



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

ALDO MENDONÇA DO NASCIMENTO JUNIOR

Efeitos da anisotropia unidirecional como possível mecanismo na reversão da magnetização em nanofios

Recife
2020

ALDO MENDONÇA DO NASCIMENTO JUNIOR

Efeitos da anisotropia unidirecional como possível mecanismo na reversão da magnetização em nanofios

Tese apresentada ao Programa de Pós-graduação em Física da Universidade Federal de Pernambuco como requisito parcial à obtenção do título de Doutor em Física.

Área de Concentração: Física da Matéria Condensada e de Materiais

Orientador (a): Eduardo Padrón Hernández

Recife
2020

Catálogo na fonte
Bibliotecária Monick Raquel Silvestre da S. Portes, CRB4-1217

N244e Nascimento Junior, Aldo Mendonça do
Efeitos da anisotropia unidirecional como possível mecanismo na reversão da magnetização em nanofios / Aldo Mendonça do Nascimento Junior. – 2020. 90 f.: il., fig., tab.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández.
Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Física, Recife, 2020.
Inclui referências e apêndice.

1. Física da matéria condensada. 2. Nanofios magnéticos. I. Hernández, Eduardo Padrón (orientador). II. Título.

530.41

CDD (23. ed.)

UFPE- CCEN 2020 - 190

ALDO MENDONÇA DO NASCIMENTO JUNIOR

**EFEITOS DA ANISOTROPIA UNIDIRECIONAL COMO POSSÍVEL
MECANISMO NA REVERSÃO DA MAGNETIZAÇÃO EM NANOFIOS**

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

Aprovada em: 25/09/2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Eduardo Padrón Hernández
Orientador
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Michael Cabrera Baez
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. Renê Rodrigues Montenegro Filho
Examinador Interno
Universidade Federal de Pernambuco

Prof. João Maria Soares
Examinador Externo
Universidade do Estado do Rio Grande do Norte

Prof. Bartolomeu Cruz Viana Neto
Examinador Externo
Universidade Federal do Piauí

À minha mãe, Mônica, ao meu irmão, Álvaro, meu pai, Aldo e minha mulher, Taíssa e todos os meus amigos e familiares com todo meu amor e carinho.

AGRADECIMENTOS

Antes de tudo, agradeço primeiramente a Deus, pois sem as misericórdias dele eu não teria terminado este trabalho.

Gostaria de agradecer ao professor Eduardo Padrón por toda paciência e ajuda durante todo o desenvolvimento deste trabalho. Sei bem que não fui o melhor dos orientandos e muitas vezes quando pensei estar no limite, o seu apoio enquanto orientador me ajudou a esclarecer a mente e entender as coisas, tendo novamente estímulo e gana para concluir o doutorado.

Agradeço especialmente a minha mãe, uma verdadeira guerreira que se sacrificou a vida inteira para que hoje fosse possível realizar esse sonho. Todas as vezes que pensei em desistir, a senhora foi um combustível que me fez permanecer lutando. Agradeço ao meu pai, que tantas vezes me aconselhou e ajudou a passar por mais essa fase em minha vida.

Gostaria de agradecer também a minha esposa, Taíssa, que mesmo sendo tão jovem, esteve na parte final deste trabalho me dando todo apoio necessário para que fosse possível o término do doutorado, ficando muitas vezes a noite inteira acordada comigo me motivando e me ajudando a escrever. Agradeço ao meu irmão, Álvaro, meu herói e segundo pai. Seus conselhos e confiança foram um combustível a mais quando pensei que não conseguiria. Agradeço a todos os meus familiares que, direta ou indiretamente, me ajudaram e me motivaram durante o doutorado.

Sou grato também a alguns amigos que considero como irmãos. São eles: Wellington Moreira, Júlio Cesar, Roque Luiz, Herrison, Emerson, Antônio, Carlos Humberto, Rodolpho Raphael, Tiago Moura, Henrique Genecy e Maria Jéssica. Os três primeiros, em especial, por terem me aguentado durante a graduação. O primeiro principalmente por ter acreditado em mim quando nem mesmo eu acreditaria.

Agradeço aos meus amigos do IFPA-Campus Óbidos, que me motivaram a todo momento enquanto me abria sobre as dificuldades de escrever uma tese me motivaram e acreditaram que eu conseguiria terminar e continuar trabalhando.

Agradeço aos meus irmãos do Esquadrão de Cristo Ministério Motociclístico por todas as vezes que compreenderam minha ausência nas atividades e por sempre serem irmãos pra mim.

Aos membros do corpo docente e do corpo administrativo do Departamento de Física da UFPE pelo empenho e dedicação em suas atividades.

Gostaria de agradecer especialmente às agências de fomento FACEPE, CAPES, FINEP, CNPq. Gostaria de agradecer também ao Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco por ceder laboratórios e equipamentos para a produção e análise de amostras que foram utilizadas no desenvolvimento deste trabalho. Agradeço também ao Instituto de Física da Universidade Federal de Goiás por medidas realizadas em amostras que contribuíram significativamente nos resultados aqui expostos. Agradeço também ao Instituto Federal do Pará por todo apoio e compreensão durante a parte final desta tese, tendo em vista meu vínculo como professor desta instituição. .

RESUMO

Neste trabalho se apresenta uma análise das propriedades magnéticas de nanofios de Ni e Co depositados em membranas porosas de alumina. Os fios produzidos aqui possuem comprimento $L = 600$ nm, diâmetro $D = 30$ nm e distância centro a centro $d = 60$ nm. O objetivo principal é verificar a possibilidade de efeitos de interação de troca local na superfície dos nanofios ferromagnéticos e pequenas partículas de seus óxidos antiferromagnéticos. A dependência angular da coercividade e o comportamento desta grandeza em função da temperatura, indicam a possibilidade de efeitos locais de interação ferromagnético/antiferromagnético. Nestes locais a ancoragem dos momentos magnéticos atuaria como barreira energética que modifica o comportamento magnético dos nanofios. Análises por difração de raios X mostram que existem óxidos de níquel e de cobalto na estrutura dos nanofios de níquel e cobalto, respectivamente. Foi apresentada uma análise combinando efeitos de energia magnetostrictiva e unidirecional local e verificamos que esta última contribuição tem um papel importante.

Palavras-chaves: Nanofios magnéticos. Curvas de magnetização. Membrana de alumina. Propriedades magnéticas. Microestrutura.

ABSTRACT

In this work we present a study of the magnetic properties of Ni and Co nanowires in porous alumina membranes. Both samples present nanowires with length $L = 600$ nm, diameter $D = 30$ nm and center-to-center spacing $d = 60$ nm. The main objective is to verify the possibility of interaction effects of local exchange on the surface of the nanowires ferromagnetic and small particles of its antiferromagnetic oxides. The angular dependence on coercivity and the behavior of this quantity as a function of temperature, indicate the possibility of local effects of interaction ferromagnetic / antiferromagnetic. In these places the anchoring of the magnetic moments would act as an energy barrier that modifies the magnetic behavior of the nanowires. X-ray diffraction analyzes show that oxide nickel and cobalt in the structure of the nickel and cobalt nanowires, respectively. An analysis was presented combining effects of magnetostrictive energy and local unidirectional and we verify that this last contribution has an important role.

Keywords: Magnetic nanowires. Magnetization curves. Alumina templates. Magnetic properties. Microstructure.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Linhas contínuas representam flutuações da magnetização com a posição atômica. Os pontos representam átomos e a linha tracejada a média mesoscópica da magnetização. Além disso, M_S é a magnetização de saturação e $M(r)$ a magnetização local. Figura extraída de (COEY, 2010).	16
Figura 2	– Ilustração de um elipsóide. Em um elipsóide prolato, $a = b$	20
Figura 3	– Ilustração das direções do campo magnético aplicado, desmagnetizante e da magnetização em uma amostra magnética.	21
Figura 4	– Ilustração esquematizada do mecanismo de magnetostricção na escala atômica. Com a aplicação e o incremento do campo magnético, os momentos do material se alinham com o campo, mudando as dimensões do material. Imagem retirada de (CULLITY; GRAHAM, 2011).	25
Figura 5	– Magnetostricção de cristal de ferro na direção $[100]$. Imagem retirada de (CULLITY; GRAHAM, 2011).	26
Figura 6	– Curva de histerese para amostra de nanofios ferromagnéticos. Na imagem é possível notar o campo de saturação, H_S , o campo de nucleação, H_n e o campo coercitivo, H_c . Imagem extraída de (JÚNIOR, 2014).	30
Figura 7	– Esquematização de um microscópio eletrônico de varredura. Imagem retirada de (MALISKA, 2005).	33
Figura 8	– Ilustração de diferença de caminho ótico entre raios refletidos por superfícies adjacentes de um cristal. Na imagem, d é o espaçamento entre planos atômicos paralelos. Imagem retirada de (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996).	34
Figura 9	– Esquematização de um magnetômetro de amostra vibrante. Imagem retirada de (JUNIOR, 2015).	35
Figura 10	– Esquema de sensor de fluxo de SQUID de corrente contínua. Imagem retirada de (CULLITY; GRAHAM, 2011).	36
Figura 11	– Ilustração de membrana porosa de alumina. Em a), visão geral da membrana. Em b), um corte transversal especificando diâmetro D dos poros e distância d entre eles, além da largura t da barreira de alumina e da espessura da membrana. Imagem retirada de (CAMPOS, 2016).	38
Figura 12	– Ilustração do aparato usado nos processos de anodização e polimento eletroquímico. Usa-se dois eletrodos, um sendo a placa de alumínio e o outro, um contra eletrodo de grafite. Ambos são conectados ao potenciostato e este é ligado a um computador onde os parâmetros da anodização são setados.	40
Figura 13	– Superfície metálica após lavagem ultrassônica com acetona e antes do polimento eletroquímico em a) e após polimento eletroquímico em b). Imagem extraída de (HERNÁNDEZ, 2009).	40

Figura 14 – Vista superior de membrana porosa de alumina vista a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura.	42
Figura 15 – Fabricação de membrana de alumina e arranjos de nanofios. Em a) está ilustrada a placa de alumínio antes do polimento. Em b) , a membrana porosa sobre a placa de alumínio. Em c) , a formação dos subporos através da redução da voltagem de anodização. Em d) , os nanofios depositados na membrana. Imagem retirada de (HERNÁNDEZ, 2009).	43
Figura 16 – Nanofios de Ni depositados em membranas de alumina. Em a), uma visão lateral do arranjo. Em b), tem-se uma visão superior dos fios depositados na membrana porosa.	44
Figura 17 – Seção transversal de arranjos de nanofios de Co depositados em membrana porosa de Al_2O_3	45
Figura 18 – Nanofios de Co depositados em membranas de alumina. Em a), tem-se uma vista lateral dos arranjos e em b) um ângulo diferente.	45
Figura 19 – Mapeamento de EDS obtido para a amostra de nanofios de Ni depositados à frequência de 60 Hz, à esquerda e obtido para amostras de Ni depositados à frequência de 200 Hz, à direita.	46
Figura 20 – Mapeamento de EDS obtido para a amostra de nanofios de Co depositados à frequência de 60 HZ, à esquerda e obtido para amostras de Co depositados à frequência de 200 Hz, à direita.	46
Figura 21 – Difractograma de raio-X para amostras de nanofios de níquel e de cobalto. Para ambas as amostras, é possível notar a coexistência de fases metálicas com fases óxidas.	48
Figura 22 – Esquematização de arranjo hexagonal de nanofios com tamanho L, diâmetro D e distância centro a centro d. É possível observar também a direção de aplicação do campo magnético \vec{H}	49
Figura 23 – Curvas de histerese para arranjos de nanofios de Ni depositados em membranas de alumina a) com frequência de deposição 60 Hz e b) com frequência de deposição 200 Hz.	50
Figura 24 – Curvas de histerese para arranjos de nanofios de Co depositados em membranas de alumina a) com frequência de deposição 60 Hz e b) com frequência de deposição 200 Hz.	52
Figura 25 – Coercitividade em função do ângulo de aplicação do campo magnético para Ni e Co. Os fios foram eletrodepositados com corrente alternada em diferentes frequências.	54
Figura 26 – Dependência angular da remanência reduzida para arranjos de nanofios de Ni e Co. Os fios foram eletrodepositados com corrente alternada em diferentes frequências.	56

Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida usando elétrons re- troespalhados de arranjos de nanofios de Ni (a) e Co (b).	58
Figura 28 – Curvas de histerese calculadas a partir de simulação micromagnética com campo magnético aplicado paralelo ao eixo dos nanofios com dispersões de comprimento $\sigma = 0, 15, 62, 49, 92, 47 \text{ nm}$. Imagem retirada de (GUERRA et al., 2020).	60
Figura 29 – Dependência angular da a) coercitividade e da b) remanência calculadas com dispersões de comprimento $\sigma = 0, 15, 62, 49, 92, 47 \text{ nm}$ a partir de simulação micromagnética. Imagem retirada de (GUERRA et al., 2020). . . .	60
Figura 30 – Diagrama esquemático de estresses atuando em um nanofio de Ni devido ao resfriamento da amostra. Imagem extraída de (KUMAR et al., 2006)	62
Figura 31 – Curvas de histerese para arranjos de nanofios de Ni em 50 K e 300 K usando diferentes frequências de deposição.	65
Figura 32 – Histerese para nanofios de Co em 50 K e 300 K em diferentes frequências de deposição.	66
Figura 33 – Campo coercitivo em função da temperatura para diferentes frequências de deposição. Em a), tem-se os resultados para arranjos de nanofios de Ni enquanto que em b), os resultados para arranjos de nanofios de Co.	67
Figura 34 – Ilustração de efeito de anisotropia unidirecional ou <i>exchange-bias</i> na histe- rese de uma amostra. Imagem extraída de (MORRISH, 2001).	72
Figura 35 – Ilustração do acoplamento entre interfaces FM -AFM em um material. Ima- gem extraída de (HERNÁNDEZ, 2003).	72
Figura 36 – Ilustração de nanofio de Ni e fases de óxido de Ni distribuídas na superfície do fio. As setas sobre cada partícula da fase óxida indica as possíveis direções de ancoragem de momentos FM na interface com a fase AFM.	74
Figura 37 – Ilustração de nanofio FM e fases óxidas AFM distribuídas na superfície do fio com diferentes tamanhos cristalinos. Em (a), na temperatura T_1 , ape- nas alguns cristais estão antiferromagnéticos devido à maior temperatura de Néel. Em (b), continuando o resfriamento, todos os cristais AFM são ativa- dos, gerando diferentes regiões de acoplamento unidirecional e ancoragem de momentos em direções aleatórias.	75

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Constantes de anisotropia magnetocristalina em temperatura ambiente . .	24
Tabela 2 – Valores dos campos de saturação para amostras de nanofios de Ni com ângulo de aplicação paralela e perpendicular ao eixo de simetria dos fios. .	51
Tabela 3 – Campos de saturação para amostras de nanofios de Co.	53

LISTA DE SÍMBOLOS

γ	Letra grega Gama
\in	Pertence
δ	Delta
θ	Teta
σ	Sigma
μ	Mi

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REFERENCIAL TEÓRICO	16
2.1	PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ARRANJOS DE NANOFIOS	16
2.1.1	Energia de Troca	17
2.1.2	Anisotropias	19
2.1.2.1	<i>Anisotropia de forma</i>	19
2.1.2.2	<i>Anisotropia magnetocristalina</i>	22
2.1.2.3	<i>Anisotropia Magnetostrictiva</i>	24
2.1.2.4	<i>Interação dipolar entre grãos em um nanofio policristalino</i>	27
2.1.2.5	<i>Interação dipolar entre nanofios</i>	28
2.1.3	Histerese Magnética	29
3	MATERIAIS E MÉTODOS	32
3.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	32
3.2	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	33
3.3	MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	34
3.4	MAGNETÔMETRO SQUID	35
3.5	MEMBRANAS POROSAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO	37
3.5.1	Preparação das Membranas de Alumina	39
3.6	ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOFIOS DE NI E CO	42
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
4.1	RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIOS-X	47
4.2	MEDIDAS MAGNÉTICAS À TEMPERATURA AMBIENTE	49
4.3	RESULTADOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA	61
5	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	77
	REFERÊNCIAS	78
	APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS	88

1 INTRODUÇÃO

Com a revolução tecnológica mundial e a miniaturização de diversos dispositivos, tem-se intensificado o interesse da comunidade científica no estudo de materiais de dimensões cada vez menores (ZARBIN, 2007; PASCHOALINO et al., 2010; CHEN et al., 2016; MAAZ et al., 2016). Dentre estes materiais, nanoestruturas magnéticas como nanofios, nanotubos, filmes finos, nano partículas, têm sido alvo de pesquisas em diversos grupos por sua aplicação em vários sistemas como dispositivos de armazenamento, biomedicina, magnetoótica, ótica-não-linear, entre outros (HERNÁNDEZ, 2009; HERNÁNDEZ; REZENDE; AZEVEDO, 2008; CORNEJO; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2007; ASBAHI et al., 2010).

Tendo em vista seu alto grau de aplicação, especialmente em dispositivos de armazenamento magnético, de spintrônica, além de seu vasto potencial acadêmico, muitos papers têm reportado estudos de nanofios magnéticos preparados utilizando membranas porosas como nanomoldes para seu crescimento (ERTAN; TEWARI; TALU, 2008). Existem dois tipos de membranas mais utilizadas para este fim: as membranas porosas de policarbonato, que são facilmente encontradas no mercado com diâmetros de poros que variam de 10 nm a 300 nm e as membranas porosas de óxido de alumínio ou simplesmente de alumina (VÁZQUEZ, 2015). Estas últimas também se encontram disponíveis no mercado, porém possuem poros de forma irregular, característica indesejável para a preparação de arranjos de nanofios (HERNÁNDEZ, 2009; ERTAN; TEWARI; TALU, 2008).

Dentre os nanofios magnéticos, pode-se dizer que nanofios de níquel, cobalto e suas ligas têm sido estudados por vários grupos de pesquisa no mundo (ERTAN; TEWARI; TALU, 2008; ENCINAS-OROPESA et al., 2001; SELLMYER; ZHENG; SKOMSKI, 2001a; HERNÁNDEZ, 2009; CARRIGNAN et al., 2007). Pesquisadores têm buscado uma melhor compreensão das propriedades estáticas e dinâmicas desses sistemas.

O estudo do comportamento magnético dos nanofios em função de parâmetros dos fios como o seu diâmetro, da distância entre eles, comprimento dos fios e temperatura tem sido um dos temas de publicações em revistas (HERNÁNDEZ, 2009; TRUSCA et al., 2008; ZENG et al., 2002b; MENESES et al., 2018; TEHRANI et al., 2016). Outros trabalhos buscam caracterizar o processo de reversão da magnetização destes fios em função de sua geometria (GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018).

A dependência da coercitividade com a temperatura tem sido objeto de muitos estudos. Esses estudos geralmente envolvem os efeitos da anisotropia magnetostrictiva e sua competição com a anisotropia de forma. Muitos efeitos são explicados usando argumentos baseados nesta competição. No entanto, ainda há questões a serem respondidas e, com objetivo de elucidar algumas dessas questões, surge este trabalho. É feita uma análise da influência da microestrutura no comportamento magnético de nanofios de Ni e Co. Para isso, os fios foram eletrodepositados em membranas porosas de alumina em diferentes frequências de deposição.

Depois, os fios obtidos foram analisados a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e seu comportamento magnético foi obtido a partir de magnetometria de amostra vibrante (VSM) e magnetômetro SQUID à temperatura ambiente para campos aplicados em diferentes ângulos e com diferentes temperaturas.

Este trabalho está dividido em quatro capítulos. No capítulo 2, é feita uma revisão bibliográfica sobre conceitos físicos relacionados a materiais ferromagnéticos. Estes serão fundamentais no estudo dos resultados obtidos experimentalmente. No capítulo 3, descreve-se os materiais, equipamentos e métodos utilizados na produção e análise das amostras de nanofios. Neste capítulo, são apresentados também os resultados das caracterizações microestruturais e morfológicas de nossos arranjos. No capítulo 4 são apresentados resultados de medidas magnéticas com nossos sistemas e todos os resultados são discutidos. Por fim, no capítulo 5, as conclusões e perspectivas deste trabalho são apresentadas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

Neste capítulo, faz-se uma revisão bibliográfica sobre os principais conceitos associados com as propriedades magnéticas de nanofios depositados em membranas porosas de alumina e se discute os principais trabalhos que vêm sendo publicados sobre este assunto nas últimas décadas.

2.1 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE ARRANJOS DE NANOFIOS

A magnetização $\vec{M}(\vec{r}, t)$ é definida como uma densidade volumétrica de momentos magnéticos ($\vec{\mu}$) em um volume finito. Em escala atômica, o momento magnético é uma grandeza física ligada aos momentos angulares orbitais e de spin de cada elétron no átomo (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996; COEY, 2010; BERTOTTI, 1998). Pode-se mostrar que o momento magnético do elétron, orbital ou de spin, está relacionado com o momento angular por meio da equação 2.1 (JUNIOR, 2016; MORRISH, 2001; CULLITY; GRAHAM, 2011; BUSCHOW; BOER et al., 2003).

$$\vec{\mu} = g \frac{e}{2m} \hbar \vec{J}. \quad (2.1)$$

Na equação 2.1 \hbar é a constante de Planck reduzida, e a carga elétrica elementar, m a massa em repouso do elétron, \vec{J} o momento angular (que pode ser orbital ou de spin) e g o fator giromagnético de Landé, que para o momento orbital $g = 1$ enquanto para o momento de spin $g = 2$ (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996).

O núcleo também possui momento magnético, mas este é três ordens de grandeza menor que o momento magnético eletrônico já que $\mu \approx 1/m$ e a massa nuclear é muito maior que a massa do elétron (COEY, 2010).

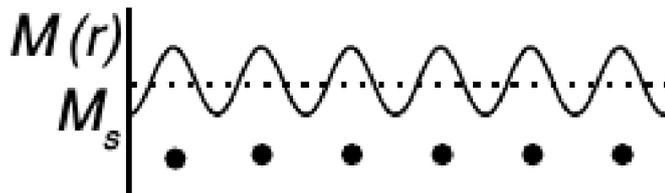


Figura 1 – Linhas contínuas representam flutuações da magnetização com a posição atômica. Os pontos representam átomos e a linha tracejada a média mesoscópica da magnetização. Além disso, M_S é a magnetização de saturação e $M(r)$ a magnetização local. Figura extraída de (COEY, 2010).

Um material magnético pode ser considerado como um conjunto de momentos magnéticos. A dinâmica de momentos angulares e magnéticos, orbitais e de spin de elétrons nos átomos é descrita pelas leis da mecânica quântica, de modo que a magnetização local, $M(r)$, terá

flutuações térmicas e quânticas em escala atômica, como ilustrado na Figura 1(WHITE; WHITE; BAYNE, 1983). Entretanto, neste trabalho o foco é estudar nanofios ferromagnéticos na escala micrométrica. Para isso, utilizamos as teorias do micromagnetismo. O micromagnetismo trata o material magnético como um meio contínuo(CHANTRELL et al., 2001). Na escala microscópica, então, (entre 1 e 1000 nm(MORALES, 2015)), a magnetização pode ser considerada como uma média espacial calculada em um elemento de volume ΔV . O volume ΔV deve ser pequeno em relação ao comprimento característico de interesse e grande de modo a conter muitos momentos magnéticos elementares, possibilitando estudar as propriedades magnéticas da amostra do material a partir de argumentos termodinâmicos e estatísticos(BERTOTTI, 1998).

Levando em conta esta aproximação, pode-se considerar a magnetização como uma média mesoscópica sobre uma distância da ordem de alguns nanômetros e um tempo da ordem de alguns microsegundos para se chegar a uma magnetização estável e homogênea(COEY, 2010). Ou seja:

$$\langle \vec{M}(\vec{r}, t) \rangle = \vec{M}(\vec{r}).$$

Com este ponto de vista, $\vec{M}(\vec{r})$ é determinada pelos estados de equilíbrios da energia livre de Gibbs do sistema. Esta, por sua vez, possui contribuições de energia de troca E_{troca} , anisotrópicas E_A , de Zeeman E_{Zee} . Ou seja:

$$E_{free} = E_{troca} + E_{Zee} + E_A. \quad (2.2)$$

As anisotropias podem ser do tipo magnetocristalina, magnetostrictiva, anisotropia de forma, de interação dipolar entre grãos e de interação dipolar entre fios. A partir deste momento estudaremos mais a fundo cada tipo de energia acima citado.

2.1.1 Energia de Troca

A energia de troca é um conceito chave para a compreensão do comportamento de vários materiais magnéticos, especialmente para ferromagnetos e ferrimagnetos, pois está associada a uma característica marcante destes materiais, a magnetização espontânea (COEY, 2010; HERNÁNDEZ, 2009; MORRISH, 2001). A energia de troca pode ser obtida a partir de uma aproximação semiclássica para o hamiltoniano de Heisenberg. Este hamiltoniano é oriundo das interações coulombianas entre elétrons no material, juntamente com o princípio da exclusão de Pauli(JUNIOR, 2016; BERTOTTI, 1998; MORRISH, 2001). Este hamiltoniano é dado por:

$$\mathbf{H} = -2 \sum_{\langle ij \rangle} J_{ij} \mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j. \quad (2.3)$$

O símbolo $\langle ij \rangle$ significa que a soma é feita apenas nos spins primeiros vizinhos, \mathbf{S}_i é o operador de spin associado com o spin do elétron no i -ésimo sítio e J_{ij} expressa o termo de acoplamento efetivo entre spins vizinhos.

A fim de obter uma expressão micromagnética para a energia de troca, os operadores de spin são tratados como vetores, fazendo a mudança $\mathbf{S}_i \rightarrow \vec{S}_i$, e o operador hamiltoniano como uma energia. Tal aproximação é válida quando o ângulo entre spins vizinhos é pequeno, ou seja, quando a diferença na direção dos spins vizinhos é pequena (MORRISH, 2001). Sendo assim, define-se $\vec{S}_i = S\vec{n}_i$ e $\vec{S}_j = S\vec{n}_j$ com \vec{n}_i e \vec{n}_j versores paralelos a \vec{S}_i e \vec{S}_j e J como o termo de acoplamento, o hamiltoniano da equação 2.3 se torna:

$$H = -2JS^2 \sum_{\langle ij \rangle} \left[1 - \frac{(\vec{n}_i - \vec{n}_j)^2}{2} \right]. \quad (2.4)$$

Pode-se adaptar a expressão 2.4 para o campo contínuo de magnetização. Para isso, usando equação 2.1 para reescrever a equação 2.4 em termos dos momentos magnéticos:

$$H = -2J\mu^2 \frac{4m}{4\epsilon^2\hbar} \sum_{\langle ij \rangle} \left[1 - \frac{(\vec{\mu}_i - \vec{\mu}_j)^2}{2} \right]. \quad (2.5)$$

Usando agora a definição para o campo contínuo de magnetização como uma densidade de momentos magnéticos e desprezando os termos independentes dos momentos magnéticos (MORALES, 2015), a equação 2.5 se torna:

$$H = \int \sum_{\langle ij \rangle} A_{ij} \left[1 - \frac{(\vec{m}(\vec{r} + \vec{\Delta r}) - \vec{m}(\vec{r}))^2}{2} \right] dV. \quad (2.6)$$

Na equação (2.6) $\vec{m}(\vec{r}) = \frac{\vec{M}(\vec{r})}{M_S}$ é a magnetização reduzida no ponto \vec{r} . Usando agora uma expansão em série de Taylor em $\vec{m}(\vec{r} + \vec{\Delta r})$ e reorganizando termos da equação 2.6, tem-se:

$$H = \int \sum_{\langle ij \rangle} A_{ij} \left[1 - \frac{1}{2} \left(\sum_k (\vec{\Delta r} \cdot \nabla m_k) \right)^2 \right] dV. \quad (2.7)$$

A soma desses vetores resulta em um parâmetro que depende do espaçamento da rede. Este parâmetro é constante e pode ser adicionado à constante A_{ij} . Aplicando estes resultados na equação 2.7 e eliminando as constantes aditivas:

$$H = E_{troca} = \int \sum_{ijk} A_{jk} \frac{\partial m_i}{\partial x_j} \frac{\partial m_i}{\partial x_k} dV. \quad (2.8)$$

É possível diagonalizar a constante de troca a partir de uma rotação no sistema de coordenadas. Essa equação se torna:

$$E_{troca} = \int \sum_{ij} A_i \left(\frac{\partial m_i}{\partial x_j} \right)^2 dV. \quad (2.9)$$

Para materiais isotrópicos, onde a constante de troca é independente da direção, teremos a seguinte expressão para a energia de troca:

$$E_{troca} = \int A \left[(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2 \right] dV. \quad (2.10)$$

A expressão 2.10 descreve a interação de troca, sendo usada no micromagnetismo. A constante de troca média, A , é obtida experimentalmente e seu valor depende do material estudado. Para o Ni e o Co, alvos do estudo aqui apresentado $A \approx 1, 5 \cdot 10^{-5} \text{ erg/cm}^2$ (BERTOTTI, 1998).

2.1.2 Anisotropias

Um material ferromagnético possui um termo de energia associado aos elétrons que é resultante de interações coulombianas e do princípio da exclusão de Pauli. Este termo é a interação de troca. Entretanto, se existisse apenas este termo de energia, o material seria isotrópico(AHARONI et al., 2000; MORRISH, 2001). Porém, é experimentalmente observado que a magnetização de materiais ferromagnéticos tende a se alinhar mais facilmente em uma direção do que em outras(KHALID; SHARIF; SHAH, 2016; CULLITY; GRAHAM, 2011; KARTOPU et al., 2011). Isso ocorre por existirem termos de energia que favorecem o alinhamento da magnetização ao longo de determinadas direções(COEY, 2010; CULLITY; GRAHAM, 2011; AHARONI et al., 2000). Essas direções são as chamadas direções de fácil magnetização, podendo ser eixos ou planos. Este fenômeno ocorre devido a termos de energia que favorecem mais uma configuração magnética em relação a outras, as chamadas energias de anisotropia(CULLITY; GRAHAM, 2011; HERNÁNDEZ, 2009).

Entre os tipos de anisotropias, em nanofios, as particularmente relevantes para o nosso trabalho são a energia magnetocristalina E_{MC} , a energia de forma E_f , energia magnetostrictiva $E_{elastica}$, a energia de interação dipolar entre grãos do nanofio policristalino E_{dg} e a energia de interação entre nanofios E_{nf} .

2.1.2.1 Anisotropia de forma

A anisotropia de forma tem origem nos dipolos magnéticos descompensados na superfície de um material magnético. Quando se aplica um campo magnético externo a um material, os dipolos tendem a se alinhar na direção do campo aplicado. Porém, na superfície do material, dipolos magnéticos descompensados induzem o surgimento de um campo oposto à magnetização e ao campo magnético aplicado. Este campo recebe o nome de campo desmagnetizante(COEY, 2010; BERTOTTI, 1998; CULLITY; GRAHAM, 2011).

