presentes nos modelos e simulações computacionais a fim de se obter respostas magnéticas próximas daquelas obtidas através de experimentos. Nas Figuras 16(a) e (b) são apresentados os resultados de imagens de uma mesma região de um nanofio de níquel, submetida a uma rotação de  $2,45^\circ$  no *Holder* do equipamento. Observa-se que, à medida que a amostra inclina de  $0^\circ$  para  $2,45^\circ$ , uma nova configuração de contraste é obtida da mesma região na superfície do nanofio. Pelo comportamento observado ao longo de todo o nanofio, e em mais de um deles analisados, conclui-se positivamente acerca da sua composição policristalina, através de uma variação de contraste contínua quando da rotação da amostra, e em relação a orientação aleatória das direções dos grãos que o compõem.

**Figura 16** - Imagens de TEM obtidas a partir de uma variação angular da amostra é possível observar a mudança de contraste ao inclinar a amostra de uma posição (a)  $\theta = 0^\circ$  para (b)  $\theta = 45^\circ$  em relação ao feixe eletrônico incidente. (TITAN 80-300)

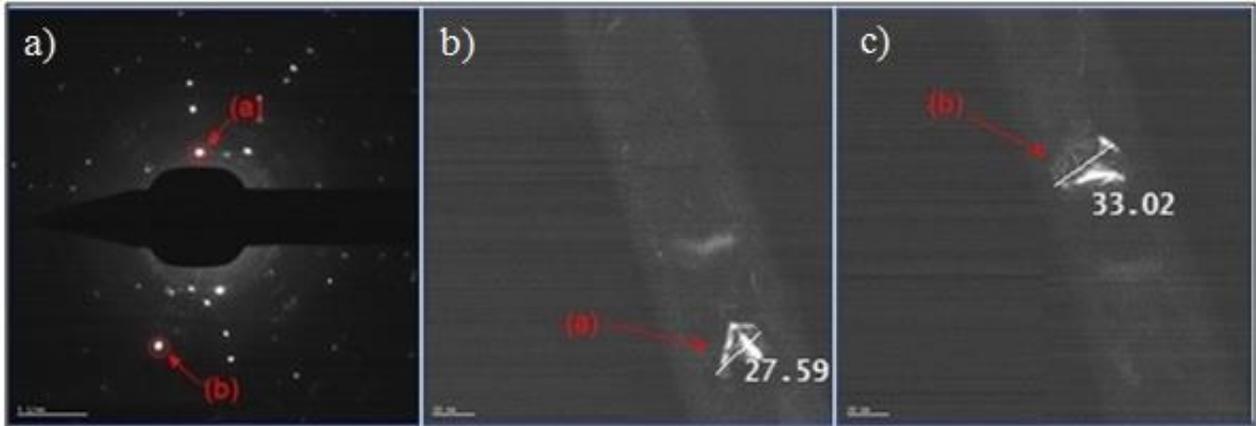


Na mesma região da Figura 16 foi feita uma imagem do Padrão de Difração (DP), através de uma Abertura de Área Seleccionada (SAD), e, a partir desta, foram obtidas imagens no modo *Centered Dark-field* relacionadas a duas famílias de planos, representadas pelos *spots* (a) e (b) do DP (Figura 17(a)). Para a identificação da família de planos relacionada a cada um dos *spots* foi utilizada a seguinte relação:

$$Rd = \lambda L \quad (5.1),$$

onde,  $R$  é a distância dos pontos em relação ao feixe principal no DP,  $\lambda$  é o comprimento de onda do elétron incidente,  $L$  é comprimento de câmera utilizado no microscópio e  $d$  é a distância interplanar de uma determinada família de planos. O comprimento de câmera utilizado foi de 100 mm e o valor do comprimento de onda dos elétrons, para a voltagem utilizada nesta medida, 200 Kv, é da ordem de  $0,00273 \times 10^{-9}$  m. Os valores encontrados para os *spots* (a) e (b) da figura 17(a) foram, aproximadamente, os correspondentes às famílias (111) e (200), respectivamente, onde  $d_{(111)} = 0,203$  nm e  $d_{(200)} = 0,1752$  nm.

**Figura 17** - (a) Padrão de difração de região do nanofio e (b) e (c) imagens de campo escuro relacionadas com os *spots* (a) e (b), respectivamente. (JEOL 3010)



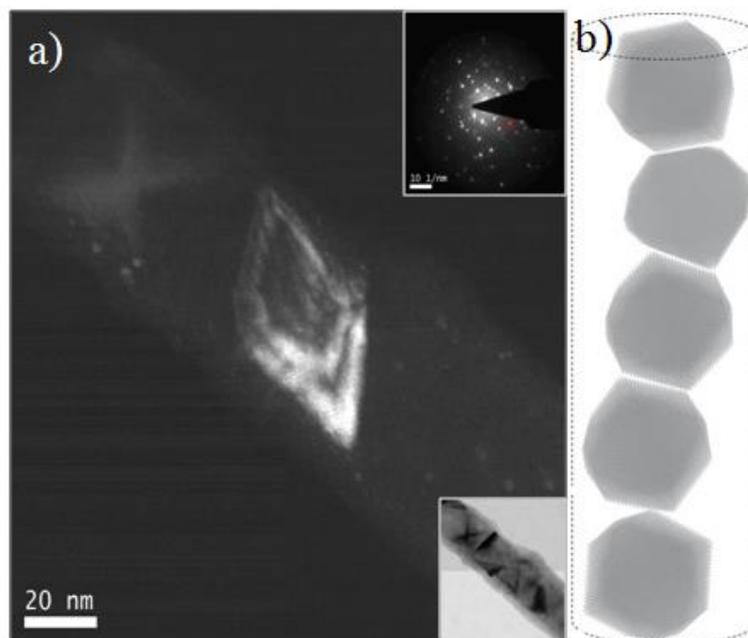
Nas imagens 17(b) e (c), é possível identificar claramente dois grãos de níquel que compõem a estrutura do nanofio, obtidas por meio da seleção dos *spots* (a) e (b) da figura 17(a), respectivamente. A observação destas estruturas serviu como ponto de partida para que fossem realizados estudos mais detalhados sobre o real formato dos grãos e para a sua modelagem, como será discutido posteriormente, ainda nesta seção.

Outra informação importante extraída das imagens de campo escuro da figura 17 está relacionada ao tamanho dos grãos de níquel no nanofio. Embora a medida do diâmetro do fio tenha sido de 40 nm nas imagens de TEM convencional, nota-se que os grãos individualmente não apresentam essa mesma dimensão, sendo encontrados valores da ordem de 30 nm para os grãos observados em 17(b) e (c). Valores aproximados foram encontrados em diferentes nanofios durante esta etapa de caracterização da pesquisa, tornando esse resultado relevante na medida em que é fundamental para a simulação de imagens de alta resolução e nos modelos utilizados nas simulações micromagnéticas, a informação precisa das dimensões do objeto simulado.

Em relação às equações do micromagnetismo, os formatos dos grãos de níquel aparecem sob a forma de um termo energético, a Anisotropia de Forma. Portanto, para

obter-se a informação do real formato das nanopartículas que compõem o fio, foi utilizado de maneira sistemática o TEM no modo *dark field*. A Figura 18 mostra uma das imagens obtidas que ajudaram na formulação do modelo proposto para a estrutura dos nanofios:

**Figura 18** - (a) Imagem de campo escuro do nanofio de Ni evidenciando um formato poliédrico dos grãos que o compõe e (b) o modelo idealizado para a os nanofios. (TITAN 80-300)

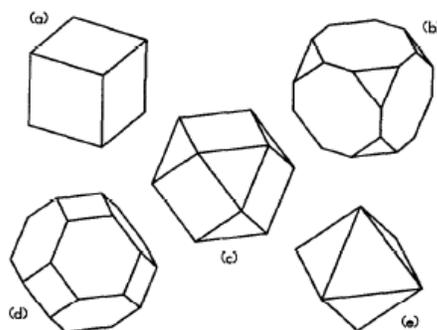


Em destaque na imagem 18(a) tem-se a região do nanofio em que foi obtido o modo *Dark field* (canto inferior direito) e o seu DP (canto superior direito). No contraste de ‘Campo Escuro’ o que se observa é uma estrutura de grão cujo formato apresenta uma geometria do tipo poliédrica, a qual se repetia ao longo de toda a extensão do fio. Em 18(b), tem-se a representação esquemática do nanofio da maneira idealizada para o modelo proposto nesta tese. Na modelagem adotada, cada um dos nanofios seria composto por um encadeamento de grãos de níquel, cujos formatos seriam a de poliedros do tipo Cuboctaedro.

A adoção deste formato está baseada em fatores energéticos que determinam o crescimento e, por consequência, o formato final de cristais cuja estrutura é a FCC. Em outras palavras, a formação e crescimento de cristais estão diretamente

relacionados a fatores termodinâmicos que determinam a forma final do cristalito original. Em uma aproximação que contempla o crescimento de produtos mais estáveis, a formação de um monocristal pode ser considerada no contexto do ‘Teorema de Wulff’, através do qual a Energia Livre de Superfície total de um determinado sistema, dado o seu volume, tende a ser minimizada. A Energia Livre Interfacial,  $\gamma$ , pode ser definida como a energia necessária para se criar uma unidade de área de uma nova superfície,  $\gamma = \left(\frac{\partial G}{\partial A}\right)$ , onde  $G$  é a energia livre e  $A$  é a área da superfície do cristal. Para um núcleo recém-formado, a simetria do cristal é quebrada devido à falta de ligações atômicas na superfície, fazendo com que os átomos ali localizados sejam atraídos de volta para o interior. Utilizando-se deste modelo simples, em uma superfície ideal, a energia livre na interface é dada por:  $\gamma = \frac{1}{2} N_b \epsilon \rho_a$ , onde  $N_b$  é o número de ligações incompletas,  $\epsilon$  é a força da ligação e  $\rho_a$  é a densidade atômica na superfície. Para uma estrutura FCC com um parâmetro de rede constante  $a$ , como é o caso do níquel metálico, as energias de superfície de faces de baixa indexação cristalográfica, que são as que tipicamente aparecem em nanocristais, podem ser estimadas em:  $\gamma_{\{100\}} = 4(\epsilon/a^2)$ ;  $\gamma_{\{110\}} = 4,24(\epsilon/a^2)$  e  $\gamma_{\{111\}} = 3,36(\epsilon/a^2)$  (XIA et al., 2009). Esta sequência implica que uma semente de cristal único deve ter uma forma octaédrica, cuboctaédrica ou tetraédrica, a fim de maximizar a expressão das faces  $\{111\}$  e minimizar a energia de superfície total. Como resultado, uma das configurações possíveis é de que as sementes de um único grão cresçam sob a forma de octaedros truncados (ou *Poliedros Wulff*), como por exemplo o cuboctaedro, fechados por uma mistura de faces  $\{111\}$  e  $\{100\}$  (Figura 19)(CLEVELAND; LANDMAN, 1991; WANG, 2000; XIA et al., 2009).

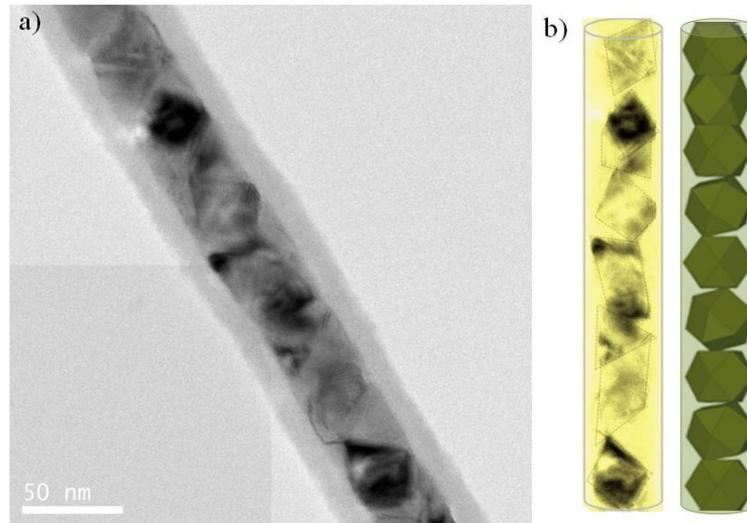
**Figura 19** - Diferentes geometrias permitidas para os poliedros de wulff obtidas a partir do (a) Cubo; (b) Cubo truncado; (c) Cuboctaedro; (d) Octaedro truncado e (e) Octaedro.



FONTE:(CLEVELAND; LANDMAN, 1991)

Simulações micromagnéticas foram realizadas a fim de se fazer comparações das medidas de magnetização utilizando o modelo proposto com aquelas obtidas através de experimentos com o Magnetômetro. Para isso, foi feita a modelagem da estrutura do nanofio de níquel a partir das informações obtidas nas etapas anteriores de caracterização, morfológica e estrutural. Os objetos do modelo considerado foram nanofios de níquel policristalinos, compostos por 20 cuboctaedros de 30 nm de lado, orientados de maneira aleatória ao longo dos fios (Figura 20).

**Figura 20** – (a) Imagem em campo claro de uma região do nanofio e (b) a mesma região com um contraste modificado por meio de tratamento de imagem para elaboração do modelo de nanoestrutura que foi utilizado nas simulações micromagnéticas. (TITAN 80-300)



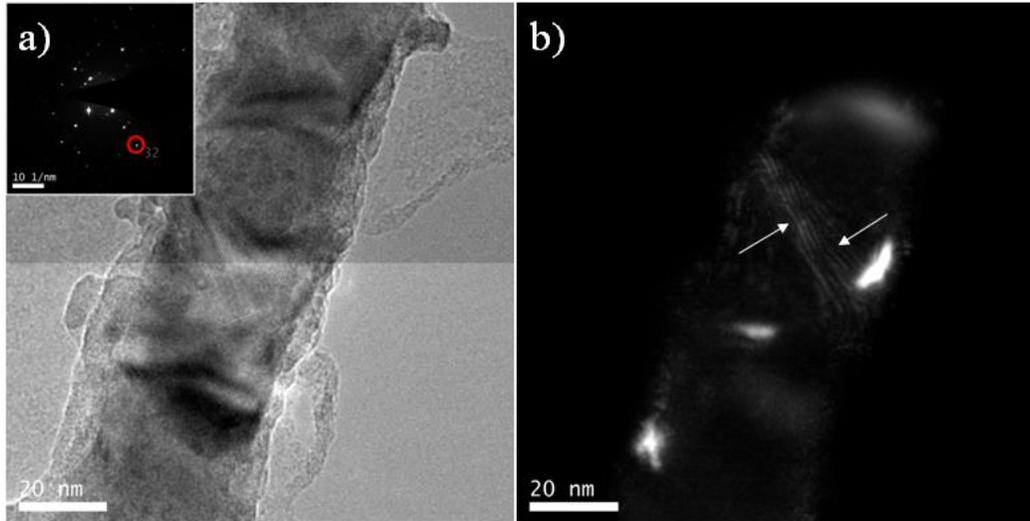
O modelo, obtido a partir do tratamento da imagem 20(a), é mostrado em (b). Os resultados das respostas magnéticas nas simulações computacionais, utilizando este modelo, resultou em um trabalho publicado por nosso grupo ((FRANÇA et al., 2017)), e serão discutidos na seção 5.5.

## 5.2 ANÁLISE DE DEFEITOS EM NANOFIOS DE NÍQUEL: *WEAK-BEAM* E HRTEM

Estruturas policristalinas, devido ao seu caráter irregular, possuem regiões submetidas a *stress* ou tensão, sendo este um dos principais fatores para o aparecimento de defeitos em materiais cristalinos. Com o intuito de medir campos de tensão e, também, visualizar defeitos cristalinos nos nanofios de níquel, fez-se o uso intensivo da microscopia de alta resolução e do método *Weak-Beam* como principais ferramentas para esta finalidade.

Para visualizar os campos de tensão nos nanofios, bem como algumas de suas consequências (discordâncias, *stacking faults*, etc), foram feitas imagens dos nanofios de níquel através do método de *weak-beam* para acentuar o contraste dos defeitos superficiais. Na Figura 21 são mostradas imagens da mesma região de um dos nanofios no modo BF (Fig.21(a)) e através do método *weak-beam* (Fig.21(b));

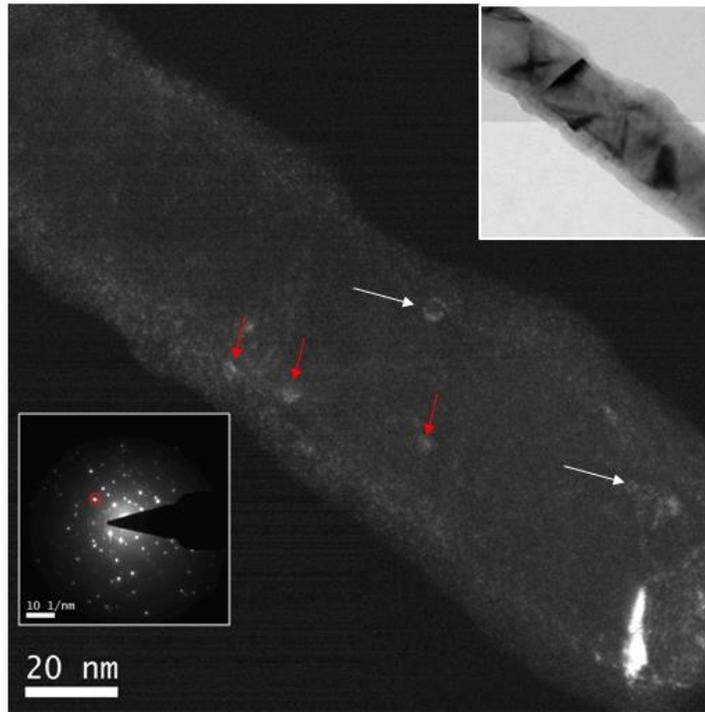
**Figura 21** - Linhas de discordância obtidas pelo método de (a) *Weak-beam* em (b) região de um dos nanofios de níquel. (JEOL - 3010)



A amostra é inclinada em diferentes ângulos em relação ao eixo óptico do microscópio (*Tecnaí Spirit-120*) para se obter a condição de *weak-beam*. A partir da região mostrada em 21(a), é obtida a imagem 21(b) selecionando o *spot* mais fraco do DP daquela região (indicada por um círculo vermelho no canto superior esquerdo de imagem 21(a)), onde é possível observar linhas claras, características de discordâncias, indicadas pelas setas brancas em destaque. A direção de crescimento da estrutura cristalina tem papel fundamental no aparecimento deste tipo de defeito, devido à criação de zonas de carga naquela direção. No caso específico do níquel, as discordâncias ocorrem nos planos (111) e na direção [110]. Será mostrado na seção que trata das medidas de DRX a determinação da direção preferencial de crescimento para os nanofios estudados neste trabalho.

