



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

SAMUEL JÔNATAS DE CASTRO LOPES

**INFLUÊNCIA DA MODULAÇÃO POR COMPOSIÇÃO SOBRE AS  
PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOFIOS DE  
Ni/Cu**

Recife

2023

SAMUEL JÔNATAS DE CASTRO LOPES

**INFLUÊNCIA DA MODULAÇÃO POR COMPOSIÇÃO SOBRE AS  
PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOFIOS DE  
Ni/Cu**

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

Área de concentração: Materiais não metálicos.

Orientador: Eduardo Padrón Hernández

Orientador externo: Ramón Raudel Peña Garcia

Coorientador: Andre Galembeck

Recife

2023

Catálogo na fonte  
Bibliotecária Nataly Soares Leite Moro, CRB4-1722

L864i    Lopes, Samuel Jônatas de Castro  
          Influência da modulação por composição sobre as propriedades  
          microestruturais e magnéticas de nanofios de Ni/Cu / Samuel Jônatas de  
          Castro Lopes. – 2023.  
          145 f.: il., fig., tab.

          Orientador: Eduardo Padrón Hernández.  
          Tese (Doutorado) – Universidade Federal de Pernambuco. CCEN, Ciência  
          de Materiais, Recife, 2023.  
          Inclui referências.

          1. Materiais não metálicos. 2. Nanofios. 3. Modulação por composição. 4.  
          Campo de anisotropia. I. Padrón Hernández, Eduardo (orientador). II. Título.

          620.19                    CDD (23. ed.)                    UFPE- CCEN 2023 - 158

SAMUEL JÔNATAS DE CASTRO LOPES

**INFLUÊNCIA DA MODULAÇÃO POR COMPOSIÇÃO SOBRE AS  
PROPRIEDADES MICROESTRUTURAIS E MAGNÉTICAS DE NANOFIOS DE  
Ni/Cu**

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

Aprovada em: 11/08/2023.

**BANCA EXAMINADORA**

---

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

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Michael Cabrera Baez (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Yuset Guerra Dávila (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Piauí

---

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Gilvânia Lúcia da Silva Vilela (Examinadora Externa)  
Universidade de Pernambuco

---

Prof<sup>o</sup>. Dr. Bartolomeu Cruz Viana Neto (Examinador Externo)  
Universidade Federal do Piauí

Dedico este trabalho à minha família.

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por ter me dado sabedoria durante esta etapa da vida e por ter colocado pessoas especiais ao meu lado que me proporcionaram todo o apoio necessário. A minha mãe Marli, meu pai Salustiano e minha irmã Shara, pelo seu total apoio para que eu conseguisse alcançar este importante título científico. Ao meu cunhado Pedro e aos seus pais Rosana e César. Aos meus amigos Ramon, Vandésio, João Bruno, Raphael e Galbison por sempre me incentivarem. À minha esposa Evanielle, por ser uma companheira extraordinária, que me inspira, traz paz e ajuda com conselhos, orientações técnicas e ensaios.

Ao meu orientador Eduardo Padrón Hernández, por ter me dado a oportunidade de trabalhar em seu grupo de pesquisa (MESOMAG), agregando diversas informações técnicas que levarei durante toda a vida. Agradeço à Universidade Federal de Pernambuco e ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais pela oportunidade concedida. Ao Departamento de Física, especialmente ao professor Antonio Azevedo e ao colega Elias Abrão, pelas medidas de ressonância ferromagnética. A todos os companheiros do MESOMAG, em especial ao meu amigo Dyego Maia, por ter me ajudado no desenvolvimento deste trabalho. Ao meu orientador externo Ramón Raudel, por sempre me ajudar com direcionamentos fundamentais, e ao meu coorientador Andre Galembeck, pelo suporte acadêmico.

Agradeço às agências de fomento à pesquisa, CAPES e CNPq, e especialmente à FACEPE pelo financiamento direto da pesquisa (IBPG-1283-3.03/20).

Muito obrigado a todos!

“O segredo é preencher a mente com pensamentos de fé, confiança e segurança.”  
(PEALE, 2023, p. 32)

## RESUMO

No presente trabalho, nanofios magnéticos contínuos (AM-1 e AM-4) e modulados por composição (AM-2, AM-3, AM-5 e AM-6) foram eletrodepositados em membranas porosas de alumina comercial, com diâmetro dos poros de aproximadamente 250 nm. Dessa forma, foi possível investigar como o processo de modulação influencia nos parâmetros estruturais e qual sua relação com as propriedades magnéticas dos fios. Inicialmente, duas amostras foram sintetizadas, usando o modo cronopotenciometria e um eletrodo de trabalho convencional (Au). Para otimizar o processo de síntese, tinta condutiva de carbono, comumente usada em microscopia eletrônica, foi usada para fabricação do eletrodo de trabalho. Para comprovar a eficiência e reprodutibilidade desse novo método, nanofios contínuos e modulados por composição foram eletrodepositados usando o modo cronoamperometria. A caracterização morfológica indicou a formação de nanofios contínuos e modulados por composição. Acrescido disso, foi comprovado que o método cronoamperometria, é mais eficiente para obtenção de fios com morfologia mais uniforme. A análise de EDS confirmou a presença de níquel e cobre para todas as amostras. Os resultados de DRX confirmaram que o Ni e Cu presentes nos fios, possuíam estrutura cúbica de face centrada. Valores dos parâmetros de rede, tamanho de cristalito, deformação na rede e densidade de discordância foram estimados usando o método Williamson-Hall (W-H). Em relação à caracterização magnética, os espectros de ressonância ferromagnética revelaram duas ressonâncias distintas. A de menor intensidade corresponde à excitação dos spins na superfície do material, porém são necessárias investigações adicionais. Também foi observada uma dependência angular do campo de ressonância. A partir dos resultados de ressonância ferromagnética, foi proposto um modelo para estimar o campo de anisotropia dos fios, além da direção de fácil magnetização. Curvas de magnetização *versus* campo foram obtidas usando a técnica de magnetometria da amostra vibrante. Os resultados demonstraram que o processo de modulação pode influenciar na direção de fácil magnetização, nos valores de coercividade e remanência. Acrescido disso, foi possível investigar como as modificações estruturais do níquel podem influenciar nas propriedades magnéticas dos nanofios.

**Palavras-chave:** nanofios; modulação por composição; campo de anisotropia.

## ABSTRACT

In the present work, continuous magnetic nanowires (AM-1 and AM-4) and composition-modulated nanowires (AM-2, AM-3, AM-5, and AM-6) were electrodeposited into commercial alumina porous membranes with pore diameters of approximately 250 nm. This allowed us to investigate how the modulation process influences the structural parameters and their relationship with the magnetic properties of the wires. Initially, two samples were synthesized using the chronopotentiometry mode and a conventional working electrode (Au). To optimize the synthesis process, conductive carbon ink, commonly used in electron microscopy, was employed to fabricate the working electrode. To confirm the efficiency and reproducibility of this new method, continuous and composition-modulated nanowires were electrodeposited using chronoamperometry. Morphological characterization indicated the formation of continuous and composition-modulated nanowires. Furthermore, it was demonstrated that chronoamperometry is more efficient in obtaining wires with a more uniform morphology. EDS analysis confirmed the presence of nickel and copper in all samples. XRD results confirmed that the nickel and copper in the wires had a face-centered cubic structure. Lattice parameters, crystallite size, lattice strain, and dislocation density values were estimated using the Williamson-Hall (W-H) method. Regarding magnetic characterization, ferromagnetic resonance spectra revealed two distinct resonances. The lower intensity resonance corresponds to the excitation of spins at the material's surface, but further investigations are needed. An angular dependence of the resonance field was also observed. Based on the ferromagnetic resonance results, a model was proposed to estimate the anisotropy field of the wires and the direction of easy magnetization. Magnetization versus field curves were obtained using the vibrating sample magnetometry technique. The results demonstrated that the modulation process can influence the direction of easy magnetization, coercivity values, and remanence. Additionally, it was possible to investigate how structural modifications in nickel can influence the magnetic properties of the nanowires.

**Keywords:** nanowires; modulation by composition; anisotropy field.

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Fluxograma 1 -	Classificação das membranas segundo sua natureza química	25
Figura 1 -	Representação esquemática de uma membrana de policarbonato. Nesse tipo de membrana os poros são desordenados, devido ao processo de fabricação	26
Figura 2 -	À esquerda, uma ilustração do compartilhamento de elétrons entre Al e O para tornar o óxido de alumínio estável. À direita, uma representação esquemática da estrutura plana do $Al_2O_3$	28
Figura 3 -	Processo de fabricação de membranas porosas de alumina. a) substrato de alumínio laminado, b) formação da camada de óxido na superfície do substrato de alumínio, c) obtenção de poros uniformes e ordenados	29
Figura 4 -	Processo de metalização da membrana porosa de alumina. a) membrana porosa de alumina comercial, b) metalização de uma das faces da membrana para promover contato elétrico e permitir a formação dos nanofios	29
Fluxograma 2 -	Tipos de células eletroquímicas e suas principais diferenças	31
Figura 5 -	Tipos de células eletroquímicas. a) célula galvânica, b) célula eletrolítica. Na célula eletrolítica é necessário a utilização de uma fonte de energia externa	32
Figura 6 -	Representação esquemática de uma célula eletrolítica convencional contendo eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência	36
Figura 7 -	Modelo de gráficos obtidos por diferentes técnicas eletroquímicas. a) voltametria cíclica, b) cronoamperometria, c) cronopotenciometria, d) métodos pulsados	37
Figura 8 -	Configuração do dipolo atômico para um material dia-, para- e ferromagnético; a), b) e c) com $H = 0$ ; d), e) e f), com campo magnético externo $\neq 0$	38

Tabela 1 -	Classificação magnética de um material segundo a sua permeabilidade magnética	40
Figura 9 -	Estrutura de uma parede de domínio de 180°. Aqui, o eixo $x$ é o de fácil magnetização	41
Figura 10 -	Tipos de paredes de domínio de 180°. a) parede de Bloch e b) parede de Néel	42
Figura 11 -	Movimentação das paredes de domínio para um material ferromagnético que inicialmente estava desmagnetizado até alcançar a saturação	44
Figura 12 -	Curva de magnetização ou ciclo de histerese para um material ferromagnético. A magnetização está em função da intensidade do campo magnético. A linha contínua representa o ciclo de histerese, enquanto a linha tracejada indica a magnetização inicial	45
Figura 13 -	Curvas de magnetização para monocristais de ferro a) e níquel b). Em ambos os casos, a $M_s$ é dependente da direção cristalográfica em que $H$ foi aplicado	46
Figura 14 -	Dipolos magnéticos não compensados em uma amostra com geometria elipsoidal. a) Ordenamento dos dipolos magnéticos no mesmo sentido de $H$ , b) Cancelamento parcial dos dipolos magnéticos e c) Formação de dipolos não compensados nas extremidades da amostra	50
Figura 15 -	Curva de magnetização para um material ferromagnético com o campo magnético externo orientado ao longo das direções de magnetização fácil e difícil	52
Figura 16 -	a) <i>Spin</i> semi-clássico precessionando num campo magnético e b) visão quântica das transições de <i>spin</i> num campo magnético	56
Tabela 2 -	Descrição do eletrodo de trabalho e composição dos fios usado para cada amostra	68
Figura 17 -	Representação esquemática do processo de obtenção do eletrodo de trabalho em membrana porosa de alumina usando tinta condutora de carbono	69

Figura 18 -	Ilustração do processo de eletrodeposição para crescimento de nanofios magnéticos. a) visão da parte inferior da célula eletrolítica e b) célula eletrolítica de teflon composta por eletrodo de trabalho e contra eletrodo, ambos controlados por um potenciostato	70
Tabela 3 -	Parâmetros de deposição para síntese dos nanofios magnéticos	71
Figura 19 -	Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X	73
Figura 20 -	Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X	74
Figura 21 -	Princípio do microscópio eletrônico de varredura. a) Trajetória percorrida pelo feixe de elétrons até atingir a amostra e b) Interações existentes entre o feixe de elétrons e a amostra	75
Figura 22 -	Representação esquemática de funcionamento de um magnetômetro da amostra vibrante	77
Figura 23 -	Representação esquemática dos modos de excitação em sistemas ferromagnéticos. a) modo uniforme e b) modo coletivo. Na figura o <i>spin</i> semi-clássico ( $S$ ) precessiona a magnetização quando submetido a aplicação de um campo magnético externo ( $H$ )	79
Figura 24 -	Esquema do espectrômetro de ressonância ferromagnética com modulação de campo	80
Figura 25 -	Imagens de MEV da superfície da membrana porosa de alumina comercial usada como molde para crescimento dos nanofios magnéticos. Na inserção da figura é possível observar um histograma com o diâmetro médio dos poros e seu respectivo desvio padrão	82
Figura 26 -	Imagens de MEV para nanofios dentro de uma membrana de alumina comercial. Nas ampliações é possível observar a boa qualidade superficial dos fios, além do seu caráter nanométrico. a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6	83

Figura 27 -	Imagens de MEV de uma membrana com diferentes eletrodos de trabalho. a) usando ouro e b) usando tinta condutiva de carbono. A utilização de acetona após a eletrodeposição dos fios permitiu retirar uma quantidade significativa da camada de carbono	84
Tabela 4 -	Estimativa do comprimento total e das camadas de Ni e Cu para todas as amostras	86
Figura 28 -	Mapeamento elementar da AM-3. É possível observar uma pequena contaminação de Cu nos segmentos de Ni	87
Figura 29 -	EDS em linha demonstrando a distribuição de Ni e Cu para a) AM-1 e b) AM-2	89
Figura 30 -	EDS em linha demonstrando a distribuição de Ni e Cu para a) AM-4, b) AM-5 e c) AM-6	90
Figura 31 -	Espectros de EDS das amostras a) AM-4, b) AM-5 e c) AM-6	91
Figura 32 -	Padrões de difração de raios X para nanofios contínuos (Ni) e modulados por composição (Ni/Cu), usando ouro e carbono como eletrodo de trabalho. a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6	93
Figura 33 -	Ajuste dos picos de DRX usando uma função Lorentziana. Nas inserções das figuras é possível observar os gráficos de W-H. A deformação é obtida da inclinação e o tamanho do cristalito é estimado do intercepto em y. a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6	97
Tabela 5 -	Parâmetros estruturais do níquel calculados para nanofios contínuos e segmentados	98
Figura 34 -	Parâmetros estruturais do níquel obtidos pelo método W-H. a) parâmetro de rede, b) tamanho médio do cristalito, c) deformação na rede e d) densidade de discordância	99
Figura 35 -	Parâmetros de eletrodeposição para nanofios usando ouro e carbono como eletrodo de trabalho. a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6	100

Figura 36 -	Medidas de FMR em função do ângulo. Quando $\theta_H = 0^\circ$ o campo magnético externo está paralelo ao eixo dos fios e para $\theta_H = 90^\circ$ está perpendicular ao eixo dos fios	102
Figura 37 -	Dependência angular do campo de ressonância para a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6. Fios contínuos de níquel usando carbono como eletrodo de trabalho apresentou a maior variação do campo de ressonância	105
Tabela 6 -	Campo de anisotropia e direção do eixo de magnetização fácil ou difícil	107
Figura 38 -	Representação esquemática da direção do eixo de fácil magnetização para os diferentes fios obtidos neste trabalho. Cores verde e marrom representam segmentos de níquel e cobre, respectivamente	108
Figura 39 -	Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em diferentes direções ( $\theta = 0^\circ$ , paralelo ao eixo dos fios e $\theta = 90^\circ$ , perpendicular ao eixo dos fios). Na inserção das figuras são apresentados os valores de coercividade. A magnetização foi normalizada pela $M_S$	109
Tabela 7 -	Dependência angular dos valores de coercividade e remanência normalizada	111
Figura 40 -	Comparativo entre parâmetro estrutural e parâmetro magnético. a) Relação do tamanho médio de cristalito com o campo de anisotropia magnética e b) relação entre o tamanho médio de cristalito e a coercividade	112
Figura 41 -	Medidas de FMR em função do ângulo para AM-1. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância	138
Figura 42 -	Medidas de FMR em função do ângulo para AM-2. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância	139