O campo desmagnetizante (\vec{H}_d) é diretamente proporcional à magnetização, ou seja:

$$\vec{H}_d = -\overleftarrow{N}_d \vec{M}. \quad (2.11)$$

Na equação 2.11, \vec{H}_d é o campo desmagnetizante, \vec{M} é a magnetização da amostra e N_{ij} é o tensor de forma, também conhecido na literatura como fator desmagnetizante(HERNÁNDEZ, 2009; CULLITY; GRAHAM, 2011).

O tensor de forma possui forte dependência da forma do material e sua representação se dá por uma matriz 3×3 . Para amostras com simetria, é possível diagonalizar N_{ij} , a partir da representação em eixos apropriados. Além disso, o traço da matriz representativa desse tensor é igual a 1 no sistema internacional de unidades (S.I.) e igual a 4π no sistema CGS(CAMPOS, 2016; JUNIOR, 2015; HERNÁNDEZ, 2009).

O tensor de forma pode ser obtido para diferentes geometrias que possuam magnetização uniforme(JÚNIOR, 2014). Usando a simetria do material, é possível simplificar as componentes do tensor. Uma esfera, por exemplo, apresenta valores iguais em cada componente, $\frac{1}{3}$ no SI e $\frac{4\pi}{3}$ no CGS(CAMPOS, 2016; JÚNIOR, 2014). Isso significa que suas componentes são isotrópicas. Diferentemente, para um cilindro infinito, supondo que este é equivalente a um elipsóide, a componente do tensor de forma ao longo do eixo de simetria do cilindro é nula e as outras são iguais a $\frac{1}{2}$ no SI ou 2π no CGS(CULLITY; GRAHAM, 2011).

A geometria elipsoidal, ilustrada na figura 2 é particularmente relevante para o estudo das propriedades magnéticas de nanofios e seus arranjos(JÚNIOR, 2014). Muitos trabalhos usam modelos de cadeias de elipsóides prolatos para entender a estrutura e sua relação com o comportamento dos fios(HERNÁNDEZ, 2009; LU et al., 2005; HERNÁNDEZ; REZENDE; AZEVEDO, 2008; FUENTES et al., 2017).

Um elipsóide possui três eixos principais, a, b e c . Em um elipsóide prolato, temos $a = b < c$. Ou seja, dois eixos são menores e há um eixo principal maior. Neste caso, as componentes do tensor de forma são dadas por(COEY, 2010; CULLITY; GRAHAM, 2011):

$$N_a = N_b = \frac{q}{2(q^2 - 1)} \left[q - \frac{1}{2(q^2 - 1)^{\frac{1}{2}}} \ln \left(\frac{q + (q^2 - 1)^{\frac{1}{2}}}{q - (q^2 - 1)^{\frac{1}{2}}} \right) \right] \quad (2.12)$$

$$N_c = \frac{1}{q^2 - 1} \left[\frac{q}{2(q^2 - 1)^{\frac{1}{2}}} \ln \left(\frac{q + (q^2 - 1)^{\frac{1}{2}}}{q - (q^2 - 1)^{\frac{1}{2}}} \right) - 1 \right]. \quad (2.13)$$

Nas equações 2.12 e 2.13, o termo $q = \frac{c}{a}$. Além disso, usando o fato de que no sistema CGS o traço do tensor de forma é igual a 4π :

$$N_c = 4\pi - 2N_a. \quad (2.14)$$

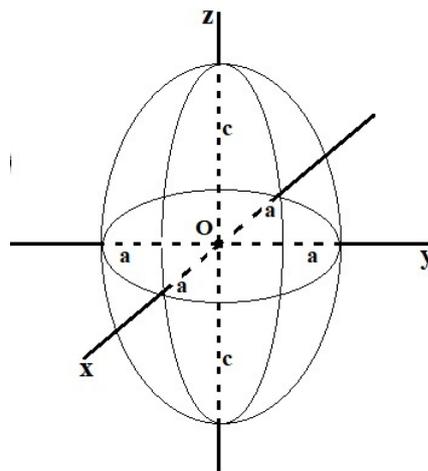


Figura 2 – Ilustração de um elipsóide. Em um elipsóide prolato, $a = b$.

Quando se aplica um campo magnético suficientemente intenso a um material magnético, um campo efetivo dentro do material tende a ordenar os momentos magnéticos, induzindo

uma magnetização no mesmo sentido do campo aplicado, como ilustrado na figura 3. Este campo efetivo é dado por (CAMPOS, 2016):

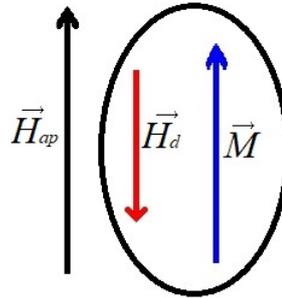


Figura 3 – Ilustração das direções do campo magnético aplicado, desmagnetizante e da magnetização em uma amostra magnética.

$$\vec{H}_{ef} = \vec{H}_{ap} + \vec{H}_d, \quad (2.15)$$

ou, em módulo:

$$H_{ef} = H_{ap} - H_d. \quad (2.16)$$

Nas equações 2.15 e 2.16, \vec{H}_{ef} é o campo magnético efetivo dentro da amostra, \vec{H}_{ap} é o campo magnético aplicado e \vec{H}_d o campo desmagnetizante.

A energia de forma pode ser obtida a partir da energia magnetostática de interação entre dipolos magnéticos na condição onde o campo efetivo \vec{H}_{ef} é igual ao campo desmagnetizante (CULLITY; GRAHAM, 2011). Neste caso então a energia de forma é dada por:

$$E_f = -\frac{1}{2} \int_V \vec{H}_d \cdot \vec{M}. \quad (2.17)$$

Usando a equação 2.11, que define o campo desmagnetizante, e o fato que se está lidando com problemas onde a magnetização é uniforme:

$$E_f = \frac{1}{2} V \vec{M} \overleftrightarrow{N}_d \vec{M}. \quad (2.18)$$

Como já mencionado, diversos grupos utilizam modelos de cadeias de elipsóides prolatos para estudar a estrutura e o comportamento magnético de nanofios. Em virtude deste fato e a fim de exemplificar o cálculo da energia de forma para geometrias simples, será obtida a energia de forma para um nanofio formado por uma cadeia de elipsóides prolatos. Para isso, será utilizada a equação 2.18 e se considerará a magnetização em coordenadas esféricas. Ou seja

$$\vec{M} = M_S (\cos \phi \sin \theta \vec{x} + \sin \phi \sin \theta \vec{y} + \cos \theta \vec{z}). \quad (2.19)$$

Além disso, sabe-se também que o tensor será dado pela seguinte matriz:

$$\overleftrightarrow{N}_d = \begin{bmatrix} N_a & 0 & 0 \\ 0 & N_a & 0 \\ 0 & 0 & N_c \end{bmatrix} \quad (2.20)$$

Ao se aplicar as equações 2.19 e 2.20 na equação 2.18 e considerando que o volume de um fio é igual ao volume de um elipsóide multiplicado pelo número n de elipsóides contidos no nanofio, obtém-se:

$$E_f = \frac{1}{2}nVM_S^2(N_a \sin^2 \theta + N_c \cos^2 \theta). \quad (2.21)$$

Usando agora na equação 2.21 a relação trigonométrica $\sin^2 \theta + \cos^2 \theta = 1$ e desconsiderando o termo independente da variável angular:

$$E_f = \frac{1}{2}nVM_S^2(N_a - N_c) \sin^2 \theta. \quad (2.22)$$

Definindo agora na equação 2.22, $N_c = N_{//}$ e $N_a = \frac{(1-N_{//})}{2}$ e fazendo ainda $V_{fio} = nV$, tem-se a expressão para a energia de forma de um nanofio formado por uma cadeia de n elipsóides prolatos.

$$E_f = \frac{1}{4}V_{fio}M_S^2(1 - 3N_{//}) \sin^2 \theta. \quad (2.23)$$

Na equação 2.23, é possível notar que a energia de forma apresenta uma dependência apenas com $\sin^2 \theta$. Este padrão reforça o caráter uniaxial da energia desmagnetizante para estas geometrias(CAMPOS, 2016).

2.1.2.2 Anisotropia magnetocristalina

Materiais ferromagnéticos usualmente são magnetizados mais facilmente em algumas direções do que em outras(COEY, 2010; HERNÁNDEZ, 2009; JÚNIOR, 2014; CAMPOS, 2016). Ou seja, o campo magnético necessário para o material atingir a saturação é usualmente menor em uma direção do que em outras. Isso mostra o caráter anisotrópico das propriedades magnéticas desses sistemas. Uma das energias responsáveis por este comportamento é a energia magnetocristalina(MORRISH, 2001; CULLITY; GRAHAM, 2011).

A anisotropia magnetocristalina se dá devido ao acoplamento spin-órbita(MORRISH, 2001; BERTOTTI, 1998). Em diversos sólidos, os átomos estão organizados em uma estrutura cristalina. O comportamento magnético de um átomo em uma rede cristalina depende do potencial gerado pelo campo cristalino de íons vizinhos e do acoplamento spin-órbita(JÚNIOR, 2014). Isso interfere indiretamente no alinhamento dos spins na rede cristalina, influenciando assim na direção da magnetização da amostra(MORRISH, 2001).

A energia de anisotropia cristalina é definida como o trabalho necessário para magnetizar uma amostra. Geralmente se expressa a energia magnetocristalina através de expansões em séries de potência dos cossenos diretores dos ângulos da magnetização em relação aos eixos cristalinos de cada material (MORRISH, 2001). Ademais, se o campo de saturação em um eixo é baixo, este eixo é dito eixo fácil.

Alguns materiais como o ferro e o níquel, possuem simetria cristalina cúbica (JÚNIOR, 2014; HERNÁNDEZ, 2009; CULLITY; GRAHAM, 2011). Sendo assim, em tais materiais a anisotropia magnetocristalina será cúbica (SELLMYER; ZHENG; SKOMSKI, 2001b). Para este tipo de simetria, existem três eixos preferenciais de magnetização. A expressão fenomenológica para esta energia em cristais cúbicos é obtida a partir de uma expansão em série dos cossenos diretores dos ângulos da magnetização em relação aos eixos do cristal (CULLITY; GRAHAM, 2011).

$$E_{MC} = VK_0 + \int_V K_1 [\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2 + \alpha_3^2 \alpha_1^2] dV + \int_V K_2 \alpha_1^2 \alpha_2^2 \alpha_3^2 dV. \quad (2.24)$$

A equação 2.24 descreve a energia para a anisotropia magnetocristalina cúbica. Apenas termos pares aparecem, o que é coerente com a propriedade de simetria desta energia em relação à inversão no sentido da magnetização. As constantes K_0 , K_1 e K_2 são constantes que dependem do material (CULLITY; GRAHAM, 2011; BERTOTTI, 1998; MORRISH, 2001). Essas constantes e, conseqüentemente, a anisotropia magnetocristalina variam com a temperatura. Em geral o primeiro termo, que é apenas uma constante aditiva sem dependência angular é ignorado pois, em problemas de micromagnetismo, busca-se estudar mudanças na energia magnética do sistema com rotações na magnetização de uma direção em outra (CULLITY; GRAHAM, 2011). A constante K_2 geralmente é tão pequena que também pode ser desconsiderada. Para o Ni, os eixos de fácil magnetização são os eixos diagonais, enquanto que para o ferro são os eixos cristalinos (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Outro tipo de anisotropia magnetocristalina é a uniaxial (MORRISH, 2001), característica em materiais que possuem apenas um eixo de fácil magnetização. Esta anisotropia está presente em sistemas com estrutura cristalina hexagonal, como o cobalto (JÚNIOR, 2014; MORRISH, 2001; CULLITY; GRAHAM, 2011). Sua expressão fenomenológica é:

$$E_{MC} = \int_V [K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + K_3 \sin^6 \theta] dV. \quad (2.25)$$

Assim como para a anisotropia cúbica, pelo fato de independe dos cossenos diretores, a constante K_0 é desprezada e, dependendo do material, apenas o termo de K_1 é utilizado.

A obtenção das constantes de anisotropia magnetocristalina é geralmente feita a partir de experimentos. Pode-se usar diferentes métodos em sua obtenção: curvas de torque (ROTARESCU et al., 2017), pêndulos de torção, curvas de magnetização e ressonância magnética. Na tabela 1, temos valores para as constantes de anisotropia do Ni, Fe e Co (MORRISH, 2001; CULLITY; GRAHAM, 2011; JOENK, 1963; IVANOV; VÁZQUEZ; CHUBYKALO-FESENKO, 2013).

Tabela 1 – Constantes de anisotropia magnetocristalina em temperatura ambiente

Material	$K_1(10^5 \text{ erg/cm}^3)$	$K_2(10^5 \text{ erg/cm}^3)$
Fe(ccc)	4,8	$\pm 0,5$
Ni(cfc)	-0,5	-0,2
Co(hc)	45	15
Co(fcc)	-27	-3,0

Apesar do cobalto apresentar estrutura hexagonal, em um trabalho publicado em 2006, J. U. Cho *et al.* (CHO *et al.*, 2006) através de aumento no pH de 3,0 para 6,5 da solução de deposição de 1 M de $\text{CO}_2\text{SO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ em água deionizada, encontraram para nanofios policristalinos de mesmo diâmetro 50 nm, através de medidas de DRX, uma modificação na microestrutura de nanofios de cobalto. A estrutura cristalina desses fios muda de cúbica de face centrada (cfc) para hexagonal compacta (hc) com o aumento do pH da solução de deposição. Após esta mudança na estrutura, o eixo fácil de magnetização também se altera de paralelo ao eixo de simetria dos fios para perpendicular. Isso ocorre devido à anisotropia magnetocristalina que, para estruturas hexagonais, é da mesma ordem da anisotropia de forma (CHO *et al.*, 2006). Outros trabalhos também obtêm mudanças na estrutura cristalina e conseqüentemente em suas propriedades estruturais e magnéticas de nanofios de Co com o pH da solução de deposição (ZAFAR *et al.*, 2015), além de comportamento anômalo na coercitividade com a variação do diâmetro dos fios, devido a mudanças na microestrutura (REN *et al.*, 2009). Esses resultados indicam que a microestrutura dos fios exerce importante papel nas propriedades magnéticas da amostra.

2.1.2.3 Anisotropia Magnetostrictiva

Magnetostrictão é definida como uma mudança nas dimensões de um material magnético devido à mudança em seu estado magnético (CULLITY; GRAHAM, 2011; COEY, 2010). Geralmente se observa que mudanças no campo magnético aplicado induzem modificações nas dimensões de materiais magnetostrictivos. Entretanto, também podem ocorrer mudanças no estado magnético de um material com a aplicação de tensões, modificando suas dimensões, esse é o efeito magnetostrictivo inverso (CULLITY; GRAHAM, 2011). Neste caso, deformações sofridas pelo sistema devido a tensões externas tornam algumas direções energeticamente favoráveis para alinhamento da magnetização (BERTOTTI, 1998; BUSCHOW; BOER *et al.*, 2003).

A anisotropia magnetostrictiva possui a mesma origem da anisotropia magnetocristalina, o acoplamento spin-órbita (CULLITY; GRAHAM, 2011). Na figura 4, pontos escuros no centro das elipses representam os núcleos atômicos, enquanto as setas são os momentos magnéticos dos átomos e as linhas ovais, suas distribuições eletrônicas não esféricas. Na linha superior da figura 4, a amostra se encontra acima da temperatura de Curie, T_c , ou seja, em um estado paramagnético. Supondo que o acoplamento spin-órbita é suficientemente grande, assume-

se que abaixo de T_c o sistema orienta seus momentos e se magnetiza espontaneamente por conta da anisotropia cristalina. Haverá uma mudança nas dimensões do material, ou seja, uma magnetostricção espontânea. Esta magnetostricção espontânea é dada por:

$$\lambda_{exp} = \frac{\Delta L'}{L'} \quad (2.26)$$

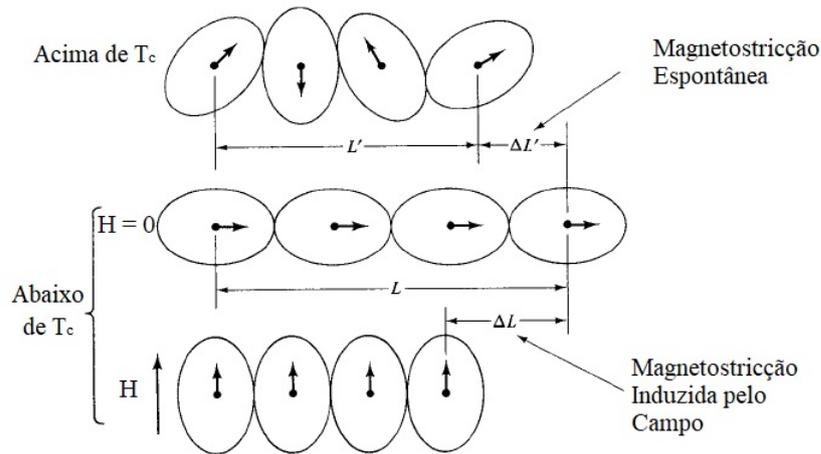


Figura 4 – Ilustração esquematizada do mecanismo de magnetostricção na escala atômica. Com a aplicação e o incremento do campo magnético, os momentos do material se alinharão com o campo, mudando as dimensões do material. Imagem retirada de (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Aplica-se agora um forte campo magnético na direção indicada na linha inferior da figura 4, os momentos magnéticos irão girar 90° apontando agora na direção do campo magnético. Este ordenamento, induzido pelo campo H produzirá outra variação nas dimensões da amostra, neste caso uma magnetostricção forçada, dada por:

$$\lambda_{for} = \frac{\Delta L}{L} \quad (2.27)$$

Quando uma amostra é magnetizada até a saturação, a magnetostricção forçada é levada a um valor limite λ_s , chamado magnetostricção de saturação (MORRISH, 2001). Para cada direção em um cristal, há uma magnetostricção de saturação.

Em escala macroscópica, os fenômenos magnetoelásticos podem ser explicados a partir da teoria de domínios magnéticos. Weiss assumiu que ferromagnetos são divididos em domínios magnéticos (CULLITY; GRAHAM, 2011; MORRISH, 2001; AHARONI et al., 2000). Cada domínio tem um vetor magnetização apontando em uma direção do espaço. Esses domínios são separados por paredes e o efeito magnetostrictivo depende do ângulo que momentos de diferentes domínios fazem entre si e, portanto, do movimentos dessas paredes de domínio.

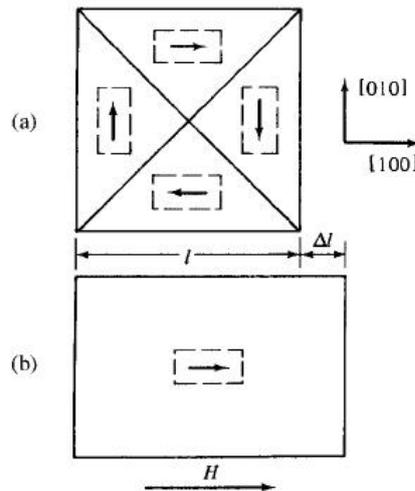


Figura 5 – Magnetostricção de cristal de ferro na direção $[100]$. Imagem retirada de (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Na figura 5 se apresenta uma ilustração do processo de magnetostricção para um cristal de ferro. A amostra se encontra inicialmente em um estado desmagnetizado, com quatro domínios que apontam para $[100]$, $[\bar{1}00]$, $[010]$ e $[0\bar{1}0]$, respectivamente. Quando aplicado um campo magnético na direção $[100]$, todos os domínios passam a apontar na mesma direção. Durante a mudança na direção da magnetização desses domínios, ocorre movimento das paredes de domínio e este movimento resulta na magnetostricção. Na figura 5 (a) temos paredes de domínio de 180° e paredes de 90° , de modo que haverá domínios rotacionando 90° e domínios rotacionando 180° com o campo (CULLITY; GRAHAM, 2011).

O Fe e o Ni são materiais com estrutura cristalina cúbica. Para um cristal cúbico, a magnetostricção de saturação é definida em termos dos cossenos diretores em relação aos eixos cristalinos, $\beta_1, \beta_2, \beta_3$, quando a magnetização sai de um estado desmagnetizado para um estado de saturação na direção definida pelos cossenos diretores $\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3$ (CULLITY; GRAHAM, 2011). Portanto:

$$\lambda = \frac{3}{2}\lambda_{100}(\alpha_1^2\beta_1^2 + \alpha_2^2\beta_2^2 + \alpha_3^2\beta_3^2 - \frac{1}{3}) + 3\lambda_{111}(\alpha_1\alpha_2\beta_1\beta_2 + \alpha_2\alpha_3\beta_2\beta_3 + \alpha_3\alpha_1\beta_3\beta_1). \quad (2.28)$$

As constantes λ_{100} e λ_{111} são as magnetostricções de saturação quando o cristal é magnetizado e a deformação é medida nas direções $\langle 100 \rangle$ e $\langle 111 \rangle$, respectivamente. Em casos onde a magnetostricção é calculada na direção de magnetização, a equação 2.28 se torna:

$$\lambda = \frac{3}{2}\lambda_{100}(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4 - \frac{1}{3}) + 3\lambda_{111}[(\alpha_1\alpha_2)^2 + (\alpha_2\alpha_3)^2 + (\alpha_3\alpha_1)^2], \quad (2.29)$$

As constantes de magnetostricção, a menos de algumas exceções, exibem um decréscimo com o aumento da temperatura, se anulando na temperatura de Curie. Sabe-se que com a diminuição da temperatura, as constantes magnetostrictivas crescem. Em muitos trabalhos, esse comportamento é usado para explicar o comportamento da curva da coercitividade em

função da temperatura para amostras de nanofios (MENESES et al., 2018; KUMAR et al., 2006; NAVAS et al., 2008b; MEDINA; DARQUES; PIRAUX, 2008).

Em materiais magnetostrictivos, tensões externas são capazes de alterar o estado magnético de um sistema através da mudança nas estruturas de domínio, criando então uma nova fonte de anisotropia. O efeito de tensões na magnetização dos materiais muitas vezes é denominado efeito magnetostrictivo inverso ou efeito magnetomecânico (CULLITY; GRAHAM, 2011). A energia associada a este efeito é dada pela equação 2.30, e denomina-se energia magnetoelástica.

$$E_{elastic} = -\frac{3}{2}\lambda_{100}\sigma(\alpha_1^2\gamma_1^2 + \alpha_2^2\gamma_2^2 + \alpha_3^2\gamma_3^2) - 3\lambda_{111}\sigma(\alpha_1\alpha_2\gamma_1\gamma_2 + \alpha_2\alpha_3\gamma_2\gamma_3 + \alpha_3\alpha_1\gamma_3\gamma_1), \quad (2.30)$$

onde α_i e γ_i com $i = 1, 2, 3$ são os cossenos diretores em relação à magnetização de saturação e os cossenos diretores das tensões, respectivamente. (CULLITY; GRAHAM, 2011)

Considerando o caso particular onde a magnetostrictão é isotrópica, ou seja, $\lambda_{100} = \lambda_{111} = \lambda$, a equação acima se torna:

$$E_{elastic} = -\frac{3}{2}\lambda\sigma \cos^2 \theta. \quad (2.31)$$

O ângulo θ é o ângulo entre a magnetização e a magnetização de saturação e a tensão σ . Escrevendo a equação 2.31 em termos da função \sin e desprezando termos constantes:

$$E_{elastic} = \frac{3}{2}\lambda\sigma \sin^2 \theta. \quad (2.32)$$

2.1.2.4 Interação dipolar entre grãos em um nanofio policristalino

Neste trabalho, os arranjos de nanofios de Ni e Co produzidos são policristalinos. Trabalhos anteriores do grupo mostram o caráter policristalino de nanofios de Ni e Co produzidos a partir de eletrodeposição em nanomoldes (HOLANDA et al., 2014; FUENTES et al., 2017; GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018). Em nanofios policristalinos, cada cristal interage com seus vizinhos. Para se obter a forma da interação, considera-se que cada cristal é monodomínio de modo que se possa usar a energia de interação entre dois dipolos magnéticos, \vec{m}_i e \vec{m}_j , distando entre si \vec{r}_{ij} e orientação de momentos θ_i e θ_j (JÚNIOR, 2014; JACOBS; BEAN, 1955) para obtenção da energia de interação entre dois cristais em um nanofio.

$$E_{ij} = \frac{m_i \cdot m_j}{r_{ij}^3} [\cos(\theta_i - \theta_j) - 3 \cos(\theta_i) \cos(\theta_j)]. \quad (2.33)$$

Em 1955, Jacobs *et al.* publicou um trabalho onde é feita uma aproximação para as forças de coesão entre partículas magnéticas alinhadas verticalmente usando a expressão 2.33. Esta pode ser uma das primeiras abordagens para efetuar o cálculo da energia de interação dipolar entre grãos. Entretanto, neste trabalho não se considera a influência das propriedades

magnéticas de nanofios com o fator de empacotamento, pois apenas em 2001 Encinas-Oropesa *et al.* (ENCINAS-OROPESA *et al.*, 2001) publicou o primeiro trabalho levando em consideração tal dependência.

Em 2008, Padron *et al.* (HERNÁNDEZ; REZENDE; AZEVEDO, 2008) desenvolveu um modelo para a interação dipolar entre cristais em um nanofio policristalino incluindo a dependência com a porosidade, bem como outras considerações. Neste modelo, os fios eram formados por uma cadeia de elipsóides, sendo cada elipsóide monodomínio. Além disso, a magnetização é considerada homogênea, de modo que $m_i = m_j = m$, a distância entre os cristais é a mesma $r_{ij} = r$ e os momentos de todos os cristais tem a mesma direção, ou seja, $\theta_i = \theta_j = \theta$. É possível mostrar que, usando esse modelo, a energia de interação entre n cristais em um nanofio será dada por:

$$E = nV^2 M_S^2 k_n \frac{1 - 3 \cos^2(\theta)}{r^3}. \quad (2.34)$$

Onde V é o volume de um elipsóide, M_S é a magnetização de saturação e k_n uma constante resultante do somatório devido à interação entre dipolos na cadeia, dada por $k_n = \sum_{i=1}^n (n - i)/ni^3$, sendo i o número de interação entre elipsóides.

Com este modelo, Padron *et al.* pode determinar parâmetros microestruturais dos nanofios tais como a distância entre os grãos com ressonância ferromagnética. Além disso, resultados do modelo mostram-se próximos de resultados experimentais para nanofios policristalinos de Ni (HERNÁNDEZ; REZENDE; AZEVEDO, 2008).

2.1.2.5 Interação dipolar entre nanofios

No processo de fabricação de fios nanométricos, estes são depositados em nanomoldes, sendo organizados em arranjos. Uma parte relevante da energia livre total da amostra, se deve à energia de interação dipolar existente entre os nanofios organizados nos arranjos. A interação dipolar entre nanofios é de longo alcance, se comparada com a interação de troca. Além disso, apresenta dependência com a distância (CAMPOS, 2016; JÚNIOR, 2014).

A obtenção da energia de anisotropia de interação entre nanofios ocorre a partir de modelos fenomenológicos. U. Netzelmann (NETZELMANN, 1990) fez estudos sobre o campo de anisotropia em fitas de gravação magnética e propôs um modelo que trata as interações dipolares entre as partículas que compõem as fitas a partir de uma aproximação de campo médio. Usando isso, a energia de interação dipolar entre partículas na fita foi obtida como:

$$E_{DIP} = \frac{1}{2} V p (\vec{M} \overleftrightarrow{N}^t \vec{M} - \vec{M} \overleftrightarrow{N} \vec{M}). \quad (2.35)$$

Na equação 2.35, V é o volume da amostra, p é o empacotamento volumétrico das partículas nas fitas de gravação, \overleftrightarrow{N} é o tensor de forma das partículas e \overleftrightarrow{N}^t , o tensor de forma da amostra (JÚNIOR, 2014).

A. Encinas-Oropesa *et al.* publicaram um trabalho usando ideia similar à aproximação de Netzelmann, para arranjos de nanofios. Usando ressonância ferromagnética, observaram

experimentalmente que a interação dipolar poderia ser modelada a partir de uma aproximação de campo médio expressando o campo de interação como uma função linear da porosidade P do arranjo. Os poros possuem diâmetro uniforme que, geralmente, coincide com o diâmetro dos fios. Em nanofios depositados em membrana de alumina, o ordenamento dos arranjos é hexagonal e o fator de empacotamento é dado por $P = 2\pi R^2/\sqrt{3}d^2$, com R sendo o raio do poro e d a distância entre poros, centro a centro (JÚNIOR, 2014; HERNÁNDEZ, 2009). Considerando que a magnetização é homogênea, e usando o modelo proposto por Netzelmann é possível obter a seguinte expressão para a energia de interação dipolar entre nanofios:

$$E_{dip} = \frac{VP}{2} (\vec{M} \overleftrightarrow{N}^t \vec{M} - \vec{M} \overleftrightarrow{N} \vec{M}). \quad (2.36)$$

Em uma amostra de nanofios com geometria cilíndrica e longos o suficiente para que o diâmetro seja muito menor que o comprimento dos fios, podemos reescrever a equação 2.36. Neste caso, não haverá componente do tensor de forma dos fios no eixo de simetria dos nanofios, que será considerado como o eixo z e o tensor de forma da amostra será igual ao tensor de um filme fino.

$$\overleftrightarrow{N} = \begin{bmatrix} 2\pi & 0 & 0 \\ 0 & 2\pi & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \quad (2.37)$$

$$\overleftrightarrow{N}^t = \begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 4\pi \end{bmatrix}. \quad (2.38)$$

Considerando ainda a magnetização em coordenadas esféricas, substituindo esse resultado e as equações 2.37, 2.38 na equação 2.36, e desconsiderando os termos constantes, temos:

$$E_{dip} = -3\pi M_s^2 V P \sin^2 \theta. \quad (2.39)$$

Na equação 2.39, a energia de interação dipolar entre grãos apresenta um caráter uniaxial e uma dependência linear com o empacotamento dos fios. Como se sabe, o fator de empacotamento de nanofios depende do diâmetro e da distância centro-a-centro dos poros (JÚNIOR, 2014).

2.1.3 Histerese Magnética

Uma curva de histerese é uma das características mais importantes de materiais ferromagnéticos, sendo uma curva da magnetização da amostra em função do campo magnético aplicado. Devido ao acoplamento dos spins gerado pela interação de troca, a magnetização não varia linearmente com o campo magnético aplicado. Ou seja, a relação entre magnetização

e campo magnético não é unívoca e depende da história magnética do material; processo de produção e dos tratamentos realizados na amostra (AHARONI et al., 2000; CAMPOS, 2016).