Outros tipos de defeitos cristalinos possuem contrastes bastante característicos quando vistos por meio do modo *weak-beam*: a falha de empilhamento tetraédrico (STF – *Stacking Faults Tetrahedral*) e a discordância em *loop* (Figura 22):

Figura 22 - Defeitos superficiais do tipo stacking fault (setas vermelhas) e *loops* de discordâncias (setas brancas) na superfície do nanofio de níquel. (JEOL - 3010)

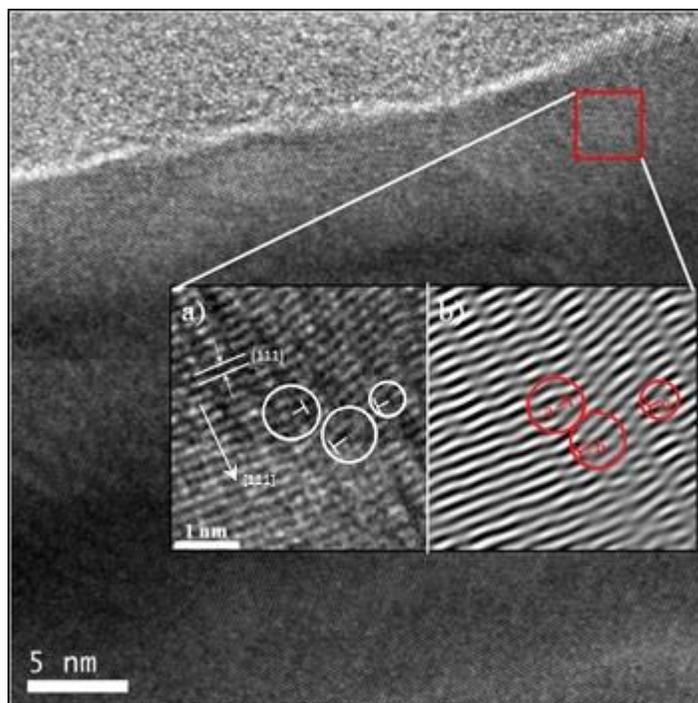


Segundo a literatura, esses dois tipos de defeitos podem surgir através de diferentes processos, tais como irradiação do material com partículas energéticas, deformações plásticas à temperatura ambiente ou resfriamentos bruscos, e podem coexistir em redes FCC, como as do níquel. (LU et al., 2016; MARTÍNEZ; UBERUAGA, 2015; RODNEY; MARTIN, 2000). A presença de muitos defeitos na estrutura cristalina dos nanofios, principalmente em regiões próximas à superfície, pode influenciar a própria dinâmica de magnetização do arranjo, pois a quebra da simetria e o próprio desarranjo atômico fazem surgir termos energéticos importantes, tais como a energia de superfície e a magnetoelástica, que acabam por interferir no processo de reversão da magnetização, bem como zonas de *pinnig* (ancoragem) que dificultam a rotação dos momentos magnéticos e alteram a coercividade e a ‘dureza’ do material.

O modo HRTEM foi utilizado a fim de se observar, de maneira ‘direta’, os diversos tipos de defeitos presentes nos nanofios e, mais importante, utilizar as imagens de alta resolução para a obtenção de informações, qualitativas e quantitativas, acerca de campos de tensão e de deslocamentos atômicos na estrutura cristalina dos nanofios estudados.

A Figura 23(a) mostra uma região na superfície de um nanofio em que é possível visualizar a presença de discordâncias no plano de escorregamento (111) do cristal de níquel (em destaque nos círculos brancos):

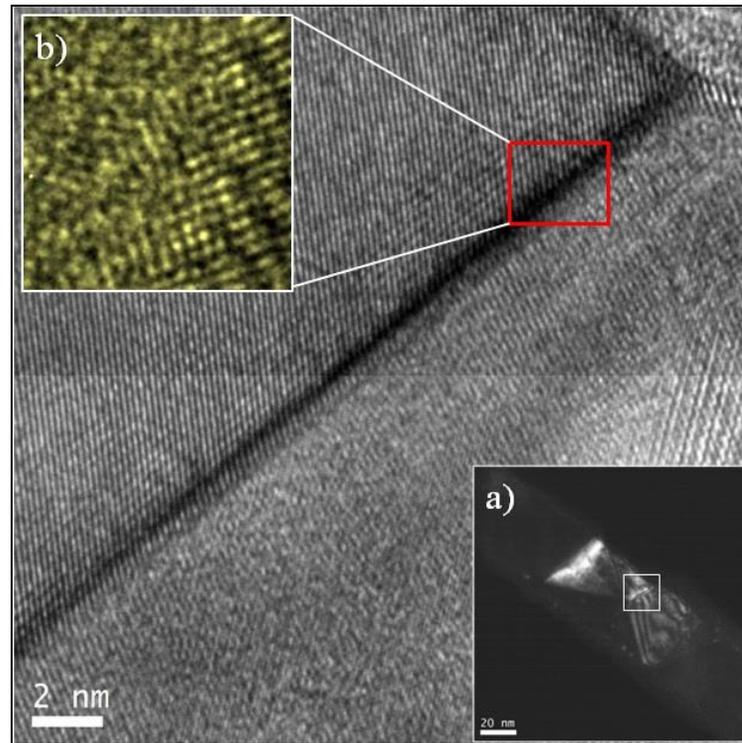
Figura 23 – Elementos de discordância na direção (111) destacados em região próxima à superfície do nanofio em Níquel. (b) Imagem tratada digitalmente por meio de *software* evidenciando as discordâncias em a, b e c. (TITAN 80-300)



Na imagem 23(b), obtida através da aplicação de uma máscara na FFT do padrão de interferência em (a), é possível visualizar de maneira clara a presença de uma linha excedente em **a**, **b** e **c** (em destaque nos círculos vermelhos), caracterizando a presença de um semi-plano adicional de átomos. A discordância observada é a do tipo 'aresta' (*edge*) e possui um vetor de Burger representado por  $\mathbf{b} = \mathbf{a}/2\langle 110 \rangle$ .

Os nanofios de níquel são altamente policristalinos e um dos defeitos mais característicos das nanoestruturas que apresentam essa propriedade é o Contorno de Grão. Como o próprio nome sugere, trata-se de um contorno (superficial) que separa dois pequenos grãos ou cristais e pode possuir, ou não, diferentes orientações cristalográficas. Uma região de contorno de grão na estrutura do nanofio de níquel é mostrada na Figura 24:

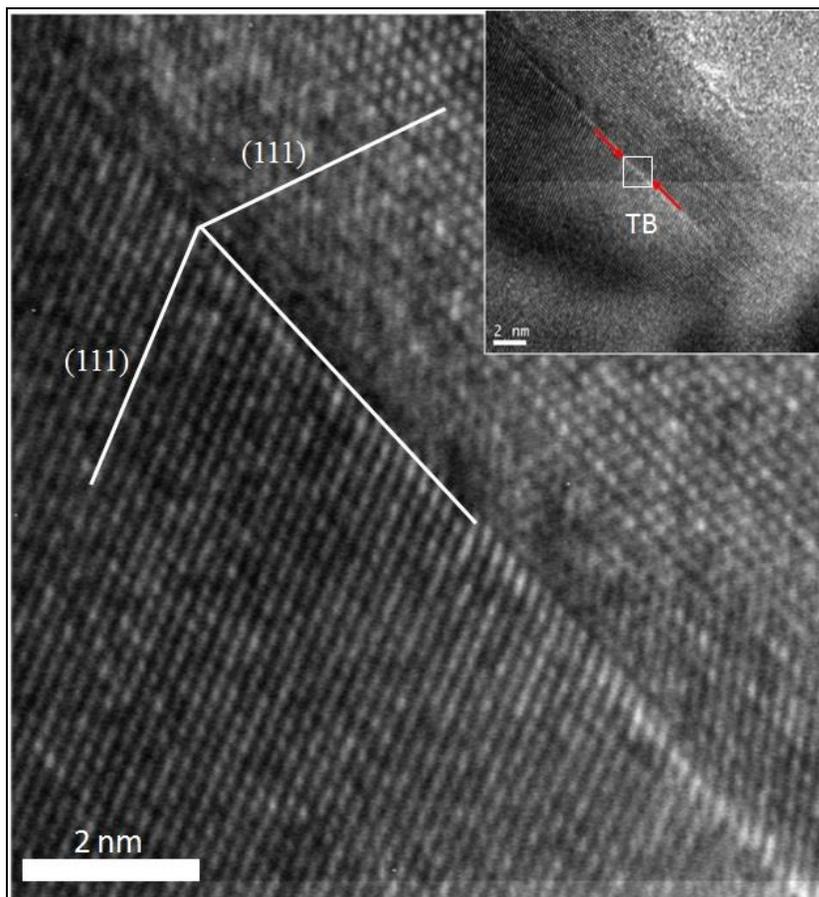
**Figura 24** – (a) Contorno de Grão mostrando a região de fronteira entre dois cristais que formam o nanofio (b) a mudança de direção na orientação dos grãos adjacentes provoca uma desordem nos átomos localizados na fronteira. (TITAN 80-300)



Da imagem é possível observar que dentro da região de contorno de grão (Fig. 24(a)), que possui poucos átomos, existem alguns desencontros atômicos na transição da orientação cristalina de um grão para outro adjacente (Fig. 24(b)).

Outro defeito comum, também do tipo superficial por se tratar de uma variante do contorno de grão, é a Macla ou '*twin*'. Neste defeito, advindo do contorno de grãos, os átomos de um dos lados do contorno estão situados em posições de imagem em espelho dos átomos no outro lado do contorno. Em sistemas FCC, como os do níquel, este tipo de defeito surge mais comumente devido a processos de tratamentos térmicos, porém Maclas de deformação, em que há fatores de tensão envolvidos na sua origem também podem ocorrer (CHIN, 1973) e, certamente, é o caso observado na Figura 25:

Figura 25 – Defeito superficial do tipo *twin* em região superficial do nanofio. (TITAN 80-300)

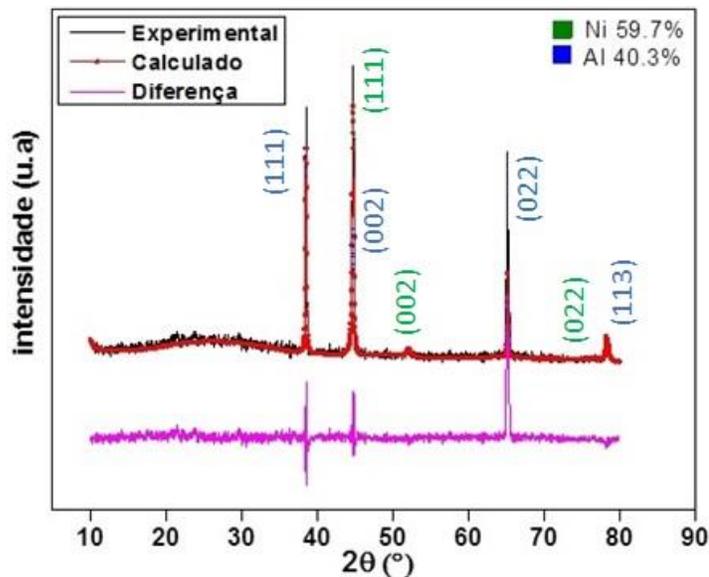


Até este ponto do trabalho, o principal objetivo foi apresentar e discutir os resultados da caracterização morfológica e estrutural dos nanofios de níquel, além de poder analisar e observar defeitos e deslocamentos atômicos por meio das imagens obtidas por HRTEM. Por outro lado, saber a direção de crescimentos dos nanofios produzidos ajudam a esclarecer a origem dos diversos defeitos cristalinos observados, além de fornecer elementos que se tornarão essências na fase de modelagem do arranjo para efeitos das simulações micromagnéticas. Com o intuito de determinar a textura (direção preferencial de crescimento) dos fios, bem como medir o fator de deformação geral para determinados planos, foram realizadas medidas de DRX. Os resultados são mostrados na próxima seção.

### 5.3 DIFRAÇÃO DE RAIO X

O crescimento dos nanofios dentro dos poros da membrana de alumina obedece a determinados parâmetros que estão relacionados, principalmente, com a voltagem aplicada durante a deposição do níquel e a razão diâmetro/comprimento dos poros. No caso dos nanofios estudados nesta tese, de comprimentos da ordem de 20  $\mu\text{m}$ , em que a tensão utilizada durante a deposição foi de 2,0 V, a direção preferencial de crescimento desses fios pode ser determinada utilizando a técnica de DRX de baixo ângulo. Para isso, foi utilizado o radiação  $K\text{-}\alpha$  do Cu,  $\lambda = 1.542 \text{ \AA}$ , fazendo um ângulo rasante de  $\alpha \approx 1^\circ$  sobre a superfície da membrana (Figura 26). A partir dos dados coletados utilizou-se o método *Rietveld* de refinamento (usando o *software* XPert) para a obtenção dos parâmetros de rede da célula FCC do níquel:

Figura 26 - Padrão da difração de raio X, em baixo ângulo, na superfície da alumina com nanofios de níquel. Desvios no parâmetro de rede em relação ao valor teórico fornecem dados de deformação na rede. (TITAN 80-300)



Percebe-se, a partir do refinamento do padrão obtido, que o valor encontrado para o parâmetro de rede do níquel,  $a = 3.511762$ , se aproxima do valor teórico esperado,  $a_0 = 3.5285$ . Com isto foi possível calcular os valores das distâncias interplanares para as famílias (111) e (200) e, em seguida, obter o deslocamento em relação ao valor esperado para cada família correspondente. Os resultados são mostrados na Tabela 1:

Tabela 1 - Valores de distância interplanares calculados a partir do parâmetro de rede obtido por drx e o desvio em relação ao valor teórico

	$(d_0)\text{\AA}$	$(d_{\phi\psi})\text{\AA}$	$(\epsilon_{\phi\psi})$	$(2\theta)$
(111)	2.030	2.027	-0.48%	44.71°
(200)	1.752	1.756	+0.23%	52.08°

As posições dos picos no padrão de difração diferem do valor teórico, tanto para a família (111) = 44.64°, quanto para a família (200) = 52.20°. O sinal correspondente ao plano (022) foi bastante fraco, o que impossibilitou a determinação da sua posição no DRX de maneira precisa. O desvio, em relação ao valor esperado, para a distância interplanar média para a família (111) foi calculado em -0.48%, enquanto para a família (200) encontrou-se um aumento de 0,23% nestas distâncias. Medidas mais precisas das distâncias interplanares dessas famílias de planos, utilizando imagens HRTEM das superfícies dos nanofios e através de outros métodos, serão apresentadas na seção 5.4. A direção preferencial de crescimento dos nanofios determina o aparecimento de regiões de tensão na estrutura cristalina do nanofio e ajudam a explicar a presença de defeitos superficiais em grande quantidade. A intensidade do sinal obtido no DRX para o plano (111) é maior do que para as demais famílias, o que sugere uma orientação preferencial na direção [111], paralelo ao eixo do fio.

Para tornar mais precisa esta característica e poder mensurar a direção preferencial de crescimento dos nanofios foi utilizado a equação que define o coeficiente de textura em materiais cristalinos;

$$TC(hkl) = \frac{I(hkl)_i}{I_0(hkl)_i} \cdot \frac{1}{N \sum_n \frac{I(hkl)_n}{I_0(hkl)_n}}, \quad (5.2)$$

onde, em relação ao plano  $(hkl)_i$ , os termos  $I(hkl)_i$  e  $I_0(hkl)_i$  são a intensidade experimental e a intensidade de referência no padrão de DRX. O termo  $N$  indica o número de reflexões observadas no difratograma (GAMBIN, 2002). Foi calculado um coeficiente de textura de maior valor para a família (111),  $TC(111) = 1.03$ . Esta medida corrobora o resultado anterior que indica uma direção preferencial de crescimento dos fios nesta direção, o que está de acordo com relatos de trabalhos prévios da literatura, considerando-se os parâmetros da etapa de eletrodeposição (DELLIS et al., 2013).

A partir desta informação, buscou-se aprofundar o entendimento acerca do possível efeito no comportamento magnético em arranjos de nanofios de níquel que campos de tensão e desarranjos atômicos poderiam causar neste tipo de sistema, ao introduzir uma nova configuração na disposição dos momentos magnéticos e da própria magnetização em si. Para o estudo de campos de tensão e de espaçamento interplanar na rede cristalina dos nanofios foram utilizadas *softwares* específicos a partir das imagens HRTEM.

#### 5.4 ANÁLISE DE TENSÃO E ESPAÇAMENTO INTERPLANAR POR IMAGENS HRTEM

Muitas das propriedades físicas dos nanofios de níquel, bem como as do seu comportamento magnético, são influenciadas pelas tensões mecânicas às quais estes objetos estão submetidos. Tipicamente, como será discutido na seção 5.6, que trata do resultados das medidas magnéticas, devido ao termo de anisotropia de forma, os arranjos de nanofios magnéticos costumam exibir uma anisotropia uniaxial com o eixo de fácil magnetização alinhado ao longo do eixo do fio e perpendicular ao plano da membrana (SKOMSKI; ZENG; SELLMYER, 2002). No entanto, alterações na anisotropia uniaxial desses nanofios já foram identificadas e relacionadas ao *stress* dos nanofios no interior dos poros da membrana (NAVAS et al., 2008).

O uso de imagens HRTEM para medidas quantitativas de campos de tensão e de deslocamento atômico são, historicamente, associados a estudos que envolvem dispositivos semicondutores e filmes finos (HÿTCH; HOUELLIER, 2007).

Neste trabalho, dois dos principais métodos utilizados no mapeamento de campos de tensão e medidas de deslocamento atômico e interplanar a partir de imagens HRTEM, o GPA- *Geometric Phase Analysis* e o PPA – *Peak Pairs Analysis*, foram utilizados. Como visto na análise do DRX, os nanofios de níquel têm uma direção preferencial de crescimento, o que acaba gerando regiões de carga naquela direção. Além disso, o fato de a estrutura dos fios serem de natureza policristalina e de estes possuírem superfícies bastantes irregulares, com a presença de defeitos, (pois as paredes dos poros também são irregulares), os tornam bastante suscetíveis a fatores externos geradores de campos de tensão,  $\epsilon_x$ , e de deslocamento atômico,  $u(x)$ , ao longo do fio. Serão os resultados das análises desses dois efeitos que serão mostrados nas subseções seguintes.

#### 5.4.1 ANÁLISE DE TENSÃO ATRAVÉS DO MÉTODO GPA

Uma imagem HRTEM, formada no eixo de zona de uma estrutura cristalina qualquer, pode ser considerada como um conjunto de franjas de interferência que correspondem a determinados planos atômicos do cristal. O método GPA analisa estas franjas de interferência individualmente para extrair as informações relativas à tensão. (HÿTCH; HOUELLIER, 2007).

O método de análise de tensão por GPA consiste em, primeiramente, centralizar uma pequena abertura (máscara) em volta de uma das reflexões da FFT de uma imagem HRTEM para obter a sua transformada inversa. Em seguida, a componente de fase da imagem resultante é extraída e fornece informações sobre distâncias interplanares para uma determinada família de planos. As componentes dos campos de tensão podem ser obtidas através do cálculo diferencial do resultado anterior (HÿTCH; SNOECK; KILAAS, 1998).