Figura 43 -	Medidas de FMR em função do ângulo para AM-3. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância	140
Figura 44 -	Medidas de FMR em função do ângulo para AM-4. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância	141
Figura 45 -	Medidas de FMR em função do ângulo para AM-5. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância	142
Figura 46 -	Medidas de FMR em função do ângulo para AM-6. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância	143

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

0D	Zero-dimensional
1D	Unidimensional
2D	Bidimensional
3D	Tridimensional
BSE	Elétrons retroespalhados
CV	Camada de Valência
DRX	Difração de Raios X
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
FEG	Feixe eletrônico por emissão de campo
FMR	Ressonância ferromagnética
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MFM	Microscopia de força magnética
NBS	<i>National Bureau of Standards</i>
RKKY	Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida
rpm	Rotação por minuto
SE	Elétrons secundários

## LISTA DE SÍMBOLOS

$B$	Diâmetro dos poros
$P$	Porosidade
$b$	Distância entre os poros
$e$	Espessura da camada de metalização
$I$	Corrente elétrica
$Q$	Carga
$F$	Constante de Faraday
$m$	Massa
$\rho$	Peso atômico
$n$	Número de elétrons
$L$	Espessura da camada
$a$	Área da membrana
$\rho$	Densidade
$H$	Campo magnético externo
$T_C$	Temperatura de Curie
$\chi$	Susceptibilidade magnética
$M$	Magnetização
$\mu_m$	Permeabilidade magnética
$\mu_o$	Permeabilidade do vácuo
$M_S$	Magnetização de saturação
$M_R$	Magnetização remanescente
$H_C$	Campo coercitivo
$E_L$	Energia livre
$E_t$	Energia de troca
$E_d$	Energia desmagnetizante
$E_z$	Energia Zeeman
$E_m$	Energia magnetocristalina
$E_o$	Outros tipos de energia
$A$	Constante de rigidez de troca
$\vec{H}_d$	Campo desmagnetizante
$\vec{H}_i$	Campo interno

$\vec{B}$	Densidade de fluxo magnético
$t$	Espessura
$W$	Área
$\vec{N}$	Tensor de forma
$\vec{\mu}$	Dipolo magnético
$I_{RKKY} (C)$	Acoplamento RKKY
$R$	Raio de um cilindro
$E$	Estado de menor energia para um <i>spin</i>
$\vec{\tau}$	Torque
$g$	Fator de Landé
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
$\vec{S}$	Momento angular intrínseco de uma partícula
$V$	Volume
$\vec{J}$	Momento angular
$\vec{\mu}$	Momento magnético
$\lambda$	Constante de amortecimento de Landau-Lifshitz
$\vec{H}_{ef}$	Campo magnético efetivo
$f$	Fator de preenchimento da membrana
$k$	Fator de forma
$\beta_S$	Microdeformação da rede
$\beta$	Largura à meia altura
$\beta_D$	Alargamento do cristalito
$D$	Tamanho médio do cristalito
$\varepsilon$	Deformação da rede
$\delta$	Densidade de discordância
$\Delta H$	Largura de linha
$H_r$	Campo de ressonância
$H_A$	Campo de anisotropia
$\theta_H$	Direção do campo magnético estático
$\theta_0$	Direção do eixo de magnetização fácil ou difícil

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>20</b>
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b>	<b>25</b>
2.1	MEMBRANAS POROSAS	25
2.1.1	<i>Membranas porosas de alumina</i>	27
2.2	ELETROQUÍMICA	31
2.2.1	<i>Eletrodeposição</i>	35
2.3	CLASSES DE MAGNETISMO	37
2.3.1	<i>Domínios magnéticos e curva de histerese</i>	40
2.3.2	<i>Anisotropia magnética</i>	45
2.4	ENERGIAS MAGNÉTICAS	47
2.4.1	<i>Energia de troca</i>	47
2.4.2	<i>Energia desmagnetizante</i>	49
2.4.3	<i>Energia Zeeman</i>	51
2.4.4	<i>Energia magnetocristalina</i>	52
2.4.5	<i>Interação RKKY</i>	53
2.5	DINÂMICA DA MAGNETIZAÇÃO	55
2.5.1	<i>Visão semi-clássica e quântica para movimentação de um spin</i>	55
2.5.2	<i>Equação da dinâmica de magnetização</i>	58
<b>3</b>	<b>ESTADO DA ARTE</b>	<b>60</b>
3.1	EXPERIMENTOS DE FMR EM NANOFIOS	60
3.2	INFLUÊNCIA DA MODULAÇÃO POR COMPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOFIOS	63
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL</b>	<b>68</b>
4.1	PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POROSAS	68
4.2	ELETRÓLITO	69
4.3	CÉLULA ELETROLÍTICA	70
4.4	CRESCIMENTO DOS NANOFIOS	71
<b>5</b>	<b>TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO</b>	<b>72</b>
5.1	DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)	72
5.2	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	75
5.3	MAGNETOMETRIA DA AMOSTRA VIBRANTE (VSM)	77
5.4	RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (FMR)	78

<b>6</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>81</b>
6.1	ANÁLISE MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL	81
6.2	ESTUDO MICROESTRUTURAL	92
6.3	CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA	101
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>113</b>
7.1	PERSPECTIVAS	114
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>115</b>
	<b>ANEXO A - MEDIDAS DE RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA COM DIFERENTES DIREÇÕES DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO</b>	<b>138</b>
	<b>ANEXO B – PATENTE, ARTIGOS CIENTÍFICOS, APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS</b>	<b>144</b>

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas, uma nova classe de material denominada nanomateriais, tem sido amplamente estudada devido sua enorme capacidade tecnológica e econômica (ADAM; YOUSSEF, 2019). As receitas globais de produtos associados a nanotecnologia atingiram US\$ 1 trilhão em 2013, sendo que até 2030 irá produzir 6 milhões de empregos e receitas globais acima de US\$ 3 trilhões (ROCO, 2017). Esse tipo de material se destaca por apresentar propriedades diferentes dos materiais *bulk* (JEEVANANDAM *et al.*, 2018). Os nanomateriais podem ser classificados quanto ao confinamento das suas dimensões: zero-dimensional (0D), unidimensional (1D), bidimensional (2D) e tridimensional (3D) (SINGH; YADAV; MISHRA, 2020). Nanomateriais 0D possuem confinamento das três dimensões, como por exemplo nanopartículas e quantum dots. Por outro lado, os nanomateriais 1D apresentam duas dimensões entre 1 e 100 nanômetros e exibe uma forma geométrica unidimensional; nanofios e nanotubos são exemplos de nanomateriais unidimensionais. Nanomateriais 2D são uma classe de material cujo apenas uma dimensão está confinada; filmes finos e nanoplaquetas são exemplos de material 2D. Finalmente, os materiais 3D não apresentam dimensões em nanoescala, entretanto, são compostos por blocos individuais que podem estar em escala nanométrica (1-100 nm) (MALHOTRA; ALI, 2018).

Dentre os nanomateriais, nanofios magnéticos têm sido utilizados para tecnologias emergentes como spintrônica, magnônica, drug delivery, dispositivos de micro-ondas, *racetrack memory* e magnetorresistência gigante (ANDRADE *et al.*, 2022; PIRAUX, 2020; BLÄSING *et al.*, 2020; HALDAR; ADEYEYE, 2020; MARDANEH; KASHI; GHAFARI, 2022). Na busca por potencializar as aplicações mencionadas, a modificação de certos parâmetros estruturais, como a estrutura cristalina, comprimento e diâmetro dos nanofios, desempenha um papel importante, uma vez que pode influenciar diretamente as propriedades magnéticas do material (VAZQUEZ, 2022). De acordo com Vazquez (2022), a anisotropia magnética dos nanofios, ou seja, a tendência dos fios em exibir diferentes propriedades magnéticas em direções específicas, é principalmente determinada pela anisotropia de forma, um fenômeno associado à alta razão comprimento/diâmetro. A forma alongada dos nanofios induz naturalmente uma anisotropia ao longo de um único eixo, resultando em alta estabilidade dos estados magnéticos. Recentemente, França *et al.* (2023)

demonstraram que o pH e os precursores presentes no eletrólito podem influenciar as propriedades magnéticas dos nanofios (FRANÇA *et al.*, 2023). Astinchap *et al.* (2020) observaram que o aumento do pH modifica a estrutura cristalina do cobalto, resultando em uma diminuição da coercividade.

Nesse contexto, a capacidade de modificar a composição química (modular por composição) ao longo de um mesmo fio, emergiu como um novo campo de pesquisa (MARDANEH; KASHI; GHAFARI, 2022). O processo de modulação por composição pode modificar o processo de reversão da magnetização devido a mudanças na propagação da parede de domínio, sendo que o tipo de parede presente no nanofio pode ser controlado pelo diâmetro e composição do material (VAZQUEZ, 2022; MORAES *et al.*, 2018). Recentemente, Mardaneh *et al.* (2022) constataram a presença de anisotropia magnética para nanofios de Ni/Cu, sendo a direção paralela ao eixo dos fios considerada a de fácil magnetização. A mudança da espessura da camada não ferromagnética modificou o comportamento magnético da amostra, fenômeno associado ao acoplamento magnetostático e o Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida (RKKY) presentes nos nanofios. Mistonov *et al.* (2021) fabricaram nanofios de Ni/Cu e observaram que o aumento da espessura da camada de níquel provocou um crescimento no valor da coercividade. Caspani *et al.* (2021) sintetizaram fios de Fe/Cu e verificaram que o aumento do número de segmentos provocou crescimento progressivo no valor de coercividade, fenômeno associado ao acoplamento magnetostático do material. Simulações micromagnéticas indicaram que a reversão magnética dos nanofios ocorre através da nucleação e propagação da parede de domínio na extremidade de cada segmento ferromagnético. Saeki *et al.* (2021) demonstraram que nanofios de Co/Cu com diâmetro de 35, 50 e 70 nm apresentam rotação de magnetização uniforme devido à presença de um único domínio magnético. Por outro lado, nanofios com diâmetro de 95 e 130 nm exibiram magnetização isotrópica devido à estrutura multidomínio. Fan *et al.* (2022) constataram que conforme o diâmetro dos fios de Co/Cu aumentou, a coercividade diminuiu para ambas direções de magnetização, ou seja, paralela e perpendicular ao eixo do fio. O alto valor de coercividade surge da existência de um único domínio, enquanto fios com diâmetros maiores apresentam transição de domínio único para multidomínio causando redução da coercividade.

A modulação por composição desempenha um papel fundamental na determinação das propriedades magnéticas dos nanofios. No entanto, é necessário

aprofundar nossa compreensão dos efeitos dessa modulação sobre as propriedades microestruturais dos nanofios, assim como o impacto das mudanças estruturais na dinâmica de magnetização, com especial atenção ao campo de anisotropia magnética. Nesse sentido, diversos estudos, usando a técnica de ressonância ferromagnética, foram desenvolvidos para fios contínuos (SHARMA *et al.*, 2014; GHADDAR *et al.* 2009; GHADDAR; GLOAGUEN; GIERALTOWSKI, 2010; CHIPARA *et al.*, 2011; KARTOPU *et al.*, 2009; LI *et al.*, 2005; RAMOS *et al.* 2004) e fios modulados por composição (ABABEI *et al.*, 2011; PALMERO *et al.*, 2016; YANG *et al.*, 2016; GUERRA; VIANA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2022; UM *et al.*, 2021). Entretanto, dentre esses estudos, apenas dois buscaram elucidar o papel da camada não ferromagnética sobre a dinâmica de magnetização dos fios. Ababei *et al.* (2011) constataram que a presença de camadas não ferromagnéticas causou redução na anisotropia magnética dos fios de  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$ . Palmero *et al.* (2016) estudaram a influência da dopagem com cobre sobre as propriedades magnéticas de nanofios  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  com diferentes diâmetros. Os autores constataram que a adição de cobre causou um aumento no campo de ressonância e na energia de anisotropia magnetocristalina, fenômenos que estão associados a uma maior tensão na estrutura cristalina dos fios.

Embora alguns estudos tenham abordado a influência dos parâmetros estruturais nas propriedades magnéticas dos nanofios contínuos e modulados por composição, ainda existe uma lacuna no conhecimento sobre como a modulação por composição pode modificar os parâmetros estruturais de nanofios de Ni/Cu e como essas mudanças impactam suas propriedades magnéticas, com um foco especial no campo de anisotropia magnética.

Com base nisso, o presente trabalho tem como objetivos:

- **Objetivo Geral**

Estudar o efeito da modulação por composição sobre os parâmetros estruturais de nanofios de Ni/Cu eletrodepositados em membranas de alumina e investigar como as mudanças estruturais podem afetar suas propriedades magnéticas, especialmente o campo de anisotropia. Níquel e cobre foram utilizados por possuírem a mesma estrutura cristalina, cúbica de face centrada, no intuito de minimizar os efeitos de anisotropia magnetocristalina. A espessura dos segmentos com maior concentração

de cobre está associada ao comprimento de difusão do cobre ser de aproximadamente 400 nm em temperatura ambiente.

- Objetivos Específicos

1. Eletrodepositar nanofios magnéticos contínuos e modulados por composição usando membranas porosas de alumina comercial como *template*;
2. Otimizar o processo de síntese usando tinta condutiva de carbono como eletrodo de trabalho;
3. Analisar como a modulação por composição pode influenciar as propriedades microestruturais dos nanofios;
4. Investigar a influência dos parâmetros de deposição (corrente, tensão e tempo) nas propriedades microestruturais dos nanofios;
5. Correlacionar as mudanças microestruturais com as propriedades magnéticas dos nanofios contínuos e modulados por composição;
6. Estimar o campo de anisotropia e a direção de fácil magnetização a partir dos resultados experimentais de ressonância ferromagnética;
7. Estudar como a modulação por composição modifica a direção de fácil magnetização, coercividade e remanência.

Este trabalho está organizado em oito capítulos. O capítulo I apresenta a introdução, expondo de maneira sucinta o objeto de estudo da pesquisa e sua relevância para estudar a influência da modulação por composição sobre as propriedades magnéticas de nanofios de Ni/Cu, especialmente sobre o campo de anisotropia. O capítulo II aborda o referencial teórico, através de uma visão geral e conceitos associados com a síntese de nanofios magnéticos usando eletrodeposição, classes de magnetismo, energias de interação em sistemas magnéticos e dinâmica de magnetização. O capítulo III consiste no estado da arte, no qual são apresentados, inicialmente, os principais trabalhos que utilizam a ressonância ferromagnética para investigar as propriedades magnéticas dos nanofios. Em seguida, são abordados os estudos que buscam compreender como a modulação por composição pode influenciar as propriedades magnéticas dos nanofios. O capítulo IV retrata o procedimento experimental para crescimento dos nanofios magnéticos contínuos e modulados por composição. O capítulo V descreve as técnicas de caracterização

morfológica, estrutural e magnética usadas nesta pesquisa. O capítulo VI apresenta e discute os principais resultados experimentais obtidos neste estudo. O capítulo VII aborda as conclusões do trabalho. Finalmente, o capítulo VIII descreve as perspectivas para continuidade desta pesquisa.