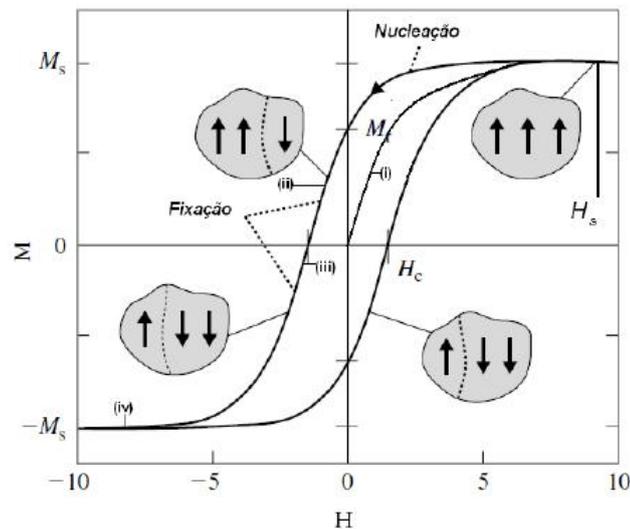


Figura 6 – Curva de histerese para amostra de nanofios ferromagnéticos. Na imagem é possível notar o campo de saturação, H_S , o campo de nucleação, H_n e o campo coercitivo, H_c . Imagem extraída de (JÚNIOR, 2014).

Um laço de histerese pode ter diferentes formas e parâmetros obtidos a partir dele nos permite obter propriedades sobre o comportamento magnético de um sistema físico (BERTOTTI, 1998). Dentre esses parâmetros, pode-se destacar: a magnetização de saturação (M_S), a magnetização de remanência (M_r), a coercitividade (H_c), o campo de nucleação (H_n) e o campo de saturação (H_S).

A magnetização de saturação (M_S) é obtida quando todos os momentos magnéticos de uma amostra estão alinhados com o campo magnético aplicado. Esta é uma característica intrínseca do material ferromagnético em questão e independe da forma ou da geometria do material. Para que um material magnético atinja a magnetização de saturação, é necessário um forte campo aplicado. O campo magnético necessário para saturar os momentos magnéticos de um material é o campo magnético de saturação, (H_S).

A figura 6 mostra uma histerese que poderia ser associada a um arranjo de nanofios ferromagnéticos. Tanto a magnetização quanto o campo magnético estão escritos em unidades arbitrárias. Inicialmente o material se encontra desmagnetizado. Com a aplicação de um campo magnético \vec{H} , ocorre o processo de rotação reversível de paredes de domínio para pequenos valores de campos e posterior rotação irreversível para valores mais intensos, até a saturação. A partir de então, reduzindo o campo magnético até zero, a magnetização não se anula, a amostra permanece magnetizada. Esta magnetização recebe o nome de remanência (M_r). Por muitas vezes se usa a remanência reduzida (m_r), que consiste em uma razão entre a magnetização remanente e a magnetização de saturação da amostra. Através dessa grandeza é possível determinar se uma dada direção de aplicação de campo magnético é de fácil magnetização.

Quanto mais próximo de 1 estiver a remanência reduzida, mais fácil é magnetizar o material na direção de aplicação do campo(JÚNIOR, 2014).

Para que a magnetização se anule, é necessário aplicar um campo oposto e ir aumentando seu valor. O valor de campo magnético responsável pela anulação da magnetização é o campo coercitivo ou coercitividade (H_C). Os valores da coercitividade são importantes, pois a partir deles é possível determinar o quanto um material é um ferromagneto mole ou duro. Ferromagnetos duros possuem valores grandes de coercitividade, de modo que um forte campo magnético é necessário para anular sua magnetização, diferentemente de ferromagnetos moles. Geralmente são usados ferromagnetos moles para dispositivos de armazenagem magnética(CAMPOS, 2016; BERTOTTI, 1998).

Tem-se também o campo de nucleação (H_n). Este campo inicia o processo de inversão na magnetização da amostra. Diversos fatores como a anisotropia, temperatura, forma da amostra, tensões, podem influenciar na curva de histerese e no comportamento magnético de uma amostra. Além disso, um laço de histerese pode fornecer informações cruciais a cerca do magnetismo de uma arranjo de nanofios. Devido a isso, é importante ser cuidadoso durante a produção e análise do comportamento magnético de fios de Ni e Co.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Durante a preparação das amostras, foram utilizadas as técnicas de anodização e eletrodeposição. Além disso, para a caracterização estrutural e magnética dos nanofios se usou alguns equipamentos. O objetivo deste capítulo consiste em apresentar e explicar as técnicas e os equipamentos usados na obtenção dos resultados necessários ao desenvolvimento das conclusões acerca as propriedades dos nanofios policristalinos de Ni e CO.

3.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura (MEV) é um instrumento muito usado em diversos laboratórios ao redor do mundo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Este equipamento é utilizado para obter características morfológicas e químicas de amostras (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). Essa técnica permitiu analisar forma e dimensão de cristais, além de fornecer informações relacionadas a porosidade e densificação. Por conta disso, o microscópio eletrônico de varredura é usado por físicos, químicos, geólogos, biólogos e diversos outros pesquisadores (DUARTE et al., 2003; CASTRO, 2002; DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; HERNÁNDEZ; REZENDE; AZEVEDO, 2008).

O MEV é composto de uma coluna ótico-eletrônica com um canhão de elétrons e um sistema de desmagnificação (composto de lentes condensadoras e uma lente objetiva (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007)), uma unidade de varredura, uma câmara de amostra, um sistema de detectores e um sistema de visualização de imagens (MALISKA, 2005). Um esquema do microscópio eletrônico de varredura é ilustrado na Figura 7 indicando cada parte do instrumento.

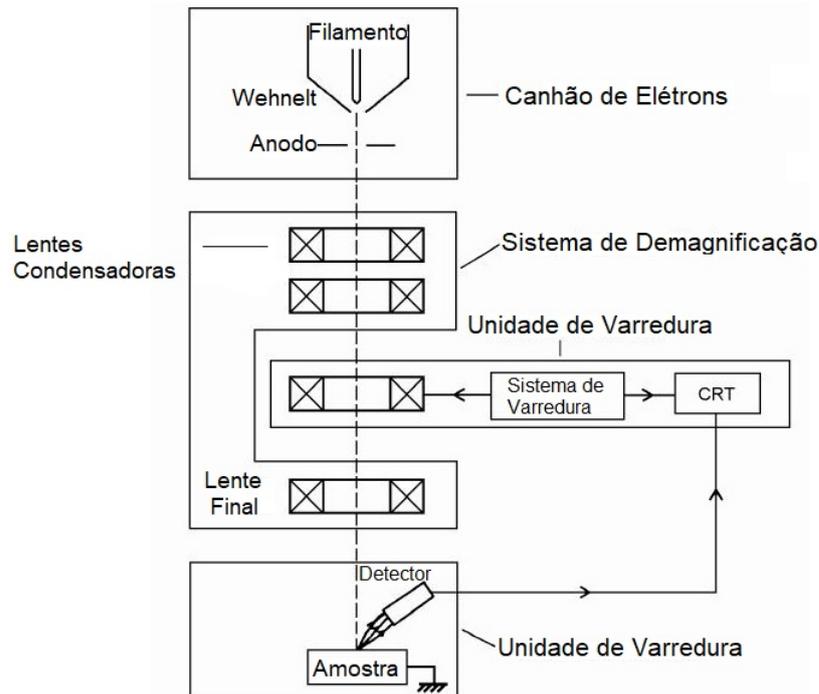


Figura 7 – Esquemática de um microscópio eletrônico de varredura. Imagem retirada de (MALISKA, 2005).

O cátodo de tungstênio aquecido origina um feixe de elétrons de alta energia que é acelerado até o anodo (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007). O feixe produzido é então colimado pelas lentes condensadoras reduzindo seu diâmetro até, em média, 100 \AA durante o percurso até a amostra (MALISKA, 2005). É possível que os elétrons se movam sobre a amostra devido a uma corrente elétrica ajustável em bobinas de deflexão que se encontram em lentes eletromagnéticas. Quando o feixe de elétrons incide na amostra, interagindo com átomos do material estudado, origina elétrons secundários, retroespalhados além de raio-X. Estes são usados na geração de imagens e na obtenção de concentrações atômicas (DEDAVID; GOMES; MACHADO, 2007; MALISKA, 2005; HERNÁNDEZ, 2009). Para a obtenção de nossos resultados utilizamos o microscópio eletrônico de varredura de modelo FIB-SEM TESCAN MIRA do Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

3.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

A difração de raios X é uma técnica utilizada para identificação das fases cristalinas de uma amostra. Para isso, raios X incidem sobre a estrutura do cristal e são então difratados (CULLITY, 1956). Os raios difratados sofrem interferência, que pode ser construtiva ou destrutiva. Um sensor é então ativado e um padrão de difração é obtido (CULLITY, 1956). A eficiência desta técnica é aumentada quando o comprimento de onda da radiação é da ordem de grandeza das distâncias interatômicas do cristal analisado.

A explicação para o fenômeno físico associado com a técnica de difração de raios-X é atribuída ao matemático e físico William Lawrence Bragg, que apresentou uma explicação

simples e convincente para este fenômeno, por reproduzir corretamente os resultados experimentais (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996; CULLITY, 1956). Dado que a radiação incide sobre a superfície de um cristal, raios refletidos por planos cristalinos adjacentes irão interferir. A diferença de caminho óptico entre os raios refletidos é $2d \sin \theta$, como é possível notar na Figura 8. Bragg observou que se esta diferença for igual a um número inteiro de comprimentos de onda da radiação, há interferência construtiva e um pico de difração é observado.

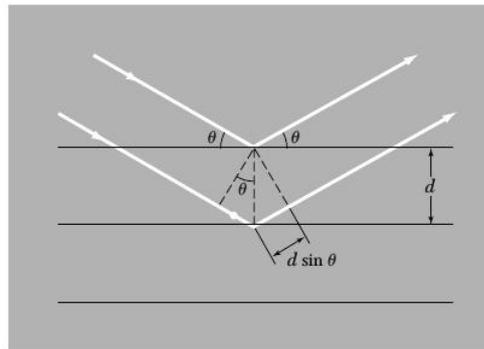


Figura 8 – Ilustração de diferença de caminho óptico entre raios refletidos por superfícies adjacentes de um cristal. Na imagem, d é o espaçamento entre planos atômicos paralelos. Imagem retirada de (KITTEL; MCEUEN; MCEUEN, 1996).

Informações sobre a cristalografia e microestrutura de uma amostra são obtidas a partir da difração de raio X. A cristalografia mostra a relação direta entre as posições dos picos e os parâmetros da célula unitária associados com seu volume. A largura dos picos também fornece informações relevantes (CULLITY, 1956). Picos estreitos e de alta intensidade indicam a presença de ordem cristalina enquanto picos de baixa intensidade e largos indicam que o material é amorfo. Além disso, a largura de pico à meia altura fornece informações sobre microdeformações da rede. O difratômetro de raio-X utilizado para realizar as medidas foi do modelo Bruker, modelo D8 avançado com radiação Cu-K_α e filtro de Ni.

3.3 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

O magnetômetro de amostra vibrante (VSM do inglês *vibrating sample magnetometer*) é um equipamento usado por diversos grupos ao redor do mundo com o objetivo de extrair propriedades magnéticas de sistemas físicos (JÚNIOR, 2014). Com este equipamento é possível fazer medições do momento magnético de uma amostra e assim construir curvas de histerese. É possível obter, por exemplo, a magnetização de remanência, a coercitividade e a magnetização de saturação.

O funcionamento de um VSM se baseia, basicamente, na medição da força eletromotriz produzida em bobinas pela variação de fluxo magnético que a atravessa (CULLITY; GRAHAM, 2011). Esta variação de fluxo magnético se origina no movimento vibracional da amostra. Sabe-

se que uma variação de fluxo magnético induz uma força eletromotriz. Esta força eletromotriz alternada, que é proporcional à magnetização é então amplificada e detectada(JUNIOR, 2015).

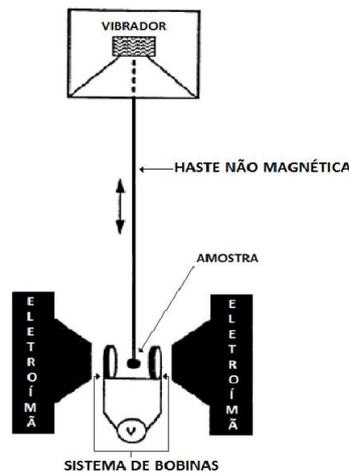


Figura 9 – Esquematização de um magnetômetro de amostra vibrante. Imagem retirada de (JUNIOR, 2015).

Na figura 9 temos uma representação de um magnetômetro de amostra vibrante. O sistema é composto de um eletromagneto com fonte de alimentação estável, um dispositivo vibrador (transdutor eletromecânico) com circuito eletrônico associado, bobinas captadoras e dispositivo eletrônico de recuperação de sinal(JÚNIOR, 2014).

Em uma medição em um modelo deste aparelho, o material a ser analisado é fixado em uma das extremidades do dispositivo vibrador, sendo agitada próxima às bobinas. Um campo magnético constante é então aplicado formando diferentes ângulos em direção ao plano da amostra, magnetizando-a e permitindo que se observe o comportamento da magnetização em relação ao ângulo de aplicação do campo. As amostras magnetizadas se movendo próximo às bobinas, geram uma variação no fluxo magnético que as atravessa, fazendo surgir uma força eletromotriz induzida que é uma medida e amplificada. Através dela é obtido o momento magnético e a magnetização da amostra(JÚNIOR, 2014).

Em nossas pesquisas, usamos o VSM Microsense modelo EV7, com 1,7 KOe de campo magnético máximo e diferentes direções de aplicação, pertencente ao Departamento de Física da UFPE cuja sensibilidade é de 10^{-6} emu.

3.4 MAGNETÔMETRO SQUID

O magnetômetro SQUID, do inglês *Superconducting Quantum Interference Device*, pode ser considerado o dispositivo mais preciso para medição de fluxo de corrente magnética(CLARKE, 1996). Com esse aparelho, é possível medir diversas quantidades físicas que podem ser convertidas em fluxo, como por exemplo campo magnético, gradiente de campo magnético, corrente, voltagem, suscetibilidade magnética, etc (CLARKE, 1993).

O magnetômetro SQUID se utiliza basicamente de dois fenômenos físicos em seu funcionamento (CLARKE, 1993; CLARKE, 1996): a quantização de fluxo em um caminho fechado superconductor (o fluxo magnético sempre é um múltiplo inteiro de $\Phi_0 = h/2e \approx 2,07 \cdot 10^{-15} \text{Wb}$ (BUSCHOW; BOER et al., 2003; CULLITY; GRAHAM, 2011)), e o tunelamento Josephson, que ocorre quando correntes fluem entre dois supercondutores separados por uma fina camada isolante (JAKLEVIC et al., 1964; REIS, 1978).

O magnetômetro SQUID se utiliza de junções de Josephson entre supercondutores. Elé-trons supercondutores tunelam através dessa junção, que é isolante (CULLITY; GRAHAM, 2011). Existem dois diferentes tipos de SQUIDs, um deles é o SQUID dc, que consiste em duas junções de Josephson conectadas em paralelo com um anel superconductor, como indicado na Figura 10. Este tipo de magnetômetro opera com corrente contínua (CLARKE, 1993; CLARKE, 1996). O outro é o SQUID rf, que envolve apenas uma junção de Josephson, interrompendo o fluxo de corrente através de um anel superconductor (CLARKE, 1993; CLARKE, 1996; BUSCHOW; BOER et al., 2003). Em ambos os casos, variações de fluxo magnético induzem tensão e corrente no anel, de acordo com a lei de Faraday. No caso de um SQUID dc, essa corrente é somada à corrente medida em uma junção e reduzida da corrente medida na outra (CULLITY; GRAHAM, 2011).

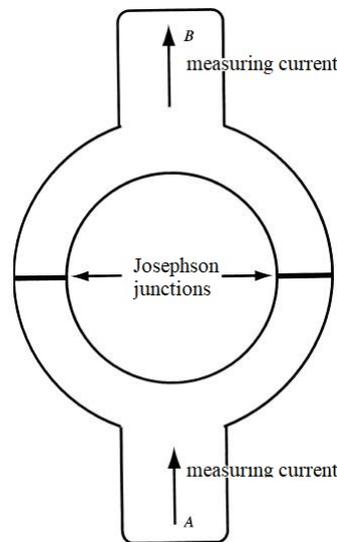


Figura 10 – Esquema de sensor de fluxo de SQUID de corrente contínua. Imagem retirada de (CULLITY; GRAHAM, 2011).

Pode-se dizer que detecções feitas através do SQUID são muito precisas. Com este dispositivo, é possível medir momentos magnéticos no intervalo de 10^{-10} a 10^3Am^2 , com precisão de 1% (BUSCHOW; BOER et al., 2003). O SQUID também realiza medidas para diferentes temperaturas, devido a isso, diversos grupos ao redor do mundo o utilizam no estudo da dependência térmica do comportamento magnético de nanofios (MENESES et al., 2018; AHMAD et al., 2011a; ZENG et al., 2002a). Neste trabalho, o magnetômetro SQUID de modelo PPMS - Evercol II,

feito pela Quantum Desing, e instalado na Universidade Federal de Goiás, foi utilizado para gerar as curvas de histerese para diferentes temperaturas.

3.5 MEMBRANAS POROSAS DE ÓXIDO DE ALUMÍNIO

Na produção de nanofios de níquel e de cobalto, é necessária a utilização de nanomoldes (SOUSA et al., 2014; ERTAN; TEWARI; TALU, 2008) para o seu crescimento. Devido a seu baixo custo de produção e possibilidade de controle em suas características estruturais, muitos grupos (SELLMYER; ZHENG; SKOMSKI, 2001b; NAPOLSKII et al., 2007; REN et al., 2009; HOLANDA; SILVA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2015; HERNÁNDEZ; AZEVEDO; REZENDE, 2009; HERNÁNDEZ; REZENDE; AZEVEDO, 2008) usam membranas porosas de óxido de alumínio, ou alumina, como molde para crescimento de nanofios.

Para produzir óxido de alumínio se anodiza uma placa de alumínio, de modo que, se a anodização ocorre em solução com $pH > 5$, como em soluções de sais como boratos, oxalatos, citratos, fosfatos e etc, forma-se uma camada do óxido sobre o alumínio (LEE; PARK, 2014). Tal técnica é usada para fins decorativos desde 1930 (HERNÁNDEZ, 2009; HAN; SHEN, 2011). Entretanto, quando se anodiza em eletrólitos ácidos, com $pH < 5$, tais como ácidos selênico, sulfúrico, oxálico, fosfórico, etc, surge uma camada de óxido apresentando estrutura porosa com, quando feita sob condições adequadas, poros ordenados, cilíndricos e retos (LEE; PARK, 2014). Devido a isso, membranas de alumina são amplamente usadas como nanomoldes de materiais e muito estudadas a décadas.

Membranas porosas de alumina são vendidas no mercado, entretanto em nossas pesquisas preferimos confeccionar nossos nanomoldes usando uma rota similar à metodologia de Masuda e Fukuda (MASUDA; FUKUDA, 1995), conhecida como método de dois passos. Tomamos essa metodologia porque, de acordo com vários trabalhos, a partir de mudanças no processo de produção, como a variação de algumas grandezas, é possível controlar parâmetros da membrana como o diâmetro e o comprimento dos poros (MASUDA; FUKUDA, 1995; HAN; SHEN, 2011; KARTOPU et al., 2011).

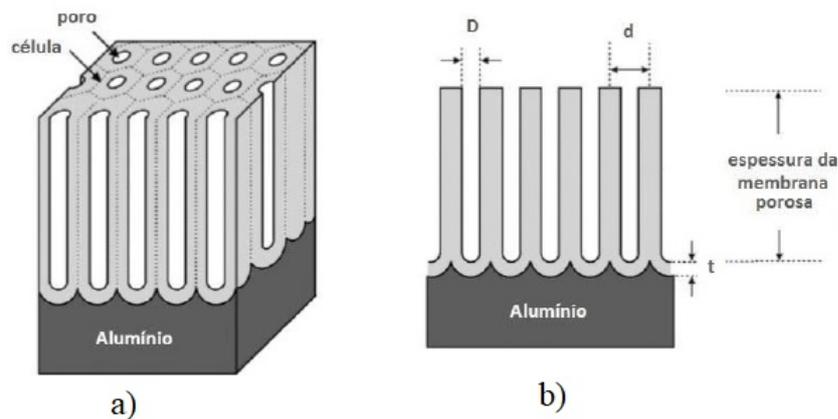


Figura 11 – Ilustração de membrana porosa de alumina. Em a), visão geral da membrana. Em b), um corte transversal especificando diâmetro D dos poros e distância d entre eles, além da largura t da barreira de alumina e da espessura da membrana. Imagem retirada de (CAMPOS, 2016).

As membranas de alumina se formam com uma distribuição estreita de diâmetros (D). Essas membranas porosas podem se arranjar hexagonalmente com distância característica de centro a centro (d). Uma barreira do próprio óxido de alumínio, de espessura t , separa o fundo dos poros do substrato de alumínio na parte inferior da amostra, como ilustrado na figura 11 (HERNÁNDEZ, 2009).

Independentemente do processo de produção, sabe-se que a formação destas membranas se dá devido à reação de oxidação de alumínio em solução eletrolítica (HERNÁNDEZ, 2009; CAMPOS, 2016; JÚNIOR, 2014):

- Reação de oxidação do anodo (Al);

$$2Al + 3OH^- \rightarrow Al_2O_3 + 3H^+ + 3e^-;$$

$$\{2Al + 3O^- \rightarrow Al_2O_3 + 3e^-\}.$$
- Eletrólise da água na interface eletrólito/óxido de alumínio:

$$H_2O \rightarrow OH^- + H^+;$$

$$\{2H_2O \rightarrow 2O^{2-} + 4H^+_{(aq)}\}.$$
- Reação de redução do catodo:

$$2H^+ \rightarrow H_{2(gas)};$$
- Reação eletroquímica geral:

$$2Al + 3H_2O \rightarrow Al_2O_3 + 3H_2.$$

Devido ao importante uso dessas membranas para aplicações acadêmicas, diversos grupos têm se debruçado em estudá-las (RESENDE; MARTÍN-GONZÁLEZ, 2019; HAN; SHEN, 2011; SHINGUBARA, 2003; SOUSA et al., 2014). Alguns trabalhos se focam em tentar explicar o mecanismo de formação destas membranas (PATERMARAKIS; PAPANDREADIS, 1993; JESSENSKY; MÜLLER; GÖSELE, 1998). Outros trabalhos experimentais buscam correlacionar parâmetros de

crescimento e condições do ato da preparação com as características finais das membranas produzidas (GORDEEVA et al., 2018; RESENDE; MARTÍN-GONZÁLEZ, 2019).

3.5.1 Preparação das Membranas de Alumina

As membranas foram produzidas usando a metodologia proposta por Masuda e Fukuda (MASUDA; FUKUDA, 1995) com algumas modificações. Os materiais utilizados foram:

1. Folhas de Alumínio laminado 99.999 Aldrich;
2. Grafite como contra-eletrodo;
3. Água deionizada;
4. Acetona (Aldrich);
5. Potenciostato modelo IviumStat-Electrochemical Interface;
6. Solução para polimento eletroquímico: $H_2O + H_3PO_4 + H_2SO_4$ (Merck) com proporção em massa 2 : 4 : 4;
7. Solução para as duas etapas de anodização 0,3 M $H_2C_2O_4$ (ácido oxálico Aldrich);
8. Solução para limpeza 0,3 M CrO_3 + 0,4 M H_3PO_4 para remoção da camada formada na primeira anodização.
9. Chapa aquecedora Quimis com agitador magnético modelo 2612-22;
10. Lavadora ultrassônica Fischer Scientific Modelo FS14;

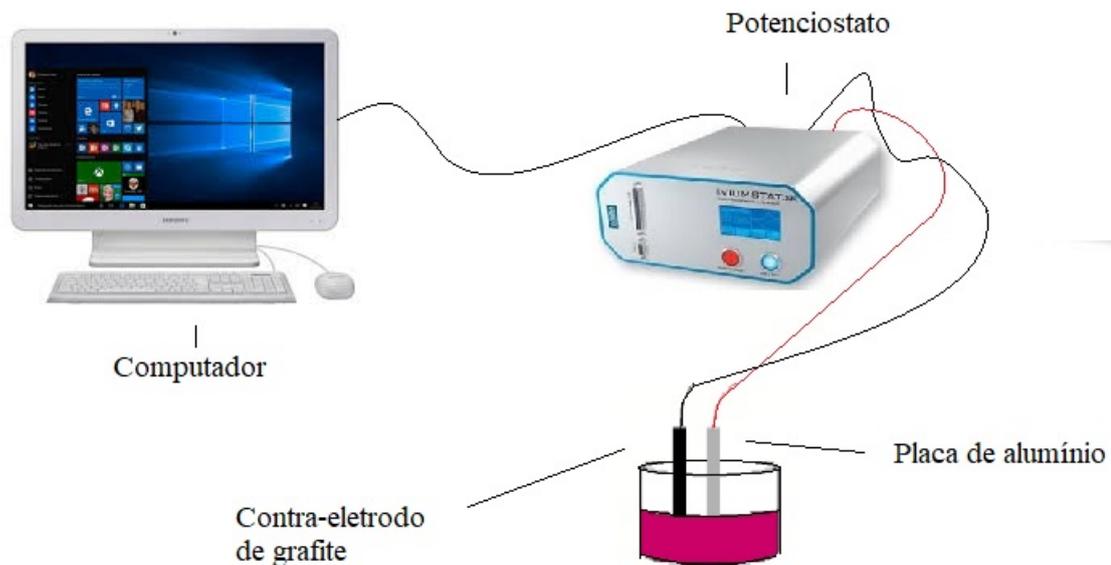


Figura 12 – Ilustração do aparato usado nos processos de anodização e polimento eletroquímico. Usa-se dois eletrodos, um sendo a placa de alumínio e o outro, um contra eletródo de grafite. Ambos são conectados ao potenciostato e este é ligado a um computador onde os parâmetros da anodização são setados.

Na Figura 12 há uma ilustração do aparato usado nos processos eletroquímicos. É usada uma configuração de dois eletrodos. Em um deles é a placa de alumínio que é positivamente polarizada enquanto o outro, um pedaço grafite como contra eletródo.

Inicialmente, coloca-se a folha de alumínio de aproximadamente 4 cm x 0,5 cm x 0,5 cm em acetona em lavadora ultrassônica durante 20 min. Este procedimento objetiva desengordurar e eliminar outros tipos de impurezas na superfície da placa. Se esta etapa não é realizada, não é possível produzir poros ordenados. Na Figura 13 a), uma imagem obtida a partir de microscopia eletrônica de varredura (MEV) do alumínio logo após a lavagem com acetona e antes do polimento eletroquímico (HERNÁNDEZ, 2009).

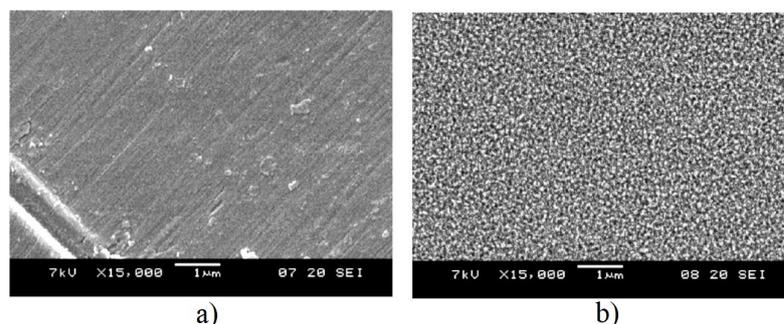


Figura 13 – Superfície metálica após lavagem ultrassônica com acetona e antes do polimento eletroquímico em a) e após polimento eletroquímico em b). Imagem extraída de (HERNÁNDEZ, 2009).

Após a lavagem com acetona, utiliza-se o potenciostato no modo cronopotentiometry, onde se aplica uma corrente e o potencial é medido no tempo, para efetuar o polimento eletroquímico da folha de alumínio. O eletrólito usado nesta etapa é a solução $H_2O + H_3PO_4 +$

H_2SO_4 (Merck) com proporção em massa 2 : 4 : 4. Aplicamos uma corrente de 0,1 A durante um período de 10 *min* e o resultado obtido é uma superfície lisa e espelhada. Microscopicamente, entretanto, deve-se encontrar na superfície rugosidades, como indicado na figura 13b)(JÚNIOR, 2014). Estas serão de crucial importância para formação dos poros(HERNÁNDEZ, 2009; JÚNIOR, 2014).

O próximo passo consiste na primeira anodização. O potenciostato foi usado, neste caso na função “*chronoamperometry*”, onde se aplica um potencial constante e se mede a corrente no tempo. A solução usada como eletrólito neste processo e na segunda anodização foi uma solução de ácido oxálico 0,3 M $H_2C_2O_4$. Esta etapa é uma das mais importantes pois é onde ocorre a nucleação dos poros. Para que isso aconteça, é necessário que o pH da solução seja menor que 5. Sabe-se que o diâmetro dos poros depende do potencial de anodização. A fim de obter poros de diâmetro uniforme, todas as placas de alumínio foram mantidas durante as anodizações a um potencial constante de 30 V. O tempo de anodização foi de 10 *min* e esta etapa foi realizada à temperatura ambiente(HERNÁNDEZ, 2009).

Após a primeira anodização, segue-se com uma lavagem em solução de 0,3 M CrO_3 + 0,4 M H_3PO_4 para remoção da camada de alumina amorfa formada na primeira anodização(HERNÁNDEZ, 2009; JÚNIOR, 2014; CAMPOS, 2016). Esta lavagem é executada com a solução a uma temperatura de 60°C e a placa é submersa na solução e deixada durante 10 min. Essa lavagem é importante pois o material retirado permite sobre a superfície da membrana uma topografia desejável para a nucleação dos poros durante a segunda anodização.

A segunda anodização ocorre sob as mesmas circunstâncias da primeira com um tempo de duas horas, neste caso. Outros trabalhos reportam que o tempo da segunda anodização está entre 12 e 72 horas(TRUSCA et al., 2008; KARTOPU et al., 2011). Isso está relacionado com a temperatura de anodização. No nosso caso, o processo é feito à temperatura ambiente, tornando os tempos bem mais curtos(HERNÁNDEZ, 2009; CAMPOS, 2016). A espessura da amostra, para um dado potencial, dependerá do tempo da segunda anodização(HERNÁNDEZ, 2009).

Efetua-se novamente uma lavagem em solução de 0,3 M CrO_3 + 0,4 M H_3PO_4 para remoção da camada de alumina amorfa formada na primeira anodização. Esta lavagem é feita durante apenas três minutos para que a membrana não se destrua. Realiza-se ainda outra lavagem em água deionizada em lavadora ultrasônica durante dez minutos e posteriormente uma lavagem rápida em acetona. Após estes processos, a membrana de alumina está pronta e temos na Figura 14 uma imagem feita em microscopia eletrônica de varredura (MEV) da membrana.