Um conjunto de franjas de interferência periódicas,  $I(x)$ , representando uma rede cristalina livre de defeitos, pode ser descrito através uma função cosseno, cuja

frequência  $g$  é o inverso da periodicidade destas franjas e o valor da constante de fase,  $\Phi$ , pode ser escolhido como sendo igual a zero:

$$I(x) = A \cos(2\pi gx + \Phi). \quad (5.3)$$

Pequenas variações na periodicidade dos padrões de interferência, causados pela presença de defeitos, por exemplo, podem ser relacionadas a variações no termo de fase,  $\Phi(x)$ , que é constante para regiões perfeitamente periódicas. A equação 5.3 torna-se, então:

$$I(x) = A \cos(2\pi gx + \Phi(x)). \quad (5.4)$$

O termo de fase também pode ser reescrito como sendo uma função da frequência  $g$  e do deslocamento  $u(x)$  entre as franjas de interferência. Com isso, o termo  $\Phi(x)$  da equação 5.4 fica:

$$\Phi(x) = 2\pi gu(x), \quad (5.5)$$

e, para o cálculo do deslocamento:

$$u(x) = \frac{\Phi(x)}{2\pi g}. \quad (5.6)$$

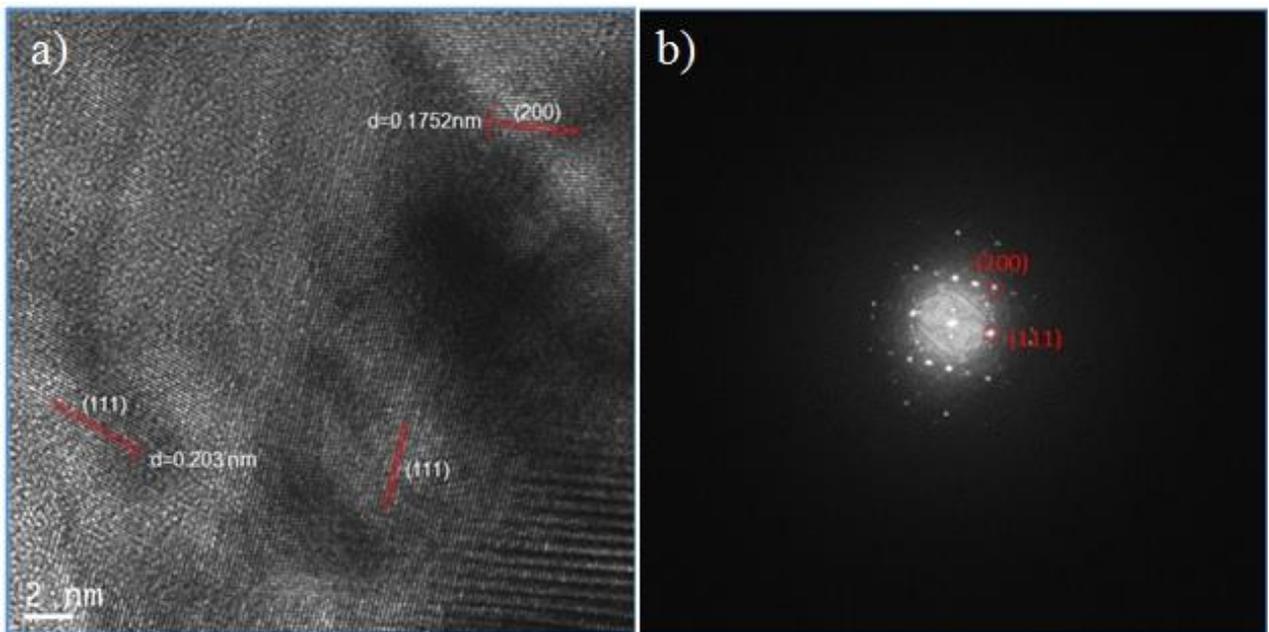
Da equação 5.6 tem-se que o deslocamento nas distâncias interplanares de uma família de planos pode ser determinado a partir dos valores da frequência e do termo de deslocamento de fase. Já o coeficiente de tensão para uma direção  $x$  específica,  $\epsilon_x$ , é obtido da através da seguinte relação:

$$\epsilon_x(\vec{r}) = \frac{\partial u(x)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left( \frac{\Phi(x)}{2\pi g} \right). \quad (5.7)$$

Este desenvolvimento matemático pode ser aplicado em imagens de HRTEM para medidas de deslocamento e tensões em estruturas atômicas, levando-se em consideração duas dimensões (SNOECK et al., 1998).

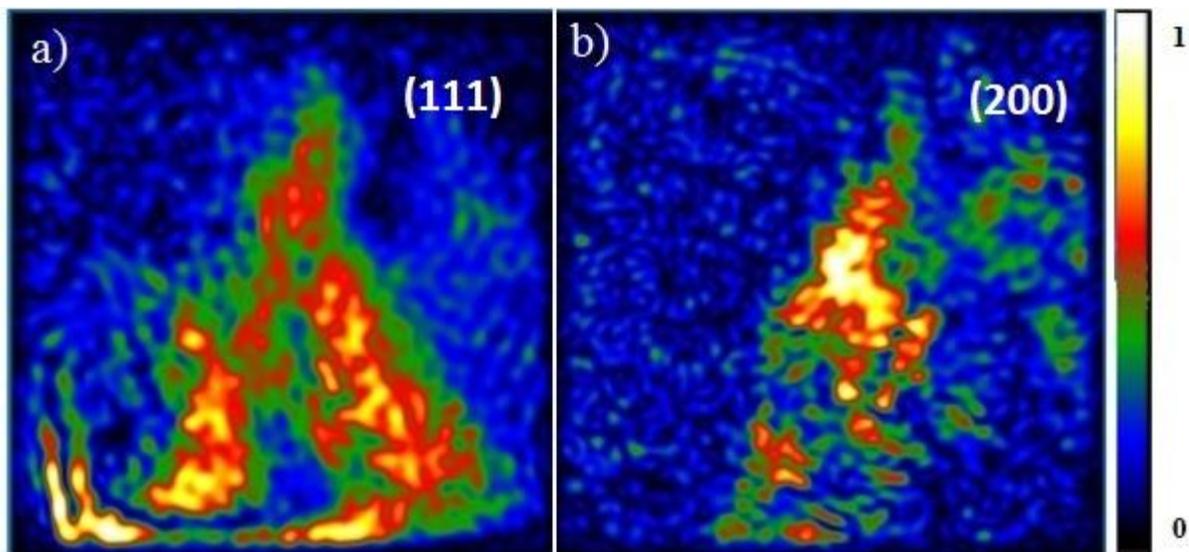
Portanto, o primeiro procedimento é escolher a imagem HRTEM e obter a sua FFT, a partir da qual o *software* comercial da *Gatan Digital Micrograph* (KOCH; ÖZDÖL, 2015), que implementou o método GPA, realiza os cálculos necessários para obter as frequências espaciais,  $\mathbf{g}$ . Cada *spot* gerado na FFT representa um ponto no espaço recíproco e caracteriza uma única família de planos que obedece à reflexão de Bragg naquela direção. As imagens 27(a) e (b) mostram a região do nanofio escolhida para os cálculos de tensão e deslocamento e a sua FFT, respectivamente:

**Figura 27** - (a) Área selecionada para análise de GPA e (b) FFT correspondente destacando os *spots* das famílias (200) e (111). (TITAN 80-300)



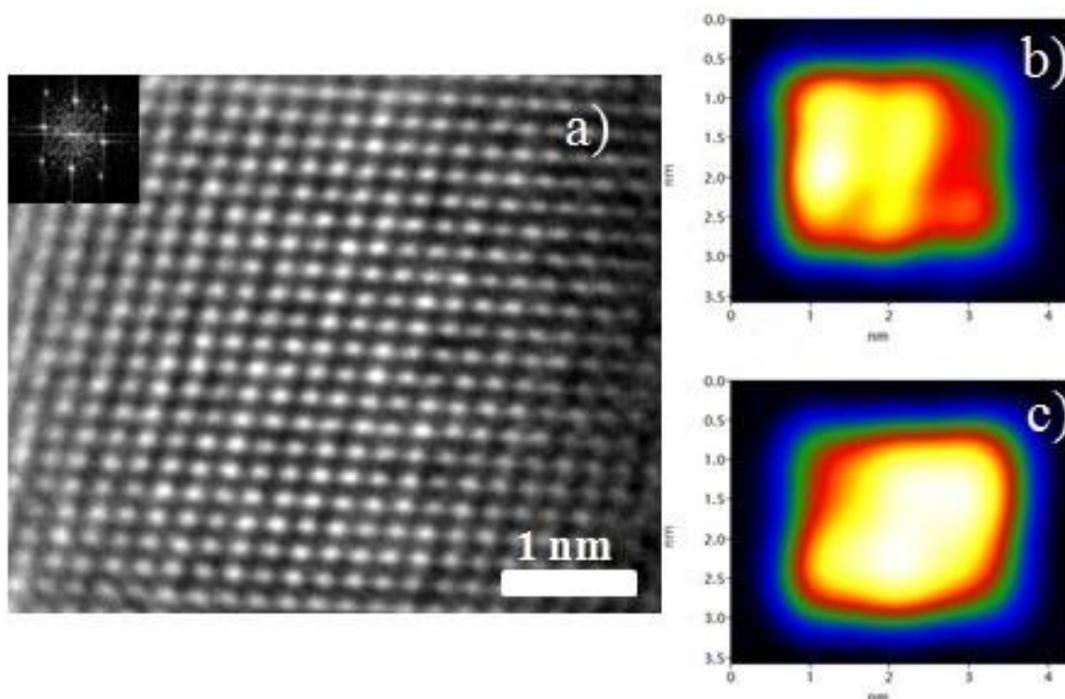
Da transformada rápida de Fourier da imagem original, é selecionada a família de planos a ser representada na imagem de fase, a partir da qual será feita a análise de tensão. Da Figura 27(b), foram selecionadas as reflexões das famílias de planos (200) e (111). Com isso, o programa consegue gerar uma imagem representativa da amplitude das reflexões selecionadas, tendo como base a imagem original. Os resultados obtidos são mostrados nas Figuras 28(a) e (b):

**Figura 28** - Mapa de intensidade das famílias de planos (a) (111) e (b) (200).



Na escala de cores utilizada, as regiões mais claras, com tons em amarelo, representam a presença da família de planos determinada pelo *spot* selecionado da FFT, enquanto o contrário, com tons em azul-escuro, indicam baixa reflexão e, portanto, a ausência da família de planos selecionada naquela direção. Com isso, identifica-se uma maior concentração das reflexões pertencentes à família (111) nas regiões mais centrais e na parte inferior da Figura 27 ((Fig 28(a)). Por outro lado, a intensidade das reflexões pertencentes ao plano (200) concentra-se mais no centro da imagem (fig. 28(b)). Ampliando a área central da Figura 27(a) e repetindo-se o procedimento citado, foi obtido o mapa de amplitudes para o eixo de zona [011]. A Figura 29 explicita, portanto, a presença daquelas duas famílias de planos para a composição deste eixo de zona (Fig.29(b) e (c)).

**Figura 29** - Mapas de intensidade da região central da figura 27, (a) eixo de zona [011], mostrando a presença uniforme de reflexões das famílias (b) (111) e (c) (200).

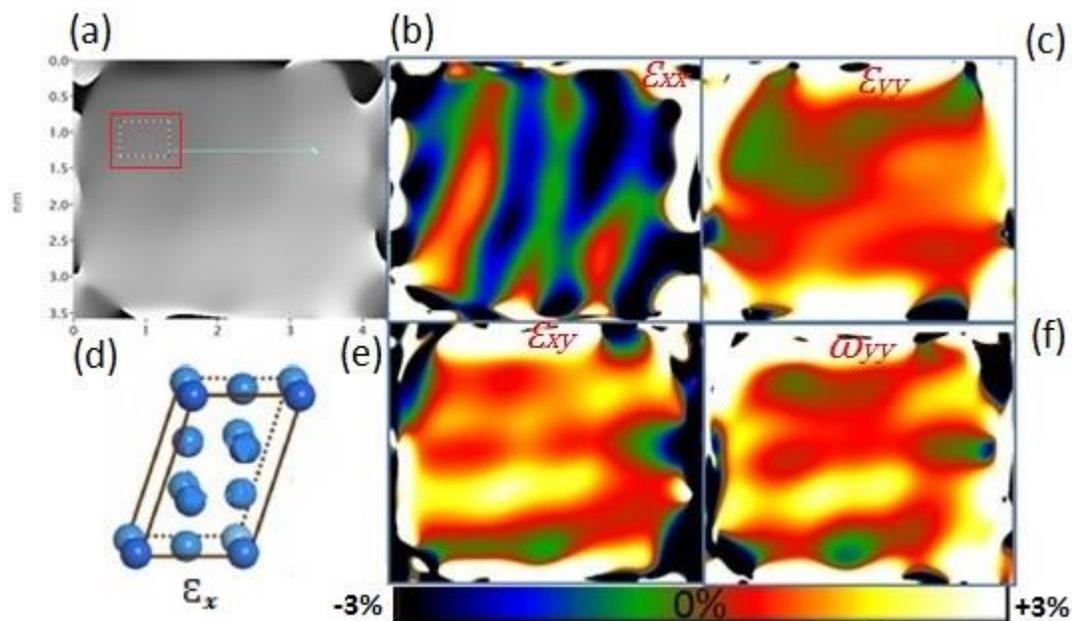


A região do eixo de zona [011], representado na Figura 29(a), foi a área escolhida para se realizar as medidas de análise de tensão e deslocamento interplanar, utilizando os métodos de GPA e PPA.

Um mapa de fase da região em análise para cada uma das direções (família de planos) presentes na Fig. 29(a) foram gerados. Estes mapas são representados em uma escala de cores em tons cinzas, nos quais são selecionados pequena áreas (retângulo vermelho na figura 30(a)) que servirão de referência para que sejam feitas as medidas de tensão. O procedimento sugere a escolha de uma região de referência com nenhuma ou pouca distorção, caracterizada por uma uniformidade do tom de cinza. Na escala de cores escolhida para os mapas de tensão, regiões que apresentam tonalidades claras (amarelas) estão sujeitas a tensões que resultam em uma expansão da rede cristalina. Por outro lado, regiões que apresentam tonalidades mais escuras (azuis), estão submetidas a tensões que têm um efeito de contração na rede. A presença destes campos de tensão dentro do arranjo cristalino está associada a vários fatores já discutidos, dentre os quais a direção de crescimento dos fios, a presença de

defeitos superficiais, cristalinidade etc.

**Figura 30** - Mapa de fase acompanhado pelos respectivos mapas de tensão, oriundos da região do eixo de zona [011].



A partir do mapa de fase (Figura 30(a)) de cada uma das direções das famílias de planos e após a seleção da área considerada a de referência, ou seja, livre de distorções, o software consegue extrair os mapas de tensão para a região analisada. Dos resultados, é observado que, enquanto na direção  $\epsilon_{xx}$ , família (200), predominam cores mais escuras (Figura 30(b)), indicando áreas de contração com tensões negativas da ordem de -1,5%, a direção  $\epsilon_{yy}$ , da família (111), possui no mapa de tensão uma coloração em que predominam tons mais claros, indicando uma expansão da rede cristalina com tensões positivas da ordem de +1,5%, em média, naquela direção (Figura 30(c)). Este balanço entre áreas de expansão e contração em uma mesma região é esperado na medida em que deve existir compensações de carga dentro da estrutura cristalina (Figura 30(d)). Informações acerca das tensões entre as duas famílias de planos entre si e de rotação, são extraídas dos mapas  $\epsilon_{xy}$  e  $\omega_{xy}$  (Figuras 30(e) e (f), respectivamente).

Conclui-se, portanto, por análise de GPA, que há uma potencial desordem atômica localizada na superfície dos nanofios de níquel, geradas por tensões da ordem de  $\pm 1.5\%$  na sua estrutura cristalina. Na próxima seção serão apresentados os resultados da análise quantitativa direta desta potencial desordem a partir do método PPA.

#### 5.4.2 MEDIDAS DE ESPAÇAMENTO INTERPLANARES ATRAVÉS DO MÉTODO PPA

Como visto na seção anterior, o mapa de tensão é o resultado de um processamento de imagem HRTEM, cujo objetivo é medir os desvios nas posições atômicas de uma determinada rede cristalina com respeito a parâmetros de cela de referência. Algoritmos que mapeiam estas regiões a partir de imagens de HRTEM podem ser classificados em duas categorias: aqueles baseados na detecção de picos de intensidade no espaço real e aqueles que trabalham na análise da geometria de fase, calculado a partir do espaço de Fourier (GPA). O método de PPA – *Peak Pairs Analysis* se enquadra na primeira classificação, em que, através de uma rede bidimensional de referência, construída a partir dos picos de intensidade na imagem de alta resolução, o algoritmo consegue construir um mapa de deslocamento atômico e, por derivação, um mapa de tensão (GALINDO et al., 2007).

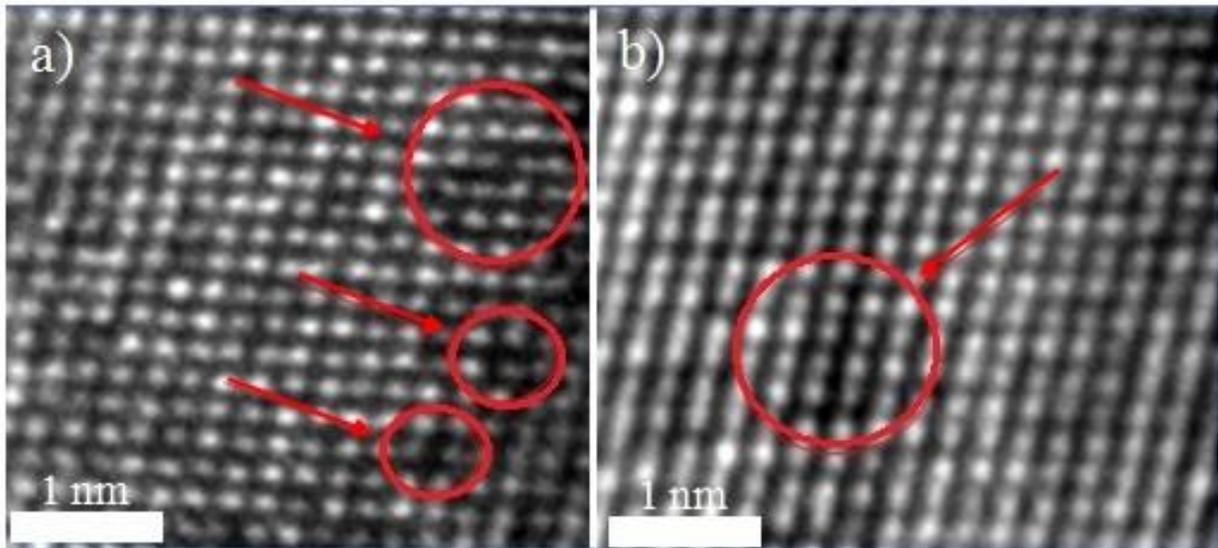
Ao longo dos nanofios de níquel foram identificadas, nos diferentes modos de utilização do TEM, várias regiões que caracterizam locais onde há algum tipo de defeito na estrutura da rede cristalina. Outras regiões, aparentemente livres de defeitos, como a região observada na Figura 29, podem trazer deslocamentos atômicos que, muitas vezes, são difíceis de mensurar com precisão por métodos que não sejam a análise quantitativa de imagens HRTEM.

Com o intuito de medir diretamente esta variação entra as distâncias interplanares, foi utilizado o software *Stem\_Cell*, por meio do qual foi empregado o método de PPA para localização dos picos de intensidade no padrão de interferência da imagem. Este é um programa escrito em linguagem C++ desenvolvido pelo *TEM Group*, do departamento de física da universidade de *Modena & Reggio Emilia* (GRILLO; ROSSI, 2013), baseado nas rotinas de tratamento de imagens desenvolvidas pelo professor

Earl Kirkland, da Universidade de Cornell (KIRKLAND, 2010).

A região escolhida para fazer a análise quantitativa de tensão e deslocamento atômico, através do método de PPA, foi novamente a área superficial do nanofio retratada na Figura 29 com o intuito de se poder fazer, ao final, uma comparação entre os resultados obtidos pelos diferentes métodos. Na Figura 31 são mostradas duas imagens de alta resolução (Figuras 31(a) e (b)), obtidas de nanofios distintos sob o mesmo eixo de zona [011].