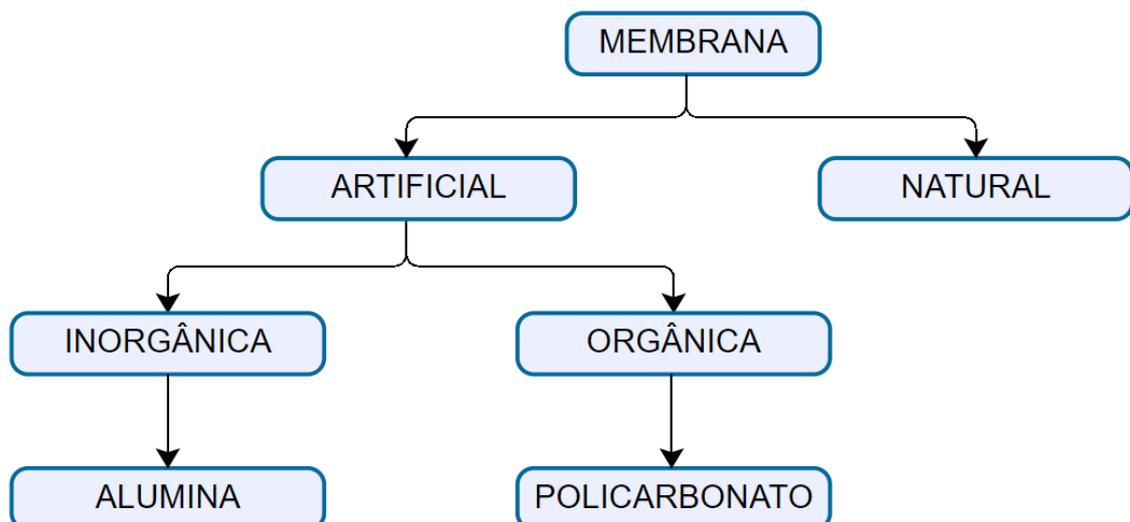
## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

Este capítulo apresenta de forma sucinta o conceito de membrana porosa e sua classificação quanto a natureza química, descrevendo com mais detalhes as membranas porosas de alumina devido sua utilização para obtenção de nanofios. Em seguida, é exposto conceitos fundamentais sobre eletroquímica e eletrodeposição. Posteriormente, demonstra-se conceitos básicos sobre as principais classes de magnetismo, domínios magnéticos, curva de histerese e anisotropia magnética. Após isso, são abordados conceitos básicos sobre energias magnéticas e dinâmica da magnetização.

### 2.1 MEMBRANAS POROSAS

Membrana porosa pode ser definida como uma espécie de material fino, que possibilita a passagem de matéria no estado líquido e/ou gasoso, sendo que seu grau de seletividade está diretamente relacionado ao diâmetro dos poros (ABETZ *et al.*, 2006). Esse tipo de material é comumente classificado segundo sua natureza química, conforme ilustrado no **Fluxograma 1**.

Fluxograma 1 – Classificação das membranas segundo sua natureza química



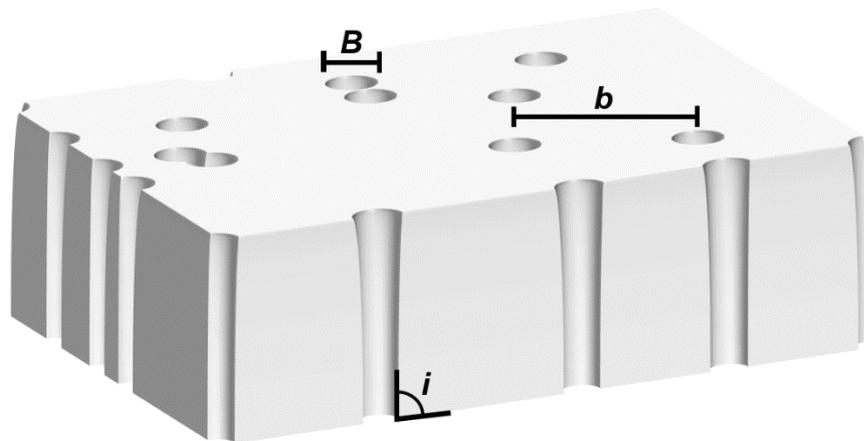
Fonte: Adaptada a partir de Abetz *et al.* (2006)

Membranas naturais são aquelas que se formam sem interferência do ser humano; especialmente, membranas naturais atuam como uma barreira seletiva ao

redor da célula e das organelas celulares (SYBESMA, 1989). Por outro lado, as membranas artificiais são produzidas por seres humanos, na maioria das vezes, para aplicações específicas. Por exemplo, de acordo com Váró e Szegletes (2012), membranas lipídicas artificiais fabricadas pela técnica de Langmuir-Blodgett, servem de modelo para compreender fenômenos que ocorrem nas membranas celulares. As membranas artificiais podem ser classificadas em orgânicas e inorgânicas.

Membranas orgânicas se consolidaram no mercado tecnológico por possuírem baixo custo de fabricação, sendo que, membranas à base de policarbonato ganharam destaque como molde para crescimento de nanofios magnéticos (REBOUÇAS, 2021; PIRAUX, 2020). Neste tipo de material, a distribuição dos poros na membrana não ocorre de maneira uniforme, fenômeno que está associado ao processo de fabricação. Na **Figura 1** é possível observar a representação esquemática de uma membrana de policarbonato.

Figura 1 – Representação esquemática de uma membrana de policarbonato. Nesse tipo de membrana os poros são desordenados, devido ao processo de fabricação



Fonte: Adaptada a partir de Gomes *et al.* (2021)

Dentre os processos de fabricação, o método de síntese mais conhecido para fabricar membranas porosas de policarbonato consiste em expor o filme de policarbonato a irradiação com feixe de íons energéticos (SOUSA, 2013). Esse método permite controlar o diâmetro dos poros ( $B$ ), a porosidade ( $P$ ) e a inclinação dos canais em relação à superfície ( $i$ ) da membrana, entretanto, não é possível obter uma distância uniforme entre os poros ( $b$ ). Essa limitação impossibilita estudar fenômenos físicos específicos, onde o ordenamento e distanciamento entre os poros

é de grande importância (RUIZ-CLAVIJO; CABALLERO-CALERO; MARTÍN-GONZÁLEZ, 2021).

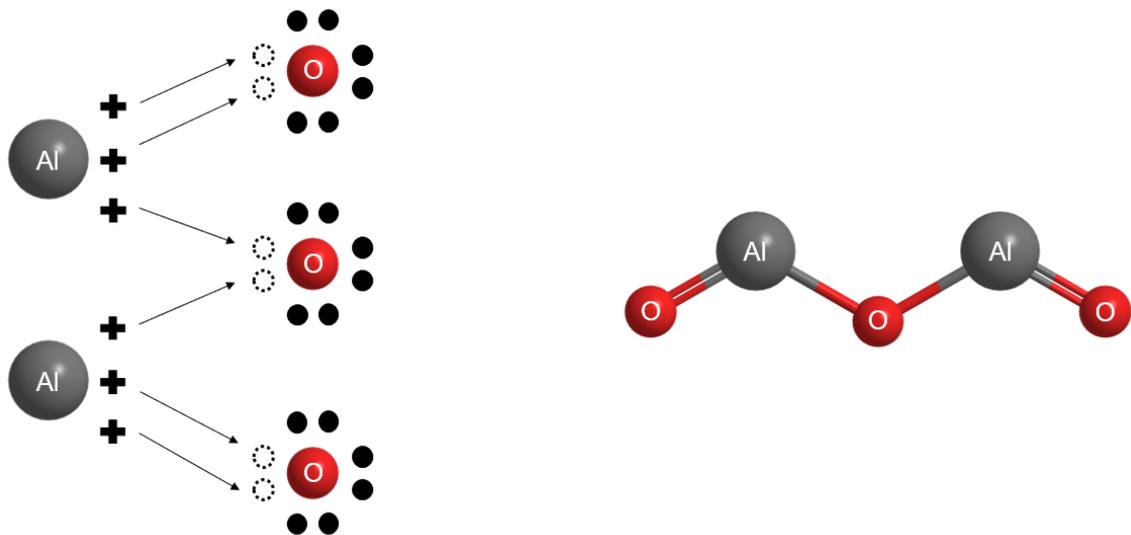
Para utilizar as membranas de policarbonato como template para crescimento de nanofios magnéticos, faz-se necessário realizar um procedimento denominado de metalização. Diversas técnicas podem ser usadas para essa finalidade, tais como: deposição química em fase vapor, evaporação térmica, deposição induzida por feixe de íons ou deposição física de vapor (WYPYCH, 2020). Dentre essas técnicas, a deposição física de vapor (metalização à vácuo) é uma das mais conhecidas e consiste em realizar a deposição de uma fina camada metálica sobre uma das superfícies da amostra, que deve estar em uma câmara à vácuo para garantir uma melhor uniformidade da deposição (DROBANY, 2014).

Mesmo com tudo isso, é necessário desenvolver materiais que possibilitem a formação de poros ordenados e com distanciamento uniforme para que seja possível atender demandas específicas. Nesse sentido, membranas porosas de alumina são vistas como um material que atende essa necessidade. De acordo com Hernández (2009), dentre as membranas inorgânicas, as de alumina se destacam como template para fabricar matrizes de nanofios magnéticos. Essa aplicação está principalmente associada à boa ordenação dos poros; maiores detalhes serão fornecidos na próxima seção.

### *2.1.1 Membranas porosas de alumina*

O óxido de alumínio ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), também conhecido como alumina, é um importante material cerâmico obtido através do processo de lixiviação química da bauxita (CONSTANTINO et al., 2002). Para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  se tornar estável faz-se necessário o compartilhamento de elétrons entre os dois átomos de alumínio (Al) e os três átomos de oxigênio (O). Esse fenômeno ocorre devido ao alumínio possuir três elétrons na camada de valência (CV), enquanto o oxigênio possui seis elétrons na última camada. Dessa forma, o oxigênio precisa de oito elétrons na CV, enquanto o Al precisa doar três elétrons, para ambos se tornarem estáveis. Uma representação esquemática da ligação iônica formada e da estrutura molecular do óxido de alumínio pode ser observado na **Figura 2**.

Figura 2 – À esquerda, uma ilustração do compartilhamento de elétrons entre Al e O para tornar o óxido de alumínio estável. À direita, uma representação esquemática da estrutura plana do  $\text{Al}_2\text{O}_3$



Fonte: Adaptada a partir de Trueba e Trasatti (2005)

Essas propriedades químicas proporcionam à alumina importantes características, tais como: elevado índice de dureza, alto ponto de fusão, boa resistência à corrosão, estabilidade química e baixa condutividade elétrica (ABYZOV, 2019; YANG; WANG; LU, 2019). Esse conjunto de propriedades é responsável por viabilizar aplicações tecnológicas para o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nas áreas de eletrônica, óptica, biomedicina e engenharia (PRINS, 2020). Dentre essas aplicações, a fabricação de membranas porosas que servem como template para crescimento de nanofios e/ou nanotubos merece destaque, devido sua relevância na área de ciência e engenharia dos materiais (RUIZ-CLAVIJO; CABALLERO-CALERO; MARTÍN-GONZÁLEZ, 2021; ROSA *et al.*, 2012).

De acordo com Varella (2015), o processo de anodização do alumínio tem se mostrado uma rota de síntese eficiente para obtenção de membranas porosas de alumina, conforme **Figura 3**. É possível definir anodização como um processo de oxidação controlada da superfície do alumínio, em que uma solução eletrolítica é submetida a aplicação de um potencial elétrico (MAKHLOUF; GAJARLA, 2020). O nome anodização, também conhecido como oxidação eletroquímica, está associado ao fato de que neste processo de síntese o alumínio é carregado positivamente; dessa forma, uma camada de óxido se forma na superfície do substrato de alumínio, conforme **Figura 3 b**. Segundo Sulka (2020), controlando os parâmetros do processo de fabricação da membrana, tais como: pH, concentração dos reagentes presentes

no eletrólito, temperatura e voltagem de anodização, é possível obter poros uniformes e ordenados (**Figura 3 c**). Somado a isso, valores específicos de diâmetro, comprimento e distância entre os poros podem ser facilmente alcançados.

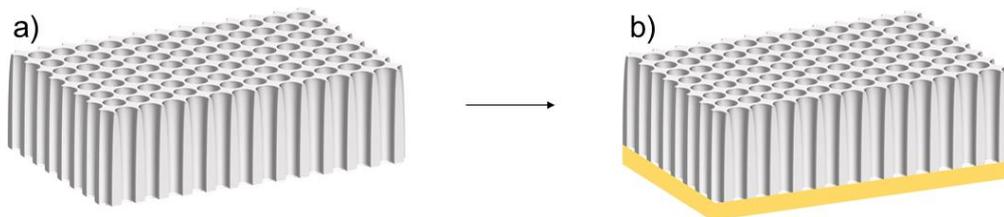
Figura 3 – Processo de fabricação de membranas porosas de alumina. a) substrato de alumínio laminado, b) formação da camada de óxido na superfície do substrato de alumínio, c) obtenção de poros uniformes e ordenados



Fonte: Adaptada a partir de Jung, Kim e Choi (2018)

Note na **Figura 3 c** que após o término do processo de anodização, ainda existe uma camada de alumínio na parte inferior da membrana (VAZQUEZ, 2022; PEÑA-GARCIA *et al.*, 2020). Hernández (2009) sugeriu que quanto maior for a espessura da camada de alumínio maior será a resistência durante o processo de eletrodeposição, exigindo altas correntes e comprometendo a qualidade dos nanofios. Para solucionar esse problema, é possível utilizar membranas porosas de alumina comercial como template para formação dos nanofios, sendo necessário apenas realizar a metalização de uma das faces da membrana para garantir condutividade elétrica, conforme **Figura 4**.

Figura 4 – Processo de metalização da membrana porosa de alumina. a) membrana porosa de alumina comercial, b) metalização de uma das faces da membrana para promover contato elétrico e permitir a formação dos nanofios



Fonte: Adaptada a partir de Chen *et al.* (2020)

É importante ressaltar que diversos metais são comumente usados para promover o contato elétrico, tais como: ouro (Au), cobre (Cu) e crômio (Cr). Por exemplo, Aslam *et al.* (2020), fabricou nanofios magnéticos usando como template

membrana porosa de alumina comercial metalizada com 200 nm de Au. Recentemente, Almazán-Celis *et al.* (2021) realizou uma metalização com 20 nm de Cr e 600 nm de Au em uma membrana porosa de alumina para fabricar nanofios de níquel. É possível observar que a espessura ( $e$ ) da camada de metalização possui papel fundamental para determinar se as nanoestruturas formadas serão fios ou tubos. Para obtenção de nanotubos magnéticos diversos estudos utilizam uma camada de metalização menos espessa, ou seja,  $e < 200$  nm (KANIUKOV *et al.*, 2021; NEVES-ARAUJO; PAULO; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2019; PAULO *et al.*, 2018). De acordo com Kaniukov *et al.* (2021), a pequena espessura da camada metálica assume uma forma anular fazendo com que os poros se abram. Somado a isso, durante o processo de eletrodeposição uma camada de ar pode se formar no centro do poro, induzindo a formação das nanoestruturas apenas nas paredes dos poros (CHENG; LIN; CHEN, 2008). Por outro lado, para crescimento de nanofios, espessuras superiores a 200 nm são comumente utilizadas (ALMAZÁN-CELIS *et al.*, 2021).

Após a formação dos nanofios magnéticos usando membranas porosas de alumina como template, existem duas possibilidades: estudar as propriedades magnéticas da matriz de nanofios ou analisar os fenômenos físicos que podem ocorrer em um único nanofio magnético (ALAM *et al.*, 2020; MANSOURI *et al.*, 2020; RAVIOLO *et al.*, 2020). A primeira alternativa busca estudar as propriedades magnéticas de um único fio somado às contribuições dos demais presentes no mesmo arranjo. Por exemplo, Guerra *et al.* (2020) realizou simulações micromagnéticas para arranjos hexagonais de nove nanofios de níquel e observou que a reversão da magnetização era modificada conforme a distância entre os fios sofria alterações.