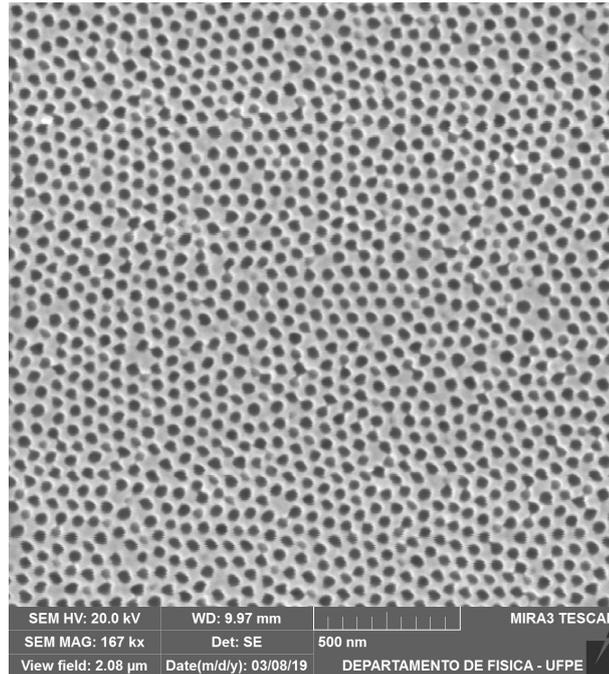


Figura 14 – Vista superior de membrana porosa de alumina vista a partir de imagens de microscopia eletrônica de varredura.

Na Figura 14 podemos ver o perfil superior da membrana de alumina pronta após cada etapa descrita acima. Como é possível ver a partir da imagem, os poros possuem um diâmetro entre 30 e 40 *nm*. Em (HERNÁNDEZ, 2009), é feito um estudo da correlação entre a espessura da membrana e o tempo e a tensão de anodização. Neste trabalho, foram fabricadas membranas com voltagens de anodização de 20 V, 30 V e 40 V. A partir de tempos de anodização de 10 min, 20 min e 30 min, se percebeu uma relação linear da espessura da membrana com os tempos. Além disso, o diâmetro dos poros bem como a separação entre eles mostra também uma grande dependência com a tensão de deposição. No nosso caso, como todas as membranas foram produzidas com a mesma voltagem e o mesmo tempo de anodização, não realizamos um estudo similar.

3.6 ELETRODEPOSIÇÃO DE NANOFIOS DE NI E CO

A eletrodeposição dos nanofios é feita usando um aparato similar ao da figura 12, com a substituição do potenciostato por um gerador de tensões alternadas acoplado a um amplificador de tensões. Foi usado um osciloscópio digital para visualização da forma e da amplitude da tensão alternada.

O uso de corrente alternada no processo de deposição se justifica pelo fato de quando a membrana está pronta, temos poros abertos em um dos extremos e fechados no outro por uma fina barreira de espessura t que separa a membrana de alumina do alumínio restante no substrato. Esta junção metal-óxido metálico apresenta uma resistividade entre $10^{10}\Omega \cdot \text{cm}$ e $10^{12}\Omega \cdot \text{cm}$. Ou seja, no fundo dos poros temos um material que se comporta como um

diodo (HERNÁNDEZ, 2009). Para aproveitar isso, a redução dos íons do metal de transição é geralmente feita com o uso de corrente alternada, o que garante fios mais homogêneos ao fim do processo em comparação com os resultados obtidos através de deposição DC (JÚNIOR, 2014; CAMPOS, 2016; HERNÁNDEZ, 2009).

Neste trabalho, o foco é investigar a influência da microestrutura nas propriedades magnéticas de nanofios de Ni e Co. Em virtude disto, realizou-se as deposições AC dos fios para diferentes frequências de deposição, a 60 Hz e a 200 Hz. As amostras foram nomeadas usando o critério do material depositado e a frequência de deposição utilizada. Exemplos desta nomenclatura são Ni60Hz e Co200Hz.

Trabalhos reportam que a espessura da barreira no fundo dos poros cresce com a voltagem de anodização do alumínio (HERNÁNDEZ, 2009; ZENG et al., 2002b). Isso torna mais dificultosa a deposição dos nanofios. Para contornar o problema, no fim do processo de fabricação da membrana porosa, se reduz a voltagem de anodização para 20 V, depois para 10 V e para 5 V, possibilitando uma redução na espessura da barreira e gerando subporos de espessura menor que a espessura dos poros regulares, o que facilita o processo de deposição de metal, como ilustrado na figura 15. O crescimento dos fios na membrana de alumina se dá de baixo para cima.

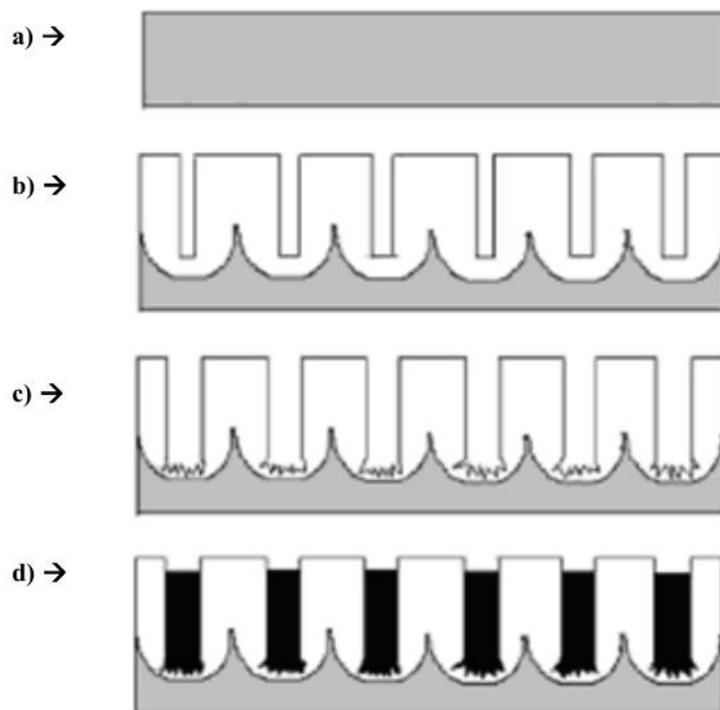


Figura 15 – Fabricação de membrana de alumina e arranjos de nanofios. Em **a)** está ilustrada a placa de alumínio antes do polimento. Em **b)**, a membrana porosa sobre a placa de alumínio. Em **c)**, a formação dos subporos através da redução da voltagem de anodização. Em **d)**, os nanofios depositados na membrana. Imagem retirada de (HERNÁNDEZ, 2009).

Para a deposição e o crescimento de nanofios de Ni e Co, geralmente são utilizadas soluções

eletrolíticas aquosas de sulfatos, nitratos, cloretos ou uma associação destes (TRUSCA et al., 2008; SELLMYER; ZHENG; SKOMSKI, 2001b; NAPOLSKII et al., 2007; ZHANG et al., 2018), usando ácido bórico como um estabilizador, facilitando a deposição (SELLMYER; ZHENG; SKOMSKI, 2001b). Neste trabalho, foi usada solução aquosa à base de 60 g/l XSO_4 ($X = \text{Co, Ni}$), 30 g/l de H_3PO_4 . Usou-se também ácido ascórbico como regulador de pH. O pH da solução ficou entre 3,5 e 4,5.

A membrana porosa de alumina e o substrato de alumínio atuam como catodo enquanto o grafite age como contra eletrodo na célula eletrolítica. Para o crescimentos dos fios, a tensão utilizada, tanto para o cobalto quanto para o níquel, foi de 12 V_{rms} . Como já mencionado anteriormente, foram feitas deposições em diferentes frequências: 60 Hz e 200 Hz. Em todos os fios, os tempos de deposição foram iguais: 5 min .

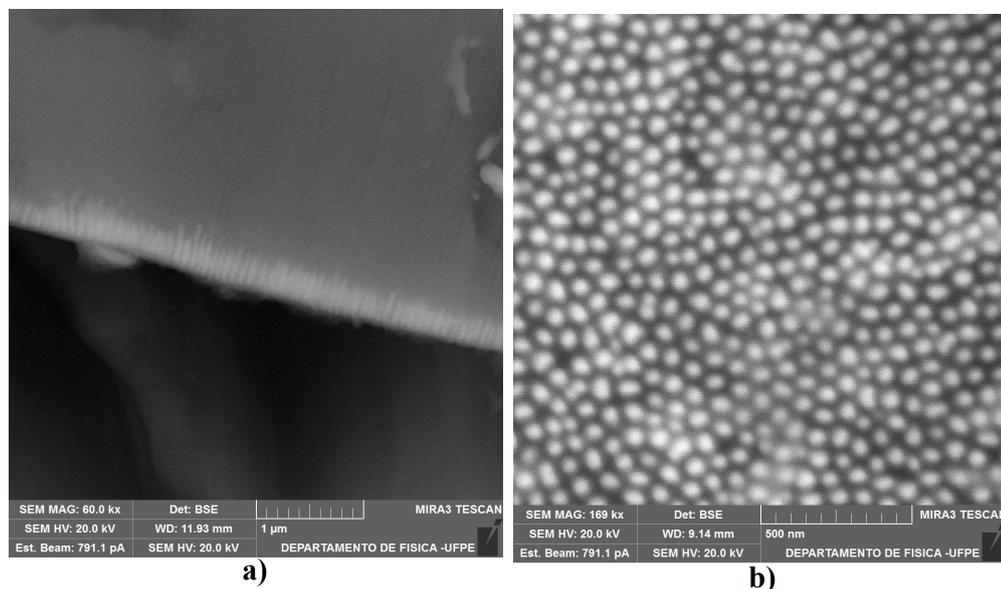


Figura 16 – Nanofios de Ni depositados em membranas de alumina. Em a), uma visão lateral do arranjo. Em b), tem-se uma visão superior dos fios depositados na membrana porosa.

As imagens das figuras 16 e 18, obtidas a partir de microscopia eletrônica de varredura, mostram nanofios de Ni e Co depositados a diferentes frequências AC em membranas porosas de alumina. É possível notar nestas figuras, e mais especialmente na figura 17, a estrutura dessas amostras, composta pelo fio, pela membrana porosa parcialmente preenchida e pelo substrato de alumínio.

A partir da figura 17, é possível se ter uma ideia do tamanho dos fios em relação ao comprimento da membrana porosa de alumina. Os nanofios produzidos possuem comprimento médio $L = 600 \text{ nm}$, além de diâmetro $D = 30 \text{ nm}$ e a distância centro a centro $d = 60 \text{ nm}$. Todavia, as imagens obtidas nas figuras 16 e 18 mostram que o tamanho de cada fio não é uniforme, havendo diferenças em seus comprimentos, quer seja de níquel ou de cobalto, individualmente.

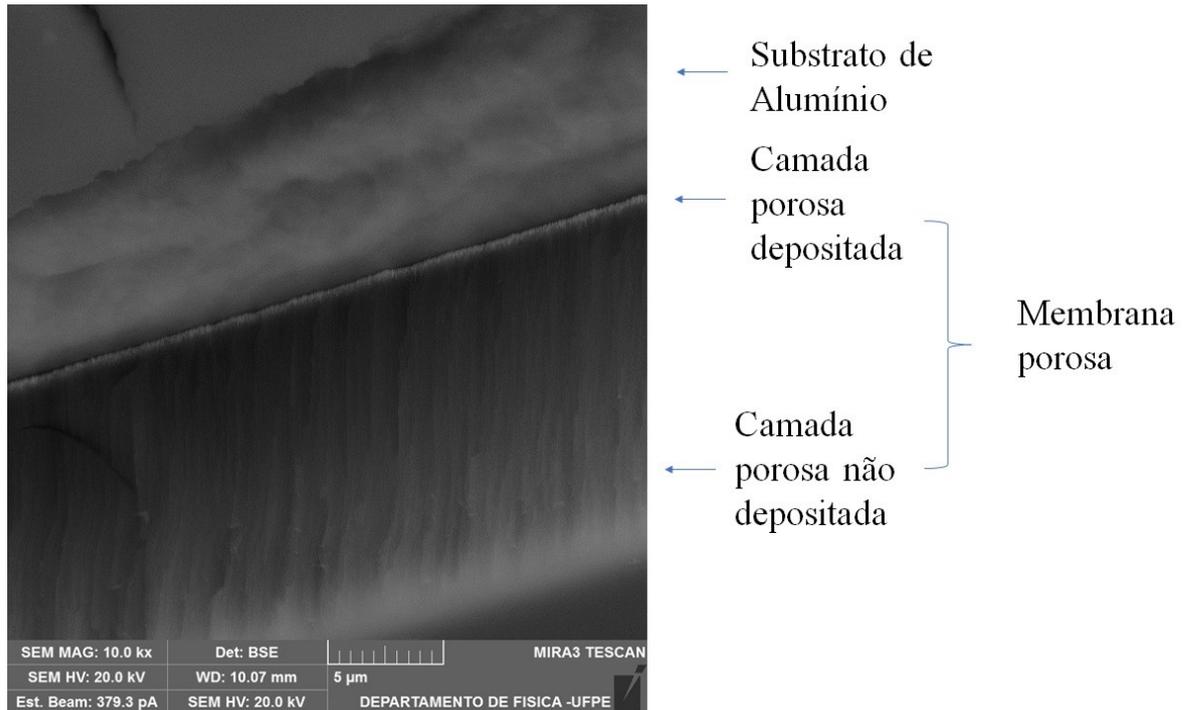


Figura 17 – Seção transversal de arranjos de nanofios de Co depositados em membrana porosa de Al_2O_3 .

Apesar das imagens das figuras 16, 17 e 18 terem sido feitas usando elétrons retroespalhados, não se pode descartar, a priori, a hipótese de que as estruturas observadas nas figuras correspondam a acúmulos de cargas ou resíduos nas membranas.

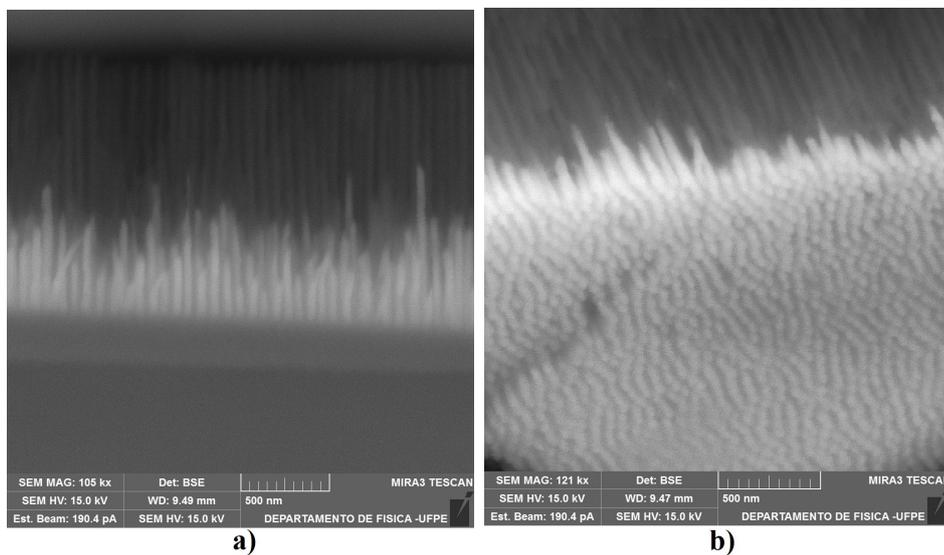


Figura 18 – Nanofios de Co depositados em membranas de alumina. Em a), tem-se uma vista lateral dos arranjos e em b) um ângulo diferente.

Objetivando mostrar que as regiões claras observadas nas figuras 16, 17 e 18 não se originam de acúmulo de cargas ou resíduos, fez-se um mapeamento por EDS ao longo das regiões claras e em diversos outros pontos de cada amostra.

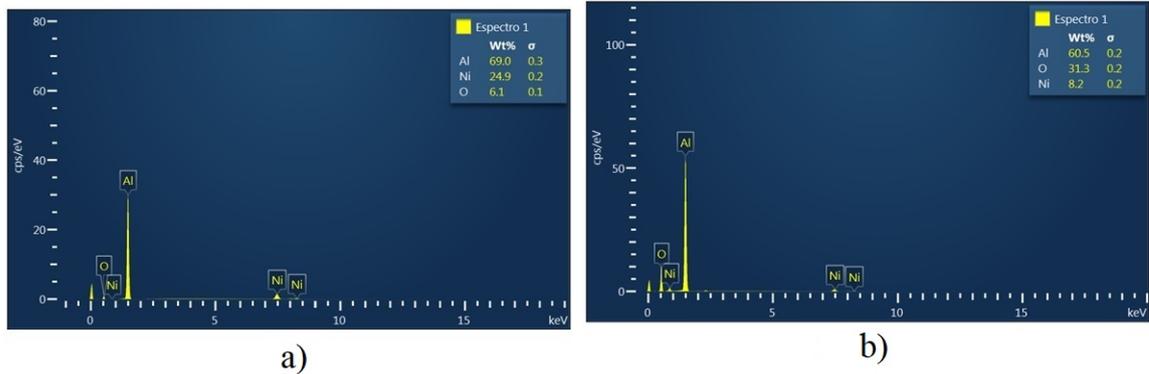


Figura 19 – Mapeamento de EDS obtido para a amostra de nanofios de Ni depositados à frequência de 60 Hz, à esquerda e obtido para amostras de Ni depositados à frequência de 200 Hz, à direita.

O resultado obtido na figura 19 mostra que é possível encontrar através de EDS nas amostras Ni60Hz e Ni200Hz níquel, além de picos de alumínio e oxigênio, já esperados. Este resultado indica que há níquel nas amostras, mostrando que os clarões observados na microscopia não é resultado de impurezas, mas sim da presença de níquel.

Repetimos o processo para as amostras de Co. Na figura 20 temos o resultado do mapeamento EDS para as amostras Co60Hz e Co200Hz. Assim como na figura 19, vemos os já esperados picos associados com o alumínio e oxigênio. Entretanto, vemos também picos associados com o Co, o que mais uma vez confirma que as imagens de microscopia das figuras 17 e 18 mostram nanofios de cobalto, e não impurezas.

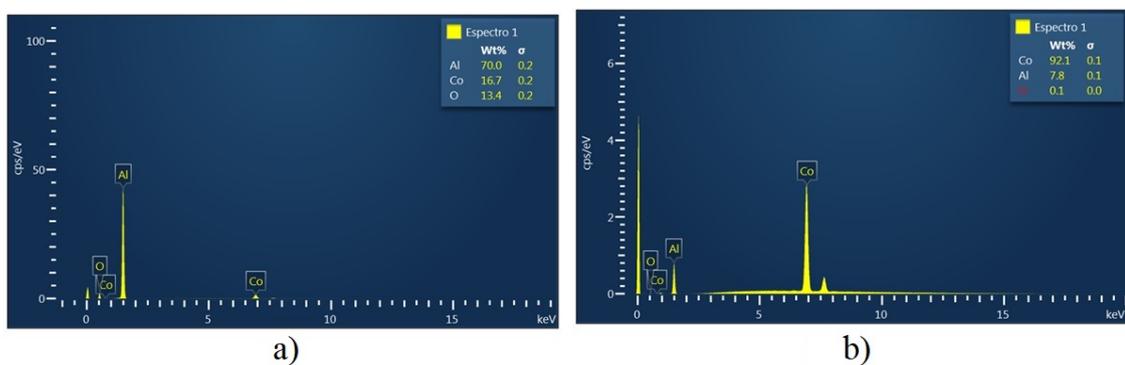


Figura 20 – Mapeamento de EDS obtido para a amostra de nanofios de Co depositados à frequência de 60 HZ, à esquerda e obtido para amostras de Co depositados à frequência de 200 Hz, à direita.

Os resultados das figuras 19 e 20 mostram diferenças nas porcentagens de Ni e Co entre amostras como também na porcentagem de alumínio e oxigênio. Isso se deve ao fato de se ter usado diferentes regiões das amostras para mapear níquel e cobalto.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

O comportamento magnético de arranjos de fios nanométricos de Ni e Co depende essencialmente de três fatores: a natureza individual dos nanofios (tipo de material, cristalinidade), os parâmetros geométricos do arranjo (comprimento dos fios, diâmetro, distância entre fios) e a temperatura que as medidas são realizadas nas amostras (CAMPOS, 2016).

A relação das propriedades magnéticas de arranjos de nanofios com seus parâmetros geométricos, bem como com a temperatura é alvo de investigação de diversos grupos ao redor do mundo (MENESES et al., 2018; HOLANDA; SILVA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2015; ESCRIG et al., 2008). Todavia, são escassos trabalhos experimentais sistemáticos focados na influência de propriedades microestruturais no magnetismo dos fios.

Em virtude disso, este trabalho tem como alvo o estudo de propriedades microestruturais e sua influência no magnetismo de arranjo de nanofios de Ni e Co depositados em membranas de alumina. Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados obtidos.

Foram preparadas quatro amostras, sendo duas de nanofios de Ni e as outras duas de arranjos de Co. As amostras de Ni e Co foram preparadas em diferentes frequências de deposição. Cada amostra de nanofios foi nomeada usando o nome do material e a frequência de deposição. Uma amostra de nanofios de Ni depositados com frequência de 60 Hz recebe a seguinte nomenclatura, por exemplo, *Ni60Hz*.

4.1 RESULTADOS DE DIFRAÇÃO DE RAIO-X

A fim de completar a caracterização microestrutural das amostras, iniciada a partir de resultados de microscopia eletrônica de varredura mostrados no capítulo anterior, construiu-se espectros de difratograma de raio-X para os arranjos de nanofios de Ni e Co.

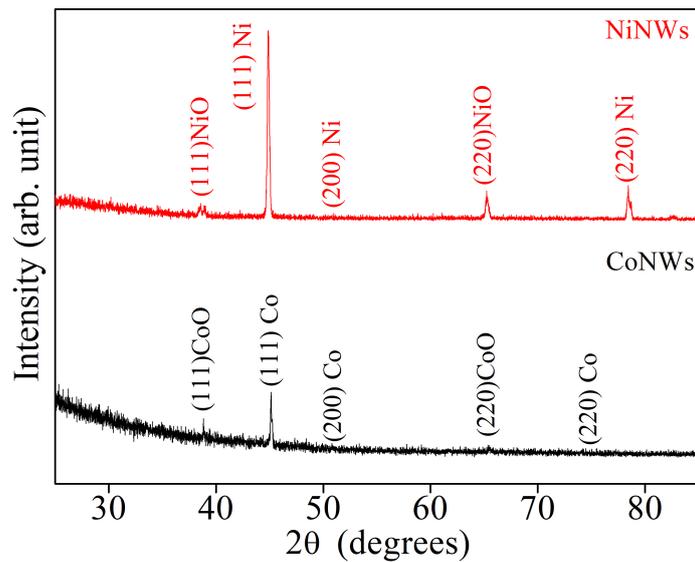


Figura 21 – Difratoograma de raio-X para amostras de nanofios de níquel e de cobalto. Para ambas as amostras, é possível notar a coexistência de fases metálicas com fases óxidas.

Na figura 21 se tem o difratograma para os arranjos de nanofios de Ni e Co. Considerando o difratograma associado com as amostras de Ni, sabe-se que este material se cristaliza com estrutura cúbica de face centrada (cfc). Os picos encontrados foram identificados pela referência JCPDS:04-0850. Como é possível notar na figura 21, os picos encontrados foram (1 1 1), (2 0 0) e (2 2 0). No caso do NiO, os picos encontrados foram (1 1 1) e (2 2 0), sendo identificados pelo código de referência JCPDS:47-1049.

Para os arranjos de nanofios de Co, os picos encontrados foram da mesma direção que os picos dos nanofios de Ni. Estes foram verificados pela referência JCPDS:894308. Os picos associados com as fases óxidas foram também nas direções (1 1 1) e (2 2 0), verificados pela referência JCPDS:481719. A coexistência de fases metálicas com fases óxidas é um resultado que já havia sido reportado por outros artigos (CI et al., 2015; LEI et al., 2019).

Usando a fórmula de Scherrer é possível estimar o tamanho dos cristais a partir dos picos de difração (CULLITY, 1956). Usando-a, o tamanho médio dos cristais de Ni para as amostras *Ni60Hz* e *Ni200Hz* foi 37 e 46 nm, respectivamente; para a fase de NiO os tamanhos médios em cada amostra foram 11 e 9 nm. De maneira similar, para o caso dos nanofios de Co, o tamanho médio dos cristais foi 41 nm para a amostra *Co60Hz* e 36 nm para a amostra *Co200Hz*. Para a fase óxida se obteve 7 e 6 nm. Estes resultados indicam que a fase óxida é segregada ou distribuída na superfície dos nanofios. Ademais, é possível que se tenha uma larga distribuição de tamanhos cristalinos para a fase óxida.

O Co é um material que pode se cristalizar na fase cúbica de face centrada ou na fase hexagonal compacta, a depender de um conjunto de fatores como: pH da solução de deposição, tipo de deposição, temperatura, parâmetros geométricos (REN et al., 2009). Neste trabalho, temos uma maior incidência de picos correspondente a Co cúbico de face centrada, então se

pode considerar que o material se cristaliza em sua grande maioria com essa estrutura. Sabe-se que no cobalto cfc, interações dipolares e anisotropia magnetocristalina promovem o eixo dos fios como eixo fácil de magnetização.

Como é possível notar a partir da figura 21, as intensidades dos picos associados com as fases óxidas é bem menor que as intensidades associadas a fases metálicas, tanto para os arranjos de Ni quanto para os nanofios de Co.

4.2 MEDIDAS MAGNÉTICAS À TEMPERATURA AMBIENTE

Inicialmente, é feito um estudo da dependência angular de parâmetros magnéticos. Faz-se uma análise da resposta magnética de cada uma das amostras a campos aplicados em diferentes ângulos, em relação ao eixo de simetria dos fios nanométricos. Muitos trabalhos mostram que é possível obter informações sobre propriedades de nanofios de Ni e Co, como os modos de reversão da magnetização, o campo de anisotropia magnética, a partir da dependência angular de grandezas do arranjo, como a coercitividade e a remanência (LAVIN et al., 2009; HOLANDA; SILVA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2015; LAVÍN et al., 2012).

Na Figura 22 há uma esquematização para arranjos de nanofios e na figura 23 se observa os laços de histerese para as amostras de nanofios de Ni com medidas realizadas a temperatura ambiente. É possível notar que, tanto a coercitividade quanto a remanência diminuem, a medida que se aumenta o ângulo de aplicação do campo magnético em relação ao eixo de simetria dos fios.

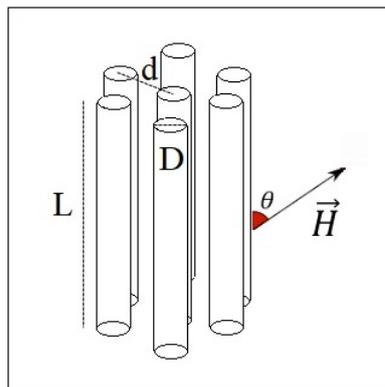


Figura 22 – Esquematização de arranjo hexagonal de nanofios com tamanho L , diâmetro D e distância centro a centro d . É possível observar também a direção de aplicação do campo magnético \vec{H} .

As duas amostras de nanofios de Ni possuem comprimento médio $L = 600 \text{ nm}$, diâmetro $D = 30 \text{ nm}$ e distância centro a centro $d = 60 \text{ nm}$. Na figura 22 há uma esquematização de arranjo hexagonal de nanofios e do ângulo θ de aplicação do campo magnético. O Ni é um material magneticamente mole (HERNÁNDEZ, 2009; CAMPOS, 2016; HOLANDA; SILVA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2015), esse comportamento pode ser observado a partir das áreas das

histereses, relativamente pequenas. Entretanto, devido ao baixo valor para as constantes de anisotropia magnetocristalina (HERNÁNDEZ, 2009), há dominância da anisotropia de forma e se observa que o laço de histerese é mais largo quando o campo é aplicado paralelamente ao eixo dos fios e mais estreito com campo perpendicular. Este comportamento é ainda mais evidente para a amostra com frequência de deposição de 200 Hz, *Ni200Hz*. Esse efeito pode ser atribuído ao maior ordenamento induzido pelo aumento na frequência de deposição dos fios. Outra possibilidade consiste em algum efeito microestrutural, considerando que o tamanho médio dos cristais associados com a amostra *Ni60Hz* é 37 nm e com a amostra *Ni200Hz*, 46 nm.

Para a amostra *Ni60Hz*, a coercitividade com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo dos fios foi $H_c^{//} = 326,64$ Oe enquanto que para campo perpendicular $H_c^{\perp} = 113,97$ Oe. Para a amostra *Ni200Hz*, $H_c^{//} = 478,01$ Oe e $H_c^{\perp} = 79,53$ Oe. No caso das remanências reduzidas, $m_r = M_r/M_S$, obteve-se $m_r^{//} = 0,3205$ e $m_r^{\perp} = 0,1748$ para a amostra *Ni60Hz* enquanto $m_r^{//} = 0,5369$ e $m_r^{\perp} = 0,0931$ para a amostra *Ni200Hz*. Pode-se associar a mudança nos valores obtidos ao tamanho médio dos cristais, pois, para o Ni o tamanho associado com monodomínio é 35 nm. A amostra *Ni60Hz* possui 37 nm enquanto *Ni200Hz* 46 nm de tamanho médio. Esperava-se então maior coercitividade para a amostra *Ni60Hz*. No entanto, há outros fatores importantes que não foram avaliados como por exemplo o formato dos cristais assim como a distribuição de seus tamanhos. Certamente, ao modificar a frequência de deposição dos nanofios, alguma mudança estrutural ocorre e isso se reflete no comportamento magnético do arranjo. Em trabalhos posteriores, pretende-se investigar porque modificar a frequência de deposição induz mudanças no comportamento magnético de arranjos de nanofios.