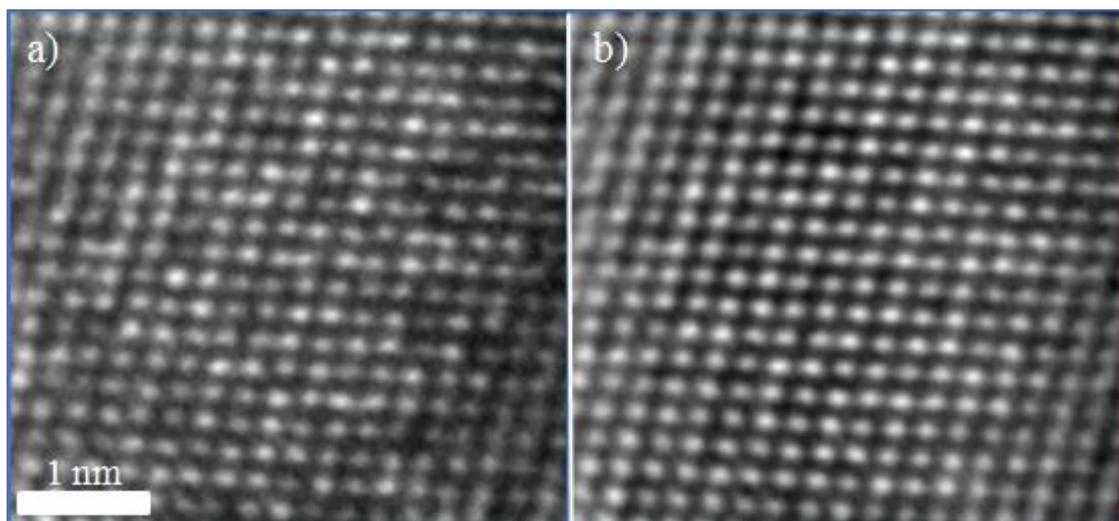
Figura 31 - Diferentes áreas superficiais de nanofios mostrando regiões de deslocamento atômico. a descontinuidade no ordenamento periódico dos átomos podem ser observados, em destaque pelos círculos vermelhos, em (a) e (b).



As imagens de alta resolução no eixo de zona [011], nas áreas delimitadas pelos círculos vermelhos das figuras 31(a) e (b), parecem indicar uma descontinuidade no ordenamento periódico dos átomos. Em imagens HRTEM utilizadas na aplicação do método PPA, um aumento de proporções da ordem de  $\times 1.000.000$  gera uma série de artefatos que dificultam a interpretação do padrão de interferência original. Por isso, no método PPA, é necessário um tratamento inicial da imagem através do filtro de *Wiener*. Este filtro, do tipo linear “passa-baixa”, permite a passagem de apenas algumas frequências e elimina (ou reduz) a influência daquelas que estejam acima de uma frequência de corte. Este tratamento tem por objetivo suavizar a imagem original, a partir da diminuição da razão sinal-ruído, e facilitar a detecção dos picos de intensidade

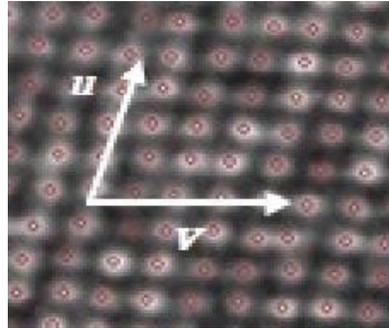
pelo programa. Na Figura 32 é mostrado o antes (Fig.32(a)) e o depois (32.(b)) da aplicação do filtro de *Wiener* na imagem original, onde é possível observar que a imagem de HRTEM após o tratamento com o filtro de *Wiener* se torna menos ruidosa e, portanto, mais nítida fica a posição das máximas intensidades no padrão de interferência, facilitando a ação do algoritmo de PPA.

Figura 32 - Área selecionada para análise de PPA (a) antes e (b) depois da aplicação do filtro de *Wiener*



Através de uma rotina de tratamento, o *software* detecta a posição dos picos de intensidade na imagem 32(b), que é interpretada como sendo a posição atômica (Figura 33). Isto é feito definindo-se este ponto de máxima como sendo um *pixel* cuja intensidade é de  $I_0$  e seus vizinhos mais próximos possuindo um valor de intensidade menor que  $I_0$ . A fim de alcançar resoluções ainda melhores, de *subpixels*, o método PPA utiliza uma aproximação quadrática que permite a localização exata das coordenadas, em duas dimensões ( $x_{máx}$ ,  $y_{máx}$ ), dos picos de intensidade.

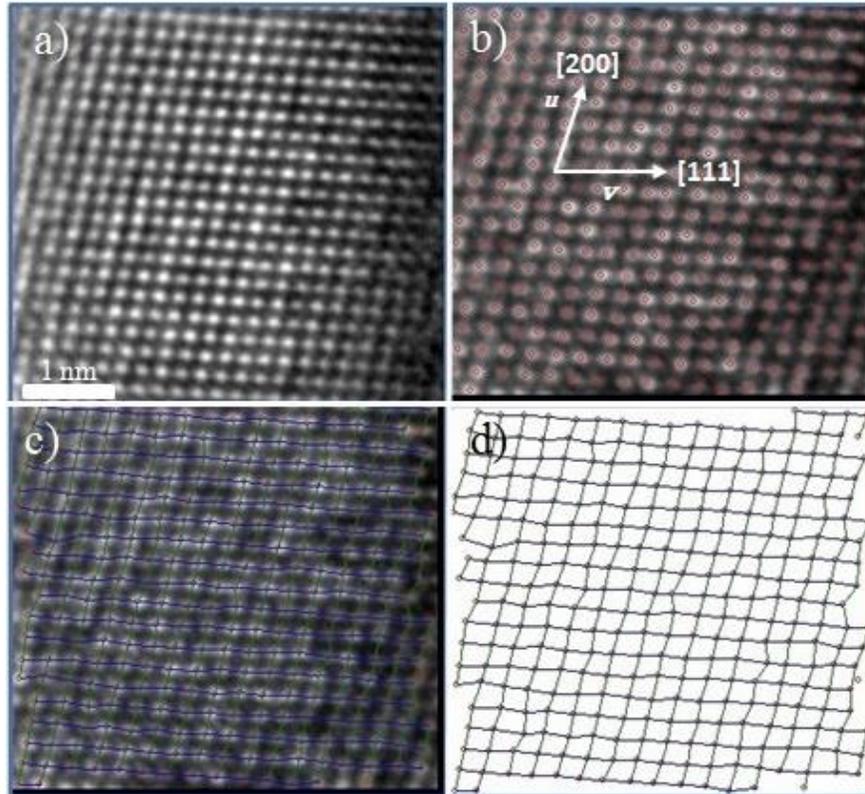
**Figura 33** - Picos de intensidade determinando as posições atômicas e os vetores bases  $\mathbf{u}$  e  $\mathbf{v}$  a partir dos quais serão calculadas as distâncias interplanares das famílias (111) e (200), respectivamente.



Feito a identificação de todos os pontos da rede em duas dimensões, o próximo passo é determinar dois vetores base,  $\mathbf{v}$  e  $\mathbf{u}$ , não colineares, cujos módulos serão definidos como sendo as distâncias interplanares das famílias de planos (111) e (200), respectivamente (Figura 33).

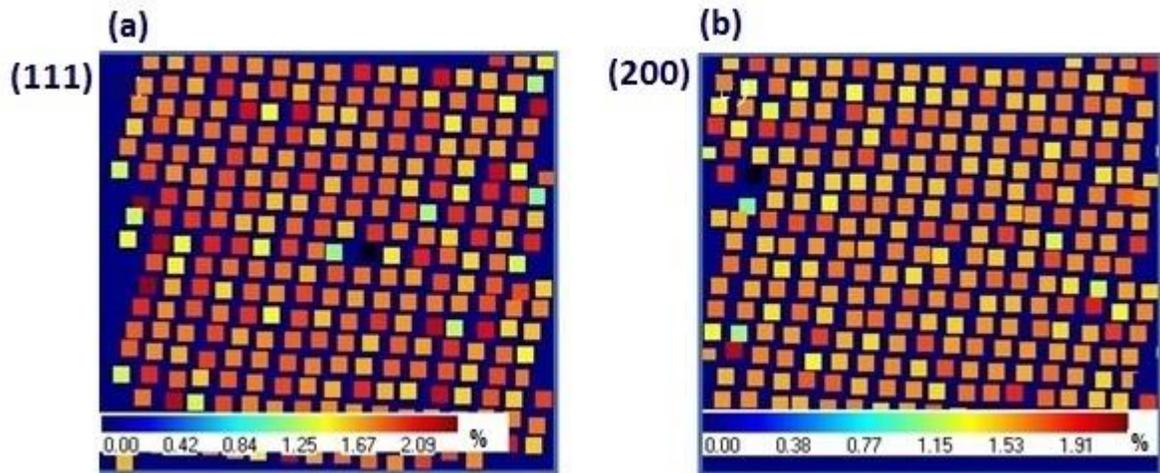
Para o cálculo das distâncias entre os picos de intensidade, tendo por base os vetores escolhidos (Figura 34(b)), e, posteriormente, a obtenção de um mapa de deslocamentos atômicos, uma rede bidimensional é construída ligando-se cada uma das posições de máxima intensidade (Figuras 34(c) e (d)). Assim como para o caso das medidas utilizando o método GPA, os dois vetores base escolhidos pelo método PPA são obtidos a partir de uma região da imagem que mais se aproxime de uma área livre de distorções. A Figura 34 mostra as imagens correspondentes a cada uma das etapas de construção do mapa de deslocamento atômico:

Figura 34 - Etapas de construção de rede através da qual é possível gerar a análise por PPA. (a) A partir da imagem original (b) os pontos de máxima intensidade são identificados e escolhidos os vetores bases para cada família de plano. (c) e (d) uma rede bidimensional é gerada a partir da ligação entre os pontos de máxima intensidade na imagem HRTEM.



Analisando a Figura 34(d), percebe-se que a rede bidimensional gerada contém distorções que podem ser consequência da presença de defeitos em regiões próximas da superfície. A partir desta configuração, o algoritmo utilizado pelo método PPA permite calcular as distâncias entre as “posições atômicas” e construir um mapa de cores correspondente ao deslocamento relativo dos átomos entre si. A Figura 35 mostra os resultados obtidos para as direções determinadas por  $v$  e  $u$ ;

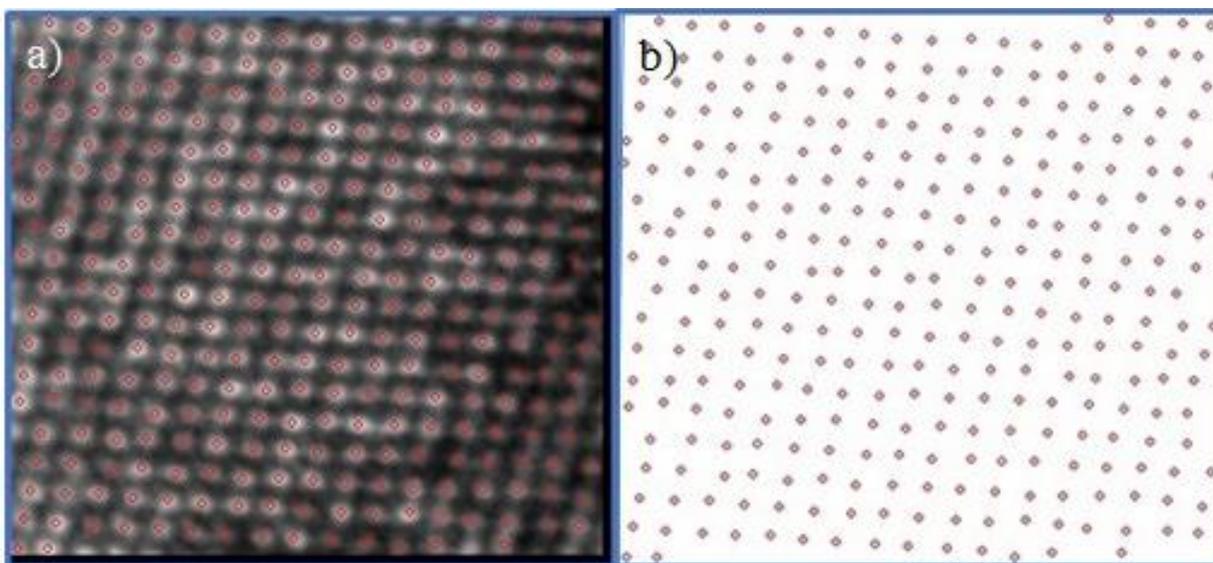
**Figura 35** - Mapa de deslocamento atômico em relação aos vetores de referência para a região do eixo de zona [011]. Em (a) o mapa de deslocamento para a família de planos (111) e em (b) o mapa de deslocamento para a família de planos (200).



A escala de cores é dada em porcentagem e descreve a variação em relação às distâncias interatômicas para cada uma das direções determinadas pelos vetores base selecionados. É possível observar nas imagens das Figuras 35(a) e (b) que existe uma variação não linear entre as distâncias que separam cada pico de intensidade. Caso as distâncias entre as posições atômicas se mantivessem inalteradas, quando comparadas com as distâncias fornecidas pelos vetores base, a variação percentual seria de 0% e, portanto, teríamos um mapa de deslocamentos apenas com a coloração mais escura (tons em azul). No entanto, na Figura 35(a), correspondente ao mapa de deslocamento do vetor de referência  $\mathbf{v}$ , cujo módulo corresponde à distância interatômica da família de planos (111), variações percentuais da ordem de 1,5% à 2,09% foram calculadas. Assim como, na Figura 35(b), também estão presentes variações percentuais da mesma ordem (entre 1,53% e 1,91%) nas distâncias interplanares da família (200) quando comparadas ao valor determinado pelo vetor  $\mathbf{u}$ . Neste tipo de mapa não é mostrado explicitamente se os valores indicados são positivos ou negativos, ou seja, se representam áreas de distensão ou compressão da rede cristalina. Para obter esta informação, foi feita uma medição direta das distâncias interplanares com base nas posições atômicas determinadas através do método PPA. Para isso foi feita a reconstrução da rede atômica a partir da posição, em coordenadas

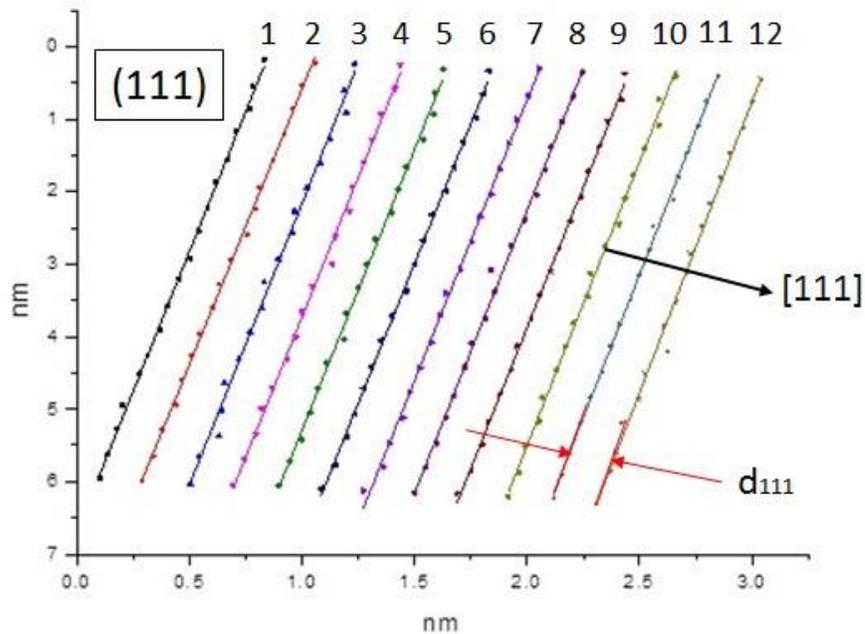
$x$  e  $y$ , dos pontos que representam o pico de intensidade na imagem original (Figuras 36(a) e (b)):

**Figura 36** - (a) Identificação das posições atômicas através do método de PPA e (b) reconstrução dos máximos de intensidade a partir de (a)



Nesta tese propomos um método simples para calcular o deslocamento médio das distâncias interplanares, mas que se mostrou bastante satisfatório, na medida em que trouxe resultados próximos aos relatados na literatura, em se tratando de estruturas de grãos de níquel (BUTT et al., 1996). Tendo os valores das coordenadas  $x_{máx}$  e  $y_{máx}$  de cada uma das posições de máxima intensidade, em nanômetros, estes são carregados e transferidos para uma imagem composta apenas por esses pontos em um plano cartesiano. Em seguida, aplica-se um *fit Linear* para cada família de planos, (200) e (111), e calcula-se a distância entre cada uma delas a partir da equação das retas paralelas (Figura 37). Primeiro fez-se o procedimento para a família de planos (111).

Figura 37 - Gráfico gerado através de um *fit linear* nos pontos relacionados aos picos de intensidade do padrão de interferência, determinando as posições atômicas da família de planos (111) do níquel.



O cálculo das distâncias foi feito utilizando a equação de retas paralelas, tendo a equação geral da reta a forma:

$$A_x + B_y + C = 0, \quad (5.8)$$

a distância  $d$  entre duas retas  $r$  e  $r'$  paralelas é dada pela equação:

$$d = \frac{|C - C'|}{\sqrt{A^2 + B^2}}. \quad (5.9)$$

Os valores das distâncias entre cada plano visualizado na Figura 37 e a respectiva variação percentual em relação ao valor esperado são mostrados na Tabela 2. Para o cálculo da variação percentual foi utilizada a seguinte relação matemática:

$$\delta_{bulk} = \frac{d_{hkl} - d_{hkl,bulk}}{d_{hkl,bulk}}. \quad (5.10)$$

É importante ressaltar as considerações feitas para a estimativa do erro envolvido em cada medida. Como dito acima, as retas obtidas por meio do *fit linear* foram consideradas paralelas para efeitos de cálculo das distâncias interplanares. No entanto, fica claro que não são exatamente paralelas e, portanto, trazem um erro quando colocadas na Eq. 5.9. Neste trabalho foi adotado o cálculo do desvio padrão amostral (Equação 5.11) levando em consideração os diferentes valores de inclinação para cada reta obtida na regressão linear:

$$s = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}. \quad (5.11)$$

A distância entre cada uma das retas, calculado em nanômetros, e a variação em porcentagem em relação ao valor de referência de um *bulk* de níquel,  $\delta_{bulk}$ , estão colocados na Tabela 2.

Comparando os valores de  $\delta_{bulk}$ , para a família de planos (111), onde  $d_{111,bulk}=0.203$  nm, conclui-se que para as 11 distâncias calculadas observa-se uma variação positiva média de +3,60%, indicando uma expansão das distâncias interatômicas na direção [111], corroborando as medidas de GPA e do mapa de deslocamento atômico que apontam para uma distensão de mesma ordem devido às tensões advindas do fato dos nanofios não serem monocristais perfeitos, e sim estruturas sujeitas a tensões de toda ordem. Na Figura 38 tem-se o gráfico em linha representativo da Tabela 2 mostrando o comportamento das distâncias interplanares quando comparadas com o valor teórico esperado para a família (111).

Para a família de planos (200) foi repetido procedimento para a construção de um gráfico de posições atômicas (Figura 39) e feitas as mesmas análises para se obter uma tabela, agora tendo como referência às distâncias interplanares da família (200), em que  $d_{200,bulk}=0.1752$  nm. Os resultados obtidos estão colocados na Tabela 3 e o gráfico representativo do comportamento das distâncias calculados está representando na Figura 40.

Para as 15 distâncias calculadas entre planos da família (200) é observada uma variação negativa média de -3,12%, indicando uma contração nos valores das distâncias interatômicas na direção [200]. Mais uma vez, os resultados obtidos através deste método se aproximam dos resultados alcançados anteriormente pelo método de GPA, o qual aponta para uma contração na rede cristalina nesta direção da mesma ordem. O fato de uma direção apresentar expansão e outra contração é esperada, como já dito, na medida em que deve haver uma compensação dentro da rede cristalina.