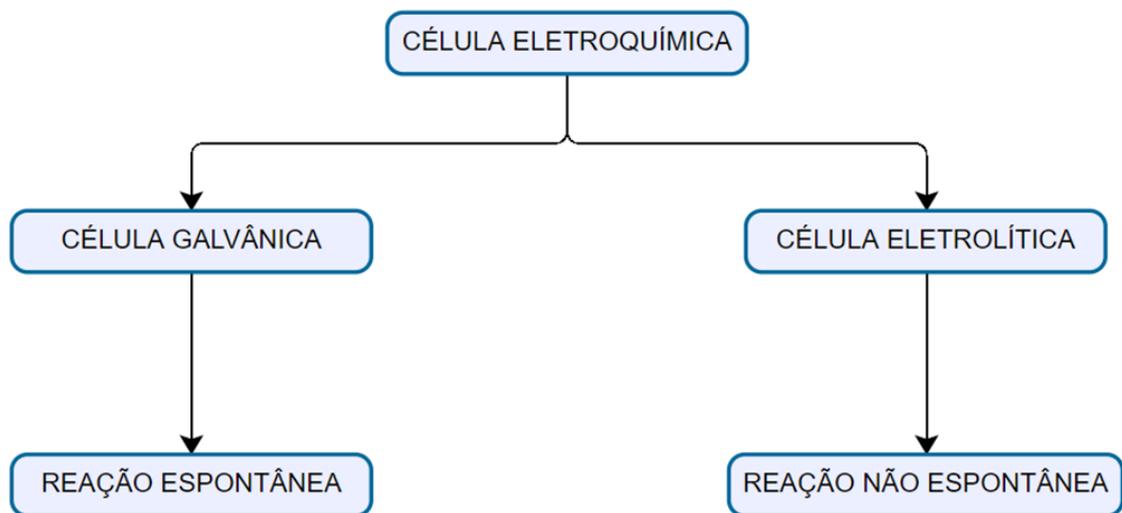
A segunda possibilidade, possui inúmeros desafios que vão desde a remoção total da membrana de alumina até o manuseio de um único nanofio. Recentemente, Alam *et al.* (2020) analisou a formação de domínios magnéticos axiais e transversais ou de vórtice para um único nanofio de CoNi. Entretanto, para estudar separadamente os nanofios é necessário removê-los de dentro da membrana porosa de alumina. Para esse objetivo, é comum usar ácido fosfórico ou NaOH. Entretanto, o uso de ácido fosfórico é menos indicado pois pode iniciar uma reação secundária entre o ácido e os nanofios magnéticos (STĘPNIOWSKI; SALERNO, 2014). Além disso, remover totalmente a camada de alumina sem danificar o nanofio continua sendo um grande desafio. Outro grande problema científico é a remoção da camada de metalização, uma vez que, é necessário alta seletividade para remover a camada de metalização

sem ocasionar prejuízos à composição do nanofio magnético, que também é formado por materiais metálicos.

## 2.2 ELETROQUÍMICA

A eletroquímica é um ramo da físico-química que estuda o papel da transferência de elétrons para transformar energia elétrica em energia química e vice-versa (TAKAHASHI; NAKANO; SATO, 2020). Esse método se destaca por possuir algumas vantagens sobre outros métodos químicos tradicionais, tais como: baixo custo e boa reprodutibilidade. Quando esse fenômeno ocorre de forma espontânea recebe o nome de células galvânicas; por outro lado, quando a reação não é espontânea, ou seja, necessita de uma fonte externa de energia, são denominadas células eletrolíticas (BRETT; BRETT, 1993). No **Fluxograma 2** e na **Figura 5** é possível observar as diferenças básicas entre os dois tipos de células eletroquímicas.

Fluxograma 2 – Tipos de células eletroquímicas e suas principais diferenças

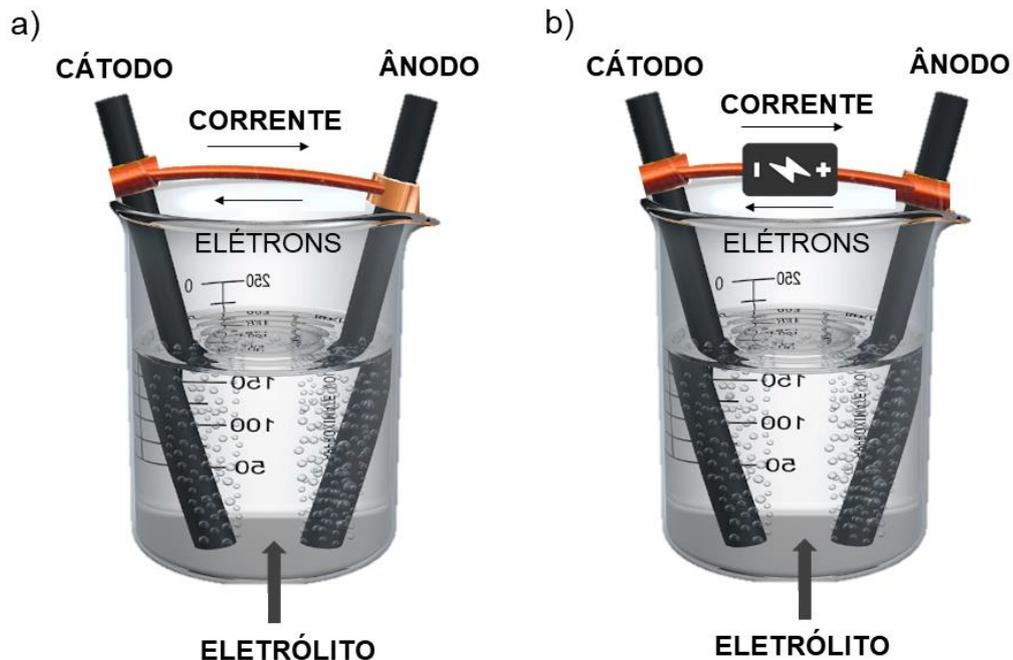


Fonte: Adaptada a partir de Trivinho-Strixino, Santos e Sikora (2017)

As células eletroquímicas, ou seja, células galvânicas e células eletrolíticas, são compostas por dois eletrodos (um ânodo e um cátodo), que podem ser feitos do mesmo material ou de metais diferentes. Quando os eletrodos podem se formar ou dissolver durante a reação são denominados eletrodos ativos (MAHAN; MYERS, 1995). Nos dois tipos de célula eletroquímica, o eletrodo que acontece a reação de redução é o cátodo, enquanto o ânodo é o eletrodo no qual ocorre a reação de

oxidação (MAHAN; MYERS, 1995). A **Figura 5 a** representa uma célula galvânica onde a reação ocorre de forma espontânea.

Figura 5 – Tipos de células eletroquímicas. a) célula galvânica, b) célula eletrolítica. Na célula eletrolítica é necessário a utilização de uma fonte de energia externa



Fonte: Adaptada a partir de Ahmad (2006)

O cátodo é formado por um metal que possui baixo nível de energia enquanto o ânodo é composto por um metal com alto nível de energia. Desse modo, a corrosão sempre ocorrerá no ânodo. Em adição a isso, o cátodo e o ânodo deverão ser interligados por um condutor metálico com o objetivo de permitir o fluxo de corrente elétrica ( $I$ ) que é transferido do cátodo para o ânodo, enquanto os elétrons são transportados no sentido inverso, tanto pelo condutor metálico como através do eletrólito. Na **Figura 5 b** é possível observar a ilustração de uma célula eletrolítica, onde a reação não ocorre de forma espontânea; isso está associado à pequena diferença de energia entre os metais que compõem o cátodo e o ânodo, sendo necessário a utilização de uma fonte de energia externa para promover um fluxo de corrente suficiente entre os dois metais.

Acerca dos eletrodos, existem os eletrodos redox, também conhecidos como inertes; o objetivo desse tipo de eletrodo é promover a transferência de elétrons sem que o mesmo contamine a solução eletrolítica. Entretanto, é válido ressaltar que o conceito de eletrodo inerte é utópico, uma vez que, é necessário que haja uma

interação (mesmo que pequena) entre a superfície do eletrodo e a solução eletrolítica (BRETT; BRETT, 1993). Dentre os principais materiais usados para fabricação de eletrodos redox destacam-se: ouro, platina e carbono vítreo (MENDOZA-HUIZAR; ROBLES; PALOMAR-PARDAVÉ, 2002; LÉBOUIN *et al.*, 2009). Esses materiais exibem estabilidade química, boa resistência à corrosão e facilidade para limpeza da superfície. Além disso, existe outro tipo de eletrodo importante para células eletrolíticas, são os eletrodos de referência; esses, buscam determinar um valor padrão de potencial enquanto a reação está em andamento, proporcionando uma maior precisão ao sistema. Dessa forma, um bom eletrodo de referência precisa ser estável a variações de temperatura e invariável durante todo o experimento (SMITH; STEVENSON, 2007).

Neste momento, é importante entender a diferença entre eletrólise e eletrólito. Nas células eletrolíticas o fenômeno onde um determinado potencial aplicado por uma fonte de energia externa promove uma transformação química é denominado eletrólise (YAN *et al.*, 2020). Por outro lado, o eletrólito pode ser definido como uma solução capaz de permitir que cargas internas se movam de um ponto a outro com o objetivo de completar o circuito elétrico; cada íon experimenta um movimento oposto à carga do eletrodo (RUSTANA *et al.*, 2021). Por exemplo, Ruiz-Gómez *et al.* (2022) utilizou uma solução eletrolítica composta por  $\text{BiNO}_3$ ,  $\text{CuSO}_4$ ,  $\text{KNO}_3$ ,  $\text{C}_4\text{H}_6\text{O}_6$  e água deionizada para fabricar nanofios de cobre dopado com bismuto. Recentemente, Mardaneh *et al.* (2022) eletrodepositou nanofios magnéticos segmentados de Ni/Cu usando uma solução eletrolítica contendo  $\text{NiSO}_4$ ,  $\text{CuSO}_4$  e ácido bórico. Alguns aditivos como ácido bórico e sacarina são inseridos no eletrólito pois melhoram a condutividade, evitam a variação do pH, inibe a formação de espécies hidroxiladas e diminuem a tensão interna permitindo a formação de nanoestruturas mais homogêneas (ALMEIRA *et al.*, 2023; SANTOS *et al.*, 2007; QIAO *et al.*, 2005).

A eletrólise possui uma relação importante com a Lei de Faraday que permite calcular a quantidade de massa depositada no cátodo de uma célula eletrolítica. O número de mols do material oxidado ou reduzido vai depender apenas da estequiometria da reação, da corrente utilizada e do tempo (MAHAN; MYERS, 1995). Na **equação 2.1** o valor da carga ( $Q$ ), em coulombs, é o produto da corrente elétrica, em ampères, e o tempo ( $t$ ), em segundos.

$$Q = I t \quad (2.1)$$

Então, o número de mols de elétrons é obtido dividindo-se o valor da carga pela constante de Faraday ( $F$ ) que é igual a  $96.485 \text{ C.mol}^{-1}$  conforme o *National Bureau of Standards* (NBS).

$$\text{mols de elétrons} = \frac{Q}{F} \quad (2.2)$$

Dessa forma, a massa ( $m$ ) de material depositado no cátodo é o produto do mol de um elétron e o peso atômico ( $p$ ) do elemento químico em questão.

$$m = (\text{mol de elétron}) (\text{peso atômico}) \quad (2.3)$$

É válido ressaltar que o valor obtido na **equação 2.2** refere-se quantidade de elétrons disponíveis na reação, entretanto, o valor inserido na equação deve ser apenas para um elétron. Por exemplo, 1 mol de elétron irá reduzir e depositar 1 mol de  $\text{Cu}^+$ , 1/2 mol de  $\text{Zn}^{2+}$  e 1/3 mol de  $\text{Co}^{3+}$ , conforme as equações abaixo:



As **equações 2.1, 2.2 e 2.3** podem ser resumidas em uma única equação que permite calcular de forma direta o valor da massa depositada no cátodo da célula eletrolítica; aqui,  $n$  representa o número de elétrons presentes na reação:

$$m = \frac{I t p}{F n} \quad (2.7)$$

Na fabricação de nanofios magnéticos é importante estimar os valores para o comprimento dos fios, ou no caso de nanofios magnéticos segmentados, determinar a espessura de cada camada ( $L$ ). Dessa forma, a **equação 2.8** é considerada a mais indicada para essa finalidade.

$$L = \frac{m}{a p} \quad (2.8)$$

Aqui,  $a$  representa a área da membrana exposta durante o processo de deposição, enquanto  $p$  indica a densidade, em  $\text{g/cm}^3$ , do elemento químico presente no eletrólito. Essas equações são de suma importância pois permitem realizar um controle nanométrico do material, além de promover uma boa reprodutibilidade para fabricação de nanofios magnéticos em escala industrial. É importante ressaltar que a utilização de um eletrodo de referência é fundamental para que seja possível mensurar a espessura das camadas que compõem os nanofios, conforme proposto pela **equação 2.8**; essa equação não se aplica aos resultados obtidos na **seção 6** deste documento, onde foram utilizados um sistema com apenas dois eletrodos (cátodo e ânodo).

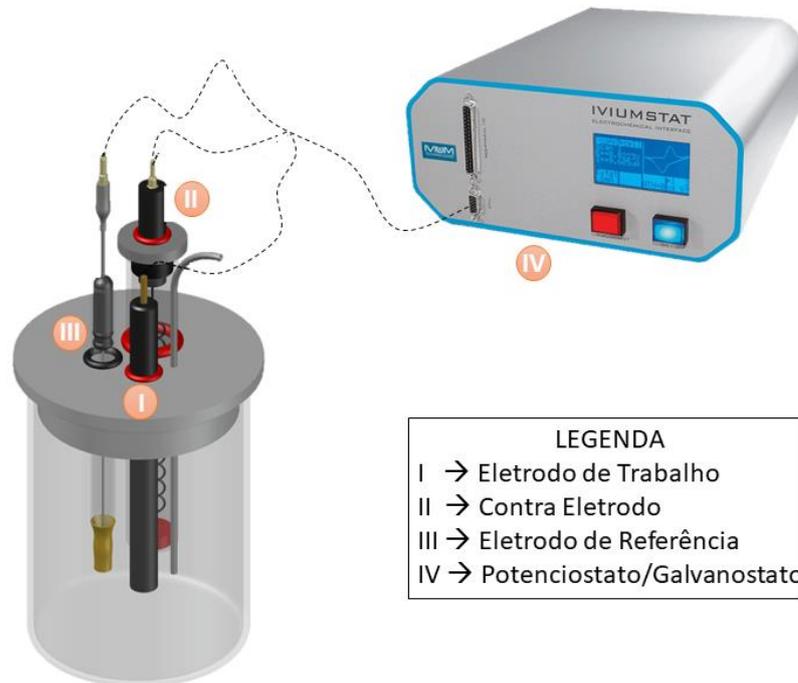
### 2.2.1 Eletrodeposição

Eletrodeposição pode ser definida como um processo usado para fabricar nanofios magnéticos que utiliza todos os princípios de célula eletrolítica; esse método se destaca por seu baixo custo, facilidade de operação e rapidez para sintetizar as amostras (ARAÚJO-JÚNIOR, 2019). Nessa técnica eletroquímica é comum usar os termos eletrodo de trabalho e contra eletrodo (eletrodo auxiliar) para representar cátodo e ânodo, respectivamente, conforme representado na **Figura 6**. O eletrodo de trabalho será o local onde ocorrerá a reação química de interesse, enquanto o contra eletrodo é responsável por fechar o circuito elétrico e permitir a passagem de corrente elétrica. Somado a isso, um agitador magnético pode ser usado durante o processo para garantir uma melhor uniformidade no transporte de espécies presentes no eletrólito.

Na eletrodeposição, o equipamento usado para promover o fluxo de corrente elétrica é denominado potenciostato/galvanostato. Esse equipamento permite usar diferentes técnicas eletroquímicas para realizar eletrodeposição, são elas: voltametria cíclica, cronoamperometria, cronopotenciometria e métodos pulsados. Na **Figura 7** é possível observar uma ilustração do modelo de gráfico obtido por essas quatro técnicas eletroquímicas. Voltametria cíclica é uma das técnicas mais conhecidas na eletroquímica; aqui a corrente é registrada varrendo o potencial de positivo para

negativo e vice versa, entre os limites previamente selecionados, completando um ciclo fechado (LI; THOMAS, 2020). As informações obtidas no gráfico são fundamentais para compreender o comportamento eletroquímico do material.