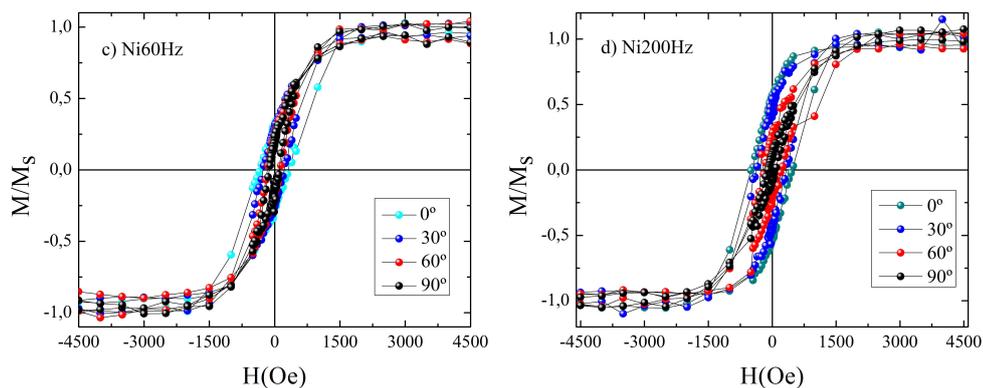


Figura 23 – Curvas de histerese para arranjos de nanofios de Ni depositados em membranas de alumina a) com frequência de deposição 60 Hz e b) com frequência de deposição 200 Hz.

Em 2008, A.Günther *et al.* (GÜNTHER *et al.*, 2008) publicaram um trabalho investigando a dependência angular da coercitividade e da remanência em nanofios de Ni e obtiveram os seguintes valores para os campos coercitivos em nanofios depositados em membrana de alumina. Para o campo paralelo $H_c^{//} = 850$ Oe e para o campo perpendicular $H_c^{\perp} = 150$

Oe. Os fios possuem comprimento $L = 900 \text{ nm}$, diâmetro $D = 40 \text{ nm}$ e distância centro a centro $d = 100 \text{ nm}$. Em outro trabalho, Xue *et al.* (XUE *et al.*, 2003) estudou as propriedades magnéticas de nanofios com diâmetro pequeno e, em fios de diâmetro $D = 10 \text{ nm}$, distância centro a centro $d = 30 \text{ nm}$ e comprimento $L = 4 \text{ }\mu\text{m}$ se obteve para as coercitvidades $H_c^{\parallel} = 840 \text{ Oe}$ e $H_c^{\perp} = 320 \text{ Oe}$. Nota-se uma grande diferença entre os valores destes trabalhos e os valores obtidos a partir da figura 23. Isso se deve ao fato do comprimento dos nanofios da figura 23 serem menores que os dos trabalhos, de modo que a anisotropia de forma também é menor, influenciando nos valores das coercitvidades.

A partir das curvas de histerese da figura 23, é possível descobrir a localização do eixo de fácil magnetização para as amostras *Ni60Hz* e *Ni200Hz*. Em (AHMAD *et al.*, 2011a), Ahmad *et al.* especificam a direção do eixo de fácil magnetização para nanofios de Ni a partir da diferença ΔH_S entre o campo de saturação quando o campo magnético é aplicado paralelo ao nanofio H_S^{\parallel} e o campo de saturação quando o campo magnético é aplicado perpendicular ao nanofio, H_S^{\perp} (AHMAD *et al.*, 2011a). Um valor negativo em ΔH_S indica que o eixo de fácil magnetização é ao longo dos nanofios, enquanto que se o sinal é positivo, o eixo fácil é perpendicular ao eixo dos fios. Em seu trabalho, Ahmad obteve para fios de $10 \mu\text{m}$ de comprimento e 50 nm de diâmetro $\Delta H_S = -1592 \text{ Oe}$ e para fios com mesmo comprimento e 200 nm de diâmetro $\Delta H_S = 691 \text{ Oe}$, indicando uma mudança no eixo fácil de magnetização com o diâmetro.

Tabela 2 – Valores dos campos de saturação para amostras de nanofios de Ni com ângulo de aplicação paralela e perpendicular ao eixo de simetria dos fios.

Amostras	H_S^{\parallel}	H_S^{\perp}	ΔH_S
<i>Ni60hz</i>	3018,88	3367,62	-348,74
<i>Ni200hz</i>	2574,08	3268,14	-694,06

No caso das amostras de Ni deste trabalho, como é possível notar na tabela 2, em temperatura ambiente, o eixo fácil de magnetização é o eixo de simetria dos fios. Isso já era esperado e outros trabalhos (KARTOPU *et al.*, 2011; AHMAD *et al.*, 2011a; KUMAR *et al.*, 2006; SELLMYER; ZHENG; SKOMSKI, 2001b; SAMARDAK *et al.*, 2011) já reportavam este resultado, significando que, para os arranjos das amostras *Ni60Hz* e *Ni200Hz*, a anisotropia de forma está exercendo papel dominante no comportamento magnético (KARTOPU *et al.*, 2011). De fato, esse comportamento está relacionado com o diâmetro das amostras (AHMAD *et al.*, 2011a; KHALID; SHARIF; SHAH, 2016).

Muitos grupos estudam a relação do eixo fácil de magnetização com características estruturais e geométricas de arranjos de nanofios de Ni. Usando ressonância ferromagnética e curvas de histerese, Encina-Oropesa *et al.* (ENCINAS-OROPESA *et al.*, 2001) mostraram que o eixo fácil de nanofios de níquel passa a ser perpendicular ao eixo de simetria dos fios com o aumento da densidade de empacotamento P . Outros artigos obtêm resultados similares (KARIM; MAAZ, 2011; TRUSCA *et al.*, 2008; HERNÁNDEZ; AZEVEDO; REZENDE, 2009; HERTEL, 2001; HOLANDA *et*

al., 2014), concluindo que o fator de empacotamento P é dominante. Em especial, a mudança na direção preferencial de magnetização ocorre com $P \approx 35 - 38\%$ (ENCINAS-OROPESA et al., 2001). Portanto, a densidade de empacotamento do nosso arranjo deve ser menor que estes valores.

Na figura 24, temos laços de histerese para as amostras $Co60Hz$ e $Co200Hz$. É possível esperar uma forte anisotropia com uma diminuição na coercitividade à medida que o ângulo de aplicação do campo magnético em relação ao eixo de simetria dos nanofios aumenta, resultado que está de acordo com o trabalho de Vasquez *et al.* (VÁZQUEZ; VIVAS, 2011). Além disso, nota-se também uma grande diferença nas curvas da figura 23 em relação às histereses para nanofios de Co. Este resultado já era esperado e pode ser atribuído a forte anisotropia magnetocristalina de nanofios de Co em comparação com Ni. A constante de anisotropia magnetocristalina do Ni é $K_1^{Ni} = -0,5 \text{ erg/cm}^3$ enquanto a constante de cristais de Co hcp é $K_1^{Co_{hcp}} = 45 \text{ erg/cm}^3$ e a constante de cristais de Co fcc é $K_1^{Co_{fcc}} = -27 \text{ erg/cm}^3$, como indicado na tabela 1.

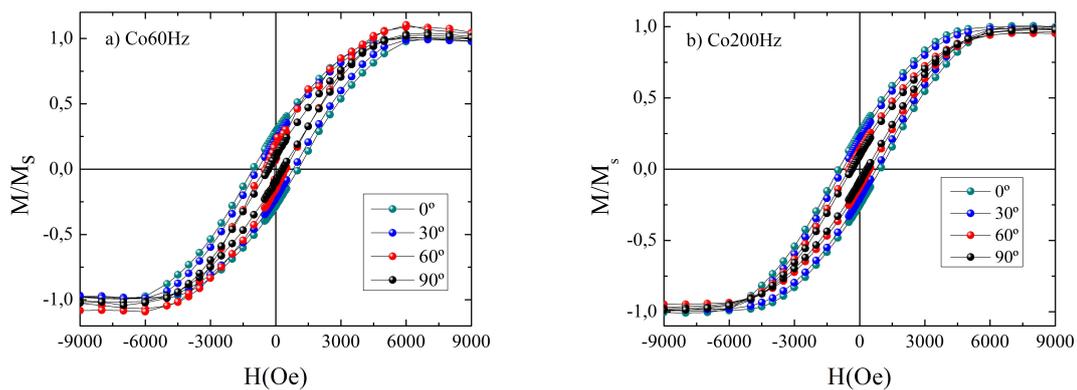


Figura 24 – Curvas de histerese para arranjos de nanofios de Co depositados em membranas de alumina a) com frequência de deposição 60 Hz e b) com frequência de deposição 200 Hz.

Para a amostra $Co60Hz$, a coercitividade com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo dos fios foi $H_c^{//} = 1045,67 \text{ Oe}$ enquanto que para campo perpendicular $H_c^{\perp} = 322,87 \text{ Oe}$. Para a amostra $Co200Hz$, $H_c^{//} = 962,7 \text{ Oe}$ e $H_c^{\perp} = 79,53 \text{ Oe}$. No caso das remanências reduzidas, $m_r = M_r/M_s$, obteve-se $m_r^{//} = 0,3205$ e $m_r^{\perp} = 0,1748$ para a amostra $Co60Hz$ enquanto $m_r^{//} = 0,2534$ e $m_r^{\perp} = 0,0931$ para a amostra $Co200Hz$.

Os valores de remanência e coercitividade obtidos para campo paralelo e normal ao eixo de simetria dos fios em ambos os casos já é um indício que o eixo de anisotropia é normal ao plano da amostra, ou seja, o eixo fácil é paralelo aos fios. A fim de testar esta afirmação, foi repetida a análise em termos de campo de saturação, feita para nanofios de Ni. Na tabela 3 temos valores para $H_s^{//}$ e H_s^{\perp} para as duas amostras de cobalto.

Tabela 3 – Campos de saturação para amostras de nanofios de Co.

Amostras	H_S^{\parallel}	H_S^{\perp}	ΔH_S
Co60hz	7150, 19	7190, 45	-40, 26
Co200hz	7365, 19	7501, 15	-135, 96

Assim como para o caso do Ni, a partir da tabela 3, é possível perceber que o eixo fácil é o eixo de simetria dos fios sendo portanto perpendicular ao plano da amostra. Entretanto, diferentemente dos resultados da tabela 2, para o Co a diferença entre os campos de saturação é menor. Isso pode ser devido a anisotropia magnetocristalina do material.

A partir dos laços de histerese das figuras 23 e 24 é possível estudar a dependência da remanência e da coercitividade com o ângulo de aplicação do campo magnético. A análise da resposta magnética de arranjos de nanofios com o ângulo, em especial do perfil das curvas de coercitividade e remanência, é muito usado em arranjos de nanofios para se encontrar evidências dos modos de reversão da magnetização destes sistemas (LAVIN et al., 2009; HOLANDA; SILVA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2015).

Atualmente, sabe-se que existem quatro possíveis modos de reversão para a magnetização de arranjos de nanofios cilíndricos: o modo coerente, o modo *curling*, o modo transverso e a propagação de parede de vortex. Diversos trabalhos de simulação micromagnética obtêm e caracterizam estes modos para sistemas de nanofios (IVANOV; VÁZQUEZ; CHUBYKALO-FESENKO, 2013; FORSTER et al., 2002; HERTEL, 2002; HAN et al., 2007; FUENTES et al., 2017; HERTEL, 2001).

No modo de rotação coerente, os momentos magnéticos de todo o fio rotacionam simultaneamente. Isso ocorre devido à interação de troca que mantém todos os momentos paralelos entre si, resultando em uma estrutura monodomínio (CULLITY; GRAHAM, 2011). Elipsóides prolatos, e no caso limite, cilindros infinitos, podem reverter a sua magnetização a partir deste modo (CAMPOS, 2016; JÚNIOR, 2014; HOLANDA; SILVA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2015), e o modelo de Stoner-Wohlfarth (STONER; WOHLFARTH, 1948) é utilizado para se obter a dependência angular da coercitividade e da remanência neste caso. Alguns trabalhos foram publicados usando modelos de cadeias de elipsóides para nanofios policristalinos de Ni (HERNÁNDEZ; REZENDE; AZEVEDO, 2008; LU et al., 2005; FUENTES et al., 2017). Hoje, sabe-se que, devido a sua simplicidade, tratando apenas de partículas monodomínio fracamente interagentes, o modelo de rotação coerente falha na descrição de boa parte dos sistemas magnéticos pois as coercitividades obtidas a partir do modelo são maiores que as experimentais.

Assim como o modo coerente, o modo *curling* é válido para fios perfeitos (cilindros infinitos), além de elipsóides prolatos. Para estes sistemas existe uma dimensão crítica, chamada de diâmetro de coerência, acima do qual o modo de reversão é *curling*. Este é um modo de reversão incoerente. Se inicialmente a amostra está saturada em uma direção, eixo z por exemplo, a projeção dos momentos no plano (x-y) durante a reversão se agruparão em um tipo de vortex, de modo que os spins não permanecerão paralelos entre si. Devido a isso, há um

incremento na energia de troca que, em contra partida ao modo coerente, será determinante para a reversão da magnetização (CULLITY; GRAHAM, 2011).

A partir de estudos baseados em simulação micromagnética (IVANOV; VÁZQUEZ; CHUBYKALO-FESENKO, 2013; FORSTER et al., 2002; HERTEL, 2002), outros dois modos de reversão foram propostos, neste caso para nanofios finitos policristalinos: o modo transverso e o modo de propagação de parede de vortex. No modo transverso, os spins se revertem a partir de propagação de paredes de domínio transversas, de modo que interações de troca tornam a magnetização uniforme em qualquer seção transversal do fio. O modo transverso ocorre geralmente em fios mais finos, com diâmetro menor que 60 nm. O modo de propagação de parede de vortex, diferentemente aparece para nanofios de diâmetro maior e se dá a partir de uma inversão progressiva de domínios via propagação progressiva de vortex (LAVIN et al., 2009; IVANOV; VÁZQUEZ; CHUBYKALO-FESENKO, 2013; LAVIN et al., 2010). Este trabalho contém fios que possuem diâmetro médio de 30 nm, então é de se esperar que o modo de reversão da magnetização seja transverso.

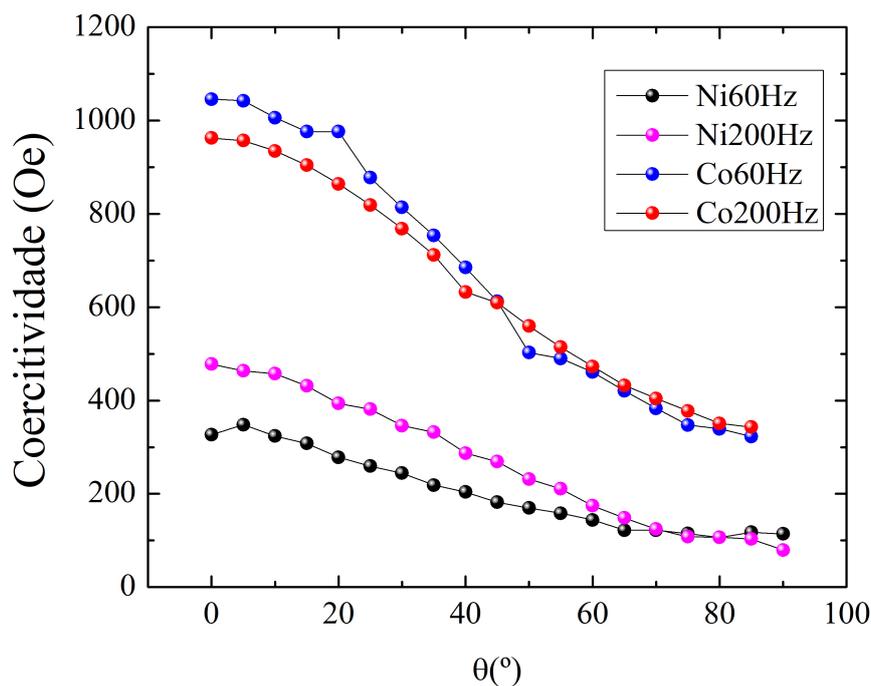


Figura 25 – Coercitividade em função do ângulo de aplicação do campo magnético para Ni e Co. Os fios foram eletrodepositados com corrente alternada em diferentes frequências.

A dependência angular de parâmetros magnéticos de arranjos de nanofios pode fornecer informações importantes sobre os modos de reversão de magnetização destes sistemas. Em virtude disso, na figura 25 estão expostos os resultados para coercitividade em função do ângulo de aplicação do campo magnético para as quatro amostras de arranjos de nanofios de Ni e Co. Sabe-se que a dinâmica de reversão da magnetização de arranjos de nanofios

depende de vários fatores como o ângulo de aplicação do campo, a cristalinidade do sistema e a microestrutura, parâmetros geométricos como diâmetro e comprimento dos fios, o fator de empacotamento e a temperatura. No caso da figura 25, todas as curvas foram obtidas a partir de medidas a temperatura ambiente.

A figura 25 ilustra a dependência angular da coercitividade de arranjos de nanofios de níquel e cobalto. Ao inspecionar as curvas para os nanofios de Co, percebe-se que, para ambas as amostras há poucas diferenças em relação a resultados da literatura (BRAN et al., 2015; VÁZQUEZ; VIVAS, 2011). Observa-se algumas diferenças em relação às previsões obtidas a partir dos modos de reversão da magnetização especialmente para ângulos pequenos. Em geral, para ambas as amostras, a coercitividade está diminuindo com o aumento do ângulo, encurtando os laços de histerese. Este resultado mostra que a anisotropia de forma está controlando o comportamento magnético dos arranjos de nanofios.

Nanofios de Co podem apresentar mais de uma estrutura cristalina. Os resultados do espectro de difração de raio-X, bem como diversos trabalhos reforçam isso (VÁZQUEZ; VIVAS, 2011; CHO et al., 2006; BRAN et al., 2015; ZAFAR et al., 2015). A estrutura cristalina de um arranjo de nanofios de Co depende de fatores como o pH da solução de deposição, o tempo de deposição, o comprimento dos fios, o diâmetro dos fios. Nanofios de Co com prevalência de estrutura hcp exibem forte anisotropia magnetocristalina na direção perpendicular ao eixo de simetria dos fios, o que induz uma competição com a anisotropia de forma. Tal fenômeno influencia no eixo de anisotropia do arranjo e no modo de reversão da magnetização. Devido a isso, nanofios com maior diâmetro e mais longos têm prevalência para modo de reversão de propagação de parede de vortex (VÁZQUEZ; VIVAS, 2011).

No caso apresentado neste trabalho, os nanofios de Co, cujo diâmetro é de 30 nm, apresentam coexistência de estruturas fcc e hcp, com maior prevalência de fcc, como é possível notar nos resultados de DRX da figura 21. De acordo com M. Vázquez et al. (VÁZQUEZ; VIVAS, 2011), a fase cúbica de face centrada é característica de nanofios de cobalto com diâmetro menor que 35 nm e estes apresentam anisotropia efetiva paralela ao eixo de simetria dos fios (IVANOV; VÁZQUEZ; CHUBYKALO-FESENKO, 2013). Para estes casos, a curva de coercitividade em função do ângulo melhor se ajusta ao obtido para o modo de reversão transversal. Portanto, para ambas as amostras de Co, as curvas obtidas na figura 25 para as amostras de Co sugerem indicativos de modo de reversão transversal com contribuições de interações dipolares e de natureza magnetocristalina, mesmo resultado obtido para arranjos de fios com características similares em outros trabalhos (BRAN et al., 2015; VÁZQUEZ; VIVAS, 2011).

O campo coercitivo diminui com o aumento do ângulo de aplicação do campo magnético para ambas as amostras de nanofios de Ni. Entretanto, o perfil das curvas de coercitividade com o ângulo se mostra diferente em cada uma delas.

No caso da amostra Ni60Hz, os resultados sugerem comportamento similar ao observado por Vázquez et al. (VÁZQUEZ et al., 2004) e Escrig et al. (ESCRIG et al., 2008). O Ni é um material cúbico de face centrada mas suas constantes de anisotropia magnetocristalina em

temperatura ambiente são pequenas se comparadas com a anisotropia de forma e suas interações magnetostáticas (TRUSCA et al., 2008). Considerando os resultados da figura 25, é possível sugerir que, no caso da amostra *Ni60Hz*, a reversão nos momentos magnéticos ocorre a partir de interações de dipolo para todos os ângulos de aplicação de campo magnético.

As interações dipolares são dominantes no comportamento magnético de nanofios policristalinos de Ni. Em tais sistemas, há três contribuições deste tipo: a interação auto desmagnetizante, a interação dipolar entre grãos em cada fio, bem como as interações entre nanofios. No caso da amostra *Ni60Hz*, há indícios, devido ao perfil de curva de coercitividade em função do ângulo, que o modo de reversão ocorra pela nucleação e propagação de domínio transverso, com grande influência de interações dipolares, similar ao reportado na literatura (ESCRIG et al., 2008; VÁZQUEZ et al., 2004; LAVIN et al., 2009).

A coercitividade como função do ângulo para a amostra *Ni200Hz* sugere um perfil diferente do observado em Vazquez *et. al.* e Escreg *et. al.* para arranjos de nanofios de Ni. No caso desta amostra, percebe-se que, diferentemente do reportado na literatura, a coercitividade diminui com o ângulo de forma similar a uma reta, diferentemente do esperado para o perfil da dependência angular da coercitividade a partir dos modos de reversão da magnetização. Isso ocorre porque se têm arranjos de nanofios de Ni com mesmas dimensões mas com resultados diferentes, reforçando a ideia que o processo de produção, e conseqüentemente, a microestrutura afeta o comportamento magnético de arranjos de nanofios, como reportado por alguns trabalhos do grupo (FRANÇA et al., 2017; FUENTES et al., 2017; GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018). Tal resultado, assim como o comportamento diferente para as amostras de Co em ângulos pequenos podem significar que outros efeitos estão influenciando o comportamento magnético dos arranjos de nanofios, especialmente para a amostra *Ni200Hz*.

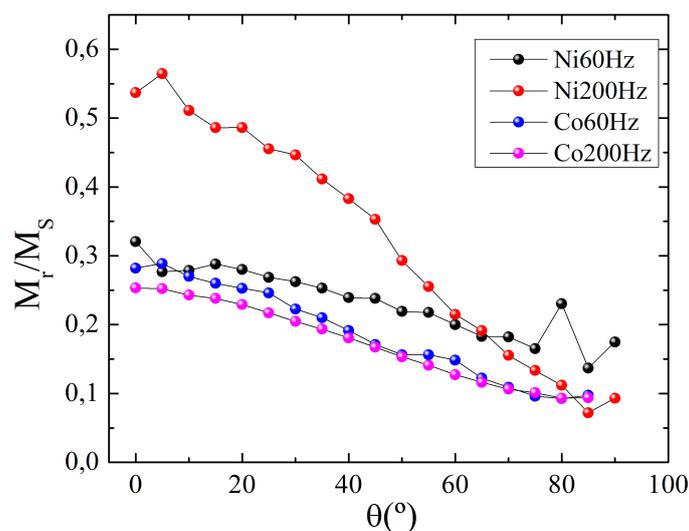


Figura 26 – Dependência angular da remanência reduzida para arranjos de nanofios de Ni e Co. Os fios foram eletrodepositados com corrente alternada em diferentes frequências.

À parte a coercitividade, a remanência reduzida $m_r = M_r/M_s$ também possui forte dependência com o ângulo de aplicação do campo magnético e o perfil de suas curvas também fornece informações a cerca do comportamento magnético e da reversão da magnetização de arranjos de nanofios. Devido a isso, na figura 26 se encontra a dependência angular da remanência reduzida das quatro amostras com o ângulo de aplicação do campo magnético.

Para arranjos de nanofios de Co, os resultados para a dependência angular da remanência não mostram grandes diferenças da literatura(LAVÍN et al., 2012; GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018). A remanência decresce com o incremento no ângulo de aplicação do campo magnético de maneira similar para ambas as amostras de Co. R. Lavín *et al.*(LAVÍN et al., 2012) sugere que a remanência de arranjos de nanofios de cobalto poderiam ser aproximadas analiticamente por $m_r(\theta) = m_r(0) \cos^2(\theta)$.

Para o caso das amostras de Ni, assim como no caso da coercitividade, há diferenças no perfil das curvas da dependência angular da remanência entre o arranjo depositado a 60 Hz e a 200 Hz. Mais uma vez isso reforça a ideia que, mesmo ambos os sistemas tendo as mesmas características geométricas, os comportamentos magnéticos aparentam ser distintos. Isso pode ter relação com diferenças no crescimento dos grãos em cada amostra estimulados pelas distintas frequências de deposição.

Como se sabe, muitos grupos se utilizam das dependências magnéticas da coercitividade e remanência como evidências do modo de reversão de arranjos de nanofios magnéticos. Entretanto, como trabalhos de simulação micromagnética demonstram, os perfis destas curvas não são suficientes para inferir os modos de reversão magnética em arranjos realísticos de nanofios(FRANÇA et al., 2017; FUENTES et al., 2017; GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018; GUERRA et al., 2020). Isso ocorre porque o processo de fabricação e, conseqüentemente a microestrutura dos nanofios do arranjo podem influenciar significativamente na resposta magnética destes sistemas. Portanto, como endorçado por Y. Guerra *et al.*(GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018), para se inferir qualquer modo de reversão em arranjos de nanofios, deve-se sempre levar em conta a microestrutura do arranjo de nanofios. Para isso, como C. A. França sugere(FRANÇA et al., 2017), a microscopia eletrônica de transmissão pode ser um ponto de partida no estudo.

A partir dos resultados das figuras 23, 24 e 25, sabe-se que parâmetros selecionados durante o processo de crescimento dos arranjos de nanofios modifica o seu comportamento magnético. Diferenças na corrente e no tempo de deposição pode induzir distintas fases cristalinas em alguns materiais. A própria técnica utilizada para se produzir os fios pode modificar os fios estruturalmente, alterando a resposta magnética nesses sistemas. Neste trabalho, utilizou-se a técnica de eletrodeposição para crescimento dos fios em membranas de alumina. Esta técnica tem como pontos positivos sua praticidade e seu custo reduzido, sendo usada por diversos grupos ao redor do mundo(MASUDA; FUKUDA, 1995; SOUSA et al., 2014; CARIGNAN et al., 2007; KUMAR et al., 2006; MEDINA et al., 2016). Entretanto, nem sempre garante a síntese de nanofios de tamanho uniforme.

O comportamento magnético de arranjos de nanofios magneticamente moles, como fios de Ni, depende fortemente de parâmetros geométricos como o comprimento (ESCRIG et al., 2008), devido à predominância de interações dipolares nestes sistemas. Nas figuras 27, 16 e 18 temos imagens de microscopia eletrônica de varredura para as amostras de níquel e cobalto. Como é possível notar, os fios crescem na membrana porosa de alumina com uma dispersão em seus comprimentos. Esta observação e a dependência de interações dipolares em arranjos de nanofios com parâmetros geométricos instigou o desenvolvimento de um estudo e posterior publicação de um trabalho investigando através de simulação micromagnética os efeitos da dispersão de comprimento nas interações dipolares de um arranjo hexagonal de nove nanofios de Ni (GUERRA et al., 2020).

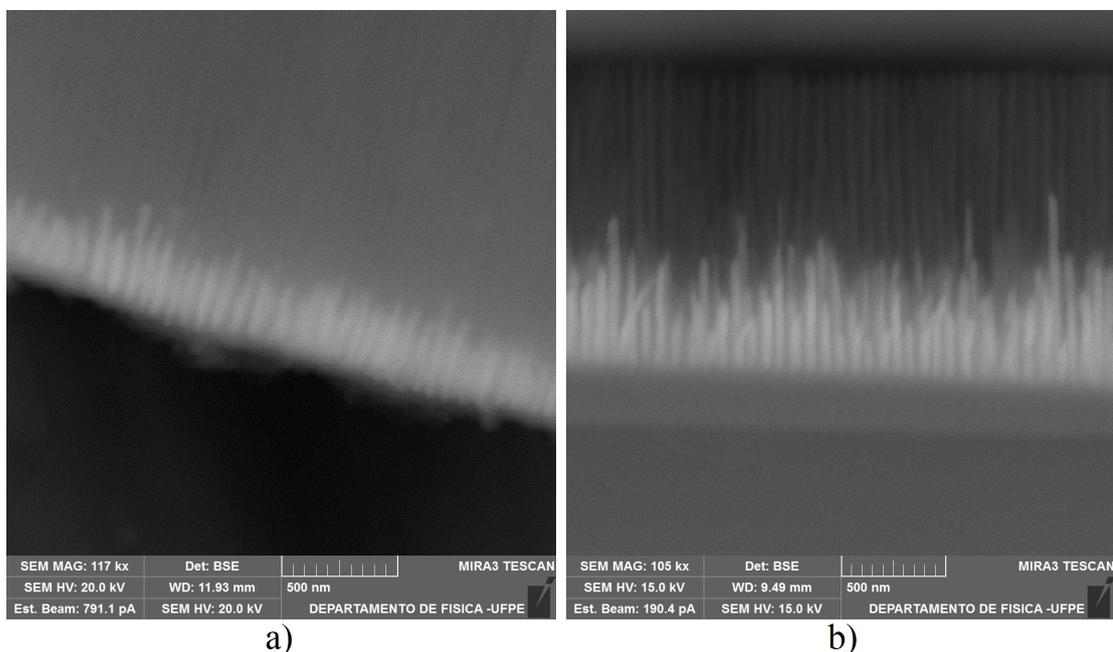


Figura 27 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura obtida usando elétrons retroespalhados de arranjos de nanofios de Ni (a) e Co (b).

O trabalho foi realizado em colaboração com outros membros do grupo e publicado na revista *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* (GUERRA et al., 2020). O estudo foi feito a partir de simulação micromagnética usando o software Nmag (Fischbacher et al., 2007) e o modelo micromagnético consiste em resolver a equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG) com amortecimento, dada por:

$$\frac{\partial \vec{m}}{\partial t} = -\gamma_0 (\vec{m} \times \vec{H}_{eff}) + \alpha \left[\vec{m} \times \frac{\partial \vec{m}}{\partial t} \right]. \quad (4.1)$$

Onde γ_0 é o raio giromagnético de Gilbert ($1,760859 \cdot 10^7 \text{ s}^{-1}$), α é a constante de amortecimento de Gilbert e \vec{H}_{eff} , o campo magnético efetivo, dado pela equação 4.2:

$$\vec{H}_{eff} = -\frac{1}{\mu_0 M_S} \frac{\partial E_{free}}{\partial \vec{m}}. \quad (4.2)$$

E_{free} é a energia livre de Gibbs, que neste caso possui contribuições da energia de forma, das interações entre grãos e entre fios e do termo de Zeeman.

Estudando a partir de simulação micromagnética os efeitos da microestrutura na dependência angular da coercitividade e da remanência de arranjos de nanofios de Ni e Co, Y. Guerra *et al.* (GUERRA; PEÑA-GARCIA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2018) testaram arranjos de nanofios policristalinos de Ni e Co com grãos elipsoidais e cuboctaedrais com resultados experimentais e concluíram que arranjos de nanofios com grãos cuboctaedrais possuíam resultados mais próximos dos resultados experimentais. Portanto, a fim de aproximar a simulação da situação real e em concordância com resultados obtidos a partir de microscopia eletrônica de transmissão (FRANÇA *et al.*, 2017), cristais em forma de cuboctaedros com orientação aleatória foram considerados.