Tabela 2 - Valores calculados de distâncias interplanares da família (111) e seus desvios em relação ao valor esperado para o *bulk*.

Plano (111)	Valor calculado + erro (Å)	$\delta_{bulk}$
$\Delta d_{12}$	1.939 $\pm$ 0.003	-4.6%
$\Delta d_{23}$	2.255 $\pm$ 0.003	+10.8%
$\Delta d_{34}$	1.947 $\pm$ 0.003	-4.27%
$\Delta d_{45}$	2.031 $\pm$ 0.003	-0.1%
$\Delta d_{56}$	1.949 $\pm$ 0.003	-4.2%
$\Delta d_{67}$	2.151 $\pm$ 0.003	+5.72%
$\Delta d_{78}$	2.097 $\pm$ 0.003	+3.11%
$\Delta d_{89}$	1.958 $\pm$ 0.003	-3.72%
$\Delta d_{910}$	2.249 $\pm$ 0.003	+10.58%
$\Delta d_{1011}$	2.176 $\pm$ 0.003	+6.99%
$\Delta d_{1112}$	2.438 $\pm$ 0.004	+19.3%
$\Delta d_{Média}$	2.108 $\pm$ 0.003	+3.60%

Figura 38 - Gráfico das distâncias interplanares calculadas para a família de planos (111).

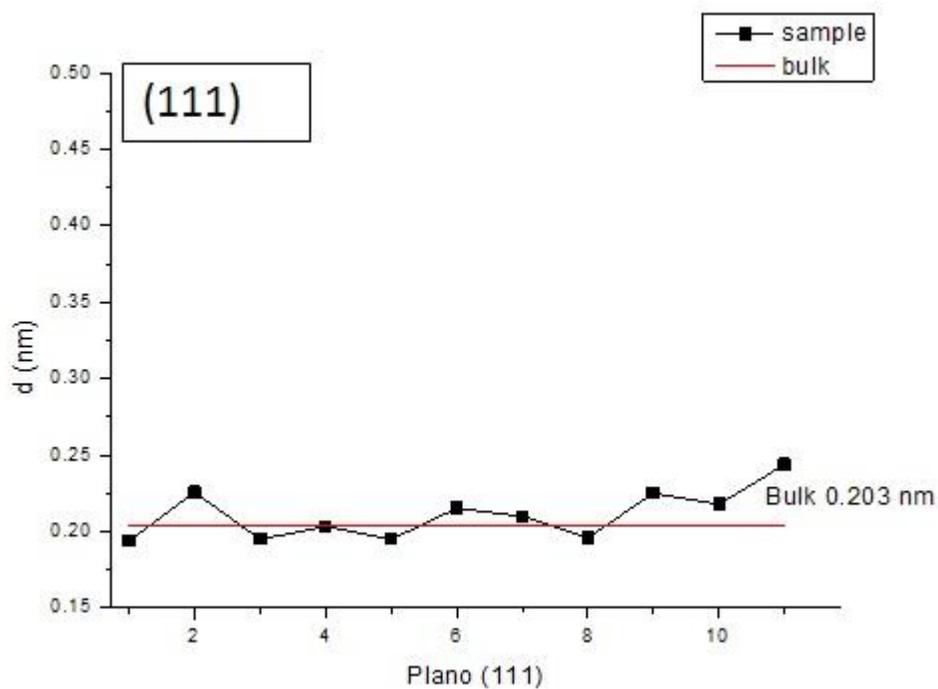
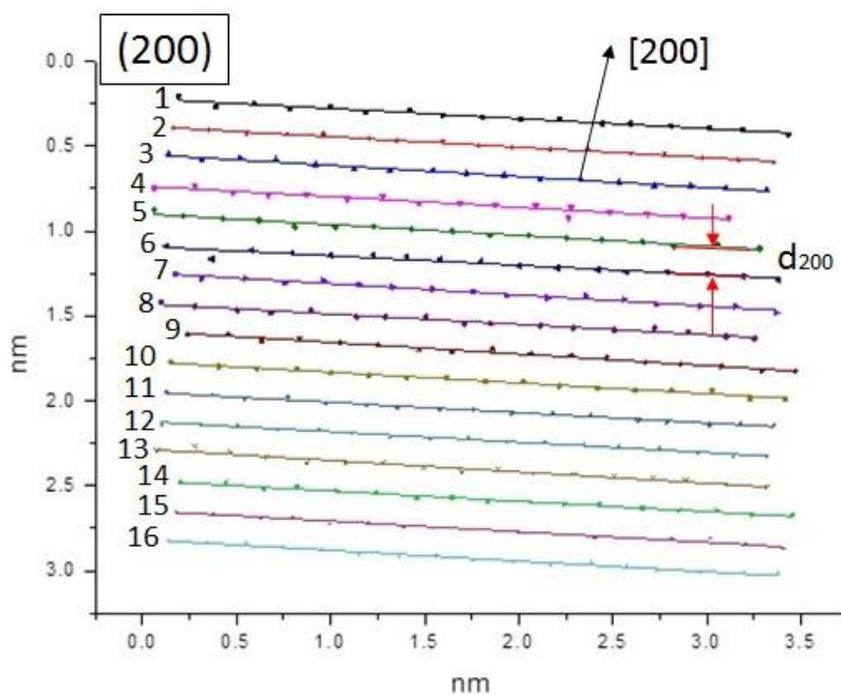


Figura 39 - Gráfico gerado através de um *fit linear* a partir de pontos relacionados aos picos de intensidade das posições atômicas da família (200).

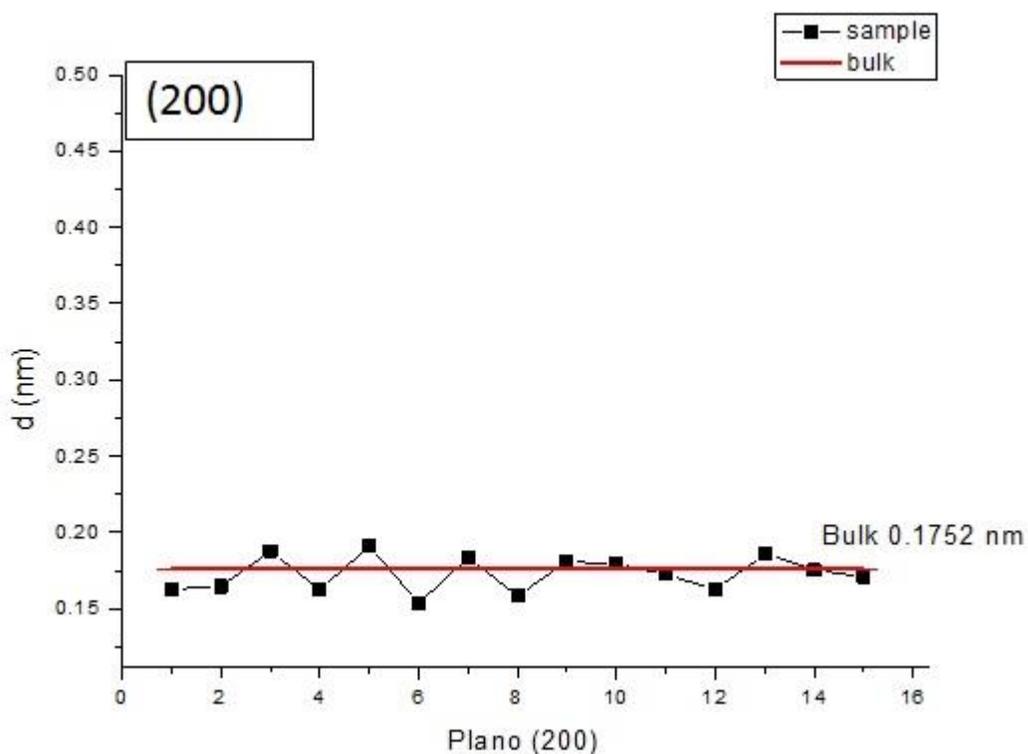


A Tabela 3 mostra os valores calculados e o gráfico correspondente é mostrado na Figura 40.

Tabela 3 - Valores calculados de distâncias interplanares da família (200) e seus desvios em relação ao valor esperado para o *bulk*.

Plano (200)	Valor calculado + erro (Å)	$\delta_{bulk}$
$\Delta d_{12}$	$1.627 \pm 0.008$	-7.64%
$\Delta d_{23}$	$1.645 \pm 0.008$	-6.62%
$\Delta d_{34}$	$1.879 \pm 0.009$	+6.67%
$\Delta d_{45}$	$1.621 \pm 0.008$	-7.95%
$\Delta d_{56}$	$1.911 \pm 0.009$	+8.46%
$\Delta d_{67}$	$1.535 \pm 0.007$	-12.85%
$\Delta d_{78}$	$1.535 \pm 0.009$	-12.85%
$\Delta d_{89}$	$1.535 \pm 0.008$	-12.85%
$\Delta d_{910}$	$1.535 \pm 0.008$	-12.85%
$\Delta d_{1011}$	$1.535 \pm 0.009$	-12.85%
$\Delta d_{1112}$	$1.587 \pm 0.009$	-12.85%
$\Delta d_{1213}$	$1.808 \pm 0.008$	+2.63%
$\Delta d_{1314}$	$1.793 \pm 0.008$	+1.77%
$\Delta d_{1415}$	$1.723 \pm 0.009$	-2.17%
$\Delta d_{1516}$	$1.625 \pm 0.008$	-7.72%
$\Delta d_{m\acute{e}dia}$	$1.705 \pm 0.008$	-3.12%

Figura 40 - Gráfico das distâncias interplanares calculadas para a família de planos (200).



Com isso, conclui-se positivamente acerca dos métodos utilizados para medir deslocamentos e defeitos superficiais nos nanofios de níquel. Com a utilização dos métodos GPA e PPA foi possível medir coeficiente de tensão e distâncias interplanares para as famílias de planos (111) e (200). Os valores encontrados, entre  $\pm 1,5\%$  e  $\pm 3\%$ , são compatíveis com aqueles encontrados na literatura para desordem em filmes finos e demais nanoestruturas de níquel, e reforçam a hipótese de deslocamentos atômicos superficiais nos nanofios estudados. A maneira como estes desarranjos atômicos irão influenciar no comportamento magnético do nanofios será objeto de discussão de um trabalho que se encontra em fase de conclusão, e que busca relacionar a anisotropia magnetoelástica do níquel com as respostas magnéticas obtidas (MOSKALTSOVA et al., 2015; NAVAS et al., 2008). Na próxima seção, os resultados das medidas experimentais por meio de um Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) serão apresentadas e discutidas.

## 5.5 MEDIDAS MAGNÉTICAS

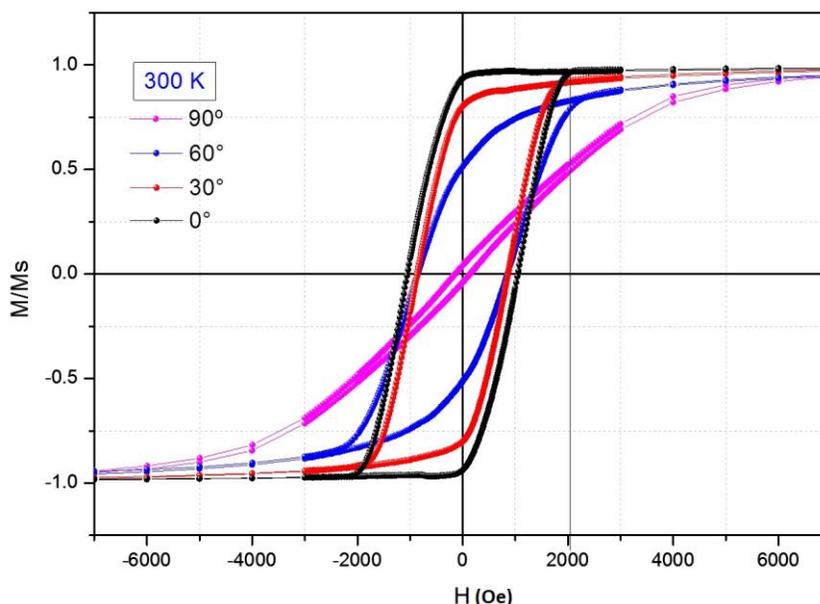
### 5.5.1 CICLOS DE HISTERESE

O comportamento magnético de arranjos de nanofios de níquel, em um sistema com simetria hexagonal é fortemente influenciado por diversos fatores, tais como: comprimento do fio, tamanho do poro da membrana, direção de fácil magnetização da amostra, entre outros. Muitos desses parâmetros foram estudados por diversos autores (RAHMAN et al., 2003; VÁZQUEZ et al., 2005; XUE et al., 2003) e correlacionados ao comportamento das curvas de histerese correspondentes. Além desses fatores geométricos, questões que envolvem termos de natureza energética, tais como a anisotropia de forma e a energia magnetostática, também são fatores determinantes e definem o comportamento magnético do arranjo como um todo (HOLANDA et al., 2014).

Para as medidas de caracterização magnética realizadas neste trabalho foi utilizado um Magnetômetro de Amostra Vibrante variando-se a direção e a intensidade do campo externo,  $\mathbf{H}$ . Inicialmente fez-se aplicar  $\mathbf{H}$  até um valor máximo de 5 kOe na direção paralela ao eixo dos nanofios, tendo neste ponto atingindo-se a saturação da amostra. Foram obtidas curvas de histerese para diferentes ângulos, com uma variação de  $10^\circ$  em  $10^\circ$  graus. O gráfico da Figura 41 mostra os ciclos de histerese obtidos para os ângulos  $\theta = 0^\circ$  (paralelo),  $\theta = 30^\circ$ ,  $\theta = 60^\circ$  e  $\theta = 90^\circ$  (perpendicular), em uma amostra que não foi submetida a nenhum tratamento térmico.

Para estas medidas, os comportamentos das curvas de histerese para os nanofios de níquel estudados estão de acordo com vários estudos relatados na literatura (FERT; PIRAUX, 1999) e confirmam o eixo de fácil magnetização como sendo paralelo ao eixo longo do fio. Isso porque a magnetização de saturação para a medida em que o campo é paralelo foi de aproximadamente  $M_S = 6 \times 10^{-3}$  e.m.u, enquanto que para a medida com o campo perpendicular a amostra nem mesmo atinge a saturação magnética. Esse aumento expressivo do campo de saturação, observado na direção perpendicular, é devido a um conjunto de forças magnéticas que surgem das cargas descompensadas nas paredes do nanofio e que têm efeito desmagnetizante sobre a indução total, diminuindo o valor da magnetização remanente à medida que o ângulo aumenta.

Figura 41 - Laço de histerese obtido através da variação angular do campo aplicado para ângulos entre 0° (paralelo) e 90° (perpendicular) em relação ao eixo maior do fio.

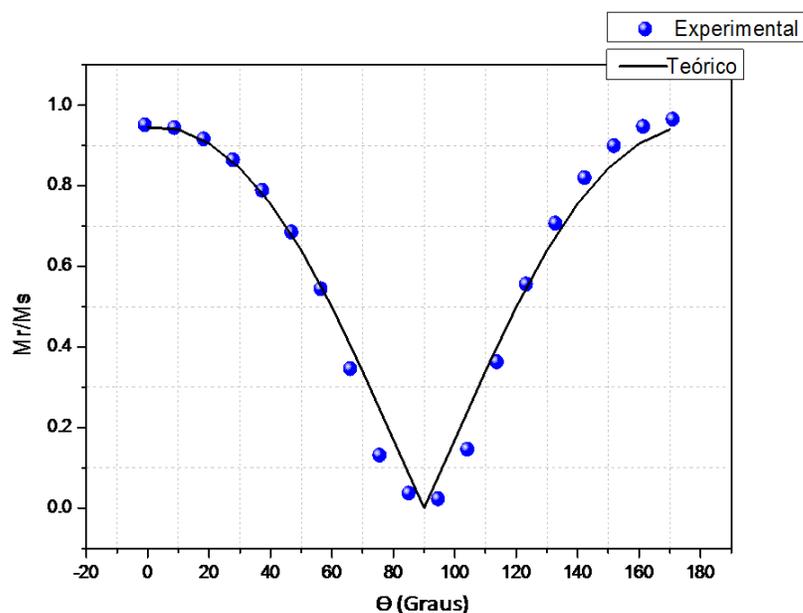


Tipicamente, as propriedades de todos os materiais magnéticos são controladas pelos domínios magnéticos e as paredes que os separam. Medidas de magnetização em nanoestruturas com formato alongados reforçaram a importância o entendimento dos modos de nucleação e propagação dos domínios e seu papel no processo de reversão da magnetização. Três principais modos de reversão da magnetização foram idealizados e devem ocorrer, principalmente, a partir da geometria do nanomaterial: Modo Coerente, em que todos os spins rotacionam simultaneamente e de maneira uniforme; Modo vórtex, no qual os spins invertem progressivamente sua direção via propagação em vórtex das paredes de domínio; e o Modo Transverso, onde os spins invertem progressivamente sua direção através da propagação transversa das paredes de domínio. Para o caso de fios longos, cujo diâmetro seja pequeno o suficiente, as interações de troca acabam por forçar um processo de magnetização homogênea. Neste sentido, em fios ferromagnéticos cujos diâmetros não ultrapassam os 60 nm, o modo transverso é o mais usual. A fim de explicar a dependência angular da coercividade para diferentes modos de reversão da magnetização, em diferentes estruturas magnéticas (esferas, elipsoides, nanotubos etc) diversos modelos foram propostos ao longo dos anos, dentre os quais o modelo de Stoner-Wohlfarth, o modelo

proposto por Landeros, o de Aharoni e o de Landerosous (AHARONI, 1996; LAROZE et al., 2008). Contudo, os modelos que buscam explicar a dependência angular da coercividade em nanofios ferromagnéticos ainda estão em processo de construção.