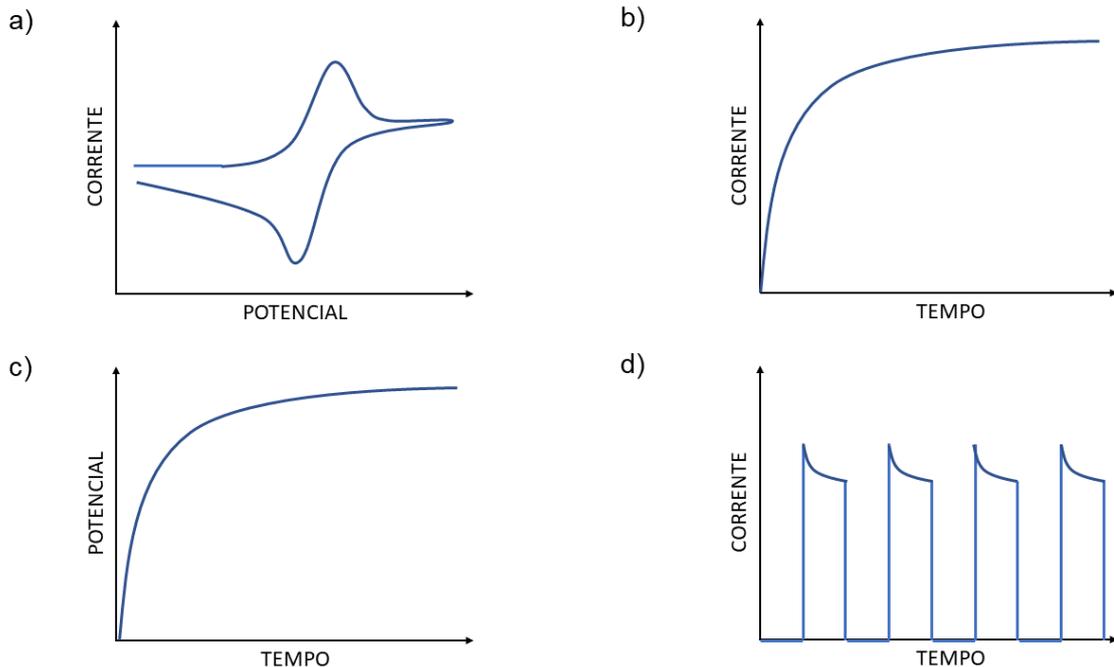
Figura 6 – Representação esquemática de uma célula eletrolítica convencional contendo eletrodo de trabalho, contra eletrodo e eletrodo de referência



Fonte: Adaptada a partir de Lee *et al.* (2017)

A cronoamperometria é um método potencioestático cujo potencial é mantido constante enquanto a corrente varia em função do tempo, sendo considerado um dos métodos mais utilizados em eletroquímica devido sua facilidade de operação (AMOR-GUTIÉRREZ; COSTA-RAMA; ABEDUL, 2020). A simplicidade do processo tornou essa técnica fortemente difundida para fabricação de nanofios magnéticos (KOZLOVSKIY *et al.*, 2021; WANG *et al.*, 2021). Por outro lado, cronopotenciometria é uma técnica galvanostática em que o potencial varia em função do tempo, enquanto a intensidade da corrente permanece constante (ZHANG *et al.*, 2022). Essa técnica também pode ser utilizada para fabricação de nanofios magnéticos. Ambas as técnicas, ou seja, cronoamperometria e cronopotenciometria são consideradas estratégias eficientes para fabricação de nanoestruturas metálicas, pois permitem aplicar corrente e potencial específicos para realizar eletrodeposição.

Figura 7 – Modelo de gráficos obtidos por diferentes técnicas eletroquímicas. a) voltametria cíclica, b) cronoamperometria, c) cronopotenciometria, d) métodos pulsados



Fonte: Adaptada a partir de Brett e Brett (1993)

A técnica de métodos pulsados envolve a aplicação de pulsos de corrente ou tensão em um intervalo de tempo específico; a frequência dos pulsos pode ser controlada (TRIVINHO-STRIXINO; SANTOS; SIKORA, 2017). Durante a sequência de pulsos, é inserido um pulso para realizar a redução das espécies contidas no eletrólito, seguido de um pulso com potencial ou corrente igual a zero que irá permitir a reorganização dos íons dentro do eletrólito (PRIDA *et al.*, 2015). Dessa forma, alguns estudos tem se concentrado em utilizar a técnica de métodos pulsados para fabricação de nanofios magnéticos (MARDANEH; KASHI; GHAFARI, 2022; ABBAS *et al.*, 2020).

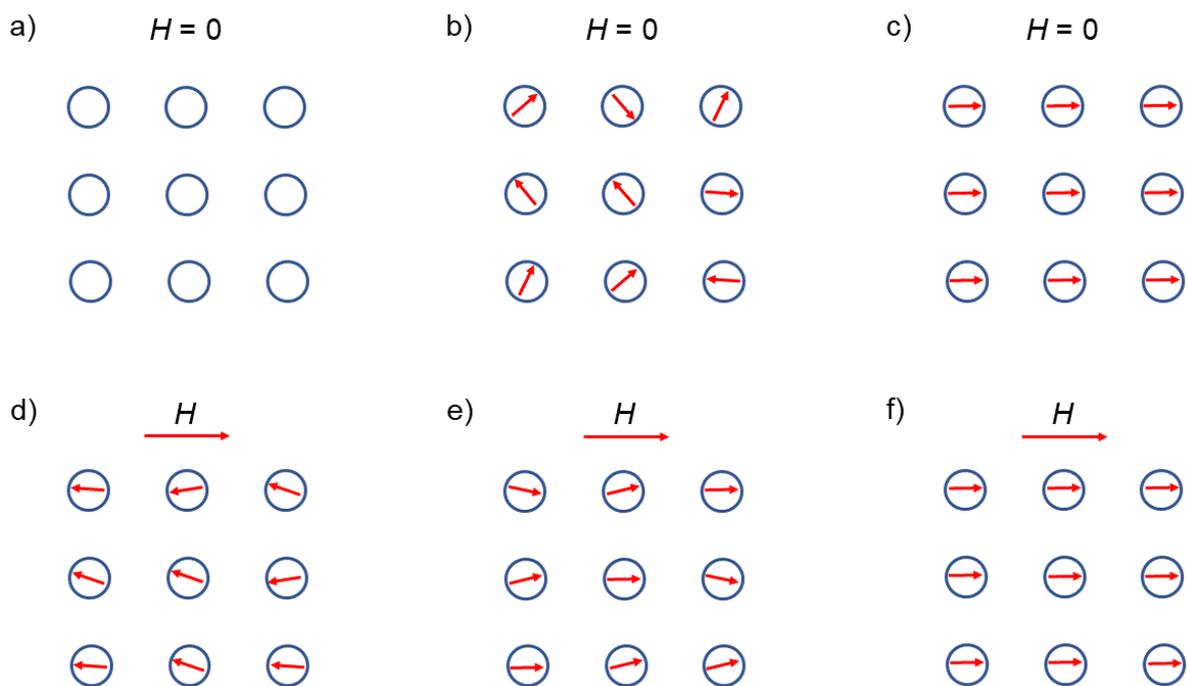
### 2.3 CLASSES DE MAGNETISMO

Magnetismo é um fenômeno onde campos magnéticos originados nos átomos de um material podem exercer uma força ou influência de atração ou repulsão sobre outros materiais (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020). O momento magnético presente nos átomos de um material surge devido ao movimento dos elétrons, em torno da órbita e do seu próprio eixo (*spin*). Essa definição é de suma importância, pois o momento magnético resultante de um átomo irá determinar as propriedades magnéticas do material. Materiais com camadas eletrônicas totalmente preenchidas

possuem momento magnético igual a zero, por outro lado, materiais com orbitais incompletos irá possuir momento diferente de zero (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020).

Os materiais magnéticos são comumente classificados da seguinte forma: diamagnéticos, paramagnéticos, ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos (GETZLAFF, 2007). O diamagnetismo é uma forma muito fraca de magnetismo, surgindo apenas quando há aplicação de um campo magnético externo ( $H$ ). No momento em que um material diamagnético é excitado por um  $H$ , os dipolos magnéticos tendem a se organizar em um sentido contrário à direção do campo magnético externo, gerando uma força de repulsão com baixa intensidade (KHALIL; KLINGNER; MISRA, 2021). Aqui, é importante ressaltar que dipolos magnéticos são considerados pequenos ímãs que exibem polaridade, estando presente em todos os materiais (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020).

Figura 8 – Configuração do dipolo atômico para um material dia-, para- e ferromagnético; a), b) e c) com  $H = 0$ ; d), e) e f), com campo magnético externo  $\neq 0$



Fonte: Adaptada a partir de Khalil, Klingner e Misra (2021)

A Figura 8 a e d apresenta o comportamento dos dipolos magnéticos para um material diamagnético com e sem a presença de um campo magnético externo. Materiais paramagnéticos são formados por átomos ou íons que possuem um

momento magnético resultante diferente de zero, ocasionado pelo cancelamento incompleto dos momentos magnéticos de *spin* e/ou orbital (CULLITY; GRAHAM, 2009). Quando esses materiais são expostos a um campo magnético externo, seus dipolos magnéticos, que estavam dispostos de forma aleatória na estrutura cristalina do material, tentam se alinhar em um sentido preferencial, ou seja, na mesma direção do campo magnético externo, originando uma força de atração com baixa intensidade, conforme **Figura 8 b e e**.

O ferromagnetismo está presente em materiais metálicos que possuem momentos magnéticos alinhados em uma direção preferencial mesmo sem a presença de um campo magnético externo (GETZLAFF, 2007); esse fenômeno está representado na **Figura 8 c e f**. Os principais exemplos de materiais ferromagnéticos são os metais de transição (Fe, Co e Ni) e algumas terras raras, tal como o gadolínio. Devido à estrutura eletrônica desses materiais, os momentos magnéticos atômicos, originados pelo movimento orbital e de *spins* dos elétrons, são diferentes de zero. Somado a isso, diversas interações permitem que os momentos magnéticos de *spins* resultantes de átomos adjacentes se alinhem uns com os outros, mesmo na ausência de um campo magnético externo (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020). O entendimento completo sobre essas interações ainda segue sendo um grande desafio científico. Nesse sentido, o termo domínios magnético foi desenvolvido e busca entender um pouco mais sobre esse alinhamento mútuo de *spins* ao longo de regiões do volume do cristal; assunto que será melhor abordado na **seção 2.3.1**. Substâncias ferromagnéticas apresentam comportamento peculiar quando expostas a temperaturas acima da temperatura de Curie ( $T_C$ ); essa temperatura promove mudança significativas nas propriedades magnéticas de uma substância (GARCIA, 2017). Quando metais ferromagnéticos são expostos a temperaturas acima da  $T_C$ , o material apresenta propriedades típicas de um paramagnético.

Para auxiliar no entendimento acerca de cada classe magnética, o conceito de susceptibilidade e permeabilidade são fundamentais. Susceptibilidade magnética ( $\chi$ ) é um fator adimensional e caso seja positivo, significa que a magnetização ( $M$ ) está na mesma direção de um campo magnético externo, classificando o material como paramagnético (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020); sólidos paramagnéticos possuem susceptibilidade que varia de  $10^{-5}$  a  $10^{-2}$ . Por outro lado, se o material for diamagnético, a  $M$  está na direção contrária ao  $H$  e a  $\chi$  assumirá um valor negativo; esse tipo de material possui suscetibilidade na ordem de  $-10^{-5}$ . É importante notar que

o conceito de susceptibilidade magnética não costuma ser aplicado a materiais ferromagnéticos, por conta de apresentarem valores elevados, na ordem de  $10^6$ . Dessa forma, a permeabilidade magnética ( $\mu_m$ ) se mostra útil, pois quando comparada com a permeabilidade do vácuo ( $\mu_o$ ) também possibilita classificar a natureza magnética de um material, conforme a **Tabela 1**:

Tabela 1 – Classificação magnética de um material segundo a sua permeabilidade magnética

Ferromagnético	$\mu_m$	$\gg$	$\mu_o$
Paramagnético	$\mu_m$	$>$	$\mu_o$
Diamagnético	$\mu_m$	$<$	$\mu_o$

Fonte: Adaptada a partir de Mohamed e Paleologos (2018)

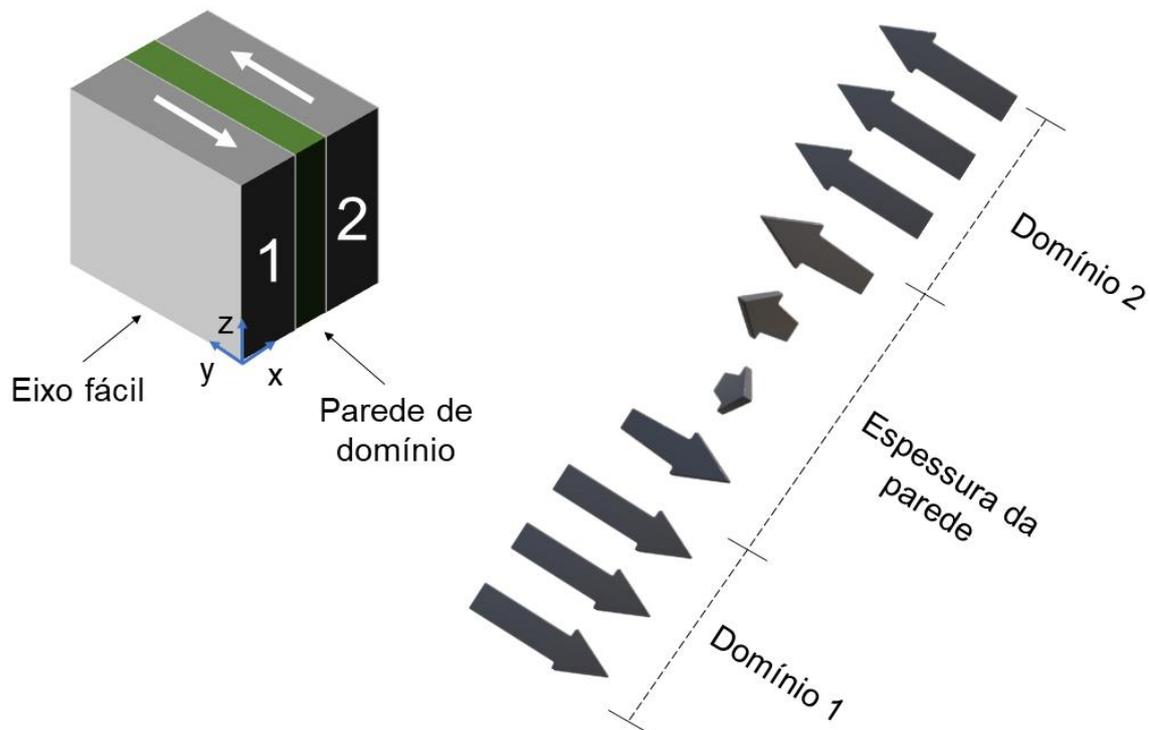
O antiferromagnetismo é classificado por possuir momentos magnéticos de *spins* que se alinham totalmente em sentidos opostos “antiparalelo” (CULLITY; GRAHAM, 2009). Em materiais com essa característica os momentos magnéticos opostos se cancelam e como consequência, o material não exibe nenhum momento magnético resultante. A susceptibilidade de substâncias antiferromagnéticas é pequena e positiva, entretanto, acima de uma determinada temperatura (Temperatura de Néel) o material assume características paramagnéticas (GARCIA, 2017).

O ferrimagnetismo é uma espécie de magnetismo onde existem momentos magnéticos antiparalelos que não se anulam completamente, originando uma magnetização espontânea mesmo na ausência de um campo magnético externo (CULLITY; GRAHAM, 2009). Esse fenômeno se deve ao fato de que existem espécies diferentes na microestrutura do material que geram momentos magnéticos com magnitudes distintas (FLORIO, 2022). Assim como as substâncias ferromagnéticas, os materiais ferrimagnéticos apresentam mudanças significativas nas suas propriedades quando expostos a temperaturas acima da  $T_C$ . Quando substâncias ferrimagnéticas ultrapassam o ponto de Curie, o ordenamento dos momentos magnéticos se desfaz, atribuindo ao material propriedades paramagnéticas (CASTRO-LOPES, 2021).

### 2.3.1 Domínios magnéticos e curva de histerese

Um material ferromagnético é constituído por diversas regiões denominadas domínios magnéticos (BERTOTTI, 1998). Cada região possui magnetização espontânea e está orientada em uma direção preferencial. Entretanto, dependendo do tamanho do material, esse pode ser constituído por um único domínio orientado em uma direção preferencial, ou vários domínios magnéticos orientados em direções distintas (GUERRA-DÁVILA, 2019). A **Figura 9** representa de forma ilustrativa um material ferromagnético que possui dois domínios magnéticos orientados em direções opostas. Dessa forma, o termo paredes de domínios foi introduzido e indica a interface de separação entre domínios magnéticos (MOHAPATRA; LIU, 2018).