Os parâmetros geométricos utilizados para o arranjo de nove nanofios de níquel foram o tamanho médio $L = 500 \text{ nm}$, diâmetro médio $d = 30 \text{ nm}$. Os fios no arranjo hexagonal distam entre si $D = 70 \text{ nm}$. Esses parâmetros foram mantidos fixos durante toda simulação. Além disso, diferentes dispersões de tamanho foram utilizadas com desvios $\sigma = (0, 15, 62, 49, 92, 47 \text{ nm})$.

Para os cálculos se utilizou para a constante de troca $A = 9,0 \cdot 10^{-13} \text{ J/m}$ e para a magnetização de saturação $M_S = 4,9 \cdot 10^5 \text{ A/m}$. A anisotropia magnetocristalina foi desprezada pois, em temperatura ambiente, seus efeitos são muito menores que os efeitos das interações dipolares.

Sabe-se que as curvas de histerese de um arranjo de nanofios de Ni é mais estreita que a curva de um único fio isolado devido às interações dipolares entre fios (GUERRA *et al.*, 2020; ENCINAS-OROPESA *et al.*, 2001; HOLANDA; SILVA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2015). Comparando, no entanto, resultados para diferentes valores de σ , percebe-se que há apenas pequenas mudanças nas formas das curvas com o aumento na dispersão de tamanho dos fios no arranjo de nove nanofios. Este resultado é importante por mostrar que não há maiores diferenças nas curvas de magnetização com o aumento de σ . Na figura 28, têm-se curvas de histerese para diferentes dispersões com campo aplicado paralelamente aos fios. Mas em (GUERRA *et al.*, 2020), é possível notar o mesmo comportamento para campos a diferentes ângulos do eixo de simetria do arranjo.

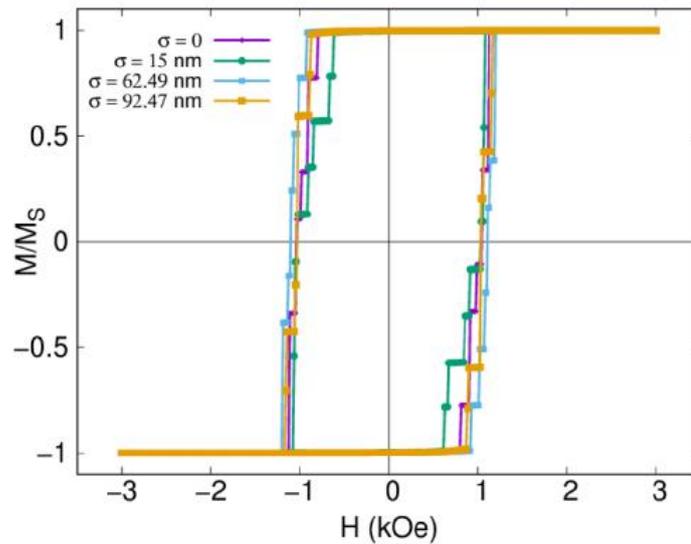


Figura 28 – Curvas de histerese calculadas a partir de simulação micromagnética com campo magnético aplicado paralelo ao eixo dos nanofios com dispersões de comprimento $\sigma = 0, 15, 62, 49, 92, 47 \text{ nm}$. Imagem retirada de (GUERRA et al., 2020).

Outro importante resultado consiste na dependência angular da coercitividade e da remanência. A partir da figura 29 a), nota-se que os valores da coercitividade, para um dado ângulo de aplicação de campo magnético, variam com a dispersão na distribuição de tamanhos dos nanofios. Esse comportamento é mais evidente para ângulos compreendidos entre 0° e 70° , especialmente quando a dispersão de tamanhos $\sigma = 62, 49 \text{ nm}$. Para ângulos maiores, no entanto, as variações relativas na coercitividade são pequenas. Na região entre 70° e 90° , o comportamento do campo coercitivo é muito similar ao obtido experimentalmente por Lavin et al. (LAVIN et al., 2009). Na figura 29 b), pode-se notar que o comportamento da remanência em função do ângulo em que o campo magnético é aplicado não sofre influência da dispersão de tamanhos dos nanofios.

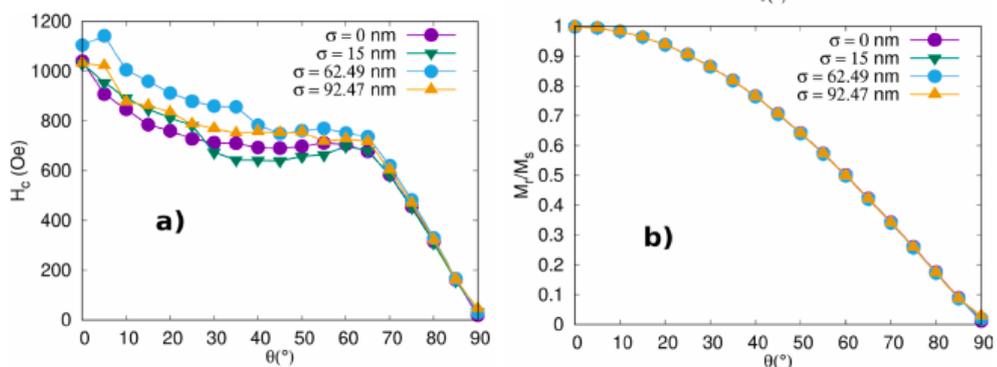


Figura 29 – Dependência angular da a) coercitividade e da b) remanência calculadas com dispersões de comprimento $\sigma = 0, 15, 62, 49, 92, 47 \text{ nm}$ a partir de simulação micromagnética. Imagem retirada de (GUERRA et al., 2020).

Mapeando os momentos magnéticos do arranjo para valores de campo correspondentes a

saltos na curva de magnetização versus campo aplicado, obteve-se que a reversão na magnetização ocorre no final de algum dos nove nanofios do arranjo. Percebeu-se também que o número de saltos, e conseqüentemente, o campo de troca, era diferente com a mudança no valor de σ , indicando uma dependência desta grandeza com a dispersão de comprimentos dos nanofios no arranjo (GUERRA et al., 2020).

Portanto, o trabalho realizado em colaboração mostra que o padrão da dependência angular da coercitividade e da remanência de um arranjo de nove nanofios de Ni independe da dispersão no tamanho destes fios. Todavia, os valores da coercitividade, para ângulos até 70° , variam consideravelmente com os valores de σ . Além disso, a reversão se inicia no fim de um dos fios a distribuição de campos de troca também depende de σ . Além disso, os resultados sugerem que curvas de magnetização não são suficientes para analisar a reversão nos momentos de um arranjo de nove nanofios de Ni.

É possível ainda que alguma outra interação oriunda da microestrutura dos fios influencie o comportamento magnético desses arranjos, resultando nos perfis de dependência angular de coercitividade e remanência observados nas figuras 29 (a) e (b), assim como nas figuras oriundas de resultados experimentais como as figuras 25 e 26. A fim de caracterizar e investigar a influência de aspectos microestruturais no comportamento magnético de arranjos de nanofios de níquel e cobalto, fez-se um estudo da influência da temperatura nas respostas magnéticas desses sistemas.

4.3 RESULTADOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA

Arranjos de nanofios têm seu magnetismo influenciado por características microestruturais, geométricas, bem como a temperatura. Sabe-se que a anisotropia magnética desses sistemas é constituída de diferentes contribuições que determinam o campo coercitivo (CAMPOS, 2016). Em arranjos de nanofios magneticamente moles, essencialmente as propriedades magnéticas são controladas por interações dipolares: energia de forma, energia de interação entre grãos e entre nanofios (HERNÁNDEZ, 2009). No entanto, com a redução da temperatura, outros termos energéticos podem se tornar relevantes, como a anisotropia magnetocristalina e a anisotropia magnetoelástica (CAMPOS et al., 2020). Sabe-se também que a temperatura pode modificar consideravelmente a microestrutura de arranjos de nanofio, o que se reflete em suas propriedades magnéticas (TIAN; ZHU; WEI, 2007). Em virtude disso, vale a pena estudar a resposta magnética de arranjos de nanofios de Ni e Co com a mudança na temperatura.

Alguns grupos têm se focado no estudo da influência da temperatura nas propriedades magnéticas de arranjos de nanofios ferromagnéticos (ZENG et al., 2002b; DAS et al., 2008). Pode-se encontrar trabalhos sobre a dependência da magnetização de saturação, explorando a validade da lei Bloch $T^{3/2}$ bem como a dependência térmica do campo coercitivo (ZENG et al., 2002a; ZHENG et al., 2000). Em arranjos de nanofios magneticamente moles, como no caso de fios de Ni e Co, há predominância de interações dipolares. Devido a isso, espera-

se que, com a redução da temperatura, o campo coercitivo paralelo ao eixo fácil dos fios aumenta (HE; CHEN, 2007), entretanto, alguns artigos reportam um comportamento diferente para o campo coercitivo em algumas faixas de temperatura (VÁZQUEZ et al., 2005; SELLMYER; ZHENG; SKOMSKI, 2001a; KUMAR et al., 2006; CAMPOS et al., 2020).

Em 2006, Kumar *et al.* (KUMAR et al., 2006) apresentou resultados para o comportamento magnético de nanofios de Ni depositados em membranas de óxido de alumínio em função da temperatura. Neste trabalho, o campo coercitivo bem como o campo de anisotropia e a remanência possuem comportamento diferente do esperado em nanofios com predominância da anisotropia de forma. Todos exibem decréscimo com a redução da temperatura.

Este efeito anômalo foi atribuído por Kumar *et al.* à luz das diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica do alumínio, $\alpha_{Al} = 23,8 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, do óxido de alumínio, $\alpha_{Al_2O_3} = 6 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ e dos nanofios de Ni, $\alpha_{Ni} = 13,0 \cdot 10^{-6} K^{-1}$, além da magnetostricção dos nanofios. Como é possível notar a partir da figura 17, após a deposição, a amostra é formada pela membrana porosa de alumina, por um substrato de alumínio e pelos fios depositados. Devido às diferenças entre os coeficientes de dilatação térmica, a resposta de cada elemento da amostra à redução da temperatura será diferente. Como $\alpha_{Al} > \alpha_{Ni} > \alpha_{Al_2O_3}$, haverá diferenças nas contrações térmicas com a redução da temperatura e estas induziriam tensões dentro da membrana preenchida pelos fios.

As diferenças nos coeficientes de dilatação térmica do níquel, da alumina e do alumínio induzem o surgimento de tensões compressivas perpendiculares ao eixo dos fios e expansivas na direção paralela aos fios, como indicado na figura 30 (KUMAR et al., 2006). Com a redução da temperatura as constantes de anisotropia magnetocristalina e magnetostrictiva se tornam da mesma ordem de grandeza da anisotropia de forma pois as constantes de anisotropia magnetocristalina e magnetoelástica aumentam com a redução da temperatura. Entretanto, a primeira não exerce influência no comportamento anômalo observado no artigo.

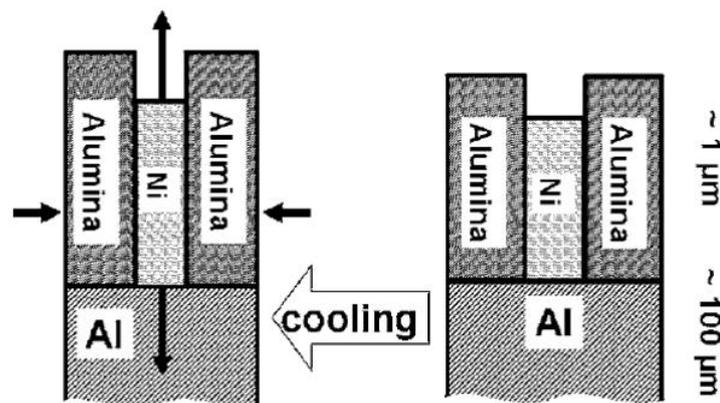


Figura 30 – Diagrama esquemático de estresses atuando em um nanofio de Ni devido ao resfriamento da amostra. Imagem extraída de (KUMAR et al., 2006)

O efeito magnetostrictivo e as tensões produzidas pelo resfriamento induzem uma aniso-

tropia de mesma ordem da anisotropia de forma, porém com direção oposta, desfavorecendo uma magnetização fácil no eixo dos fios. Segundo Kumar *et al.* (KUMAR *et al.*, 2006), isso reduz a anisotropia efetiva ao longo do eixo dos fios, o que por sua vez explica as reduções com a temperatura na coercitividade e no campo de anisotropia.

Outros trabalhos obtêm resultados similares para o comportamento da coercitividade de arranjos de nanofios de Ni em membranas de alumina como função da temperatura (ZENG *et al.*, 2002a; NAVAS *et al.*, 2008a; VÁZQUEZ *et al.*, 2005). Em todos eles, a explicação para o comportamento anômalo observado se dá a partir dos diferentes coeficientes de expansão térmica do arranjo dos fios, do substrato de alumínio e da membrana porosa de alumina. Ou seja, a causa para a redução da coercitividade, do campo de anisotropia e da remanência com a temperatura se dá devido a uma competição entre a anisotropia de forma e a anisotropia magnetoelástica. Recentemente foram feitas estimativas para os coeficientes de expansão térmica da alumina e dos nanofios a partir de picos de difração de raio-X (FORZANI *et al.*, 2019). Mesmo assim, a hipótese da competição entre anisotropia de forma e anisotropia magnetoelástica é largamente aceita na comunidade científica (PEÑA-GARCIA *et al.*,).

O comportamento magnético de nanofios de Co em termos da temperatura é avaliado em alguns trabalhos publicados em revistas (BRAN *et al.*, 2015; AHMAD *et al.*, 2011b; FAN *et al.*, 2012; SELLMYER; ZHENG; SKOMSKI, 2001a). Sabe-se que, para arranjos de nanofios de cobalto, o magnetismo é controlado efetivamente pelas interações magnetostáticas, onde geralmente se sobressai a energia de forma (AHMAD *et al.*, 2011b). Entretanto, em alguns destes trabalhos se obtêm uma queda na coercitividade com a redução da temperatura (BRAN *et al.*, 2015; FAN *et al.*, 2012). Em outros, mostra-se que o cobalto também apresenta efeitos magnetostrictivos mas que o perfil de curvas de parâmetros magnéticos de arranjo de nanofios de Co é pouco atribuída a este termo energético (MCCORKLE, 1923; BOZORTH, 1954; ALBERTS; ALBERTS, 1963; SÁNCHEZ-BARRIGA *et al.*, 2009).

Em 2015, estudando nanofios de cobalto puros e ligas com ferro, Bran *et al.* (BRAN *et al.*, 2015) encontrou uma redução no campo coercitivo à medida que a temperatura diminuía para arranjos de nanofios de Co puros de 20 nm com estrutura hexagonal compacta e de 40 nm com estruturas hexagonal compacta e cúbica de face centrada. Em ambos os casos, este padrão da coercitividade foi atribuído ao aumento na anisotropia magnetocristalina com a redução da temperatura.

Anteriormente, o trabalho de Fan *et al.* (FAN *et al.*, 2012), publicado em 2012, mostrou que, a depender da voltagem de deposição DC, o perfil da dependência com a temperatura da remanência e da coercitividade podem mudar, crescendo monotonicamente com a temperatura para tensões de deposição a partir de 3,0 V. Assim como no caso de Bran, esse comportamento é explicado à luz da aparição de estrutura cristalina cúbica a depender da tensão, havendo a partir de então uma coexistência de fases cúbica de face centrada e hexagonal compacta, gerando uma competição entre as anisotropias magnetocristalinas. Em ambos os casos, é nítida a influência da microestrutura no comportamento magnético de arranjos de nanofios de

cobalto e na resposta magnética com a temperatura.

É importante relatar que, apesar da hipótese de efeitos magnetoelásticos e interações magnetostáticas competirem em arranjos de nanofios de Ni depositados em membranas de alumina ser amplamente aceita, nenhuma medição direta de deformações no arranjo de nanofios durante o resfriamento é realizada. Além disso, os nanofios são policristalinos mas muitos efeitos dependentes da orientação cristalina, bem como outros mecanismos não são totalmente explorados. É possível que a explicação de Kumar funcione bem quando nanofios são monocristalinos mas sendo policristalinos e com orientações cristalográficas aleatórias nos nanofios, fica complicado avaliar a mudança da energia magnetostrictiva. Portanto, para arranjos de nanofios de Ni e Co, sem desconsiderar as hipóteses já explicitadas em trabalhos precedentes, é possível, baseando-se na real estrutura dos nanofios, supor um novo mecanismo que explique o a dependência térmica das respostas magnéticas de nanofios de Ni e Co. Neste trabalho, supõe-se que centros de ancoragem de spin originados de nanocristais de NiO e CoO, além dos efeitos acima citados, são responsáveis pela resposta magnéticas dos arranjos de nanofios de Ni e Co.

As medidas de magnetização versus o campo externo foram realizadas na direção paralela aos fios no intervalo entre 300 K e 5 K. Nas figuras 4.3 e 4.3, temos curvas de histerese nas temperaturas de 300 K e 50 K para cada uma das quatro amostras. A partir destes e dos resultados expostos nas figuras 23 e 24 é possível notar como a magnetização é afetada pelas diferentes frequências de deposição usadas no crescimento de nanofios de Ni e Co.

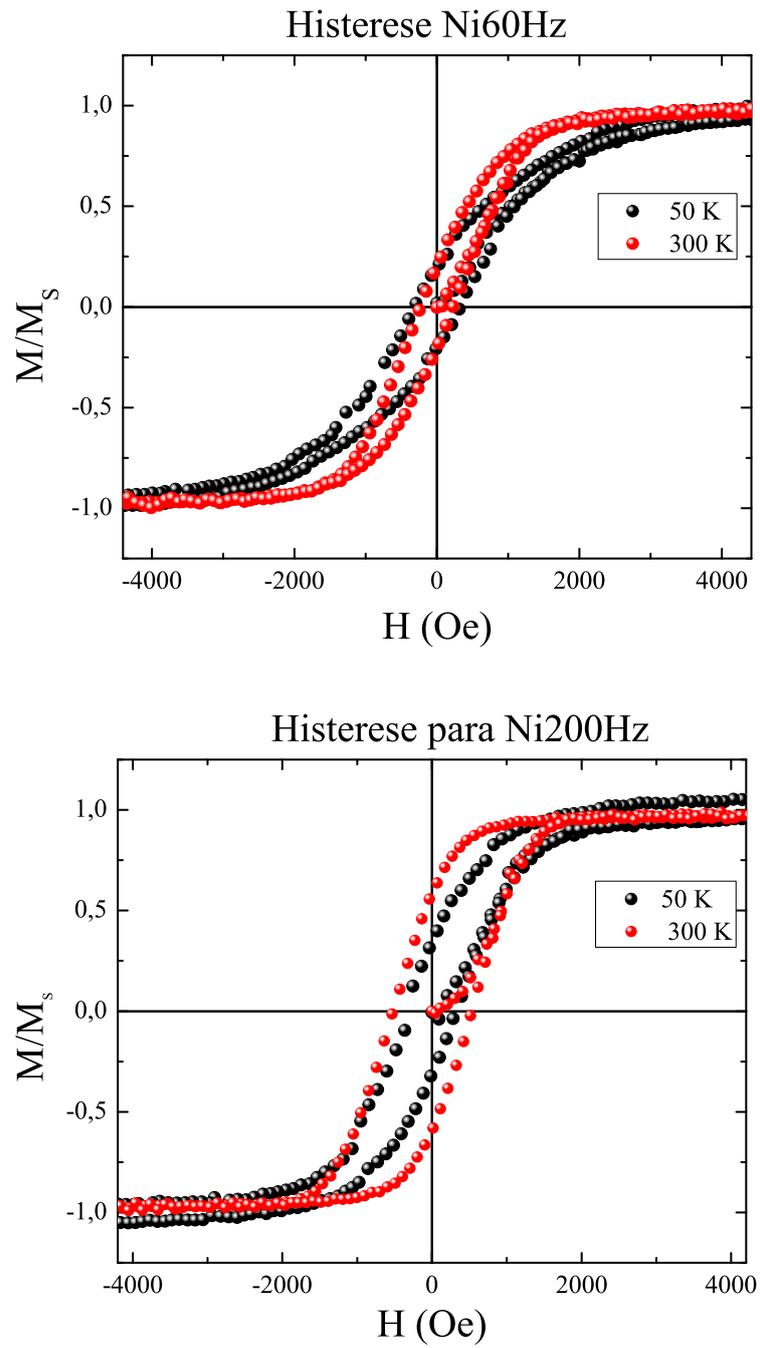


Figura 31 – Curvas de histerese para arranjos de nanofios de Ni em 50 K e 300 K usando diferentes frequências de deposição.

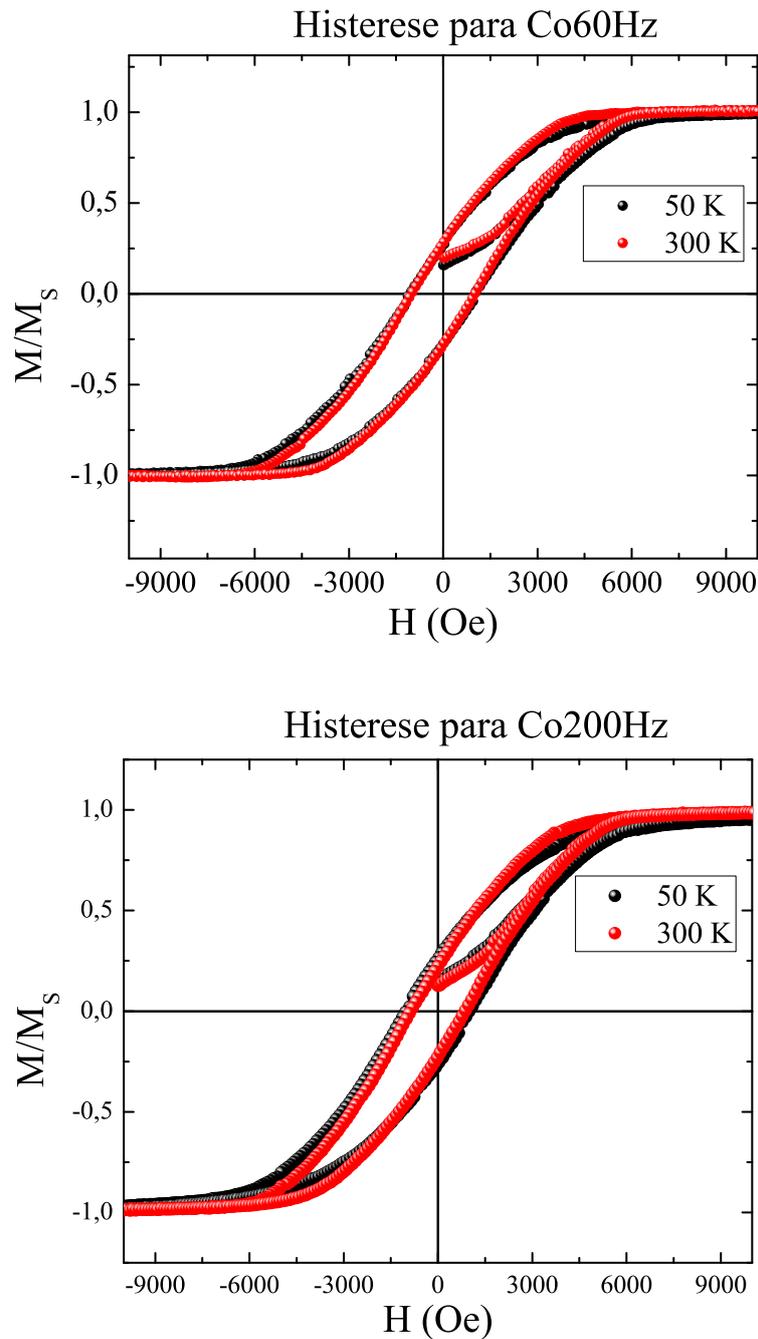


Figura 32 – Histerese para nanofios de Co em 50 K e 300 K em diferentes frequências de deposição.

As figuras 4.3 e 4.3 mostram que tanto a coercitividade quanto a remanência diminuem com a redução da temperatura. Além disso, o perfil da curva de histerese para a amostra *Ni200Hz* se mostra bem diferente do perfil apresentado pela amostra *Ni60Hz*. No caso das amostras de nanofios de Co, percebe-se que as diferenças são menos evidentes que no caso das amostras de Ni. Ademais, pelas figuras 4.3 e 4.3, é possível notar que para o Ni a saturação ocorre em torno de 2 kOe enquanto para o Co, 6 kOe. Essa diferença est'associada ao fato de, em nanofios de Ni, as interações magnetocristalinas serem muito menores que em nanofios de

Co. Isso significa que é mais fácil magnetizar arranjos de nanofios de Ni.

A fim de investigar mais profundamente o perfil da dependência térmica da coercitividade, na figura 4.3 temos os resultados obtidos para a coercitividade em função da temperatura para cada amostra. Para a amostra de *Ni60Hz*, entre 300 K e 250 K, a coercitividade decresce de 23 Oe. O decréscimo na coercitividade observado para essa amostra mostra um perfil diferente daquele observado por Meneses *et al.* (MENESES *et al.*, 2018), onde a redução mais acentuada na coercitividade é atribuída especialmente a fenômenos magnetostrictivos.

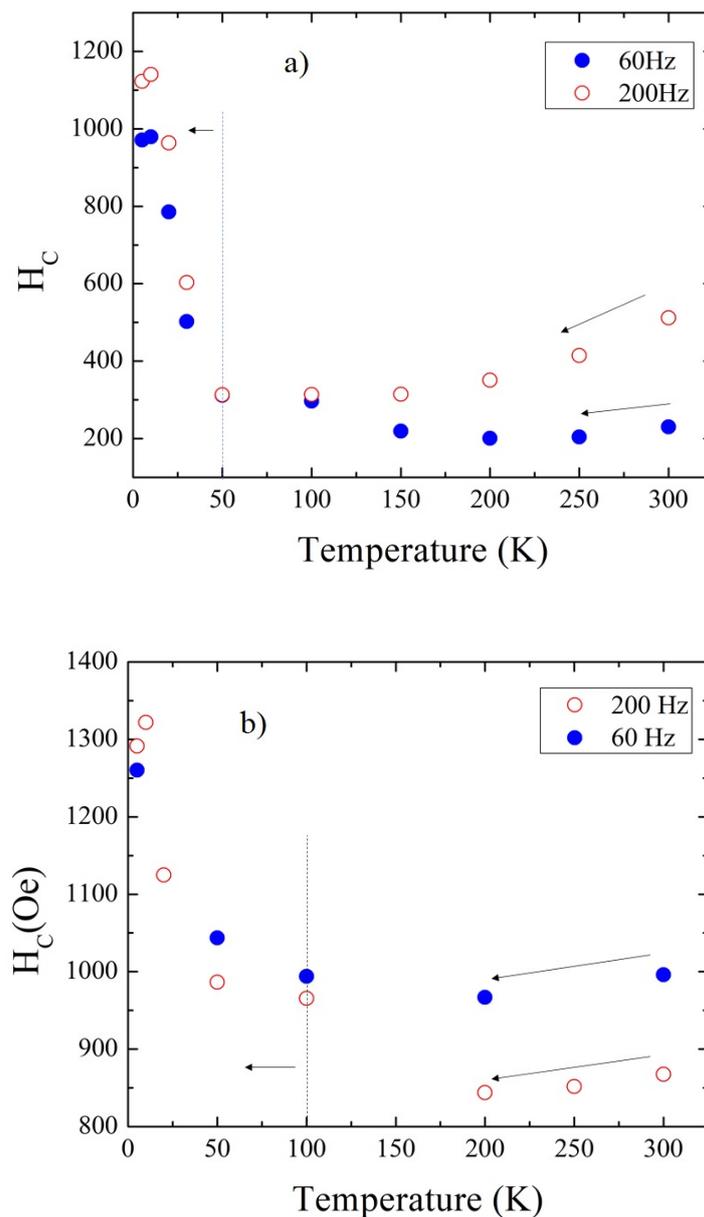


Figura 33 – Campo coercitivo em função da temperatura para diferentes frequências de deposição. Em a), tem-se os resultados para arranjos de nanofios de Ni enquanto que em b), os resultados para arranjos de nanofios de Co.

Observando agora o perfil da dependência da coercitividade com a temperatura para os ar-

ranjos de nanofios de Ni com frequência de deposição de 200 Hz, nota-se um padrão diferente do observado na amostra $Ni60Hz$. Nota-se uma diminuição mais acentuada na coercitividade neste caso, com o campo coercitivo saindo de 489,5 Oe em 300 K para 263,4 Oe em 50 K. Porém, em ambas as amostras, a diminuição da coercitividade em relação a temperatura se dá até 50 K. Abaixo desse valor crítico de temperatura, o campo coercitivo cresce monotonicamente com a temperatura com comportamento bastante similar para ambas as amostras. Isso indica que, a partir desse ponto, as interações dipolares, como a energia de forma e a energia de interação entre nanofios, existentes no arranjo passam a ser dominantes.

No trabalho de Kumar *et al.* (KUMAR *et al.*, 2006), a coercitividade inicialmente apresenta um aumento com a redução da temperatura, tendo um ponto de máximo próximo à temperatura ambiente. A partir de então, o campo coercitivo passa a diminuir até 100 K, onde a partir de então se estabiliza. As medições neste trabalho foram realizadas até 50 K, diferentemente do caso aqui apresentado onde as medidas foram feitas até 5 K e é possível perceber que, em baixas temperaturas, a coercitividade passa a crescer monotonicamente.

Em um trabalho publicado em 2018, Meneses *et al.* (MENESES *et al.*, 2018) estudaram a dependência térmica da anisotropia efetiva de arranjos de nanofios de Ni. Usando fios de diferentes diâmetros (33, 65 e 200 nm) obtidos a partir de deposições realizadas em corrente alternada, AC, (amostra com 33 nm de diâmetro) e em corrente contínua, DC, (demais amostras). Observou-se um decréscimo na coercitividade com a redução da temperatura para os fios com 33 nm e 65 nm de diâmetro. Na amostra com 200 nm de diâmetro, a coercitividade aumentou com a redução da temperatura. Na última, foram retiradas a membrana de óxido de alumínio e o substrato de alumínio, diferentemente das amostras com 33 nm e 65 nm. Devido a isso, Meneses *et al.* concluíram que a dependência térmica da coercitividade não se origina de propriedades intrínsecas do Ni em si, mas de rugosidades na superfície e se a medida foi feita com ou sem a membrana de alumina e o substrato de alumínio. Neste caso, atribuiu-se o comportamento anômalo da coercitividade em função da temperatura à competição existente entre anisotropia de forma, magnetocristalina e magnetoelástica nos arranjos de nanofios cujas medidas foram realizadas sem retirar a membrana de alumina e o substrato de alumínio. A amostra com 200 nm de diâmetro cresce muito pouco com a redução da coercitividade em relação ao que se espera a partir de sistemas com predominância de anisotropia de forma. Isso pode ser um indício que mais efeitos estão interferindo no comportamento magnético dos arranjos de nanofios de Ni.