Medidas magnéticas da remanência e da coercividade em função do ângulo foram obtidas a partir das curvas de histerese para amostras não-tratadas (300 K) e tratadas (400 K) termicamente, a fim de se poder associar, qualitativamente, o comportamento das curvas com algum dos modos mais comuns de reversão da magnetização. A curva da remanência reduzida em função do ângulo é mostrada na Figura 42:

Figura 42 - Magnetização remanente reduzida em função do ângulo

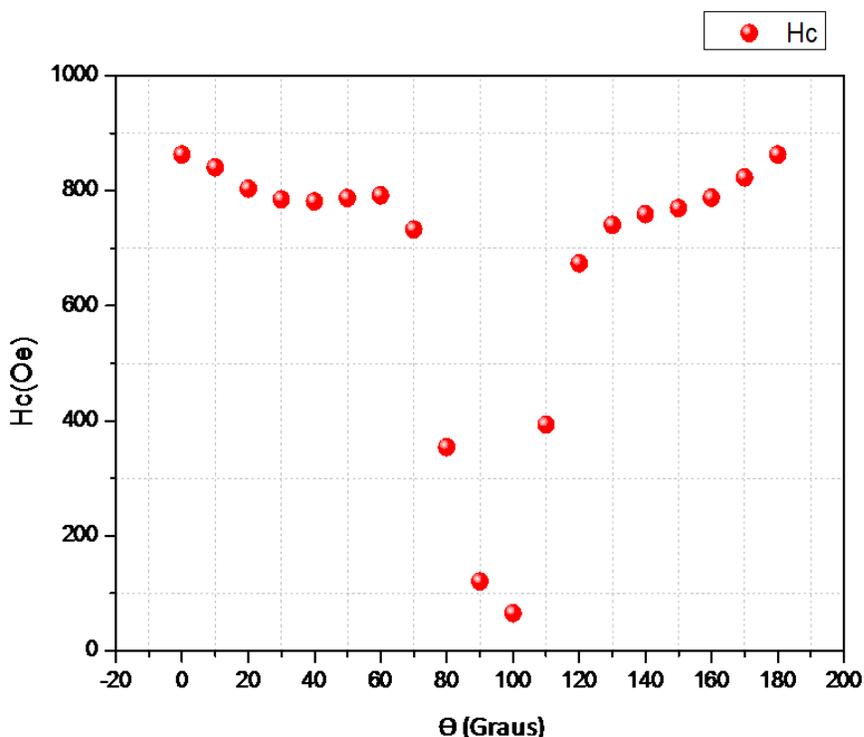


Na maioria dos casos estudados, a magnetização dentro de cada nanofio em um arranjo é orientada paralelamente ao eixo do fio (eixo fácil), devido à forte anisotropia de forma. Quando o campo aplicado é reduzido a zero, na remanência, cada fio apresenta sua magnetização ao longo do eixo, mas é medido com um ângulo  $\theta$  em relação ao eixo fácil. Além disso, ao ter o campo reduzido a zero, e devido à forte anisotropia de forma, a remanência relaxa rapidamente e volta a apontar na direção ao longo do eixo. Com isso, pode-se aproximar através de um modelo simples a

remanência do fio através da projeção da magnetização na direção da medida, ou seja, onde  $M_R = M_R(\theta = 0)$  é a remanência medida em  $\theta = 0$ . A linha sólida e contínua na Fig. 42 ilustra esta expressão para a remanência reduzida,  $M_r(\theta)/M_S$ , em conjunto com os resultados experimentais, mostrando uma concordância muito boa, corroborando a direção do seu eixo fácil como sendo ao longo do eixo do fio.(LAVÍN et al., 2009). Além disso, vê-se que entre os ângulos  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 30^\circ$ , ocorre uma diminuição pequena nos valores medidos para a magnetização remanente reduzida, seguida de uma queda brusca até o ângulo de  $\theta = 90^\circ$ . A remanência para os ângulos  $\theta = 0^\circ$  e  $\theta = 90^\circ$  foram de  $4.8 \times 10^{-3}$  e  $0.8 \times 10^{-3}$  e.m.u, respectivamente.

Na Figura 43 tem-se os pontos experimentais das medidas de coercividade em função do ângulo de aplicação do campo externo. O campo coercitivo  $H_C$  para o campo paralelo é de 840 Oe, enquanto a mesma medida para o campo perpendicular foi de apenas 100 Oe.

Figura 43 – Gráfico das medidas de campo coercitivo em função do ângulo de aplicação do campo externo para o arranjo de nanofios de níquel.

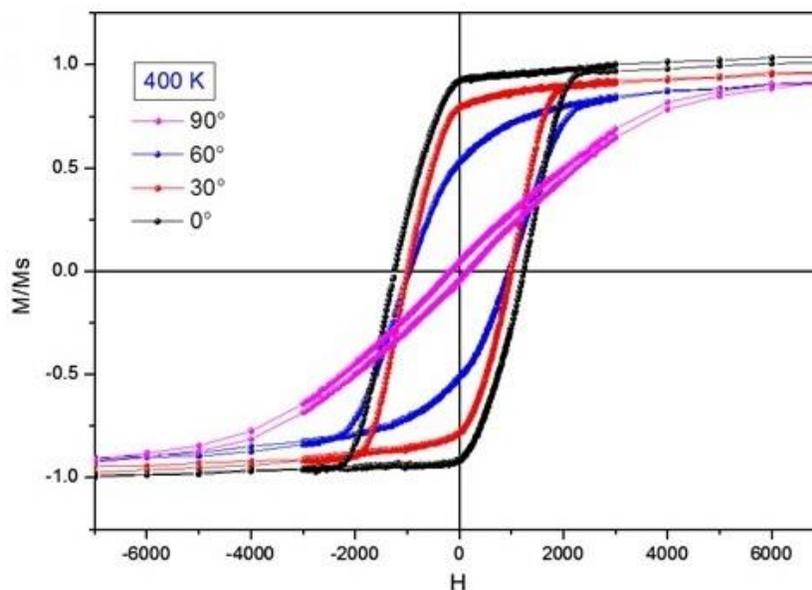


Um tratamento térmico nas amostras foi realizado a fim de se observar possíveis alterações em alguns dos parâmetros críticos, remanência e coercividade, bem como no formato (quadratura) dos laços de histerese.

### 5.5.2 HISTERESE E PARÂMETROS CRÍTICOS: AMOSTRAS COM TRATAMENTO TÉRMICO A 400K

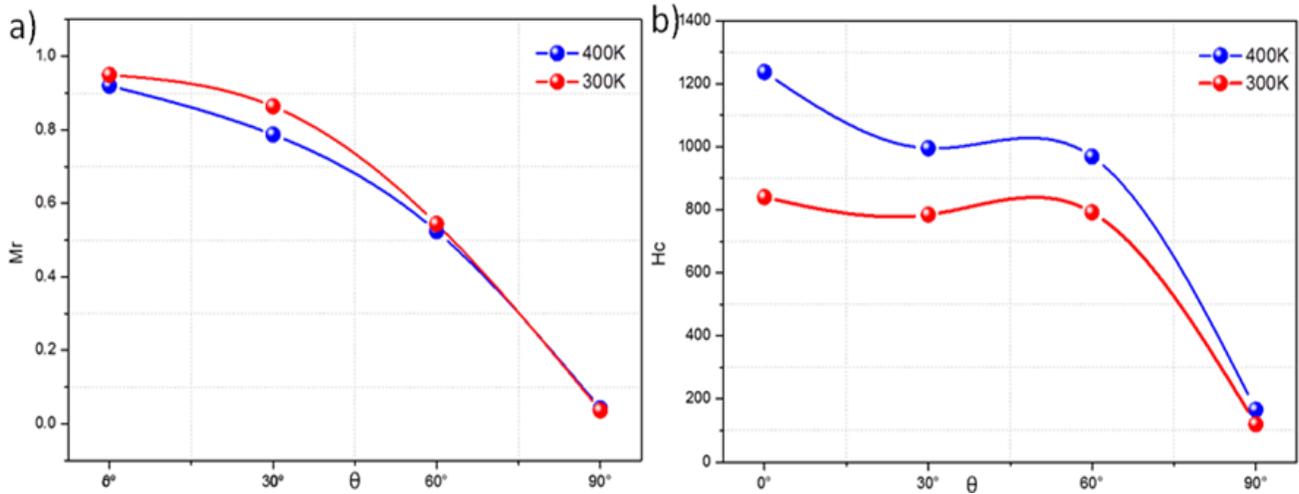
O objetivo por trás do tratamento térmico de uma das amostras foi estudar uma possível influência que a mudança nas características estruturais e morfológicas dos fios poderiam causar no comportamento magnético do arranjo e em seus parâmetros críticos. Para isso, a amostra foi levada a um forno com atmosfera de argônio e submetida a uma temperatura de 400 K por 2 horas. Após o resfriamento, foram realizadas novamente as medidas para obtenção dos ciclos de histerese. Os resultados dessas medidas são mostrados na figuras 44:

Figura 44 – Curvas de Histerese para os nanofios tratados (400K) termicamente para diferentes ângulos.



Da comparação entre os dois gráficos que ilustram o comportamento da magnetização em função do ângulo, Fig. 41 e 44, é possível observar que, apesar da semelhança no comportamento geral, para a amostra tratada termicamente ocorre uma pequena diminuição na altura das curvas (remanência) e um aumento da largura (campo coercitivo) quando comparadas com a amostra sem nenhum tipo de tratamento térmico, alterando-se a quadratura dos laços de histerese. Esses dois fatos se expressam para todos os ângulos de aplicação do campo externo, mas se tornam mais evidentes quando  $H$  é aplicado paralelamente ao fio, ou seja, ao longo do eixo de fácil magnetização ( $\theta=0^\circ$ ). As medidas de remanência reduzida e coercividade em função do ângulo, para os dois tipos de amostras, são mostradas nas curvas da Figura 45(a) e (b).

Figura 45 – Parâmetros críticos de (a) remanência e (b) coercividade para as amostras tratadas (em azul) e não-tratadas (em vermelho) termicamente, em diferentes ângulos.



A remanência reduzida da amostra tratada termicamente foi da ordem de 0,90 quando a aplicação do campo é paralela ao eixo longo do nanofio. Para esta mesma direção, com a amostra não tratada, a mesma medida foi de 0,95, aproximadamente. Por outro lado, quando se trata do parâmetro coercividade, há um aumento para todos os ângulos na amostra tratada termicamente em relação àquela não tratada, sendo o mais expressivo em  $\theta=0^\circ$  onde  $H_c$  é da ordem 1200 Oe para a primeira (400 K) e 800 Oe para a segunda (300 K).

Nas medidas em que o campo externo é perpendicular aos fios ( $\theta=90^\circ$ ) as interações magnéticas entre os fios e entre os grãos de um mesmo fio ficam prejudicadas e, conseqüentemente, os efeitos do tratamento térmico ficam pouco visíveis.

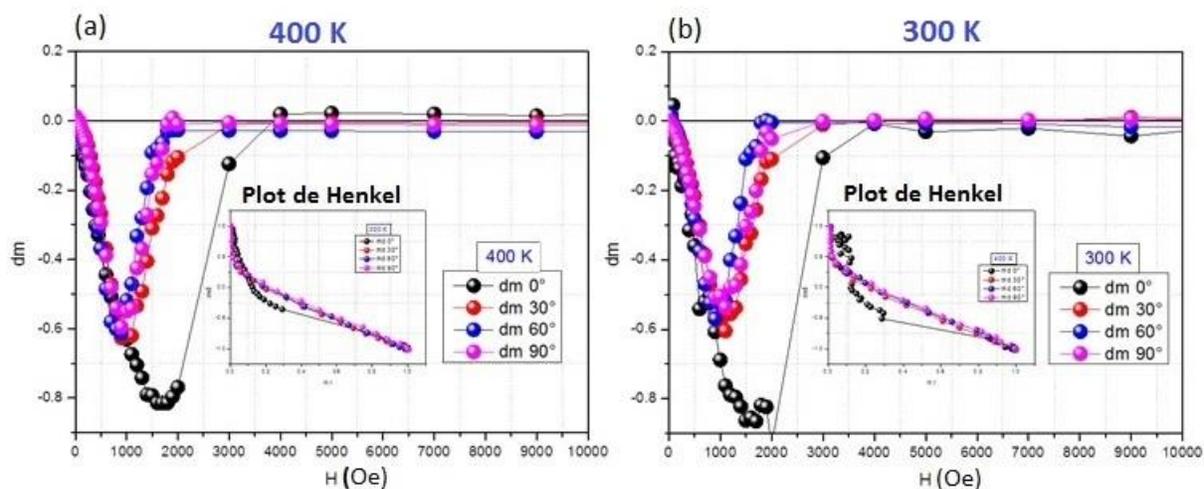
Sabe-se que um tratamento térmico costuma provocar em uma estrutura cristalina o distensionamento da rede, bem como uma mudança na disposição dos cristalitos que formam o nanofio, devido à tendência de desaparecimento da fase amorfa entre os grãos, tornando o material mais 'duro' magneticamente. A prevalência de determinado tipo de interação magnética, dentro do arranjo de nanofios, também pode provocar uma mudança nos parâmetros críticos de coercividade e remanência, como foi o caso observado nos arranjos estudados. Afim de analisar estas interações e

relacioná-los a uma provável mudança estrutural dos fios devido ao tratamento térmico, foi feita uma análise das interações magnéticas, dipolares e de troca, por meio de medidas de *plot de Henkel* e curvas delta m, ( $dm$  ou  $\Delta m$ ), para as duas amostras (300 K e 400 K). Os resultados serão mostrados e discutidos na próxima seção.

## 5.6 INTERAÇÕES MAGNÉTICAS EM NANOFIOS DE NÍQUEL

As interações magnéticas dentro do arranjo, influenciam seu comportamento magnético. Com o intuito de analisar que tipo de interação temos nas amostras tratadas de não-tratadas termicamente, foram realizadas medidas de curvas de Magnetização Remanente Isotérmica (MRI(H)) e de Magnetização Remanente Desmagnetizante (MRD(H)) em função do campo externo aplicado. A partir desses resultados foi possível caracterizar qualitativamente os tipos de interações magnéticas existentes para os dois tipos de amostras por meio das curvas de *plot de Henkel* e  $dm \times H$ .

Figura 46 - Curva  $dm$  e *plot de Henkel* para a amostra de nanofios de níquel (a) não-tratadas e (b) tratadas termicamente à 400K.



No gráfico  $dm \times H$  da Fig. 46(b), para amostras não tratadas termicamente, é possível observar que as curvas dos fios de níquel apresentam interações predominantemente desmagnetizantes, ou seja, do tipo dipolares. Isso porque em toda as regiões das curvas, para todos os ângulos de aplicação, prevalece a condição em

que  $dm < 0$ , o que caracteriza justamente a condição para a prevalência das interações dipolares. Essas medidas sugerem que nos fios não tratados termicamente, devido à forte presença de regiões de contornos de grão e demais defeitos superficiais (regiões de *pinnig*), ocorre uma barreira à propagação das paredes de domínio fazendo com que cada grão se comporte como sendo um único domínio magnético.

Essas mesmas curvas, obtidas agora para as amostras tratadas termicamente à 400 K (Fig. 46(a)) sugerem que, especificamente para a curva  $\theta=90^\circ$ , a predominância é a de interações do tipo magnetizante ou interações de troca, onde prevalece a condição em que  $dm > 0$  (Fig. 46(b)). Essa mudança de comportamento pode ser entendido na medida em que o aquecimento das amostras tende a diminuir a quantidade de defeitos e de regiões amorfas entre os grãos que compõem o nanofio (contornos de grãos). Como a prevalência de um ou outro tipo de interação acaba por influenciar no modo de reversão da magnetização, essas medidas de interação magnética sugerem que para cada um dos tipos de amostras prevalece um modo específico de reversão da magnetização.

A Análise desses resultados e o seu aprofundamento através da elaboração de modelos quantitativos para o cálculo das interações magnéticas existentes neste tipo de arranjo, resultou em uma nova frente de estudos do nosso grupo de magnetismo e encontra-se em fase de desenvolvimento.

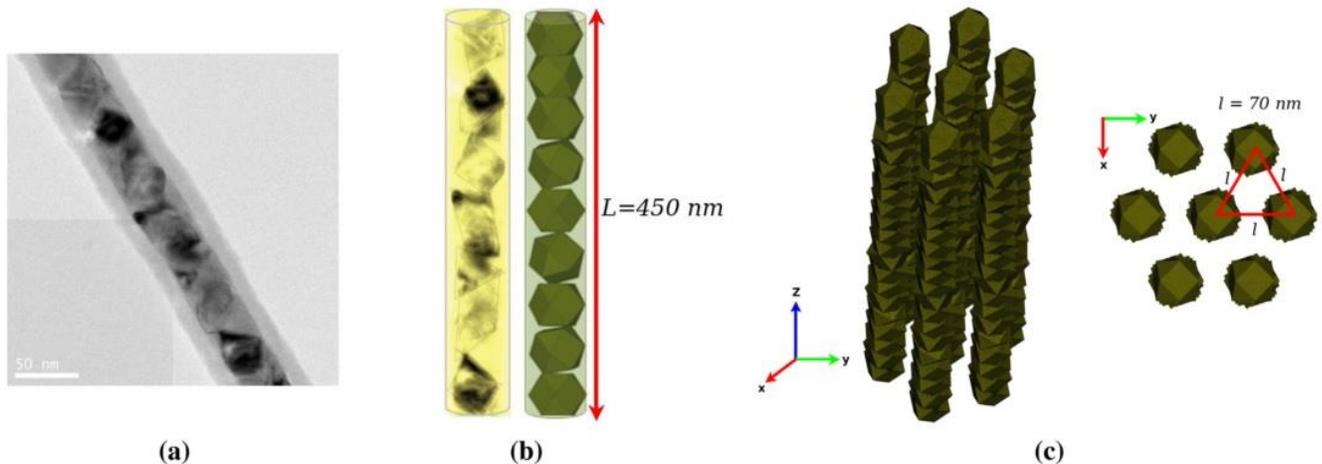
## 5.7 SIMULAÇÕES MICROMAGNÉTICAS

Os dados de microscopia eletrônica de transmissão foram utilizados como ponto de partida para o modelo proposto na simulação micromagnética para nanofios de níquel eletrodepositados. Utilizou-se a análise de imagem de campo escuro e propôs o formato de cristal real para o nanofio depositado utilizando-o para a geração da rede de elementos finitos no modelo numérico usando o pacote de *software* de simulação micromagnética NMAG (FISCHBACHER et al., 2007), o qual emprega o método híbrido de aproximação em elemento finito/ elemento de contorno no objeto simulado. As equações resolvidas geraram as curvas que descrevem a dependência da coercividade com o ângulo de aplicação do campo magnético externo. A mesma análise foi realizada

para os dados de remanência magnética e comparada com os resultados experimentais.

Para o modelo micromagnético os objetos considerados foram nanofios policristalinos, compostos por vinte cuboctaedros de 30 nm, orientados aleatoriamente de acordo com os resultados do TEM (Fig. 47(a)). Na simulação, consideramos uma matriz hexagonal de sete nanofios de 450 nm para o tamanho longitudinal e a distância centro a centro entre cada um como sendo  $l = 70$  nm (Fig. 47(b) e (c)). É importante dizer que os nanofios utilizados na simulação são bem menores que os fios reais devido a limitações computacionais, e que isto não compromete a análise do comportamento geral das respostas magnéticas obtidas.

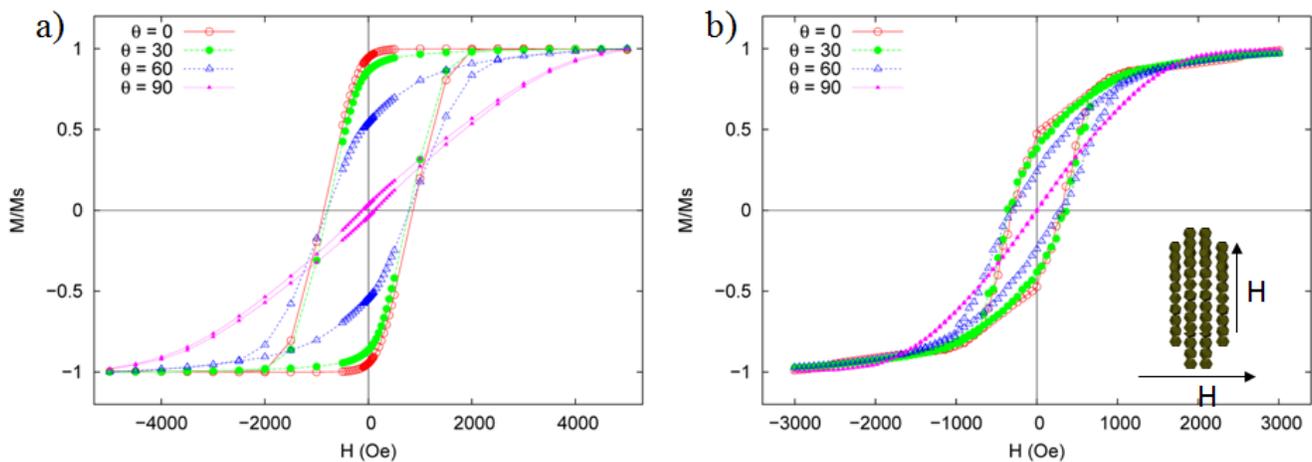
Figura 47 - (a) Microscopia eletrônica de transmissão para o nanofio de níquel eletrodepositado, (b) a geometria que representa os parâmetros usados nos cálculos e o perfil lateral do nanofio e (c) a rede utilizada para a simulação micromagnética.