Figura 9 – Estrutura de uma parede de domínio de 180°. Aqui, o eixo x é o de fácil magnetização

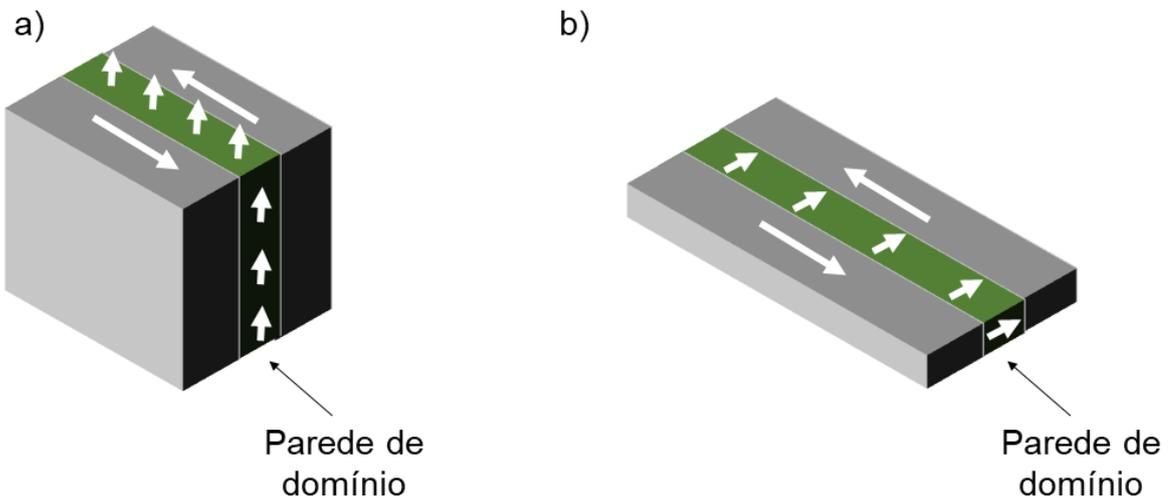


Fonte: Adaptada a partir de Cullity e Graham (2009)

Na **Figura 9** é possível perceber que a parede de domínio proporciona uma mudança gradual na orientação dos *spins*. Caso essa mudança ocorresse de uma forma abrupta, a energia de troca entre os *spins*, que estão dispostos de forma antiparalela entre os dois lados da parede seria muito alta. Observe que no material ferromagnético existe um eixo de fácil magnetização (eixo x – **Figura 9**); nesse caso, os *spins* estão orientados em direções distintas da de fácil magnetização, de modo que a anisotropia do cristal dentro da parede é maior do que a dos domínios

adjacentes. Nesse momento, a energia de troca tenta elevar a espessura da parede para aumentar a distância entre os *spins* e tornar a mudança de orientação mais gradual, entretanto, a energia de anisotropia busca diminuir a espessura da parede reduzindo o número de *spins* envolvidos no fenômeno. Desse modo, uma competição entre a energia de troca e energia de anisotropia é estabelecida, tornando a espessura da parede de domínio sempre diferente de zero. Normalmente, os metais ferromagnéticos possuem a espessura da parede de domínio com algumas centenas de diâmetros atômicos, o que não é suficiente para interagir fortemente com defeitos estruturais presentes no material (CULLITY; GRAHAM, 2009).

Figura 10 – Tipos de paredes de domínio de 180°. a) parede de Bloch e b) parede de Néel



Fonte: Adaptada a partir de Bertotti (1998)

Existem paredes de domínios com várias angulações, entretanto, as paredes de 180° são as mais encontradas e podem ser principalmente classificadas em dois tipos: parede de Bloch e parede de Néel, conforme **Figura 10** (DIEZ; RAVELOSONA, 2020). Nas paredes de Bloch a rotação da magnetização ocorre em um plano paralelo ao da parede de domínio, enquanto na parede de Néel, a rotação ocorre em um plano perpendicular ao plano da parede de domínio (GETZLAFF, 2007). Geralmente, a parede de Néel está presente em filmes ferromagnéticos com um plano de magnetização bem definido; por outro lado o campo magnético da parede de Bloch ocorre de uma forma mais dispersa.

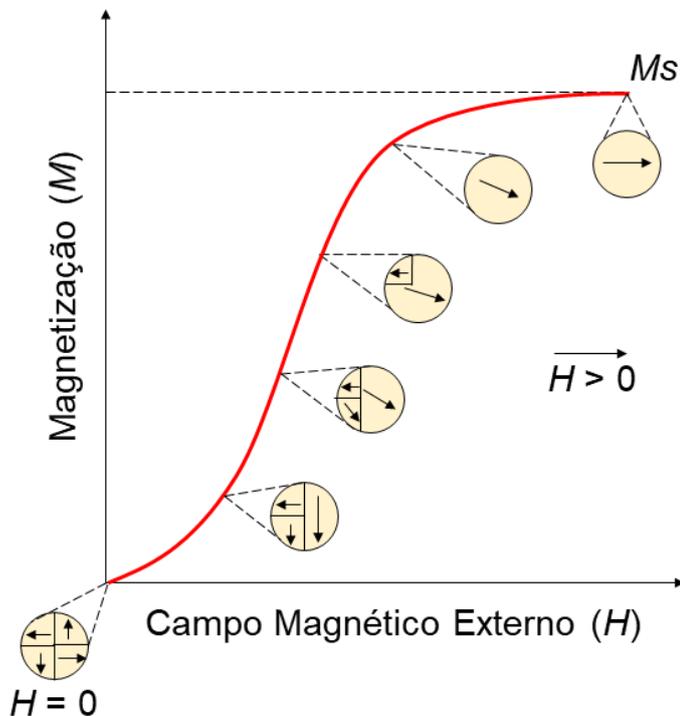
Para nanoestruturas com grande relação comprimento/diâmetro é esperado a existência de paredes de domínio tipo vórtice (STAÑO; FRUCHART, 2018; BRAN *et*

*al.*, 2017). Esse tipo de parede é caracterizado pela formação de uma estrutura magnética em formato de vórtice, onde as linhas do campo magnético circulam em torno de um eixo perpendicular ao plano da parede. No interior dessa parede de domínio, a orientação do momento magnético varia de forma contínua, seguindo uma curva em formato de vórtice (FERNÁNDEZ-ROLDÁN; IVANOV; CHUBYKALO-FESENKO, 2020). Essa curva pode assumir diferentes formas, como um arco, um círculo ou uma espiral, dependendo das propriedades específicas do material e das condições externas em que se encontra.

Diversas técnicas podem ser usadas para investigar a presença de domínios magnéticos (BERTOTTI, 1998). Existem técnicas que revelam as paredes de domínios: método Bitter, microscopia de força magnética e microscopia Lorentz no modo Fresnel. Por outro lado, métodos ópticos envolvendo o efeito Kerr ou Faraday, possibilitam a visualização dos domínios magnéticos devido à variação de cor e brilho que está associada com a orientação do domínio. Entretanto, para analisar a presença de domínios magnéticos em nanofios, geralmente a técnica de microscopia de força magnética (MFM) é escolhida, sendo as demais técnicas, quando possíveis, usadas como complementares (EHRMANN; BLACHOWICZ, 2021).

Neste momento, é necessário entender a relação entre domínios magnéticos e curva de histerese. Quando um material ferromagnético se encontra desmagnetizado, podem existir domínios magnéticos que estão orientados em diferentes direções, entretanto, é possível modificar a orientação dos domínios magnéticos aplicando um campo magnético externo (KOSTEVŠEK; SERŠA, 2021). Esse fenômeno pode ser evidenciado na **Figura 11**. No momento em que todas as paredes de domínio estão alinhadas paralelamente ou perpendicularmente ao campo magnético externo, a magnetização máxima é alcançada, sendo esse ponto, denominado como magnetização de saturação ( $M_S$ ). Uma das principais diferenças entre os materiais ferromagnéticos e ferrimagnéticos se deve à facilidade com que são magnetizados (CULLITY; GRAHAM, 2009). Quando um pequeno campo magnético externo é suficiente para alinhar todos os domínios magnéticos, alcançando rapidamente a saturação, diz-se que o material é magneticamente mole. Por outro lado, quando um material necessita de campos magnéticos altos para produzir saturação, é denominado magneticamente duro (FLORIO, 2022). É importante ressaltar que alguns materiais, dependendo das suas propriedades físicas, podem possuir propriedades magneticamente duras e moles simultaneamente.

Figura 11 – Movimentação das paredes de domínio para um material ferromagnético que inicialmente estava desmagnetizado até alcançar a saturação

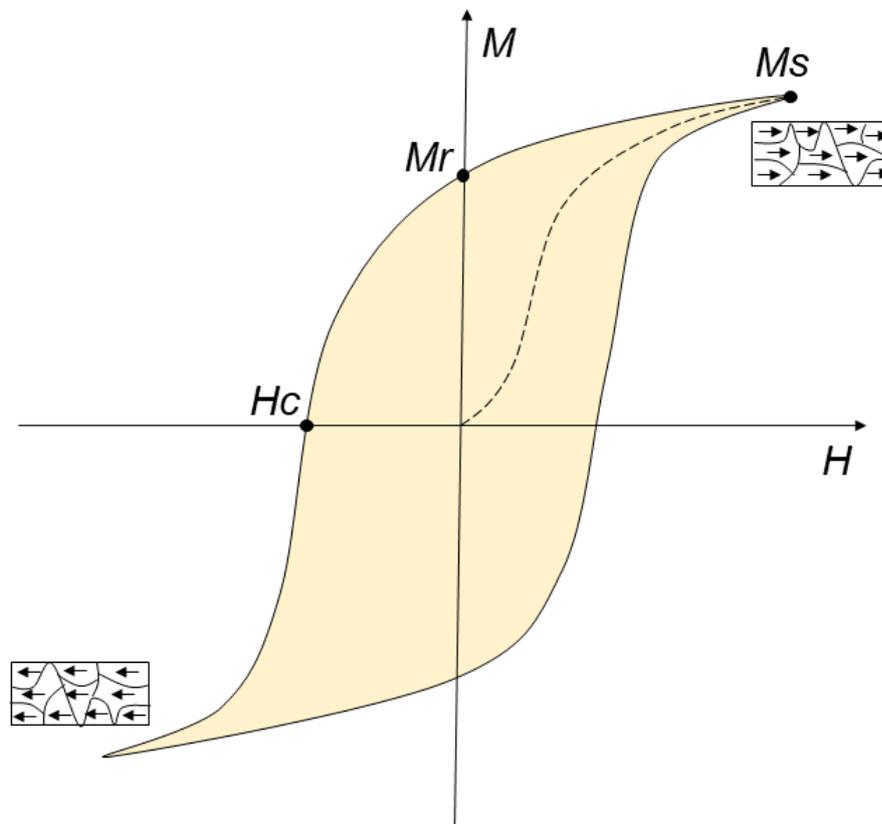


Fonte: Adaptada a partir de Callister-Junior e Rethwisch (2020)

O processo de magnetização e desmagnetização pode ser controlado pela aplicação do campo magnético externo, à medida em que seu sentido é invertido. Dessa maneira, um ciclo de histerese se forma conforme ilustrado na **Figura 12**. Conforme um campo  $H$  é aplicado, a amostra que estava inicialmente desmagnetizada começa a alinhar seus domínios magnéticos na mesma direção de  $H$  até alcançar a saturação; esse fenômeno está representado na **Figura 12** pela linha tracejada, denominada curva de indução normal ou simplesmente magnetização normal. A partir da saturação, conforme o campo  $H$  é reduzido, o ciclo de histerese começa a ganhar forma. Quando  $H$  se torna nulo, a amostra ainda apresenta uma magnetização diferente de zero, denominada remanência ou magnetização remanescente ( $M_R$ ) (CASTRO-LOPES, 2021). Para se atingir uma magnetização nula, é necessário aplicar um determinado campo com valor negativo, sendo esse ponto conhecido como coercividade ou campo coercitivo ( $H_C$ ) (GARCIA, 2017). Com a continuidade do campo aplicado nessa direção inversa, a amostra irá alinhar novamente seus domínios magnéticos, atingindo um novo ponto de saturação no sentido inverso ao

inicial. Uma segunda inversão do campo até atingir o primeiro ponto de saturação magnética completa a curva simétrica de magnetização.

Figura 12 – Curva de magnetização ou ciclo de histerese para um material ferromagnético. A magnetização está em função da intensidade do campo magnético. A linha contínua representa o ciclo de histerese, enquanto a linha tracejada indica a magnetização inicial



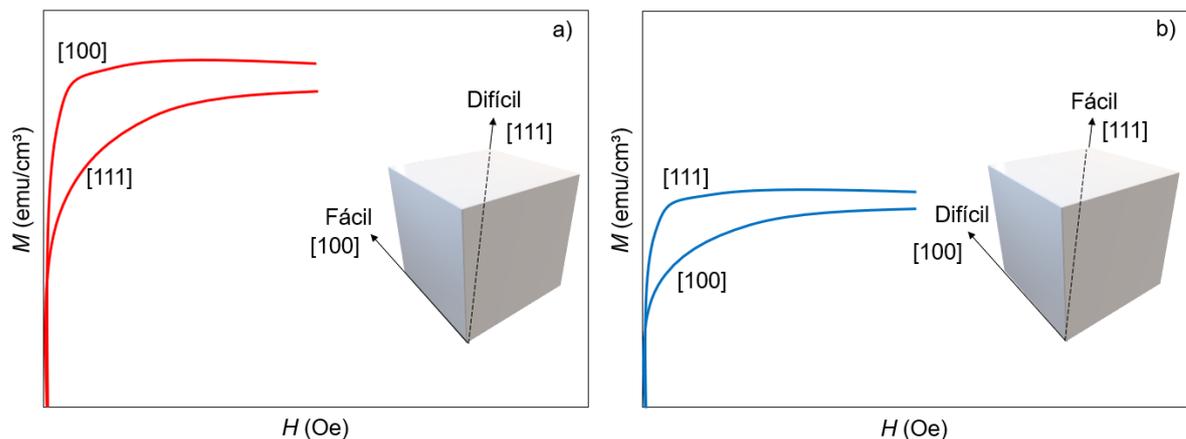
Fonte: Adaptada a partir de Inoue e Kong (2022)

### 2.3.2 Anisotropia magnética

O ciclo de histerese demonstra como a magnetização de um material pode sofrer alterações quando for submetido a um campo magnético externo. Entretanto, existe outro fator, de grande importância, que pode influenciar na forma com que a curva de histerese irá se desenvolver. Esse fenômeno é conhecido como anisotropia magnética e demonstra como as propriedades magnéticas dependem da direção em que são medidas (CULLITY; GRAHAM, 2009; SAJJIA; BAROUTAJI; OLABI, 2022). Segundo Bertotti (1998), a anisotropia magnética pode ser classificada em três principais tipos: anisotropia magnetocristalina, anisotropia de forma e anisotropia de superfície e interface.

A anisotropia magnetocristalina é uma propriedade intrínseca de cada material, e seu mecanismo dominante é a interação *spin*-órbita dos elétrons. É sabido afirmar que a estrutura cristalográfica do material está fortemente ligada ao arranjo espacial dos orbitais de elétrons. Dessa forma, quando um campo magnético externo é aplicado, os *spins* dos elétrons irão se alinhar ao longo dos eixos cristalográficos. Em uma determinada direção cristalográfica, a magnetização de saturação será alcançada com um menor valor de campo magnético externo, sendo esse eixo conhecido como direção de fácil magnetização (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020). Outra via, a direção cristalográfica que exige o maior campo magnético externo para atingir a saturação do material, é denominado direção de magnetização dura. Por exemplo, para o ferro com estrutura cristalina cúbica de corpo centrado a direção cristalográfica [100] é de fácil magnetização, enquanto a direção [111] é de difícil magnetização. Entretanto, para o níquel, que possui estrutura cúbica de face centrada, a direção cristalográfica de magnetização fácil e dura é [111] e [100], respectivamente (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020). A **Figura 13** demonstra o efeito da anisotropia magnetocristalina para monocristais de ferro e níquel.