Em 2020, L. Forzani *et al.* (FORZANI *et al.*, 2020) em um trabalho publicado na revista *applied physics letters* estudou as propriedades estruturais e magnéticas de arranjos de nanofios de Ni obtidos a partir de eletrodeposição pulsada em membranas porosas de alumina após a remoção do substrato de alumínio em função da temperatura. Usando medidas para o campo de anisotropia dos fios a partir de ressonância ferromagnética e de magnetometria DC em um intervalo de temperatura entre 310 K e 110 K, foi encontrado um decréscimo no campo de anisotropia com a diminuição da temperatura, comportamento antagônico ao esperado em

sistemas de fios com predominância de anisotropia de forma.

Essa redução no campo de anisotropia foi atribuída a efeitos magnetoelásticos oriundos dos diferentes coeficientes de expansão térmica dos fios e da membrana de alumina, assim como em artigos anteriormente publicados. Com base nisso, e utilizando resultados para coeficientes de dilatação térmica dos nanofios de Ni e da alumina obtidos a partir de difração de raio X (FORZANI et al., 2019), foi estimada a deformação paralela ao eixo dos fios e, com ela, o estresse aplicado paralelamente ao fio (FORZANI et al., 2020).

É obtido também o estresse perpendicular ao eixo de simetria dos fios. Para isso, o campo de anisotropia medido a 110 K é comparado com a contribuição devido à energia de forma. A diferença entre eles é a contribuição da anisotropia magnetoelástica. Usando essa diferença se obtém a constante de anisotropia magnetoelástica associada e esta é usada para estimar o estresse perpendicular aos fios. Partindo do princípio de que é possível estimar estresses a partir dos campos de anisotropia de arranjos de nanofios de Ni, os autores concluem que as propriedades magnéticas de nanofios em membranas de alumina podem ser usadas como um sensor de estresse anisotrópico.

Os artigos de Menezes *et al.* (MENESES et al., 2018) e L. Forzani *et al.* (FORZANI et al., 2020) mostram informações importantes sobre a dependência térmica do comportamento magnético de arranjos de nanofios de Ni depositados em membranas de óxido de alumínio, especialmente atribuindo a efeitos magnetoelásticos as respostas obtidas com o resfriamento. Porém, os resultados de ambos, bem como de outros trabalhos (KUMAR et al., 2006; MEDINA; DARQUES; PIRAUX, 2008; AHMAD et al., 2011a) e os resultados aqui apresentados, permitem supor que não apenas a anisotropia magnetoelástica seja o único efeito responsável pela redução no campo de anisotropia e na coercitividade com a queda da temperatura. Em ambos os trabalhos, nenhuma medida direta é mostrada, indicando deformações e estresses nos nanofios com a redução da temperatura enquanto as medidas magnéticas são realizadas. Além disso, no artigo de L. Forzani *et al.*, é feita uma comparação entre o campo de anisotropia medido e o campo de anisotropia associado a energia de forma. A diferença entre esses campos é definida como uma contribuição magnetoelástica. A partir disso, se calcula a constante de anisotropia associada. Entretanto, no mesmo trabalho é feita uma estimativa da constante de anisotropia magnetoelástica a partir do módulo de Young do Ni, do estresse paralelo obtido a partir da deformação estimada com coeficientes de dilatação térmica do Ni e da membrana de alumina. O resultado encontrado é o dobro do obtido a partir dos campos de anisotropia. Essa diferença entre a constante de anisotropia magnetoelástica estimada a partir dos campos de anisotropia experimental e da energia de forma e a partir dos coeficientes de expansão térmica do Ni e da membrana podem significar que, além da anisotropia magnetoelástica, outros efeitos são responsáveis pelo perfil da coercitividade e do campo de anisotropia encontrado nesses sistemas.

Claramente, efeitos magnetoelásticos influenciam o perfil da dependência térmica de propriedades magnéticas de arranjos de nanofios de Ni (FORZANI et al., 2020). Entretanto, os

resultados da figura 4.3 mostram que o comportamento magnético observado para os arranjos com a redução da temperatura não pode ser atribuído unicamente a estes efeitos. Se estes fossem unicamente responsáveis pelo perfil da coercitividade em função da temperatura, esperava-se que as amostras *Ni60Hz* e *Ni200Hz* exibissem comportamentos similares no perfil da coercitividade com a redução da temperatura. Os arranjos foram depositados em membranas iguais, produzidas sob as mesmas condições, usando o mesmo tempo de deposição, possuindo portanto as mesmas características. Sendo assim, esperava-se uma resposta magnética similar para ambas as amostras, haja vista que o efeito magnetostrictivo seria o mesmo nos dois casos.

No entanto, como é possível notar a partir da figura 4.3(a), para a amostra *Ni60Hz*, evidências de efeitos magnetostrictivos não são observados com clareza, pois, diferindo do que se encontra na literatura (MENESES et al., 2018; KUMAR et al., 2006), há um decréscimo muito pequeno na coercitividade com a redução da temperatura. Entretanto, apenas esse resultado não é suficiente para dizer que o efeito magnetostrictivo não está presente. Diferentemente, o perfil da dependência térmica da coercitividade para a amostra *Ni200Hz* se mostra completamente distinto, com um decréscimo significativo até a temperatura crítica de 50 K, onde para as duas amostras, em temperaturas mais baixas as interações dipolares são dominantes e há um crescimento monotômico de H_c com a redução de T . Essa grande diferença nos perfis observados na figura 4.3(a) evidenciam uma competição entre interação dipolar, magnetostrictiva e outras contribuições magnéticas até o momento ainda não exploradas.

Os resultados obtidos para as amostras de Co evidenciam a existência de outras contribuições magnéticas. Na figura 4.3(b) se tem o perfil da dependência térmica da coercitividade para as amostras de Co. Como é possível notar, há uma pequena redução na coercitividade entre 300 K e 200 K; 45 Oe para a amostra *Co60Hz* e 30 Oe para *Co200Hz*. O cobalto pode apresentar efeitos magnetostrictivos, entretanto, de acordo com os resultados, não há evidências de que estes efeitos estão presentes no caso das amostras deste trabalho pois as reduções na coercitividades são muito pequenas para serem associadas à magnetostrictão (PIROTA et al., 2007). Além disso, como mencionado anteriormente, em boa parte dos trabalhos sobre a dependência térmica do comportamento magnético de arranjos de nanofios de Co, os fenômenos observados são atribuídos a competições entre interações dipolares e anisotropias magneto-cristalinas.

A partir do difratograma de raio-X da figura 21, nota-se três picos associados com o cobalto: (1 1 1), (2 2 0) e (2 0 0). Os dois primeiros picos, mais intensos, são picos de cobalto com estrutura cúbica de face centrada (REN et al., 2009; VÁZQUEZ; VIVAS, 2011). Sabe-se que, para nanofios de Co com estrutura cúbica de fase centrada, o eixo fácil de magnetização é paralelo ao nanofio (VÁZQUEZ; VIVAS, 2011), então, é de se esperar que, neste caso, devido a predominância de interações dipolares, tenha-se um aumento na coercitividade com a redução da temperatura. No entanto, no caso das amostras de cobalto deste trabalho, entre 300 K e 200 K, isso não ocorre. Apenas abaixo de 200 K, há um alargamento nas curvas de histerese,

ocasionando aumentos nas coercitividades das duas amostras, devido às interações dipolares e de anisotropia magnetocristalina.

O decréscimo pequeno na coercitividade dos arranjos de nanofios de Co entre 300 K e 200 K, assim como os perfis distintos para as amostras de nanofios de Ni, é mais uma evidência que outras interações podem estar influenciando no comportamento magnético de arranjos de nanofios de Ni e Co. Em especial, para as amostras de Co e a amostra *Ni60Hz*, não há evidências de efeitos magnetostrictivos, então se poderia inclusive supor que tais efeitos não influenciam significativamente o perfil da dependência térmica da coercitividade e do campo de anisotropia e, conseqüentemente, o magnetismo dos fios de Ni e Co. Todavia, este trabalho não visa descartar outros efeitos, mas sim sugerir a hipótese que fenômenos microestruturais até então não identificados na literatura podem estar exercendo influência no magnetismo e, conseqüentemente, no modo de reversão da magnetização destes sistemas.

A hipótese apresentada neste trabalho para essa outra contribuição magnética se baseia na real estrutura dos nanofios levando em consideração o seu caráter policristalino. As análises estruturais feitas a partir de difração de raio-X na figura 21 mostram a coexistência de fases metálicas de Ni e Co com NiO e CoO. Em especial, as fases óxidas possuem dimensões de 11 nm e 9 nm para NiO e 7 nm e 6 nm para CoO, sendo segregadas ou distribuídas nas superfícies dos fios e possivelmente com uma larga distribuição de tamanhos cristalinos. Essa coexistência de fases metálicas e óxidas está associada com o método de preparação dos fios. Resultados similares são encontrados por diferentes autores (LEI et al., 2019; CI et al., 2015).

Os óxidos de níquel e de cobalto podem se tornar antiferromagnéticos (AFM) enquanto o níquel e o cobalto são materiais ferromagnéticos (FM). Os resultados de difração de raio-X e de coercitividade em função da temperatura para os arranjos de nanofios de Ni e Co sugerem, portanto, um novo mecanismo atuante no comportamento magnético dos arranjos. Este mecanismo está relacionado com uma possível ancoragem local aleatória de momentos magnéticos dos nanofios condicionados por interações entre as fases metálicas de Ni e Co e os cristais AFM.

Como se sabe, um sistema formado por uma junção ferro e antiferromagnética quando resfriado a partir de uma temperatura menor que a temperatura de Currie T_c e maior que a temperatura de Néel T_N , $T_c > T > T_N$, até uma temperatura menor que a temperatura de Néel $T_N > T$, em campo magnético aplicado, se sujeita a uma anisotropia unidirecional cuja origem se dá no acoplamento de momentos magnéticos na interface de separação do material ferromagnético com o antiferromagnético (HERNÁNDEZ, 2003). Esse acoplamento se dá a partir de interações de troca entre os momentos magnéticos na interface FM/AFM (HERNÁNDEZ, 2003; GÖKEMEIJER; CAI; CHIEN, 1999).

A anisotropia unidirecional pode dar origem ao exchange bias quando as faces se encontram preferencialmente orientadas e foi descoberta em um sistema de partículas de Co cobertas por CoO (MEIKLEJOHN; BEAN, 1957). Em materiais que possuem orientação cristalina controlada, como por exemplo filmes finos, essa anisotropia provoca um deslocamento na curva de

magnetização no eixo do campo magnético como indicado na figura 34.

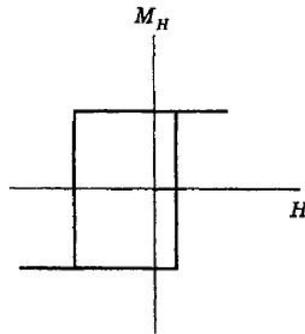


Figura 34 – Ilustração de efeito de anisotropia unidirecional ou *exchange-bias* na histerese de uma amostra. Imagem extraída de (MORRISH, 2001).

O efeito de *exchange-bias* pode ser entendido a partir da ilustração da figura 35. Acima da temperatura de Néel e abaixo da temperatura de Curie, o material FM se encontra com seus momentos magnéticos alinhados com o campo magnético, como na figura 35a). Reduzindo a temperatura a um valor menor que T_N , com campo magnético, os momentos do material AFM se alinham como ilustrado na figura 35b) e se acoplam ferromagneticamente com os momentos do FM. Ao se inverter o campo H , a inversão dos momentos do FM ocorrerá em um campo coercitivo maior que o esperado, pois, devido a interação entre os momentos da primeira camada do AFM, o custo energético para inverter a magnetização do FM como na figura 35(c) é maior. Invertendo novamente o campo H , os momentos voltam a sua configuração original, sendo agora favorecidos pela orientação dos spins do AFM, tornando a coercitividade menor. Isso gera o deslocamento na curva de histerese como observado na figura 34(HERNÁNDEZ, 2003).

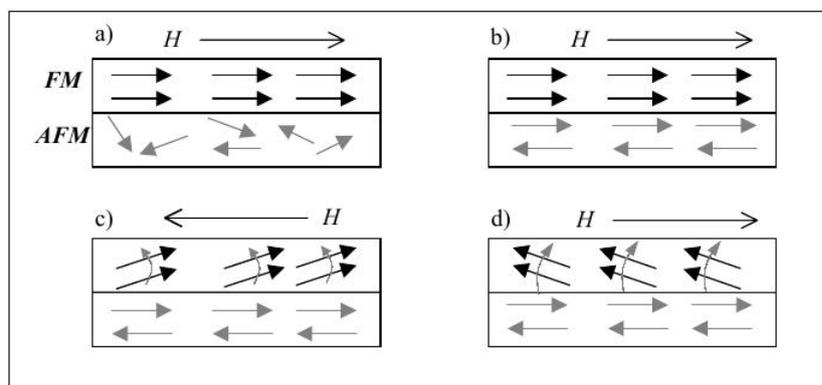


Figura 35 – Ilustração do acoplamento entre interfaces FM -AFM em um material. Imagem extraída de (HERNÁNDEZ, 2003).

Apesar dos resultados de DRX acusarem para as quatro amostras estudadas neste trabalho a existência de fases cristalinas metálicas e antiferromagnéticas, o efeito de *exchange-bias* não é observado a partir das curvas de magnetização das figuras 23, 24, 4.3 e 4.3. Não se nota

qualquer deslocamento nas curvas de histerese. Isso ocorre pois a anisotropia unidirecional, no caso aqui apresentado, ocorre localmente nos pontos onde os cristais de NiO e CoO estão localizados. Nos nanofios policristalinos, os cristais óxidos apresentam orientação cristalográfica aleatória sobre a superfície de cada nanofio. Assim, o deslocamento na histerese não é observado pois os laços são uma medida de todos os efeitos combinados presentes nos arranjos de nanofios.

A proposta aqui apresentada para explicar o comportamento observado na figura 4.3 se baseia justamente nesse acoplamento unidirecional local resultante da interação entre momentos magnéticos dos nanofios de Ni e Co com cristais óxidos de NiO e CoO em suas vizinhanças criando centros de ancoragem de momentos de nanofios em direção aleatória, afetando assim as barreiras energéticas e, conseqüentemente, os laços de histerese, a coercitividade e os modos de reversão da magnetização.

A temperatura de Néel, T_N , é o ponto crítico acima da qual os momentos passam a se orientar aleatoriamente, de modo que o material se comporta como um material paramagnético. Isso significa que a energia térmica é grande ao ponto de quebrar o ordenamento magnético interno do material. Em contra partida, isso também significa que, se um material AFM é resfriado sob ação de um campo magnético até temperaturas inferiores a T_N , seus momentos passam a se alinhar antiparalelamente. Nos casos dos óxidos de níquel e de cobalto, a temperatura de Néel é 525 K e 293 K, respectivamente (BILZ; KRESS, 2012). Isso significa que em temperaturas entre 300 K e 5 K, NiO é antiferromagnético, possibilitando o acoplamento de suas partículas em escala atômica com os arranjos de nanofios. De maneira similar, CoO se torna antiferromagnético com a redução na temperatura, possibilitando também o surgimento de centros de ancoragem aleatória de momentos magnéticos dos nanofios de Co.

A figura 36 ilustra o resultado da interação dos momentos dos nanofios com as fases óxidas. As esferas vermelhas ilustram as nanopartículas óxidas enquanto o cilindro azul simboliza um nanofio de níquel ou cobalto. As temperaturas em que as medições foram realizadas são em grande parte menores que as temperaturas de Néel de NiO e CoO. Sendo assim, ocorre acoplamento entre as partículas antiferromagnéticas e os momentos do nanofio através de interações de troca. Este acoplamento leva a centros de ancoragem aleatória de spins atômicos FM originados de uma anisotropia unidirecional local nas interfaces Ni/NiO e Co/CoO. Ou seja, na região das interfaces, os momentos FM do nanofio ficam presos a uma direção determinada pela sua interação com os momentos magnéticos AFM. Os resultados apresentados aqui estão em concordância com resultados obtidos por Logutenko *et al.* (LOGUTENKO *et al.*, 2016) que encontrou fases de NiO na superfície de nanofios de Ni.

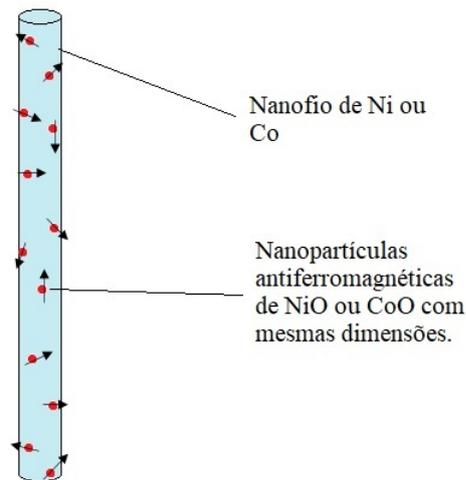


Figura 36 – Ilustração de nanofio de Ni e fases de óxido de Ni distribuídas na superfície do fio. As setas sobre cada partícula da fase óxida indica as possíveis direções de ancoragem de momentos FM na interface com a fase AFM.

A ilustração da figura 36 mostra as partículas antiferromagnéticas possuindo todas o mesmo tamanho. Entretanto, os resultados obtidos a partir do difratograma de raio-X assim como da dependência térmica da coercitividade, que mostra uma redução contínua de seus valores até um crescimento em 50 K para os nanofios de Ni, especialmente para a amostra *Ni200Hz*, e em 200 K para os arranjos de Co sugerem a existência de cristais de diferentes tamanhos sobre a superfície dos nanofios. Sabe-se que, dependendo do tamanho dos cristais AFM, podem haver variações na temperatura de Néel. A temperatura de Néel irá diminuir quanto menores forem as dimensões dos cristais antiferromagnéticos (TADIC et al., 2015).

Em um trabalho publicado em 2015, M. Tadic *et al.* (TADIC et al., 2015) encontrou que as propriedades magnéticas de partículas cristalinas de NiO podem ser muito distintas das propriedades deste material *bulk*. As propriedades magnéticas destes materiais são extremamente sensíveis ao tamanho, estrutura cristalina, morfologia e desordens na superfície. Nestes sistemas se encontrou ainda que, quanto menor o tamanho dos cristais, mais baixa a temperatura de Néel associada.

Considerando os resultados da figura 4.3, esperava-se que, se os cristais AFM possuissem todos as mesmas dimensões, uma queda abrupta na coercitividade ocorreria após uma dada temperatura de ativação da fase antiferromagnética. No entanto, observa-se uma queda uniforme no campo coercitivo com a redução da temperatura até 50 K para a amostra *Ni200Hz* e até 200 K para as amostras de cobalto. Isso significa que, com a redução da temperatura, mais cristais vão modificando seu estado de paramagnético para antiferromagnético, ativando portanto mais centros de ancoragem de momentos em direções aleatórias com a redução na temperatura.

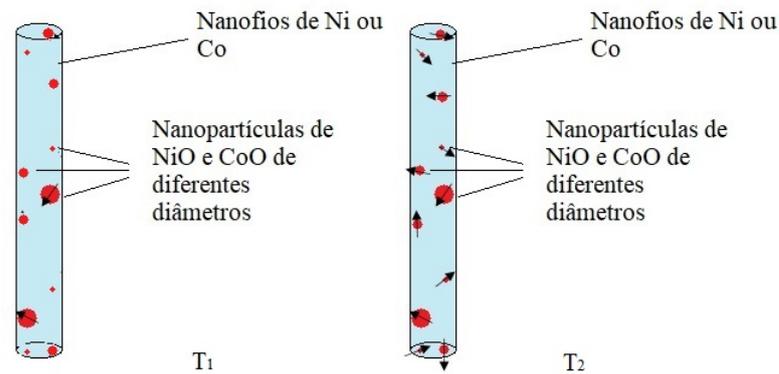


Figura 37 – Ilustração de nanofio FM e fases óxidas AFM distribuídas na superfície do fio com diferentes tamanhos cristalinos. Em (a), na temperatura T_1 , apenas alguns cristais estão antiferromagnéticos devido à maior temperatura de Néel. Em (b), continuando o resfriamento, todos os cristais AFM são ativados, gerando diferentes regiões de acoplamento unidirecional e ancoragem de momentos em direções aleatórias.

A figura 37 mostra como seria este processo. Considere por exemplo o caso da amostra *Ni200Hz*. Dada a existência de cristais de óxido de Ni evidenciada pelo difratograma de raio-X, durante o resfriamento, em uma temperatura T_1 intermediária entre 300 K e 50 K, como na figura 37(a), alguns cristais da fase óxida estariam ainda paramagnéticos, pois ainda estariam acima de sua temperatura de Néel. Devido a isso, há algumas regiões com anisotropia unidirecional local na interface NiO/Ni e outras ainda não ativadas. Entretanto, com a continuidade do resfriamento da amostra, mais e mais cristais cada vez menores atingem sua temperatura de ativação, se tornando portanto AFM, o que por sua vez fixaria momentos de íons de Ni na interface. Esse efeito exerce influencia na coercitividade, reduzindo-a. Esta redução é cada vez mais evidente quanto mais cristais AFM são ativados, aumentando os centros de ancoragem de momentos de cada nanofio. Entretanto, em uma dada temperatura crítica, 50 K para os arranjos de Ni, todos os cristais óxidos atingem a fase antiferromagnética, de modo que todas as regiões de anisotropia unidirecional local estão ativadas, como na figura 37(b). A partir deste ponto, o campo coercitivo não é mais reduzido e as anisotropias de forma e magnetocristalina se tornam dominantes, o que explica o crescimento da coercitividade em temperaturas abaixo de 50 K.

No caso das amostras de Co, a anisotropia unidirecional local atua apenas entre 300 K e 200 K, onde há uma redução no campo coercitivo dos arranjos como é possível notar na figura 4.3(b). Isso se deve a maior predominância de interações dipolares e da anisotropia magnetocristalina nesses sistemas. Entretanto, essa queda inicial na coercitividade que, como já mencionado, não é atribuída a efeitos magnetoelásticos é um forte indício de que centros de ancoragem aleatória de momentos nas interfaces Co/CoO estão influenciando o comportamento magnético dos arranjos.

Diferentemente, para a amostra *Ni60Hz*, não se nota redução acentuada na coercitividade com a temperatura se comparada com os resultados da amostra *Ni200Hz*. Levando em consideração o efeito da interação dos cristais de NiO com a fase de Ni, pode-se supor que a

orientação cristalográfica durante o processo de produção desta amostra reduz a ocorrência de ancoragem aleatória de momentos, tornando a queda da coercitividade menos intensa que no caso da amostra *Ni200Hz*.

A hipótese apresentada neste trabalho também explica o comportamento anômalo da dependência angular da coercitividade da amostra *Ni200Hz* observado na figura 25. Como 300 K é menor que a temperatura de Néel para o óxido de níquel, pode-se esperar que o comportamento linear da dependência angular do campo coercitivo seja atribuído ao mesmo mecanismo que explica a dependência térmica do comportamento magnético desse sistema: ancoragem de momentos magnéticos em direções aleatórias resultante de anisotropia unidirecional na interface entre Ni e NiO.

Em um trabalho publicado em 2020 (CAMPOS et al., 2020), feito em colaboração com outros membros do grupo de pesquisa, se objetivou investigar a dependência térmica da coercitividade para arranjos de fios de níquel. Observou-se em difratograma de raio-X a coexistência de fases de Ni metálico e de óxido de Ni, tanto em amostras tratadas termicamente quanto em amostras não tratadas. Os arranjos desse trabalho possuíam tamanho $L = 600$ nm, diâmetro $D = 30$ nm e distância entre centros $d = 30$ nm.

A partir de curvas de coercitividade se observou um comportamento similar ao obtido na figura 4.3. Inicialmente se observou uma redução na coercitividade com a diminuição da temperatura até uma temperatura crítica. Abaixo dessa temperatura a coercitividade passou a crescer monotonicamente. No artigo, conclui-se que este comportamento na coercitividade está ligado a efeitos de acoplamentos unidirecionais com clusters de NiO na superfície dos nanofios. Uma informação do artigo corrobora esta afirmação e a hipótese apresentada nesta tese. Com o tratamento térmico, a temperatura crítica onde o campo coercitivo passa a crescer monotonicamente aumenta. Para a amostra não tratada a temperatura crítica é 70 K enquanto para a amostra tratada a temperatura crítica é 90 K. Isso faz sentido, pois com o tratamento térmico o tamanho dos cristais AFM aumenta e conseqüentemente sua temperatura de Néel aumenta também.

Portanto, os resultados apresentados neste trabalho sugerem um novo mecanismo para explicar o comportamento magnético de arranjos de nanofios de Ni e Co depositados em membranas porosas de alumina. Os difratogramas de raio-X das amostras mostram uma coexistência de fases metálicas de níquel e cobalto com fases óxidas antiferromagnéticas. Esse resultado junto com o perfil da dependência térmica observado para os arranjos sugerem ancoragem aleatória de momentos magnéticos dos nanofios ferromagnéticos originadas de anisotropia unidirecional resultante de interações de troca entre fases FM e AFM localmente distribuídas nos arranjos como mecanismo responsável pela reversão dos momentos magnéticos em nanofios de Ni e Co, atuando junto com a anisotropia magnetocristalina, efeitos magnetostrictivos e interações dipolares. Esse novo mecanismo não exclui as contribuições oriundas dessas energias mas inclui mais um efeito para explicar o comportamento magnético de arranjos de nanofios de Ni e Co.

5 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados obtidos a partir de difração de raio-X mostram coexistência de fases Ni e NiO para as amostras de Ni e Co e CoO para as amostras de nanofios de Co. Estes resultados juntamente com os perfis da dependência térmica e da dependência angular do campo coercitivo sugerem a coexistência de acoplamento local unidirecional entre momentos do nanofios e de nanopartículas antiferromagnéticas possivelmente presentes na superfície dos fios e contribuições oriundas de anisotropias magnetocristalina, magnetoelástica e termos de interação dipolar.

A interação entre as fases óxidas e os nanofios explicam o decréscimo na coercitividade em função da temperatura. Os cristais de NiO e CoO possuem diferentes tamanhos e consequentemente diferentes temperaturas de Néel, de modo que, com a redução da temperatura mais e mais partículas se tornam antiferromagnéticas, o que explica o decréscimo observado na coercitividade das amostras. Esta proposta é nova, e até o momento nenhum outro trabalho sugeriu algo similar para explicar o comportamento anômalo observado no campo coercitivo e no campo de anisotropia de amostras de nanofios de Ni e de Co.

Em um futuro próximo, espera-se construir um modelo teórico para a interação entre os momentos dos nanofios e dos cristais óxidos, incluindo um termo associado a esta contribuição na expressão da energia livre de Gibbs dos arranjos de nanofios. Usando simulações computacionais, reproduzir o mais próximo possível os resultados experimentais a fim de compreendê-los de forma ainda mais completa.

REFERÊNCIAS

- AHARONI, A. et al. *Introduction to the Theory of Ferromagnetism*. [S.l.]: Clarendon Press, 2000.
- AHMAD, N.; CHEN, J.; ZHOU, W.; LIU, D.; HAN, X. Magnetoelastic anisotropy induced effects on field and temperature dependent magnetization reversal of ni nanowires and nanotubes. *Journal of superconductivity and novel magnetism*, Springer, v. 24, n. 1-2, p. 785–792, 2011.
- AHMAD, N.; CHEN, J. Y.; IQBAL, J.; WANG, W. X.; ZHOU, W. P.; HAN, X. F. Temperature dependent magnetic properties of co nanowires and nanotubes prepared by electrodeposition method. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 7, p. 07A331, 2011. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.3566077>>.
- ALBERTS, L.; ALBERTS, H. The magnetostriction of polycrystalline cobalt. *Philosophical Magazine*, Taylor & Francis, v. 8, n. 96, p. 2101–2102, 1963.
- ASBAHI, M.; MORITZ, J.; DIENY, B.; GOURGON, C.; PERRET, C.; VEERDONK, R. J. M. van de. Recording performances in perpendicular magnetic patterned media. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 43, n. 38, p. 385003, sep 2010. Available at: <<https://doi.org/10.1088/0022-3727/43/38/385003>>.
- BERTOTTI, G. *Hysteresis in magnetism : for physicists, materials scientists, and engineers*. Academic Press, 1998. (Electromagnetism). ISBN 0120932709,9780120932702. Available at: <<http://gen.lib.rus.ec/book/index.php?md5=614371CBB0C5E1F23301DB4E9A56A0BD>>.
- BILZ, H.; KRESS, W. *Phonon dispersion relations in insulators*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2012.
- BOZORTH, R. Magnetostriction and crystal anisotropy of single crystals of hexagonal cobalt. *Physical Review*, APS, v. 96, n. 2, p. 311, 1954.
- BRAN, C.; ESPEJO, A.; PALMERO, E. M.; ESCRIG, J.; VÁZQUEZ, M. Angular dependence of coercivity with temperature in co-based nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 396, p. 327–332, 2015.
- BUSCHOW, K. H. J.; BOER, F. R. et al. *Physics of magnetism and magnetic materials*. [S.l.]: Springer, 2003.
- CAMPOS, C.; NASCIMENTO-JUNIOR, A. do; MIRANDA, M. H. de; GUERRA, Y.; VIANA, B. C.; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. The temperature dependence of coercivity for ni nanowires: possible effect of nio antiferromagnetic clusters. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, p. 166889, 2020.
- CAMPOS, C. do A. V. *Propriedades Magnéticas de Arranjos de Nanofios de Níquel Eletrodepositados em Membranas Porosas de Óxido de Alumínio*. 90 p. Master's Thesis (Master's Thesis) — Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2016.
- CARIGNAN, L.-P.; LACROIX, C.; OUIOMET, A.; CIUREANU, M.; YELON, A.; MÉNARD, D. Magnetic anisotropy in arrays of ni, cofeb, and ni/cu nanowires. *Journal of Applied Physics*, v. 102, n. 2, p. 023905, 2007. Available at: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.2756522>>.