Os parâmetros magnéticos utilizados na simulação foram:  $K_1 = -5700$  J/m<sup>3</sup>,  $A = 9 \times 10^{-11}$  J/m e  $M_S = 4.9 \times 10^5$  A/m, que correspondem aos parâmetros tipicamente utilizados para amostras de níquel (WHITTENBURG; DAO; ROSS, 2001). O comprimento de troca, definido como  $l_1 = \sqrt{2A/\mu_0 M_S^2}$ , é em torno de 7.72 nm, para o níquel. Os grãos foram gerados através do pacote de software NETGEN, onde os tamanhos de celas foram definidos em 6 nm, menores portanto do que o comprimento de troca para o níquel (SCHÖBERL, 1997). O cálculo para o ciclo de histerese foi

efetuado variando-se a direção de aplicação do campo magnético externo em relação ao eixo longo do nanofio. O Campo H aplicado variou de +3003.4 Oe à -3003.4 Oe em ciclo completo, com passos de 60 Oe. Na Figura 51 é mostrado o resultado dos ciclos de histerese experimentais 48(a) e simulados (b), obtidos para os ângulos de 0° (paralelo), 30°, 60° e 90°(perpendicular):

Figura 48 - (a) ciclo de histerese obtido a partir das simulações micromagnéticas comparado com as (b) curvas experimentais.

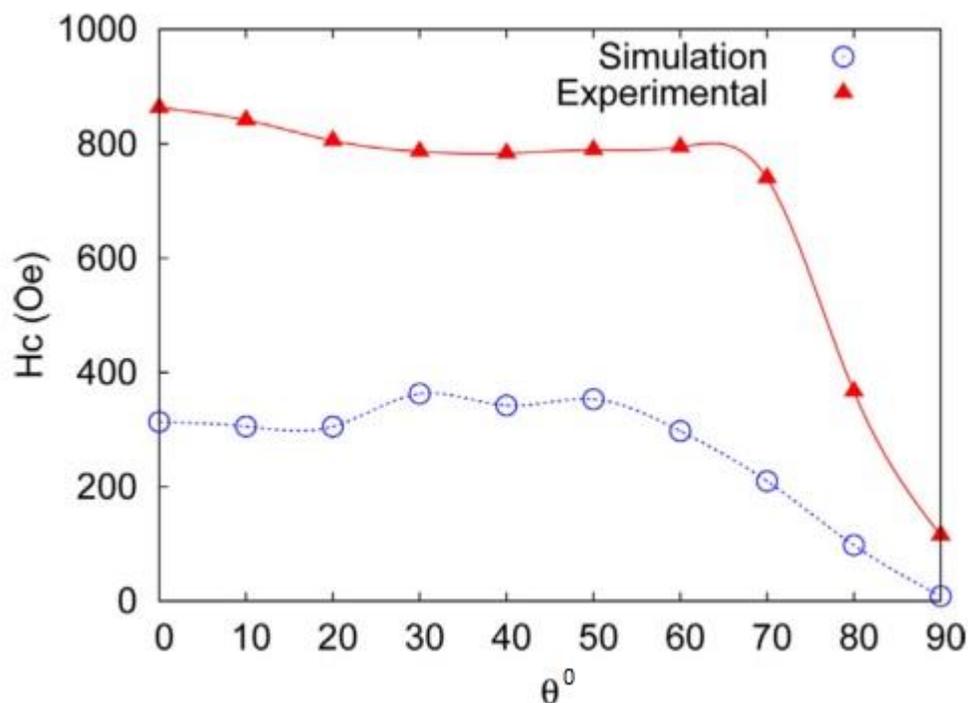


Analisando e comparando o comportamento das curvas  $M/M_s \times H$  experimentais e simuladas fica bastante claro a diferença, principalmente, nos parâmetros críticos de remanência e coercividade. O principal fator que determina esta mudança de comportamento está relacionada a dois fatores preponderantes; a extensão do arranjo magnético e o comprimento individual de cada um dos fios. O primeiro tem participação direta na interação dipolar, de longo alcance, presente entre os fios. Já o segundo, o tamanho dos fios, determina a influência da anisotropia de forma e do fator desmagnetizante de cada elemento. O comportamento dos ciclos de histerese em função desses parâmetros, em nanofios de níquel, já foi exaustivamente estudado por diversos autores (DELLIS et al., 2013; FODOR; TSOI; WENGER, 2003; HERTEL, 2001; XUE et al., 2003).

Fazendo um recorte do comportamento individual das curvas de remanência e coercividade em função do ângulo  $\theta$ , novamente, fazendo uma comparação entre os

resultados experimentais e simulados pode-se extrair algumas informações fundamentais. A Figura 49 mostra os resultados do cálculo das posições de equilíbrio para as momentos magnéticos.;

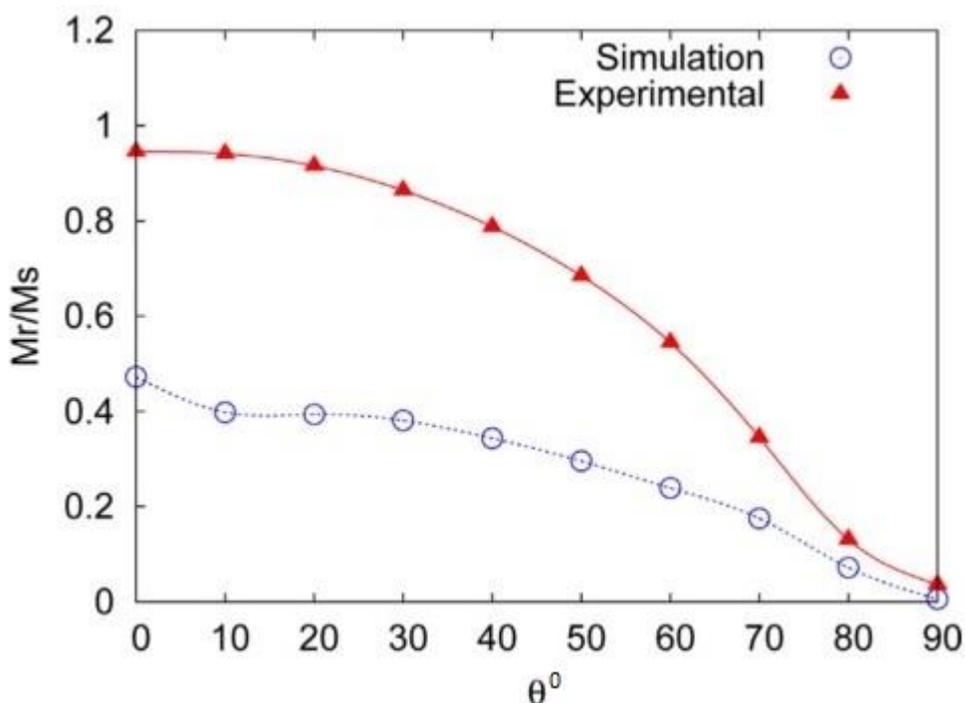
Figura 49 – Dependência angular para a coercividade de acordo com as observações experimentais (curva vermelha) e de acordo com os valores calculados formam a configurações de equilíbrio dos momentos magnéticos (curva em azul).



A curva experimental para a coercividade dos fios em função do ângulo do campo aplicado, em vermelho, é apresentada e está de acordo com os valores e comportamento relatados na literatura. Nota-se que o formato da curva não é o perfil típico de curva para rotações coerentes (VILANOVA VIDAL et al., 2015) e, para ângulos baixos, os valores máximos de coercividade são atingidos. Além disso a derivada da curva diminui à medida que o campo magnético é inclinado em relação ao eixo do fio. A curva azul, na mesma figura, corresponde à simulação da situação descrita acima. Nela podemos destacar o formato semelhante para todos os ângulos, quando comparada com a curva experimental, principalmente para a configuração perpendicular em 90° graus.

A Figura 50 apresenta a mesma comparação entre experimento e simulação, agora para a remanência dos fios magnéticos como uma função do ângulo de aplicação do campo magnético. Da figura percebe-se uma grande correspondência se compararmos o perfil da curva experimental com aquela extraída da simulação a partir de um formato realista dos nanofios estudados, corroborando a proposta fundamental deste trabalho que é a utilização da microscopia eletrônica de transmissão como um ponto de partida fundamental para a simulação micromagnética e a proposição de novos modelos em reversão de magnetização.

Figura 50 – Dependência angular para a remanência de acordo com as observações experimentais (curva em vermelho) e de acordo com os valores calculados formam a configuração de equilíbrio dos momentos magnéticos (curva em azul).

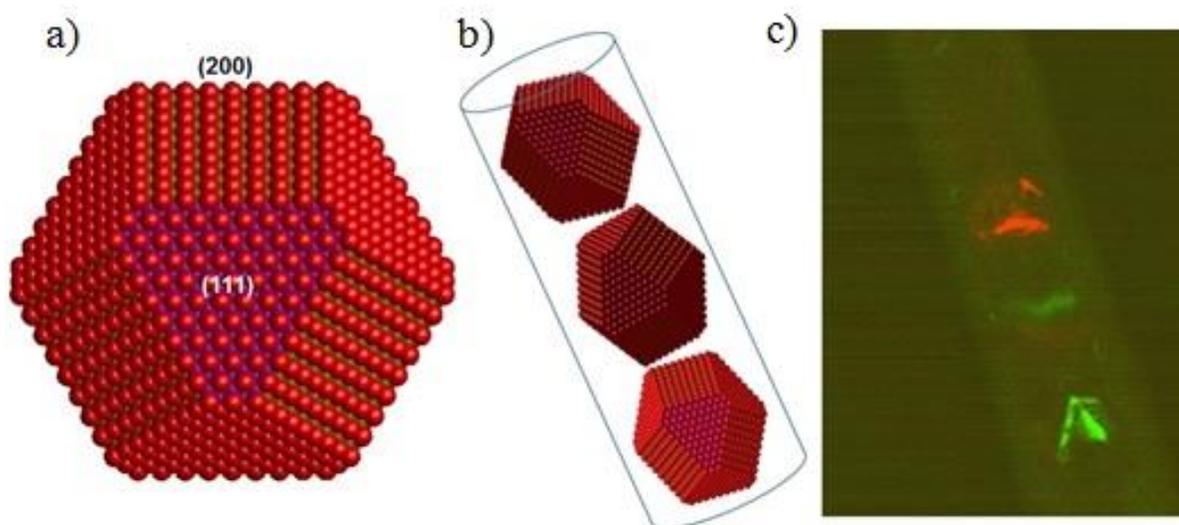


## 5.8 SIMULAÇÕES DE IMAGENS HRTEM

A partir das informações acerca das características estruturais e morfológicas dos nanofios, bem como de sua superfície, foram feitas simulações com o intuito de garantir a interpretação correta das imagens que foram obtidas de maneira experimental, e assim poder compará-las. Para isso foi construído o modelo da

estrutura, determinada a partir das caracterizações microscópicas, utilizando o *software* Generator, que roda sobre a plataforma do *Matlab*. Levando-se em conta todos os parâmetros envolvidos na composição dos nanofios de níquel estudados nesta tese, e já citados em seções anteriores, a modelagem foi levada a efeito considerando-se a característica policristalina e o formato geométrico de cada um dos grãos constituintes do fio (um cuboctaedro (111), que apresenta faces regulares dos planos (111) e (200)). A Figura 51 mostra o resultado desta estrutura gerada pelo *Generator*:

Figura 51 - (a) Estrutura cuboctaedra construída com o software *Generator* e a comparação do (b) modelo criado com (c) a estrutura real dos nanofios.



Para a simulação a espessura do grão foi definida como sendo da ordem de 30 nm. O arquivo que contém as informações acerca das posições e das características atômicas do cristal é salva no formato *.cfg*, o qual é lido pelo *software* de simulação *QSTEM*.

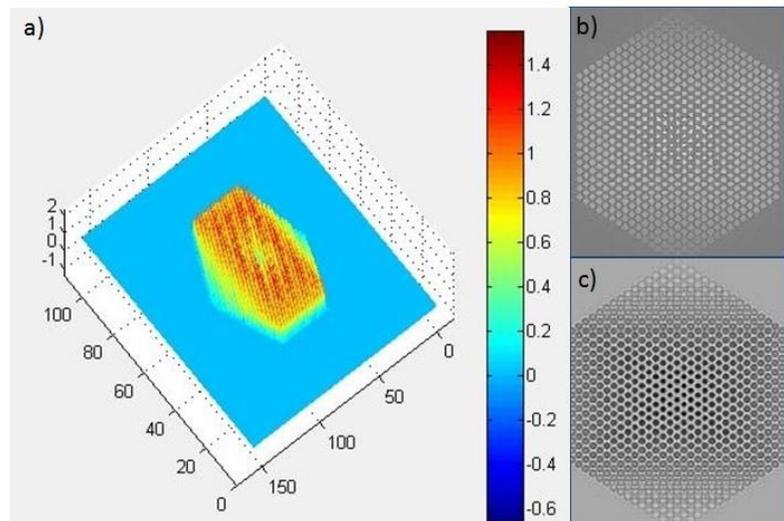
Como já foi dito no capítulo 4 é necessário aproximar os parâmetros da simulação de forma a reproduzirem, com a maior fidelidade possível, a configuração real do microscópio utilizado na obtenção dos dados experimentais. No caso deste trabalho, a simulação foi feita sob a configuração do microscópio Titan-80-300. A tabela 4 abaixo mostra os parâmetros utilizados na simulação:

Tabela 4 - Parâmetros de simulação utilizados na obtenção de imagens HRTEM

Parâmetro	Quantidade
Voltagem de aceleração	300 Kv
Comprimento de onda	1.97 pm
Limite de informação	80 pm
Defocus (Scherzer)	54.3 n
Aberração esférica	2.0 mm
Aberração cromática	1.28 mm
Ângulo de semiconvergência	0.2 mrad
Resolução ponto-a-ponto	0.8 nm

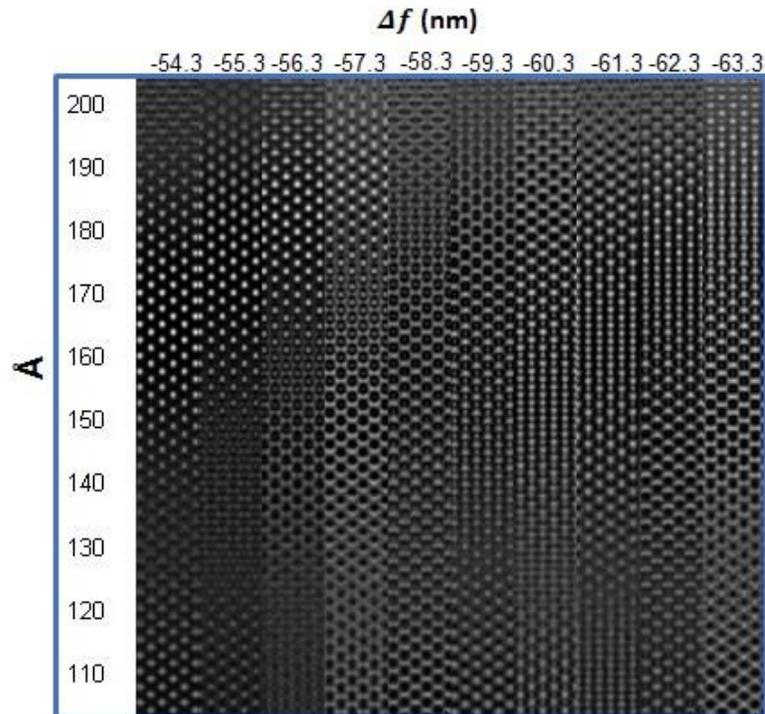
Os resultados da simulação são mostrados em uma janela na qual é possível visualizar o padrão sob diferentes modos, tais como intensidade, fase ou módulo da função de onda incidente. A Figura 52 mostra os resultados para cada um em (a), (b) e (c), respectivamente:

**Figura 52** - Diferentes modos de visualização do padrão de interferência gerado através da simulação do grão de níquel. (a) intensidade, (b) fase e (c) modulo da onda incidente



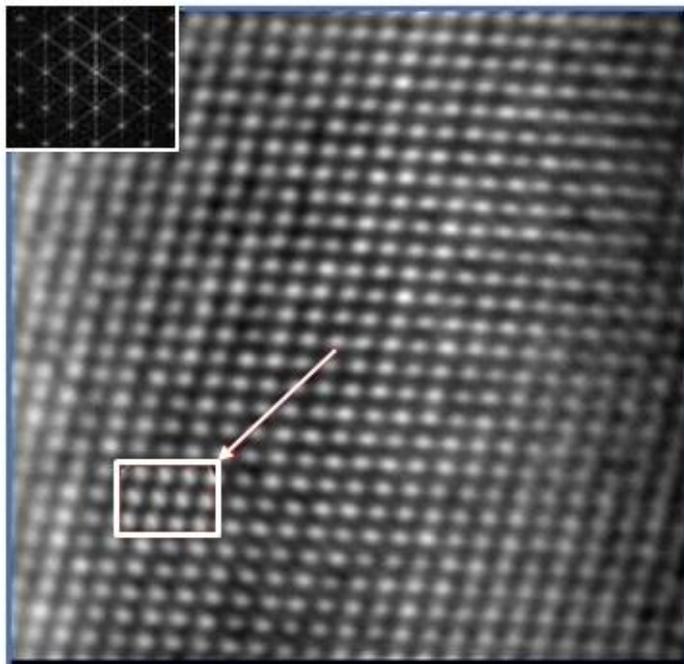
Um mapa focal com imagens simuladas no eixo de zona [011], em função da espessura e da distância focal, também foi obtido através do *QSTEM* e é mostrado na Figura 53:

Figura 53 - Mapa focal de imagens HRTEM simuladas através do *software* QSTEM.



O resultado do mapa focal obtido mostra a expressiva variação dos padrões de interferência que surgem devido às mudanças no valor do foco e da espessura da amostra. O valor inicial para o defocus, -54.3 nm, foi calculado como sendo o foco de *Scherzer*, que é a condição ótima de foco para imagens de HRTEM, e o passo na sua variação foram de um decremento de -1 nm para cada imagem. Analisando o mapa, identifica-se um padrão semelhante ao observado experimentalmente próximo à região de  $\Delta f = -56.3$  nm e espessura da ordem de 18 nm. Inserindo a região simulada na imagem original é possível observar um excelente grau de concordância, indicando que a simulação obteve uma reprodução do padrão de interferência observado nas imagens originais, dentro de um valor aceitável, a partir das características originais da amostra simulada. O resultado é mostrado em destaque (retângulo branco) na Figura 54:

Figura 54 - Imagem experimental com região simulada inserida em destaque e o padrão de difração no eixo de zona [011] obtido da simulação.



## 6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Após a discussão e análise dos estudos realizados, e fazendo um balanço dos resultados alcançados através deste trabalho de doutorado, é possível afirmar que a proposta de se utilizar a microscopia eletrônica de transmissão, de forma intensiva e nos mais variados modos de obtenção de imagens, como uma ferramenta fundamental para o entendimento dos mecanismos de magnetização em arranjos de nanofios ferromagnéticos, foi bem-sucedida. A partir das imagens de TEM por contraste de difração, utilizando principalmente os modos *dark field* e *weak beam*, foi possível elaborar um modelo de estrutura para os nanofios e modelá-los como sendo uma cadeia de grãos de níquel cujo formato de cada um individualmente é o cuboctaedro. O modelo proposto foi submetido a uma série de simulações computacionais das quais se obteve medidas magnéticas de coercividade, remanência e saturação para diferentes ângulos, os quais apresentaram um elevado grau de concordância em seu comportamento quando comparadas com as medidas experimentais.