Figura 13 – Curvas de magnetização para monocristais de ferro a) e níquel b). Em ambos os casos, a  $M_s$  é dependente da direção cristalográfica em que  $H$  foi aplicado



Fonte: Adaptada a partir de Getzlaff (2007)

A anisotropia de forma é um fenômeno que está associada à geometria do material magnético. Caso possua geometria esférica e não apresente orientação cristalográfica preferencial dos seus grãos, a magnetização ocorrerá homoganeamente em qualquer direção. Por outro lado, um elemento magnético anisotrópico, por exemplo, um nanofio magnético, será mais facilmente magnetizado

ao longo de seu eixo de maior extensão do que ao longo de seu eixo curto (LISJAK; MERTELJ, 2018). Essa característica permite atribuir propriedades únicas ao material, que por sua vez irá permitir aplicações específicas (HAIM; LEVCHENKO; KHODAS, 2022).

A anisotropia de superfície e interface é o termo que indica o fenômeno onde a quebra de simetria em uma interface resulta em uma anisotropia de superfície, sendo reportada originalmente por Néel em 1954 (NÉEL, 1954). Essa forma de anisotropia, pode assumir valores de duas a três ordens de grandeza maior do que a anisotropia magnetocristalina (BINNS, 2001). Esse tipo de fenômeno é principalmente evidenciado em filmes finos com propriedades magnéticas, onde será gerado uma anisotropia perpendicular ao plano do filme. Recentemente, Hammar *et al.* (2022) demonstrou que a anisotropia de superfície não depende apenas da espessura do filme, mas também dos átomos presentes na superfície do material. Omelyanchik *et al.* (2020) estudaram como a variação da temperatura modifica a anisotropia de superfície em nanopartículas magnéticas; nesse estudo foi evidenciado a importância desse tipo de anisotropia para o cálculo da anisotropia magnética efetiva.

## 2.4 ENERGIAS MAGNÉTICAS

Em sistemas magnéticos, o cálculo da energia livre ( $E_L$ ) pode ser de grande importância para explicar fenômenos como absorção de micro-ondas, mecanismos de relaxação, reversão da magnetização, dentre outros (VILELA, 2013). De forma geral, o cálculo da energia livre leva em consideração diversas contribuições, conforme disposto na **equação 2.9** (HERNÁNDEZ, 2009):

$$E_L = E_t + E_d + E_z + E_m + E_o \quad (2.9)$$

Aqui,  $E_t$  representa a energia de troca,  $E_d$  energia desmagnetizante,  $E_z$  energia Zeeman,  $E_m$  energia magnetocristalina e  $E_o$  outros tipos de energia. De acordo com Guerra-Dávila (2019), a energia de troca e magnetocristalina são contribuições de origem quântica, enquanto as energias magnetostáticas, como Zeeman e dipolar são de natureza clássica.

### 2.4.1 Energia de troca

Grünberg *et al.* (1986) reportaram pela primeira vez o fenômeno de acoplamento magnético entre camadas de Fe separadas por camada intermediárias de Au e Cr. Nesse estudo foi demonstrado que o acoplamento dependia principalmente da espessura e natureza química da camada não ferromagnética. A interação entre as duas camadas ferromagnéticas torna-se possível devido aos elétrons de condução da camada não ferromagnética carregar informações de uma camada ferromagnética a outra (VILELA, 2013). Para o caso de fios modulados por composição (camada ferromagnética separada por camadas não ferromagnéticas), espera-se que a energia de troca possua grande representatividade, devido ao possível acoplamento magnético entre as camadas ferromagnéticas. É importante ressaltar que o diâmetro dos fios, a natureza e a espessura das camadas não ferromagnéticas, possuem grande importância para evidenciar esse fenômeno de acoplamento.

De acordo com Sharma (2015), a energia de troca é a energia entre dois *spins* atômicos que resulta em ordenação magnética. Essa energia pode ser descrita pela constante de rigidez de troca  $A$ , que depende da natureza química e tamanho do material (número de domínios). Para nanofios com raio abaixo de um valor crítico, irá existir apenas um único domínio e, portanto, a energia de troca devido a múltiplos domínios é insignificante. É importante ressaltar que a maioria dos nanofios possuem diâmetro inferior a 100 nm, assumindo-se então a existência de um único domínio ao longo do eixo do fio.

Segundo Guerra-Dávila (2019), a energia de troca em materiais ferromagnéticos é a interação dominante em pequenas distâncias, sendo responsável pelo ordenamento espontâneo dos *spins*. A energia de troca pode ser expressa a partir do Hamiltoniano de Heisenberg (BROWN, 1978):

$$H_t = - 2 \sum_{i \neq j} J_{ij} (\vec{r}_{ij}) \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j \quad (2.10)$$

$J_{ij}$  representa a integral de troca entre os *spins*  $\vec{J}_i$  e  $\vec{J}_j$ , nas posições  $\vec{r}_i$  e  $\vec{r}_j$ , respectivamente. Dessa forma, a distância entre os *spins* é dada por  $\vec{r}_{ij} = \vec{r}_j - \vec{r}_i$ . Levando em consideração a existência de pequenos ângulos entre os *spins* vizinhos, é possível obter uma expressão contínua para energia de troca, considerando  $\vec{S}_i = \vec{S}_j$

=  $S$  e  $J_{ij} = J$ . Matematicamente, é possível descrever essa situação calculando o gradiente espacial da magnetização em cada ponto, conforme **equação 2.11** (HERNÁNDEZ, 2009; GUERRA-DÁVILA, 2019):

$$E_t = \int A [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2] dV \quad (2.11)$$

Aqui,  $m_i = M_i / M_s$  a  $i$ -ésima ( $i = x, y, z$ ) componente da magnetização reduzida em uma determinada região da amostra. O termo  $A$  representa a constante de rigidez de troca e pode ser representada pela **equação 2.12**:

$$A = \frac{JS^2c}{a} \quad (2.12)$$

Onde  $a$  representa a distância entre os vizinhos e  $c = 1, 2$  ou  $4$  para rede cúbica simples, cúbica de corpo centrado e cúbica de face centrada, respectivamente.

#### 2.4.2 Energia desmagnetizante

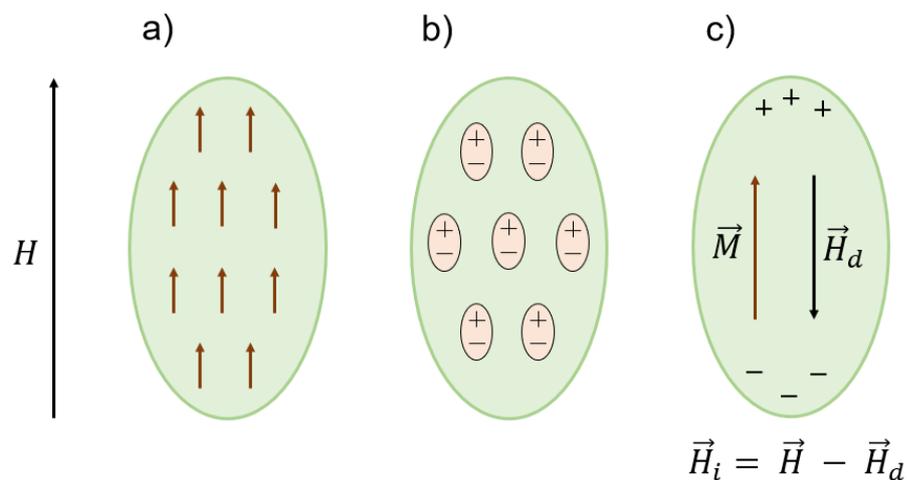
Energia desmagnetizante, comumente conhecida como energia dipolar, é um tipo de contribuição energética que se origina nos dipolos magnéticos não compensados, sendo considerada de longo alcance (HERNÁNDEZ, 2009; GUERRA-DÁVILA, 2019). De acordo com Vilela (2013), devido aos efeitos de anisotropia de forma, quando uma amostra é submetida a um campo magnético externo surgem dipolos magnéticos não compensados nas extremidades da amostra, conforme **Figura 14**.

Em busca de simplificar a análise, a **Figura 14** representa um elipsóide com domínio único, entretanto, para sistemas magnéticos reais o cálculo da energia desmagnetizante não é trivial. Quando a amostra é submetida a um campo magnético externo  $H$  (**Figura 14 a**), os dipolos magnéticos tendem a se cancelar no interior da amostra (**Figura 14 b**), entretanto, nas extremidades da amostra esse comportamento não é evidenciado (**Figura 14 c**), resultando em dipolos não compensados. Devido aos dipolos não compensados, um campo desmagnetizante ( $\vec{H}_d$ ) contrário à magnetização da amostra é originado, fazendo com que o campo interno seja dado por  $\vec{H}_i = \vec{H} - \vec{H}_d$  (VILELA, 2013). Dessa forma, a energia associada ao campo desmagnetizante para uma amostra com espessura  $t$  e área  $W$  será:

$$E_d = -\frac{1}{2} t \int_a^b \vec{M} \cdot \vec{H}_d dW \quad (2.13)$$

Nesse caso,  $1/2$  é introduzido para impossibilitar que a energia de interação entre dois dipolos seja contabilizada duas vezes. Somado a isso, é possível relacionar o campo desmagnetizante com a magnetização da amostra, por meio de um tensor de forma,  $\vec{N}$ . É importante ressaltar que devido a diversas possibilidades de geometria dos materiais, a contribuição desmagnetizante é comumente tratada como anisotropia de forma (HERNÁNDEZ, 2009).

Figura 14 – Dipolos magnéticos não compensados em uma amostra com geometria elipsoidal. a) Ordenamento dos dipolos magnéticos no mesmo sentido de  $H$ , b) Cancelamento parcial dos dipolos magnéticos e c) Formação de dipolos não compensados nas extremidades da amostra



Fonte: Adaptada a partir de Vilela (2013)

O tensor de forma pode ser diagonalizado, quando representado nos eixos apropriados. A soma das componentes diagonais deste tensor,  $(N_{xx}, N_{yy}, N_{zz})$  é igual a 1 quando se utiliza o Sistema Internacional de Unidades e  $4\pi$  quando o sistema CGS for usado. Especialmente, para nanofios, tratado aqui como cilindros com alta razão comprimento diâmetro (ou elipsóide muito alongado), a componente ao longo do eixo de simetria pode ser considerada nula e as demais componentes iguais a  $2\pi$  (HERNÁNDEZ, 2009). Desse modo, a energia desmagnetizante pode ser expressa da seguinte forma:

$$E_d = - \frac{V}{2} \vec{M}_s \vec{N} \vec{M}_s \quad (2.14)$$

Para geometrias alongadas com o eixo de simetria na direção principal do tensor desmagnetizante, a expressão acima toma forma característica de anisotropia uniaxial. Desse modo,  $N_{zz} \approx 0$  enquanto  $N_{xx} = N_{yy} = N$ . Dessa forma, é possível reescrever a energia desmagnetizante em coordenadas esféricas utilizando os ângulos azimutal e polar (VILELA, 2013):

$$E_d = - \frac{VM_s^2}{2} (N_{xx} \text{sen}^2(\theta) \cos^2(\varphi) + N_{yy} \text{sen}^2(\theta) \text{sen}^2(\varphi) + N_{zz} \cos^2(\theta)) \quad (2.15)$$

Efetuando os cálculos e reduzindo por meio de identidades trigonométricas a energia desmagnetizante assume a seguinte forma:

$$E_d = - \frac{VM_s^2}{2} N \text{sen}^2(\theta) \quad (2.16)$$

### 2.4.3 Energia Zeeman

A energia Zeeman é um tipo de energia magnetostática que tem origem na interação entre um dipolo magnético ( $\vec{\mu}$ ) e a densidade de fluxo magnético ( $\vec{B}$ ) (VILELA, 2013; GUERRA-DÁVILA, 2019).

$$E_z = - \vec{\mu} \cdot \vec{B} \quad (2.17)$$

Quando todos os momentos magnéticos locais da amostra estão alinhados com o campo magnético externo, a energia do estado fundamental é alcançada (BAEZ, 2017). Em uma situação onde o material ferromagnético possui vários domínios com dipolo magnético, a magnetização macroscópica da amostra é a soma de todos os momentos magnéticos dividido pelo volume total da amostra (VILELA, 2013):

$$\vec{M} = \frac{1}{V} \sum_i \vec{\mu}_i \quad (2.18)$$

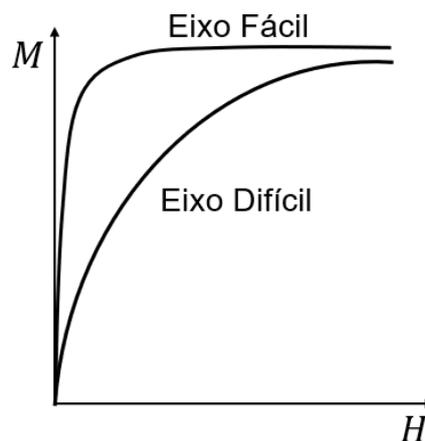
Dessa forma, a energia Zeeman de uma determinada amostra magnética será o produto escalar entre o vetor de campo magnético e a magnetização para um sistema com determinado volume (HERNÁNDEZ, 2009):

$$E_z = - \sum_i \vec{\mu}_i \cdot \vec{H} = - V \vec{M} \cdot \vec{H} \quad (2.19)$$

#### 2.4.4 Energia magnetocristalina

A magnetização em cristais ferromagnéticos tende a se alinhar ao longo de uma direção cristalográfica preferencial; tal direção é chamada de eixo “fácil”, pois é mais fácil magnetizar uma amostra desmagnetizada até a saturação se o campo externo for aplicado ao longo dessa direção preferencial (GUERRA-DÁVILA, 2019). Na **Figura 15** é possível observar uma representação esquemática das curvas de magnetização para um monocristal ferromagnético, com o campo aplicado ao longo dos eixos fácil e difícil. Em ambos os casos a mesma magnetização de saturação é alcançada, entretanto, na direção de magnetização difícil é necessário aplicar um campo magnético externo muito maior para atingir a saturação. Por exemplo, para o níquel que possui estrutura cúbica de face centrada, a direção de fácil magnetização é [111].

Figura 15 – Curva de magnetização para um material ferromagnético com o campo magnético externo orientado ao longo das direções de magnetização fácil e difícil



Fonte: Adaptada a partir de Getzlaff (2007)

O fenômeno que faz com que a magnetização se alinhe ao longo de uma direção cristalográfica preferencial é denominado anisotropia magnetocristalina (SPALDIN, 2011). O cristal tem maior energia quando a magnetização aponta ao longo

da direção difícil do que ao longo da direção fácil, e a diferença de energia por unidade de volume entre as amostras magnetizadas ao longo das direções fácil e difícil é chamada de energia de anisotropia magnetocristalina. Na verdade, a área entre as curvas de magnetização difícil e fácil, como as da **Figura 15**, é uma medida da energia magnetocristalina desse material.

Segundo Vilela (2013), microscopicamente, a energia magnetocristalina tem origem na interação dos *spins* eletrônicos com os momentos orbitais (interação *spin-órbita*), sendo considerada uma energia de contribuição local. Dessa forma, a energia necessária para girar o sistema de *spin* de um domínio para longe da direção fácil é, na verdade, apenas a energia necessária para superar o acoplamento *spin-órbita*. Quando um campo aplicado tenta reorientar a direção do *spin* do elétron, o orbital também precisa ser reorientado, devido ao acoplamento entre as componentes do *spin* e do orbital. No entanto, o orbital, em geral, também está fortemente acoplado à rede, dificultando o processo de rotação. Nos metais de transição 3*d*, o acoplamento *spin-órbita* é bastante fraco e, portanto, a anisotropia magnetocristalina não é particularmente forte. Por outro lado, em materiais de terras raras, o acoplamento *spin-órbita* é forte, devido à nuvem de carga anisotrópica de elétrons 4*f* interagirem fortemente com o campo cristalino (GUERRA-DÁVILA, 2019). Uma vez magnetizado, um grande campo deve ser aplicado na direção oposta à magnetização para superar a anisotropia e reverter a magnetização.

Dentre os tipos de energia magnetocristalina, dois tipos se destacam: energia de anisotropia uniaxial e energia de anisotropia cúbica. O primeiro tipo está presente em materiais com estrutura cristalina hexagonal, como por exemplo o cobalto. Já para o níquel, a anisotropia cúbica é evidenciada. Nesse caso, a energia magnetocristalina pode ser escrita como uma expansão em série dos cossenos diretores da magnetização de saturação em relação aos eixos do cristal (SPALDIN, 2011):

$$E_m = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (2.20)$$

Aqui,  $K_i$ , representa as constantes de anisotropia e varia de acordo com a natureza química de cada material. Tipicamente, valores para níquel à temperatura ambiente são  $K_1 = -0,5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  e  $K_2 = -0,2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$  (JUNIOR, 2020).