- CASTRO, L. A. S. de. Processamento de amostras para microscopia eletrônica de varredura. *Embrapa Clima Temperado-Fôlder/Folheto/Cartilha (INFOTECA-E)*, Pelotas: Embrapa Clima Temperado, 2002., 2002.
- CHANTRELL, R.; FIDLER, J.; SCHREFFL, T.; WONGSAM, M. Micromagnetics: Finite element approach. In: BUSCHOW, K. J.; CAHN, R. W.; FLEMINGS, M. C.; ILSCHNER, B.; KRAMER, E. J.; MAHAJAN, S.; VEYSSIERE, P. (Ed.). *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Oxford: Elsevier, 2001. p. 5651 – 5660. ISBN 978-0-08-043152-9. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/B0080431526009852>>.
- CHEN, Y.; XU, C.; ZHOU, Y.; MAAZ, K.; YAO, H.; MO, D.; LYU, S.; DUAN, J.; LIU, J. Temperature- and angle-dependent magnetic properties of ni nanotube arrays fabricated by electrodeposition in polycarbonate templates. *Nanomaterials*, MDPI AG, v. 6, n. 12, p. 231, Dec 2016. ISSN 2079-4991. Available at: <<http://dx.doi.org/10.3390/nano6120231>>.
- CHO, J. U.; WU, J.-H.; MIN, J. H.; KO, S. P.; SOH, J. Y.; LIU, Q. X.; KIM, Y. K. Control of magnetic anisotropy of co nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 303, n. 2, p. e281 – e285, 2006. ISSN 0304-8853. The 6th International Symposium on Physics of Magnetic Materials. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885306001132>>.
- CI, S.; WEN, Z.; QIAN, Y.; MAO, S.; CUI, S.; CHEN, J. Nio-microflower formed by nanowire-weaving nanosheets with interconnected ni-network decoration as supercapacitor electrode. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 5, n. 1, p. 1–12, 2015.
- CLARKE, J. Squids: theory and practice. In: *The new superconducting electronics*. [S.l.]: Springer, 1993. p. 123–180.
- CLARKE, J. Squid fundamentals. In: *SQUID sensors: fundamentals, fabrication and applications*. [S.l.]: Springer, 1996. p. 1–62.
- COEY, J. M. *Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- CORNEJO, D.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Study of magnetization process in ordered fe nanowire arrays. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 316, n. 2, p. e48 – e51, 2007. ISSN 0304-8853. Proceedings of the Joint European Magnetic Symposia. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307001151>>.
- CULLITY, B. D. *Elements of X-ray Diffraction*. [S.l.]: Addison-Wesley Publishing, 1956.
- CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. *Introduction to magnetic materials*. [S.l.]: John Wiley & Sons, 2011.
- DAS, B.; MANDAL, K.; SEN, P.; BANDOPADHYAY, S. Effect of aspect ratio on the magnetic properties of nickel nanowires. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 103, n. 1, p. 013908, 2008.
- DEDAVID, B. A.; GOMES, C. I.; MACHADO, G. *Microscopia eletrônica de varredura: aplicações e preparação de amostras: materiais poliméricos, metálicos e semicondutores*. [S.l.]: EdiPUCRS, 2007.

DUARTE, L. d. C.; JUCHEM, P. L.; PULZ, G. M.; BRUM, T. M. M. D.; CHODUR, N.; LICCARDO, A.; FISCHER, A. C.; ACAUAN, R. B. Aplicações de microscopia eletrônica de varredura (mev) e sistema de energia dispersiva (eds) no estudo de gemas: exemplos brasileiros. *Pesquisas em Geociências*, v. 30, n. 2, p. 3–15, 2003.

ENCINAS-OROPESA, A.; DEMAND, M.; PIRAUX, L.; HUYNEN, I.; EBELS, U. Dipolar interactions in arrays of nickel nanowires studied by ferromagnetic resonance. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 63, p. 104415, Feb 2001. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.63.104415>>.

ERTAN, A.; TEWARI, S. N.; TALU, O. Electrodeposition of nickel nanowires and nanotubes using various templates. *Journal of Experimental Nanoscience*, Taylor Francis, v. 3, n. 4, p. 287–295, 2008. Available at: <<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/17458080802570617>>.

ESCRIG, J.; LAVIN, R.; PALMA, J.; DENARDIN, J.; ALTBIR, D.; CORTES, A.; GOMEZ, H. Geometry dependence of coercivity in ni nanowire arrays. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 7, p. 075713, 2008.

FAN, X.-X.; HU, H.-N.; ZHOU, S.-M.; YANG, M.; DU, J.; SHI, Z. Abnormal temperature dependence of coercivity in cobalt nanowires. *Chinese Physics Letters*, IOP Publishing, v. 29, n. 7, p. 077802, jul 2012. Available at: <<https://doi.org/10.1088%2F0256-307x%2F29%2F7%2F077802>>.

Fischbacher, T.; Franchin, M.; Bordignon, G.; Fangohr, H. 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.

FORSTER, H.; SCHREFL, T.; SCHOLZ, W.; SUESS, D.; TSIANTOS, V.; FIDLER, J. Micromagnetic simulation of domain wall motion in magnetic nano-wires. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 249, n. 1-2, p. 181–186, 2002.

FORZANI, L.; GENNARO, A.; KOROPECKI, R.; RAMOS, C. Sensing anisotropic stresses with ferromagnetic nanowires. *Applied Physics Letters*, AIP Publishing LLC, v. 116, n. 1, p. 013104, 2020.

FORZANI, L.; RAMOS, C. A.; BRIGNETI, E. V.; GENNARO, A. M.; KOROPECKI, R. R. Negative thermal expansion of nanoporous anodic aluminum oxide membranes. *Applied Physics Letters*, v. 114, n. 11, p. 111901, 2019. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.5074083>>.

FRANÇA, C.; GUERRA, Y.; VALADÃO, D.; HOLANDA, J.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Transmission electron microscopy as a realistic data source for the micromagnetic simulation of polycrystalline nickel nanowires. *Computational Materials Science*, Elsevier, v. 128, p. 42–44, 2017.

FUENTES, G.; HOLANDA, J.; GUERRA, Y.; SILVA, D.; FARIAS, B.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Micromagnetic simulation and the angular dependence of coercivity and remanence for array of polycrystalline nickel nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 423, p. 262 – 266, 2017. ISSN 0304-8853. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885316323137>>.

- GÖKEMEIJER, N. J.; CAI, J. W.; CHIEN, C. L. Memory effects of exchange coupling in ferromagnet/antiferromagnet bilayers. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 60, p. 3033–3036, Aug 1999. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.60.3033>>.
- GORDEEVA, E. O.; ROSLYAKOV, I. V.; SADYKOV, A. I.; SUCHKOVA, T. A.; PETUKHOV, D. I.; SHATALOVA, T. B.; NAPOLSKII, K. S. Formation efficiency of porous oxide films in aluminum anodizing. *Russian Journal of Electrochemistry*, v. 54, n. 11, p. 990–998, Nov 2018. ISSN 1608-3342. Available at: <<https://doi.org/10.1134/S1023193518130165>>.
- GUERRA, Y.; PEÑA-GARCIA, R.; NASCIMENTO-JUNIOR, A. do; VIANA, B. C.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Length distribution effects on the dipolar interactions for hexagonal arrays of nine nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, p. 166797, 2020.
- GUERRA, Y.; PEÑA-GARCIA, R.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Magnetic reversion in real nickel and cobalt nanowires and the angular dependence of coercivity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 452, p. 17–22, 2018.
- GÜNTHER, A.; MONZ, S.; TSCHÖPE, A.; BIRNINGER, R.; MICHELS, A. Angular dependence of coercivity and remanence of ni nanowire arrays and its relevance to magnetoviscosity. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 7, p. 1340 – 1344, 2008. ISSN 0304-8853. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307009729>>.
- HAN, N. mei; GUO, G. hua; ZHANG, G. fu; SONG, W. bing; MEN, G. fu. Domain wall structure transition during magnetization reversal process in magnetic nanowires. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, v. 17, n. 5, p. 1034 – 1037, 2007. ISSN 1003-6326. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1003632607602210>>.
- HAN, X.; SHEN, W. Improved two-step anodization technique for ordered porous anodic aluminum membranes. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 655, n. 1, p. 56 – 64, 2011. ISSN 1572-6657. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1572665711000919>>.
- HE, L.; CHEN, C. Effect of temperature-dependent shape anisotropy on coercivity for aligned stoner-wohlfarth soft ferromagnets. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 75, p. 184424, May 2007. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.75.184424>>.
- HERNÁNDEZ, E. P. *Propriedades estruturais e magnéticas de pós nanocristalinos de MnO/FeCo obtidos por mecano-síntese*. 86 p. Master's Thesis (Master's Thesis) — Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2003.
- HERNÁNDEZ, E. P. *Características Microestruturais e Propriedades Magnéticas de Arranjos de Nanofios Magnéticos Tese de Doutorado, Universidade Federal de Pernambuco, .* 2009.
- HERNÁNDEZ, E. P.; AZEVEDO, A.; REZENDE, S. M. Structure and magnetic properties of hexagonal arrays of ferromagnetic nanowires. *Journal of Applied Physics*, v. 105, n. 7, p. 07B525, 2009. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.3074110>>.
- HERNÁNDEZ, E. P.; REZENDE, S. M.; AZEVEDO, A. Effective field investigation in arrays of polycrystalline ferromagnetic nanowires. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07D506, 2008. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.2829749>>.

- HERTEL, R. Micromagnetic simulations of magnetostatically coupled nickel nanowires. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 90, n. 11, p. 5752–5758, 2001.
- HERTEL, R. Computational micromagnetism of magnetization processes in nickel nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 249, n. 1-2, p. 251–256, 2002.
- HOLANDA, J.; CAMPOS, C.; FRANCA, C.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Effective surface anisotropy in polycrystalline ferromagnetic nanowires. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 617, p. 639–641, 2014.
- HOLANDA, J.; SILVA, D.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Angular dependence of the coercivity in arrays of ferromagnetic nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 378, p. 228 – 231, 2015. ISSN 0304-8853. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885314011548>>.
- IVANOV, Y. P.; VÁZQUEZ, M.; CHUBYKALO-FESENKO, O. Magnetic reversal modes in cylindrical nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 46, n. 48, p. 485001, 2013.
- JACOBS, I. S.; BEAN, C. P. An approach to elongated fine-particle magnets. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 100, p. 1060–1067, Nov 1955. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.100.1060>>.
- JAKLEVIC, R. C.; LAMBE, J.; SILVER, A. H.; MERCEREAU, J. E. Quantum interference effects in josephson tunneling. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 12, p. 159–160, Feb 1964. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevLett.12.159>>.
- JESSENSKY, O.; MÜLLER, F.; GÖSELE, U. Self-organized formation of hexagonal pore arrays in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, v. 72, n. 10, p. 1173–1175, 1998. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.121004>>.
- JOENK, R. Second anisotropy constant in cubic ferromagnetic crystals. *Physical Review*, APS, v. 130, n. 3, p. 932, 1963.
- JUNIOR, A. M. do N. *Ferrimagnetos Quase - Unidimensionais Frustrados*. 113 p. Master's Thesis (Master's Thesis) — Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2016.
- JÚNIOR, J. H. da S. *O Modo Coerente na Reversão da Magnetização de Arranjos de Nanofios Metálicos*. 129 p. Master's Thesis (Master's Thesis) — Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2014.
- JUNIOR, J. N. de A. *Obtenção e caracterização de filmes de Ni e tricamadas de Ni/Cu/Ni produzidos por eletrodeposição*. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Pernambuco, 2015.
- KARIM, S.; MAAZ, K. Magnetic behavior of arrays of nickel nanowires: Effect of microstructure and aspect ratio. *Materials Chemistry and Physics*, v. 130, n. 3, p. 1103 – 1108, 2011. ISSN 0254-0584. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0254058411007176>>.
- KARTOPU, G.; YALÇIN, O.; CHOY, K.-L.; TOPKAYA, R.; KAZAN, S.; AKTAŞ, B. Size effects and origin of easy-axis in nickel nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, v. 109, n. 3, p. 033909, 2011. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.3531565>>.

- KHALID, S.; SHARIF, R.; SHAH, Z. H. Tailoring of magnetic easy axis of nickel nanowires by varying diameter. *Surface Review and Letters*, v. 23, n. 04, p. 1650024, 2016. Available at: <<https://doi.org/10.1142/S0218625X16500244>>.
- KITTEL, C.; MCEUEN, P.; MCEUEN, P. *Introduction to solid state physics*. [S.l.]: Wiley New York, 1996.
- KUMAR, A.; FÄHLER, S.; SCHLÖRB, H.; LEISTNER, K.; SCHULTZ, L. Competition between shape anisotropy and magnetoelastic anisotropy in ni nanowires electrodeposited within alumina templates. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 73, p. 064421, Feb 2006. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.73.064421>>.
- LAVIN, R.; DENARDIN, J.; ESCRIG, J.; ALTBIR, D.; CORTÉS, A.; GÓMEZ, H. Angular dependence of magnetic properties in ni nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 106, n. 10, p. 103903, 2009.
- LAVIN, R.; DENARDIN, J.; ESPEJO, A.; CORTÉS, A.; GÓMEZ, H. Magnetic properties of arrays of nanowires: Anisotropy, interactions, and reversal modes. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 107, n. 9, p. 09B504, 2010.
- LAVÍN, R.; GALLARDO, C.; PALMA, J.; ESCRIG, J.; DENARDIN, J. Angular dependence of the coercivity and remanence of ordered arrays of co nanowires. *Journal of magnetism and magnetic materials*, Elsevier, v. 324, n. 15, p. 2360–2362, 2012.
- LEE, W.; PARK, S.-J. Porous anodic aluminum oxide: anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical reviews*, ACS Publications, v. 114, n. 15, p. 7487–7556, 2014.
- LEI, Y.; DU, N.; LIU, W.; WU, H.; YANG, D. Synthesis of co/sno₂ core-shell nanowire arrays and their electrochemical performance as anodes of lithium-ion batteries. *Ionics*, Springer, v. 25, n. 10, p. 4651–4658, 2019.
- LOGUTENKO, O. A.; TITKOV, A. I.; VOROB'YOV, A. M.; YUKHIN, Y. M.; LYAKHOV, N. Z. Characterization and growth mechanism of nickel nanowires resulting from reduction of nickel formate in polyol medium. *Journal of Nanomaterials*, Hindawi, v. 2016, 2016.
- LU, X.; GE, S.; JIANG, L.; WANG, X. Chain of ellipsoids approach to the magnetic nanowire. *Journal of Applied Physics*, v. 97, n. 8, p. 084304, 2005. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.1882765>>.
- MAAZ, K.; DUAN, J.; KARIM, S.; CHEN, Y.; YAO, H.; MO, D.; SUN, Y.; LIU, J. Fabrication and low temperature magnetic studies of ni-co core-shell nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 662, p. 296 – 301, 2016. ISSN 0925-8388. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838815318065>>.
- MALISKA, A. Apostila de microscopia eletrônica de varredura. *UFSC, Departamento de Engenharia Mecânica, Laboratório de Materiais*, 2005.
- MASUDA, H.; FUKUDA, K. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *Science*, American Association for the Advancement of Science, v. 268, n. 5216, p. 1466–1468, 1995. ISSN 0036-8075. Available at: <<https://science.sciencemag.org/content/268/5216/1466>>.

MCCORKLE, P. Magnetostriction and magnetoelectric effects in iron, nickel and cobalt. *Physical Review*, APS, v. 22, n. 3, p. 271, 1923.

MEDINA, J. D. L. T.; DARQUES, M.; PIRAUX, L. Strong low temperature magnetoelastic effects in template grown ni nanowires. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 41, n. 3, p. 032008, 2008. Available at: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/41/i=3/a=032008>>.

MEDINA, J. D. L. T.; HAMOIR, G.; VELÁZQUEZ-GALVÁN, Y.; POUGET, S.; OKUNO, H.; VILA, L.; ENCINAS, A.; PIRAUX, L. Large magnetic anisotropy enhancement in size controlled ni nanowires electrodeposited into nanoporous alumina templates. *Nanotechnology*, v. 27, n. 14, p. 145702, 2016. Available at: <<http://stacks.iop.org/0957-4484/27/i=14/a=145702>>.

MEIKLEJOHN, W. H.; BEAN, C. P. New magnetic anisotropy. *Phys. Rev.*, American Physical Society, v. 105, p. 904–913, Feb 1957. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.105.904>>.

MENESES, F.; URRETA, S. E.; ESCRIG, J.; BERCOFF, P. G. Temperature dependence of the effective anisotropy in ni nanowire arrays. *Current Applied Physics*, 2018. ISSN 1567-1739. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1567173918301822>>.

MORALES, G. P. F. *Estudo por simulação micromagnética das interações dipolares em arranjos de nanofios policristalinos de níquel*. 107 p. Master's Thesis (Master's Thesis) — Universidade Federal de Pernambuco, Pernambuco, 2015.

MORRISH, A. H. *The physical principles of magnetism*. [S.l.: s.n.], 2001. 696 p.

NAPOLSKII, K.; ELISEEV, A.; YESIN, N.; LUKASHIN, A.; TRETYAKOV, Y. D.; GRIGORIEVA, N.; GRIGORIEV, S.; ECKERLEBE, H. Ordered arrays of ni magnetic nanowires: Synthesis and investigation. *Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures*, v. 37, n. 1, p. 178 – 183, 2007. ISSN 1386-9477. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1386947706004917>>.

NAVAS, D.; PIROTA, K.; ZELIS, P. M.; VELAZQUEZ, D.; ROSS, C.; VAZQUEZ, M. Effects of the magnetoelastic anisotropy in ni nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 103, n. 7, p. 07D523, 2008.

NAVAS, D.; PIROTA, K. R.; ZELIS, P. M.; VELAZQUEZ, D.; ROSS, C. A.; VAZQUEZ, M. Effects of the magnetoelastic anisotropy in ni nanowire arrays. *Journal of Applied Physics*, v. 103, n. 7, p. 07D523, 2008. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.2834719>>.

NETZELMANN, U. Ferromagnetic resonance of particulate magnetic recording tapes. *Journal of Applied Physics*, v. 68, n. 4, p. 1800–1807, 1990. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.346613>>.

PASCHOALINO, M. P.; MARCONE, G. P.; JARDIM, W. F. et al. Os nanomateriais e a questão ambiental. *Química Nova*, SciELO Brasil, 2010.

PATERMARAKIS, G.; PAPANDREADIS, N. Study on the kinetics of growth of porous anodic al₂o₃ films on al metal. *Electrochimica Acta*, v. 38, n. 15, p. 2351 – 2361, 1993. ISSN 0013-4686. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/001346869380119K>>.

PEÑA-GARCIA, R. R.; NASCIMENTO-JUNIOR, A. M. do; JR, A. F.; CAMPOS, C. L. d. A. V.; MIRANDA, M. H. G. de; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Possible effects of antiferromagnetic crystalline phases on the temperature dependence of coercivity for ni and co nanowires obtained by electrodeposition. *physica status solidi (a)*, n/a, n. n/a, p. 1901041. Available at: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201901041>>.

PIROTA, K. R.; SILVA, E. L.; ZANCHET, D.; NAVAS, D.; VÁZQUEZ, M.; HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M.; KNOBEL, M. Size effect and surface tension measurements in ni and co nanowires. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 76, p. 233410, Dec 2007. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.76.233410>>.

REIS, F. G. dos. A note on the josephson tunneling. *Revista Brasileira de Física*, v. 8, n. 1, 1978.

REN, Y.; WANG, J.; LIU, Q.; ZHANG, B.; HAN, X.; XUE, D. Abnormal coercivity dependence on the diameter of co nanowires in anodic aluminium oxide templates. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 10, p. 105002, 2009. Available at: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/42/i=10/a=105002>>.

RESENDE, P. M.; MARTÍN-GONZÁLEZ, M. Sub-10 nm porous alumina templates to produce sub-10 nm nanowires. *Microporous and Mesoporous Materials*, v. 284, p. 198 – 204, 2019. ISSN 1387-1811. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1387181119302380>>.

ROTARESCU, C.; MORENO, R.; FERNÁNDEZ-ROLDAN, J.; TRABADA, D.; NEMES, N.; FEHÉR, T.; BRAN, C.; VÁZQUEZ, M.; CHIRIAC, H.; LUPU, N.; ÓVÁRI, T.-A.; CHUBYKALO-FESENKO, O. Effective anisotropies in magnetic nanowires using the torque method. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 443, p. 378 – 384, 2017. ISSN 0304-8853. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885317313768>>.

SAMARDAK, A.; SUKOVATITSINA, E.; OGNEV, A.; CHEBOTKEVICH, L.; MAHMOODI, R.; HOSSEINI, M.; PEIGHAMBARI, S.; NASIRPOURI, F. Geometry dependent magnetic properties of ni nanowires embedded in self-assembled arrays. *Physics Procedia*, v. 22, p. 549 – 556, 2011. ISSN 1875-3892. 2011 International Conference on Physics Science and Technology (ICPST 2011). Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1875389211007395>>.

SÁNCHEZ-BARRIGA, J.; LUCAS, M.; RADU, F.; MARTIN, E.; MULTIGNER, M.; MARIN, P.; HERNANDO, A.; RIVERO, G. Interplay between the magnetic anisotropy contributions of cobalt nanowires. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 80, p. 184424, Nov 2009. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.80.184424>>.

SELLMYER, D. J.; ZHENG, M.; SKOMSKI, R. Magnetism of fe, co and ni nanowires in self-assembled arrays. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 13, n. 25, p. R433, 2001. Available at: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/13/i=25/a=201>>.

SELLMYER, D. J.; ZHENG, M.; SKOMSKI, R. Magnetism of fe, co and ni nanowires in self-assembled arrays. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 13, n. 25, p. R433–R460, jun 2001. Available at: <<https://doi.org/10.1088%2F0953-8984%2F13%2F25%2F201>>.

SHINGUBARA, S. Fabrication of nanomaterials using porous alumina templates. *Journal of Nanoparticle Research*, Springer, v. 5, n. 1-2, p. 17–30, 2003.

- SOUSA, C. T.; LEITAO, D. C.; PROENCA, M. P.; VENTURA, J.; PEREIRA, A. M.; ARAUJO, J. P. Nanoporous alumina as templates for multifunctional applications. *Applied Physics Reviews*, v. 1, n. 3, p. 031102, 2014. Available at: <<https://doi.org/10.1063/1.4893546>>.
- STONER, E. C.; WOHLFARTH, E. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences*, The Royal Society London, v. 240, n. 826, p. 599–642, 1948.
- TADIC, M.; NIKOLIC, D.; PANJAN, M.; BLAKE, G. R. Magnetic properties of nio (nickel oxide) nanoparticles: blocking temperature and neel temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, Elsevier, v. 647, p. 1061–1068, 2015.
- TEHRANI, A. S.; KASHI, M. A.; RAMAZANI, A.; MONTAZER, A. Axially adjustable magnetic properties in arrays of multilayered ni/cu nanowires with variable segment sizes. *Superlattices and Microstructures*, v. 95, p. 38 – 47, 2016. ISSN 0749-6036. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0749603616301513>>.
- TIAN, F.; ZHU, J.; WEI, D. Phase transition and magnetism of ni nanowire arrays. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 111, n. 19, p. 6994–6997, 2007.
- TRUSCA, O. C.; CIMPOESU, D.; LIM, J.; ZHANG, X.; WILEY, J. B.; DIACONU, A.; DUMITRU, I.; STANCU, A.; SPINU, L. Interaction effects in ni nanowire arrays. *IEEE Transactions on Magnetics*, v. 44, n. 11, p. 2730–2733, Nov 2008. ISSN 0018-9464.
- VÁZQUEZ, M. *Magnetic nano and microwires*. [S.l.]: Elsevier, 2015.
- VÁZQUEZ, M.; HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M.; PIROTA, K.; ASENJO, A.; NAVAS, D.; VELÁZQUEZ, J.; VARGAS, P.; RAMOS, C. Arrays of ni nanowires in alumina membranes: magnetic properties and spatial ordering. *The European Physical Journal B-Condensed Matter and Complex Systems*, Springer, v. 40, n. 4, p. 489–497, 2004.
- VÁZQUEZ, M.; PIROTA, K.; TORREJÓN, J.; NAVAS, D.; HERNÁNDEZ-VÉLEZ, M. Magnetic behaviour of densely packed hexagonal arrays of ni nanowires: Influence of geometric characteristics. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Elsevier, v. 294, n. 2, p. 174–181, 2005.
- VÁZQUEZ, M.; VIVAS, L. G. Magnetization reversal in co-base nanowire arrays. *physica status solidi (b)*, v. 248, n. 10, p. 2368–2381, 2011. Available at: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssb.201147092>>.
- WHITE, R. M.; WHITE, R. M.; BAYNE, B. *Quantum theory of magnetism*. [S.l.]: Springer, 1983.
- XUE, K.-H.; PAN, G.-P.; PAN, M.-H.; LU, M.; WANG, G.-H. Magnetic behaviour of arrays of nickel nanowires with small diameter. *Superlattices and Microstructures*, v. 33, n. 3, p. 119 – 129, 2003. ISSN 0749-6036. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S074960360300051X>>.
- ZAFAR, N.; SHAMAILA, S.; SHARIF, R.; WALI, H.; NASEEM, S.; RIAZ, S.; RAHMAN, M. K. ur. Effects of ph on the crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 377, p. 215 – 219, 2015. ISSN 0304-8853. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S030488531401018X>>.

ZARBIN, A. J. Química de (nano) materiais. *Química Nova*, POLIMERO ISOLUVEL, v. 30, n. 6, p. 1469, 2007.

ZENG, H.; MICHALSKI, S.; KIRBY, R. D.; SELLMYER, D. J.; MENON, L.; BANDYOPADHYAY, S. Effects of surface morphology on magnetic properties of ni nanowire arrays in self-ordered porous alumina. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 14, n. 4, p. 715, 2002.

ZENG, H.; SKOMSKI, R.; MENON, L.; LIU, Y.; BANDYOPADHYAY, S.; SELLMYER, D. J. Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 65, p. 134426, Mar 2002. Available at: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.65.134426>>.

ZHANG, H.; JIA, W.; SUN, H.; GUO, L.; SUN, J. Growth mechanism and magnetic properties of co nanowire arrays by ac electrodeposition. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 468, p. 188 – 192, 2018. ISSN 0304-8853. Available at: <<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885318315804>>.

ZHENG, M.; MENON, L.; ZENG, H.; LIU, Y.; BANDYOPADHYAY, S.; KIRBY, R. D.; SELLMYER, D. J. Magnetic properties of ni nanowires in self-assembled arrays. *Physical Review B*, APS, v. 62, n. 18, p. 12282, 2000.

APÊNDICE A – ARTIGOS PUBLICADOS EM REVISTAS

ORIGINAL PAPER



Possible Effects of Antiferromagnetic Crystalline Phases on the Temperature Dependence of Coercivity for Ni and Co Nanowires Obtained by Electrodeposition

Ramón Raudel Peña-García, Aldo Mendonça do Nascimento-Junior, A. Franco Jr, Cecília Leite do Amaral Veras Campos, Marcio Heraclito Gonçalves de Miranda, and Eduardo Padrón-Hernández*

Herein, the structural and magnetic properties of Ni and Co nanowires obtained by electrodeposition on alumina membranes are studied. Structural analysis shows the coexistence of Ni and Co metallic phases as well as NiO and CoO, which are associated with the preparation method. The magnetic study suggests the possibility of unidirectional anisotropy as a possible mechanism on the magnetization reversal in nickel and cobalt nanowires. For the experimental curves of coercivity versus temperature, there exists a critical value, below which only the dipole interactions are predominant. Above this temperature, the dipole magnetocrystalline and magnetostrictive energy compete in a complicated way. Alongside these three contributions, the coexistence of the “local unidirectional coupling” of antiferromagnetic nanoparticles that engage in random directions on nanowires is proposed.

the magnetic point of view, the most frequent problems are the magnetization reversal mechanisms, the effects of dipole interactions, and the influence of the NW microstructure.^[6–8] The most studied NWs are metallic, formed by nickel, cobalt, and iron. It is easy to find articles in the literature where the magnetic properties of nickel NWs are studied, due to the low magnetocrystalline anisotropy.

In the literature, studies in which properties are reported as a function of temperature are scarcer. For nickel nanowires (NiNWs), the competition between



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

The temperature dependence of coercivity for Ni nanowires: Possible effect of NiO antiferromagnetic clusters



C.L.A.V. Campos^a, A.M. do Nascimento-Junior^a, Marcio H.G. de Miranda^a, Y. Guerra^b,
Bartolomeu C. Viana^b, R. Peña-García^{c,*}, E. Padrón-Hernández^{b,d}

^a Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, Recife, PE, Brazil

^b Universidade Federal do Piauí, Departamento de Física, Teresina, PI, Brazil

^c Universidade Federal do Piauí, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, PI, Brazil

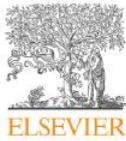
^d Universidade Federal de Pernambuco, Pós Graduação em Ciência de Materiais, Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Ferromagnetic nanowires
Coercivity
Temperature effects
Pinning centers
Nickel oxide
Antiferromagnetic transition

ABSTRACT

A study about coercivity as a function of the temperature is presented for nickel nanowires in porous alumina membranes. Changes in coercivity values in temperatures between 50 K and 300 K and results by X-ray diffraction (XRD) suggest that, the effects are motivated by the antiferromagnetic phase transition of small clusters of nickel oxide on the nanowires surface. This is supported by the temperature range at which the antiferromagnetic transition of NiO occurs and the possibility of interaction Ni/NiO by exchange coupling. The temperature value for spontaneous antiferromagnetic ordering of NiO, decreases with the diminution of the clusters size. The lower Néel temperature reported for these clusters is 50 K, which is in agreement with the coercivity diminution presented in the present paper. The effects of magnetostriction, magnetocrystalline anisotropy and dipolar interactions coexist with our proposal (local pinning due to exchange), giving a high complexity to the coercivity temperature behavior of these nanowires. Finally, our hypothesis was corroborated by the XRD analysis, confirming the existence of peaks belonging to the Ni and NiO phases.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Magnetism and Magnetic Materials

journal homepage: www.elsevier.com/locate/jmmm

Research articles

Length distribution effects on the dipolar interactions for hexagonal arrays of nine nanowires



Y. Guerra^a, R. Peña-García^b, A.M. do Nascimento-Junior^c, Bartolomeu C. Viana^{a,b},
E. Padrón-Hernández^{c,d,*}

^a Universidade Federal do Piauí, Departamento de Física, Teresina, PI, Brazil

^b Universidade Federal do Piauí, Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais, Teresina, PI, Brazil

^c Universidade Federal de Pernambuco, Departamento de Física, Recife, PE, Brazil

^d Universidade Federal de Pernambuco, Pós-Graduação em Ciência de Materiais, Recife, PE, Brazil

ARTICLE INFO

Keywords:
Ferromagnetic nanowires
Coercivity
Micromagnetic simulation
Reversal modes

ABSTRACT

In the present work, results about the effects of the length distribution in hexagonal arrays of nine nickel nanowires were obtained by micromagnetic simulation. Arrangements with average nanowires length of 500 nm and different length dispersion ($\sigma = 0, 15, 62.49, 92.47$ nm) were simulated. The effects of the length distribution on magnetization curves are not relevant and the angular dependence of the remanence and coercivity does not present significant variations. Despite that, for the reversal process, there are variations as the σ value increases. Moment configuration maps showed important information for the reversion, suggesting that hysteresis curves are not sufficient in arrays of nine nickel nanowires.