Além disso, outro resultado importante obtido, foram as medidas, por meio de técnicas de análise de imagens HRTEM (GPA e PPA), de campos de tensão e deslocamentos interplanares nas famílias de planos que formam a rede cristalina dos grãos de níquel em um nanofio. Deslocamentos de ordem de  $\pm 3\%$ , em média, foram medidos para as famílias (111) e (200). Esta característica estaria relacionada a elementos de carga que surgem devido à direção preferencial de crescimento do fios, determinada através de medidas de DRX como sendo a direção [111]. Do mesmo modo, defeitos superficiais observados por HRTEM (discordâncias, *twins*, contornos de grão e *stacking faults*) também devem contribuir fortemente para o desarranjo atômico e, conseqüentemente, o aparecimento de zonas de tensão dentro do arranjo. Uma nova linha de investigação, a partir desses resultados de tensão, surgiu dentro no nosso grupo de pesquisa e encontra-se em fase de desenvolvimento, na medida em que estas medidas de deslocamento estão associadas ao termo de anisotropia magnetoelástica (ou magnetostricção) e devem ser levadas em consideração quando do cálculo do Campo efetivo para este tipo de sistema.

Medidas magnéticas por meio de um VSM foram realizadas em amostras não-tratadas (300 K) e tratadas (400 K) termicamente, de onde se confirma o eixo de fácil magnetização como sendo o paralelo ao eixo do fio, além de se observar uma possível mudança de ordem estrutural nos fios, devido ao aquecimento, que acaba por influenciar no comportamento das curvas de histerese, bem como nos valores dos parâmetros críticos (remanência e coercividade) medidos. Medidas de interação magnética por meio de *plots de Henkel* e curvas  $dm \times H$  mostram que há, de fato, uma mudança no tipo de interação dominante, devido ao tratamento térmico, que justifica a mudança no comportamento magnético entre os dois tipos de amostras.

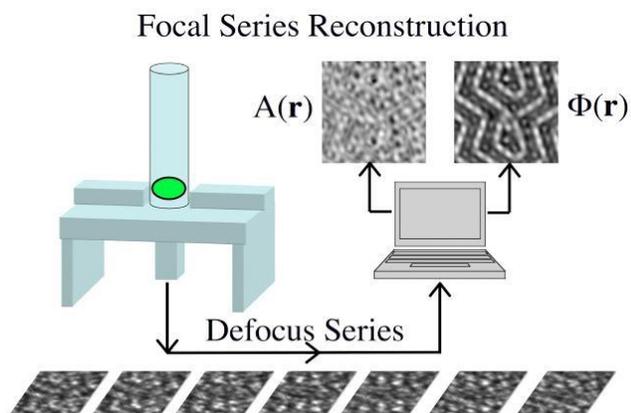
Outro resultado fundamental foi a realização de simulações computacionais micromagnéticas, utilizando o modelo de estrutura para o nanofio de níquel concebido a partir da observação e análise das imagens de TEM. Os resultados obtidos dessas simulações apresentam uma boa concordância quando comparados com os resultados experimentais, indicando que a elucidação das respostas magnéticas, para esse tipo de sistemas, passa necessariamente pela correta interpretação da nanoestrutura dos objetos que o compõe

Por fim, simulações de imagens HRTEM no eixo de zona [011], utilizando parâmetros idênticos aos utilizados no momento da obtenção experimental do TEM, foram realizadas com o intuito de ratificar o modelo de estrutura para o nanofio proposto na tese.

Algumas observações devem ser feitas no sentido de melhorar ainda mais os resultados obtidos até aqui. A primeira observação diz respeito à necessidade de se obter uma série focal da região a ser analisada para posterior reconstrução da onda de saída (EWR – *Exit Wave Reconstruction*). A reconstrução indireta da função de onda de saída da amostra proporciona uma alternativa poderosa de se obter informações estruturais quantitativas com resolução bem melhor do que aquela obtida para apenas uma imagem (ALLEN et al., 2004; KIRKLAND et al., 2009). Esta técnica consiste em se obter uma série de 10 a 20 imagens de uma mesma região, com a distância focal variando de um determinado valor fixo, passando-se de uma posição *underfocus* para *overfocus*. Em seguida, essas imagens são empilhadas uma sobre a outra através de um *software* específico e alinhadas por meio do *cross-correlation*. A partir daí é possível

extrair a informação da fase da onda de saída, e, portanto, reconstruir a imagem livre dos efeitos provocados por aberrações, proporcionando um ganho substancial na resolução. A Figura 55 ilustra este processo:

Figura 55 - esquema representando o método de reconstrução da onda de saída através de uma série focal



FONTE:(ALLEN et al., 2004).

Com essas novas imagens poder-se-iam realizar novas medidas de distâncias interplanares e deslocamentos atômicos, mais precisas, e compará-las com o resultado obtido neste primeiro momento. Seria importante também a obtenção de imagens utilizando o modo HR-STEM. Neste tipo de imagem HR, a imagem é formada pelo contraste-Z e o padrões de interferência gerados não sofrem os efeitos comuns de oscilação da CTF, presente no HRTEM convencional, permitindo uma interpretação direta da imagem formada.

## REFERÊNCIAS

- AHARONI, A. Introduction to the Theory of Ferromagnetism (International Series of Monographs on Physics). p. 336, 1996.
- ALLEN, L. J. et al. Exit wave reconstruction at atomic resolution. *Ultramicroscopy*, v. 100, n. 1–2, p. 91–104, 2004.
- ARANDA, P.; GARCIA, J. M. Porous membranes for the preparation of magnetic nanostructures. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 249, n. 1–2, p. 214–219, 2002.
- BIZIERE, N. et al. Imaging the fine structure of a magnetic domain wall in a Ni nanocylinder. *Nano letters*, v. 13, n. 5, p. 2053–2057, 2013.
- BUTT, M. Z. et al. Grain size and plastic strain as co-determinants of stress-relaxation process in polycrystalline nickel. *Journal of materials science letters*, v. 15, n. 16, p. 1381–1383, 1996.
- CHIN, S. M. G. Y. FORMATION OF DEFORMATION TWINS IN F.C.C CRYSTALS. *ACTA METALLURGICA*, v. 21, n. October, p. 1353–1362, 1973.
- CLEVELAND, C.; LANDMAN, U. The energetics and structure of nickel clusters: Size dependence. *The Journal of Chemical Physics*, v. 94, n. 11, p. 7376, 1991.
- CORTÉS, A. et al. Single-Crystal Growth of Nickel Nanowires: Influence of Deposition Conditions on Structural and Magnetic Properties. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v. 9, n. 3, p. 1992–2000, 1 mar. 2009.
- COWLEY, J. M.; MOODIE, A. F. The scattering of electrons by atoms and crystals. I. A new theoretical approach. *Acta Crystallographica*, v. 10, n. 10, p. 609–619, 1 out. 1957.
- DELLIS, S. et al. Electrochemical synthesis of large diameter monocrystalline nickel nanowires in porous alumina membranes. *Journal of Applied Physics*, v. 114, n. 16, p. 1–6, 2013.
- E.H. FREI, S. SHTRIKMAN, D. T. Critical Size and Nucleation Field of Ideal Ferromagnetic Particles. *PHYSICAL REVIEW*, v. 106, n. 9, p. 1689–1699, 1957.
- ENCINAS-OROPESA, A. et al. Effect of dipolar interactions on the ferromagnetic resonance properties in arrays of magnetic nanowires. *Journal of Applied Physics*, v. 89, n. 11 II, p. 6704–6706, 2001.
- FERT, A; PIRAUX, L. Magnetic nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 200, n. 1–3, p. 338–358, out. 1999.
- FISCHBACHER, T. et al. A systematic approach to multiphysics extensions of finite-

element-based micromagnetic simulations: Nmag. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 43, n. 6, p. 2896–2898, 2007.

FODOR, P. S.; TSOI, G. M.; WENGER, L. E. Modeling of hysteresis and magnetization curves for hexagonally ordered electrodeposited nanowires. *Journal of Applied Physics*, v. 7438, n. 2003, p. 93–96, 2003.

FRANÇA, C. A. et al. Transmission electron microscopy as a realistic data source for the micromagnetic simulation of polycrystalline nickel nanowires. *Computational Materials Science*, v. 128, p. 42–44, 2017.

FUJIMOTO, F. Periodicity of crystal structure images in electron microscopy with crystal thickness. *Physica Status Solidi (a)*, v. 45, n. 1, p. 99–106, 1978.

GALINDO, P. L. et al. The Peak Pairs algorithm for strain mapping from HRTEM images. *Ultramicroscopy*, v. 107, n. 12, p. 1186–93, nov. 2007.

GAMBIN, W. *Plasticity and Textures*. [s.l: s.n.].

GOODMAN, J. W. *Introduction to Fourier Optics McGraw-Hill Series in Electrical and Computer Engineering. Quantum and Semiclassical Optics Journal of the European Optical Society Part B*, v. 8, n. 5, p. 491, 1996.

GRILLO, V.; ROSSI, F. STEM\_CELL: A software tool for electron microscopy. Part 2 analysis of crystalline materials. *Ultramicroscopy*, v. 125, p. 112–129, 2013.

HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M. Nanowires and 1D arrays fabrication: An overview. *Thin Solid Films*, v. 495, n. 1–2, p. 51–63, 2006.

HERNÁNDEZ, E. P. Hernández , Eduardo Padrón Características microestruturas e propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos / Eduardo Padrón Hernández - Recife : O Autor , 2009 . FQ2009-23. 2009.

HERNÁNDEZ, E. P. S. . R. A. A. Effective field investigation in arrays of polycrystalline ferromagnetic nanowires. *Journal of Applied Physics*, n. January, p. 18–21, 2008.

HERTEL, R. Micromagnetic simulations of magnetostatically coupled Nickel nanowires. *Journal of Applied Physics*, v. 90, n. 11, p. 5752–5758, 2001.

HETHERINGTON, C. Aberration correction for TEM. *Materials Today*, v. 7, n. 12, p. 50–55, 2004.

HIMPSEL, F. J. . J. E. O. G. . M. R. F. W. Magnetic nanostructures. *ADVANCES IN PHYSICS*, v. 47, p. 511–597, 1998.

HIRSCH, P. B. 50 Years of transmission electron microscopy of dislocations: Past, present, and future. *Herald of the Russian Academy of Sciences*, v. 76, n. 5, p. 430–436, 2006.

- HOLANDA, J. et al. Effective surface anisotropy in polycrystalline ferromagnetic nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 617, p. 639–641, dez. 2014.
- HÿTCH, M. J.; HOUELLIER, F. Mapping stress and strain in nanostructures by high-resolution transmission electron microscopy. *Microelectronic Engineering*, v. 84, n. 3, p. 460–463, mar. 2007.
- HÿTCH, M. J.; SNOECK, E.; KILAAS, R. Quantitative measurement of displacement and strain fields from HREM micrographs. *Ultramicroscopy*, v. 74, n. 3, p. 131–146, 1998.
- K. ARORA, S. et al. Magnetization Reversal Behaviour of Planar Nanowire Arrays of Fe. *Current Nanoscience*, v. 9, n. 5, p. 6, 2013.
- KAMBE, K. Visualization of bloch waves of high energy electrons in high resolution electron microscopy. *Ultramicroscopy*, v. 10, n. 3, p. 223–227, 1982.
- KAUR, D. et al. Magnetization reversal studies in structurally tailored cobalt nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 344, p. 72–78, 2013.
- KIRKLAND, A. I. et al. Exit Wavefunction Reconstruction. v. 44, n. 1, 2009.
- KIRKLAND, E. J. Image Simulation in Transmission Electron Microscopy. p. 1–14, 2006.
- KIRKLAND, E. J. *Advanced Computing in Electron Microscopy - 2nd Edition*. [s.l: s.n.]. v. 129
- KNOLL, M.; RUSKA, E. *Das Elektronenmikroskop* Zeitschrift f??r Physik, 1932.
- KOCH, C. DETERMINATION OF CORE STRUCTURE PERIODICITY AND POINT DEFECT by. [s.l: s.n.].
- KOCH, C. T.; ÖZDÖL, V. B. Geometric Phase Analysis .pdf. n. October, p. 1–50, 2015.
- LAROZE, D. et al. A detailed analysis of dipolar interactions in arrays of bi-stable magnetic nanowires. *Nanotechnology*, v. 18, n. 2007, 2008.
- LAVÍN, R. et al. Angular dependence of magnetic properties in Ni nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, v. 106, n. 10, p. 2–7, 2009.
- LI, X. et al. Self-assembly mechanism of Ni nanowires prepared with an external magnetic field. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 6, n. 1, p. 2123–2128, 2015.
- LÓPEZ-RUIZ, R. et al. High temperature finite-size effects in the magnetic properties of Ni nanowires. *Journal Of Applied Physics*, v. 112, n. 7, p. 73906, 2012.
- LU, C. et al. Direct Observation of Defect Range and Evolution in Ion-Irradiated Single Crystalline Ni and Ni Binary Alloys. *Scientific Reports*, v. 6, n. February, p. 19994, 2016.

MARTÍN, J. I. et al. Ordered magnetic nanostructures: Fabrication and properties. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 256, n. 1–3, p. 449–501, 2003.

MARTÍNEZ, E.; UBERUAGA, B. P. Mobility and coalescence of stacking fault tetrahedra in Cu. *Scientific Reports*, v. 5, n. V, p. 9084, 2015.

MASUDA, H.; FUKUDA, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb str ... *Science*, v. 268, n. June, p. 1466–1468, 1995.

MEHMOOD, T. et al. Growth mechanism of electrodeposited Fe, Co and Ni nanowires in the form of self-assembled arrays at fixed potential. *International Journal of Electrochemical Science*, v. 11, n. 8, p. 6423–6431, 2016.

MOSKALTSOVA, A. et al. Study of magnetoelastic and magnetocrystalline anisotropies in  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanowire arrays. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 374, n. C, p. 663–668, 2015.

NAVAS, D. et al. Effects of the magnetoelastic anisotropy in Ni nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 2–5, 2008.

NGUYEN, T. M.; COTTAM, M. G. A microscopic theory of the dipole-exchange spin waves in ferromagnetic nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 276, p. 1672–1673, 2004.

NIELSCH, K. et al. Magnetic Properties of 100 NM-Period Nickel Nanowire Arrays Obtained from Ordered Porous-Alumina Templates. *MRS Proceedings*, v. 636, p. 1–6, 2000.

NIELSCH, K.; HERTEL, R.; WEHRSPHORN, R. B. High-Density Nickel Nanowire Arrays. *Springer*, n. January, p. 165–184, 2005.

NOWAK, R. J.; MARTIN, C. R. *Nanomaterials - A Membrane- Based synthetic approach*. 1994.

PAN, H. et al. Growth of single-crystalline Ni and Co nanowires via electrochemical deposition and their magnetic properties. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 109, n. 8, p. 3094–3098, 2005.

RAHMAN, I. . et al. Fabrication and characterization of nickel nanowires deposited on metal substrate. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 262, n. 1, p. 166–169, maio 2003.

RAO, C. N. R. et al. Inorganic nanowires. *Progress in Solid State Chemistry*, v. 31, n. 1–2, p. 5–147, 2003.

RAPOSO, V. et al. Long-range magnetostatic interactions in arrays of nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 222, p. 227–232, 2000.

REIMER, L.; KOHL, H. Transmission Electron Microscopy. [s.l: s.n.].

RODNEY, D.; MARTIN, G. Dislocation pinning by glissile interstitial loops in a nickel crystal: A molecular-dynamics study. *Physical Review B*, v. 61, n. 13, p. 8714–8725, 2000.

RODRÍGUEZ, L. A. et al. Influence of the shape and surface oxidation in the magnetization reversal of thin iron nanowires grown by focused electron beam induced deposition. *Beilstein Journal of Nanotechnology*, v. 6, n. 1, p. 1319–1331, 2015.

RUSKA, J. et al. THE DEVELOPMENT OF THE ELECTRON MICROSCOPE AND. 1986.

SCHERZER, V. O. Über einige Fehler von Elektronenlinsen. *Zeitschrift für Physik*, v. 101, n. 9–10, p. 593–603, 1936.

SCHÖBERL, J. NETGEN - An Advancing Front 2D/3D Mesh Generator Based on Abstract Rules. *Comput Vis Sci*, v. 1, n. 1, p. 41–52, 1997.

SKOMSKI, R. Nanomagnetism. *JOURNAL OF PHYSICS:CONDENSED MATTER*, v. 15, n. 4, p. 841–896, 2003.

SKOMSKI, R. Simple models of magnetism. 2008.

SKOMSKI, R.; ZENG, H.; SELLMYER, D. J. Incoherent magnetization reversal in nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 249, p. 175–180, 2002.

SNOECK, E. et al. Quantitative analysis of strain field in thin films from HRTEM micrographs. p. 157–162, 1998.

SPENCE, J. C. H. High-Resolution Electron Microscopy. THIRD EDIT ed. [s.l: s.n.].

SULTAN, M. S. et al. Template released ferromagnetic nanowires: morphology and magnetic properties. *JSM*, p. 1–23, 2012.

TYUTYUNNIKOV, D. High Resolution Transmission Electron Microscopy investigations of FePt and Au nanoparticles. [s.l: s.n.].

VAN THIEM, L.; TU, L. T.; PHAN, M. H. Magnetization reversal and magnetic anisotropy in ordered CoNiP nanowire arrays: Effects of wire diameter. *Sensors (Switzerland)*, v. 15, n. 3, p. 5687–5696, 2015.

VÁZQUEZ, M. et al. Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of Ni nanowires: Influence of geometric characteristics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 294, n. 2, p. 174–181, jul. 2005.

VÁZQUEZ, M. et al. Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter *Magnetic properties of densely packed*

arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter. *JOURNAL OF APPLIED PHYSICS*, v. 6642, n. 2004, p. 10–13, 2013.

VILANOVA VIDAL, E. et al. A detailed study of magnetization reversal in individual Ni nanowires. *Applied Physics Letters*, v. 106, n. 3, 2015.

WADE, T. L.; WEGROWE, J.-E. Template synthesis of nanomaterials. *The European Physical Journal Applied Physics*, v. 29, n. 1, p. 3–22, 18 jan. 2005.

WANG, Z. Transmission electron microscopy of shape-controlled nanocrystals and their assemblies. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 104, n. 6, p. 1153–1175, 2000.

WESTPHALEN, A.; ZABEL, H.; THEIS-BROHL, K. Magnetic nanowires on faceted sapphire surfaces. *Thin Solid Films*, v. 449, n. 1–2, p. 207–214, 2004.

WHITNEY, T. M. et al. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires. *Science (New York, N.Y.)*, v. 261, n. 5126, p. 1316–1319, 1993.

WHITTENBURG, S. L.; DAO, N.; ROSS, C. A. Micromagnetic studies of hysteresis in nickel pillars. *Physica B: Condensed Matter*, v. 306, n. 1–4, p. 44–46, 2001.

WILLIAMS, DAVID B., CARTER, C. B. *Transmission electron microscopy*. [s.l.: s.n.]. v. 2

XIA, Y. et al. *Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals : Simple*. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 48, n. 1, p. 60–103, 2009.

XUE, K.-H. et al. Magnetic behaviour of arrays of nickel nanowires with small diameter. *Superlattices and Microstructures*, v. 33, n. 3, p. 119–129, mar. 2003.