#### 2.4.5 Interação RKKY

Segundo Bergmann *et al.* (1992) a interação Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida é um mecanismo de acoplamento magnético indireto entre impurezas magnéticas; essa interação é considerada como um dos mecanismos básicos do ordenamento magnético em sistemas com portadores livres de alta concentração (metais não magnéticos com impurezas magnéticas). Exemplificando, para nanofios modulados por composição (camada ferromagnética e não ferromagnética) espera-se que os momentos magnéticos estejam devidamente separados. Nesse caso, os elétrons de condução presentes em camadas metálicas não ferromagnéticas, assumem um papel de mediação com os elétrons das camadas ferromagnéticas, dando origem a uma interação de troca (BAEZ, 2017).

A interação RKKY pode ser descrita por uma interação do tipo Heisenberg entre duas impurezas magnéticas conforme **equação 2.21** (SILVA, 2021):

$$H_{RKKY} = I_{RKKY} (C) \mu_1 \cdot \mu_2 \quad (2.21)$$

Onde,  $\mu_1$  e  $\mu_2$  representam o momento magnético das impurezas,  $I_{RKKY} (C)$  é o acoplamento RKKY, sendo  $C$  a distância entre as impurezas. Uma das principais características do acoplamento RKKY é seu caráter oscilatório. Tal comportamento é devido à polarização magnética dos elétrons de condução em torno de uma impureza magnética; essa polarização pode ser paralela (positiva) ou antiparalela (negativa). Outra característica importante do acoplamento RKKY é seu decaimento com o aumento da distância entre as impurezas, o que reduz a interação efetiva RKKY a quase zero para grandes distâncias arbitrárias (SILVA, 2021).

Meilikhov *et al.* (2008) discutiram como a interação RKKY se comporta em um fio cilíndrico com raio  $R$ , magnetizado ao longo do seu eixo  $z$ . Na aproximação contínua, que se aplica quando a distribuição de impurezas for uniforme, é possível considerar a **equação 2.22**:

$$\mu H_{RKKY} (r) = \eta_\mu \int J (r - r') j (r') d^3 r' \quad (2.22)$$

Nesse caso, a integração está espalhada pelo volume ocupado pelas impurezas,  $\eta_\mu$  é a sua concentração, e  $0 < j < 1$  é a magnetização reduzida no ponto

$r'$ ,  $\mu$  é o momento magnético da impureza,  $r_i$  é a distância do *spin* até a impureza magnética. No caso de um fio, é conveniente escrever a **equação 2.22** para o campo magnético efetivo no ponto que está distante do eixo do fio, nas coordenadas cilíndricas:

$$\mu H_{RKKY}(h) = \eta_\mu \iiint J(v) j(r) r dr dz d\varphi \quad (2.23)$$

Aqui,  $v = (r^2 + h^2 + z^2 - 2 r h \cos \varphi)^{1/2}$  é a distância de um determinado ponto ao pequeno elemento do fio com coordenadas  $r$ ,  $z$ ,  $\varphi$ , e magnetização  $j(r)$ . A integração é executada em todo o volume do fio levando em consideração que a distância entre as impurezas magnéticas não pode ser menor que o raio mínimo.

Posteriormente, Meilikhov *et al.* (2008) realizaram o cálculo da distribuição espacial da magnetização longitudinal no fio e constataram que em temperaturas próximas a de Curie a distribuição da magnetização em filmes é mais uniforme do que em fios, onde apenas uma pequena parte do fio tem magnetização significativa, enquanto as extremidades são praticamente não magnéticas. Além disso, se o comprimento da interação RKKY for comparável ao raio do fio, o perfil de magnetização se torna ainda mais desuniforme. Por outro lado, considerando o comprimento de interação infinito, a distribuição da magnetização no fio se torna qualitativamente semelhante ao de filmes. Em linhas gerais, as características do estado magnético dos fios diferem significativamente dos filmes devido a relação superfície-volume para o fio ser maior, ou seja, devido à sua geometria.

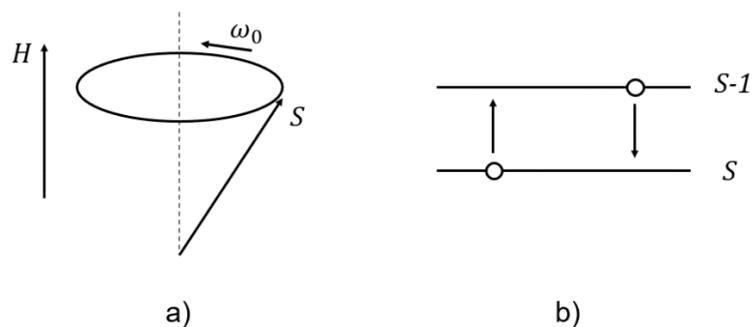
## 2.5 DINÂMICA DE MAGNETIZAÇÃO

### 2.5.1 Visão semi-clássica e quântica para movimentação de um *spin*

Conforme proposto no estudo de revisão desenvolvido por Rezende (1999), o ponto inicial para compreender conceitos básicos sobre o fenômeno de ressonância ferromagnética é entender a visão semi-clássica do movimento natural de um *spin* eletrônico num campo magnético. **Figura 16** demonstra a posição de equilíbrio de um *spin* quando submetido a um campo magnético. Nesse caso, a direção paralela ao campo é a que proporciona uma posição de equilíbrio para o *spin*, sendo esse seu

estado de menor energia  $E$ . Nessa posição de equilíbrio, o torque  $\vec{\tau}$  que o campo exerce sobre o momento magnético  $\vec{\mu} = g \mu_B \vec{S}$ , associado ao *spin*, é nulo. Aqui,  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  representa o magnéton de Bohr e  $\vec{S}$  é o momento angular intrínseco de uma partícula, comumente conhecido como *spin*.

Figura 16 – a) *Spin* semi-clássico precessionando num campo magnético e b) visão quântica das transições de *spin* num campo magnético



Fonte: Adaptada a partir de Rezende (1999)

Dessa forma, na posição de equilíbrio, o torque e a energia do *spin* podem ser descritos da seguinte forma:

$$\vec{\tau} = g \mu_B \vec{S} \times \vec{H} \quad (2.24)$$

$$E = g \mu_B \vec{S} \cdot \vec{H} \quad (2.25)$$

A **equação 2.24** representa o torque e consiste no produto vetorial entre momento magnético e campo magnético, enquanto a **equação 2.25** é a energia do sistema, que corresponde ao produto escalar entre o momento magnético e o campo magnético. Caso o *spin* seja retirado da sua posição de equilíbrio, quer seja pela ação de um campo externo transversal ou por excitação térmica, ele passará a precessionar em torno do campo  $\vec{H}$ , como observado na **Figura 16 a**. Esse fenômeno é atribuído ao fato de que quando o *spin* é desviado da direção de  $\vec{H}$ , o torque que atua sobre ele, conforme **equação 2.24**, é perpendicular ao plano de  $\vec{S}$  e  $\vec{H}$ . Devido a esse torque, a variação no momento angular  $\vec{J} = \hbar \vec{S}$ , é dada por:

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\tau} \quad (2.26)$$

$$\frac{d\vec{S}}{dt} = \gamma \vec{S} \times \vec{H} \quad (2.27)$$

A **equação 2.27** descreve o movimento de um *spin*, onde  $\gamma = \frac{g \mu_B}{\hbar}$  é o fator giromagnético, no sistema gaussiano de unidades. Desse modo, a solução da **equação 2.27**, com  $\vec{H}$  sendo um campo magnético estático, é o movimento de precessão do *spin* em torno do campo com frequência angular:

$$\omega = \gamma \vec{H} \quad (2.28)$$

Considerando  $g = 2$ , o valor de  $\gamma = 2\pi \cdot 2,8 \text{ GHz/kOe}$ . Dessa forma, quando for utilizado um campo magnético externo com intensidade de alguns kOe (típicos em laboratórios), a frequência ficará em GHz. Do ponto de vista quântico, o estado fundamental do *spin* num campo magnético corresponde a componente  $S_z = S$ , e quando excitado corresponde a  $S_z = S - 1$ , conforme observado na **Figura 16 b**. É importante ressaltar que, na visão quântica, a diferença de energia ( $\Delta E = g \mu_B H$ ) e a frequência correspondente, é igual à representação semi-clássica, conforme disposto na **equação 2.28**.

As análises feitas anteriormente estão associadas ao movimento de um *spin* individual, entretanto, em materiais ferromagnéticos os *spins* estão acoplados através de interações de intercâmbio ou *exchange*. De acordo com Vilela (2013) as excitações de sistemas ferromagnéticos acontecem de dois modos, a saber, uniforme e coletivo. No primeiro caso, os *spins* permanecem paralelos durante a precessão. Para o modo coletivo, a precessão varia no espaço, sendo a diferença entre o primeiro e último *spin* igual a um comprimento de onda  $2\pi$ . Essa variação da precessão no espaço recebe o nome de ondas de *spin*, sendo seu quantum chamado de magnon. As ondas de *spin* podem ser excitadas e detectadas por diversas técnicas experimentais, tais como espalhamento de luz, espalhamento de nêutrons e ressonância ferromagnética (REZENDE, 1999; VILELA, 2013). Dentre essas técnicas, a última será discutida com maiores detalhes no próximo tópico.

### 2.5.2 Equação da dinâmica de magnetização

Em um experimento de ressonância ferromagnética (FMR) a amostra é submetida a um campo magnético estático  $\vec{H}$ , ao mesmo tempo em que um campo de micro-ondas é aplicado perpendicularmente ao campo estático. No momento em que a frequência da radiação micro-ondas está próxima a frequência do modo uniforme, ocorre a precessão dos *spins* e a amostra absorve energia da radiação micro-ondas (VILELA, 2013). A ressonância é caracterizada por uma linha de absorção, cuja largura fornece informações sobre mecanismos de relaxação (REZENDE, 1999).

É possível relacionar a magnetização macroscópica  $\vec{M}$  de um pequeno volume  $\Delta V$  com os estados magnéticos microscópicos de um sistema, conforme **equação 2.29**:

$$\vec{M} = \frac{1}{\Delta V} \sum_{\Delta V} \vec{\mu} \quad (2.29)$$

Aqui, é possível descrever a evolução temporal do momento magnético angular conforme **equação 2.30**, pois cada átomo do volume  $\Delta V$  se relaciona com o momento angular  $\vec{J}$  e o momento magnético  $\vec{\mu}$  quando submetidos a um campo magnético.

$$\frac{d\vec{J}}{dt} = \vec{\mu} \times \vec{H} \quad (2.30)$$

Multiplicando-se a **equação 2.30** pela quantidade de átomos existentes no volume  $\Delta V$  é possível obter a equação de movimento da magnetização deste volume:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H} \quad (2.31)$$

A **equação 2.31** demonstra como o campo exerce um torque sobre a magnetização que é proporcional a  $\vec{M} \times \vec{H}$ , de tal forma que  $\vec{M}$  precessiona em torno de  $\vec{H}$  (GUERRA-DÁVILA, 2019). Entretanto, a **equação 2.31** não considera os mecanismos de perdas que fazem com que a magnetização volte ao seu estado de relaxação. Neste momento, o trabalho de Landau e Lifshitz (1935) merece destaque, pois foi introduzido fenomenologicamente um termo adicional de torque na **equação**

**2.31** com objetivo de considerar os mecanismos de perdas. A equação de Landau-Lifshitz (LL) é descrita da seguinte forma:

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{ef} - \left(\frac{\lambda}{M_S^2}\right) \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) \quad (2.32)$$

Aqui,  $\lambda$  é a constante de amortecimento de Landau-Lifshitz,  $M_S$  é a magnetização de saturação,  $\vec{H}_{ef}$  é o campo magnético efetivo que atua sobre os *spins*. Esse campo efetivo considera o campo magnético externo aplicado a amostra e campos internos da amostra (desmagnetizante, troca e anisotropia magnética).

Entretanto, na **equação 2.32** a constante de amortecimento não considera a variação da magnetização em função do tempo. Motivado por isso, Gilbert (1955) substituiu a constante de amortecimento por um termo que representasse a relaxação da magnetização, resultando na conhecida equação de Landau-Lifshitz-Gilbert (LLG):

$$\frac{d\vec{M}}{dt} = -\gamma \vec{M} \times \vec{H}_{ef} - \left(\frac{\alpha}{M_S^2}\right) \vec{M} \times (\vec{M} \times \vec{H}_{ef}) \quad (2.32)$$

Onde  $\alpha$  é uma constante de amortecimento positiva e adimensional que depende do parâmetro de Gilbert ( $G = \alpha \gamma M_S$ ). Até o momento, foram apresentados conceitos básicos sobre a movimentação de um *spin* e a dinâmica de magnetização segundo a abordagem semi-clássica. Com base nisso, será discutido na próxima seção, como a técnica de ressonância ferromagnética é utilizada para investigar as propriedades magnéticas de nanofios.

### 3 ESTADO DA ARTE

Na primeira seção deste capítulo, serão abordados os principais estudos que utilizaram a técnica de ressonância ferromagnética para investigar as propriedades magnéticas de matrizes de nanofios. Em seguida, na segunda seção, serão apresentados os trabalhos mais recentes que investigaram a influência da modulação por composição nas propriedades magnéticas de nanofios.

#### 3.1 EXPERIMENTOS DE FMR EM NANOFIOS

Nanofios de níquel e cobalto, crescidos em membranas de alumina, foram empregados na fabricação de dispositivos de micro-ondas (SHARMA *et al.*, 2014). Nesse estudo, foram sintetizadas duas amostras, a primeira era constituída por fios de Ni com 20  $\mu\text{m}$  de comprimento, e a segunda era formada por fios de Co com 15  $\mu\text{m}$  de comprimento. Os autores demonstraram que a frequência de trabalho do dispositivo depende do material usado e pode ser ajustada pela aplicação de um campo magnético externo.

Nanofios de níquel, eletrodepositados em membranas de policarbonato, foram sintetizados por Ghaddar *et al.* (2010). No referido estudo, foram produzidas duas amostras, ambas com comprimento de 6  $\mu\text{m}$ . Na primeira amostra, os fios possuíam um diâmetro de 100 nm, enquanto na segunda amostra, o diâmetro era de 15 nm. Os resultados de ressonância ferromagnética revelaram uma notável dependência angular nas amostras, em que os fios com diâmetro maior demonstraram ter o eixo de fácil magnetização paralelo ao eixo do fio, enquanto para o diâmetro menor, a direção de magnetização mais fácil foi perpendicular ao fio. Em um estudo conduzido por Chipara *et al.* (2011), nanofios de níquel, com diâmetro de 15 nm, foram sintetizados usando a técnica de eletrodeposição. Os resultados demonstraram uma significativa dependência angular do campo de ressonância. Além disso, foi constatado que a anisotropia de forma desempenha um papel dominante na anisotropia magnética dos fios, entretanto a anisotropia magnetocristalina não pode ser negligenciada.

Nanofios de Co foram crescidos em membranas de alumina via eletrodeposição (KARTOPU *et al.*, 2009). O diâmetro e comprimento dos nanofios era aproximadamente 200 nm e 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente. O resultado de FMR demonstrou

que quando o campo magnético foi aplicado perpendicularmente, dois picos em aproximadamente 3,6 e 7,5 kG foram evidenciados. No entanto, à medida que o campo externo foi aplicado paralelo ao eixo do fio, esses dois picos se unificam em aproximadamente 6 kG. Os autores atribuíram o pico em 7,5 kG às chamadas ondas de *spin*, as quais estão associadas à anisotropia de superfície do material, responsável por fixar os *spins* na superfície devido à profundidade de penetração magnética do material. No entanto, a origem precisa dessas ondas de *spin* ainda não foi completamente elucidada, podendo receber contribuições significativas de interações de troca, interações magnetostáticas ou interações dipolares de longo alcance. Os autores destacam que é curioso que a onda de *spin* surja apenas quando o campo é perpendicular à superfície lateral dos nanofios, e não quando é paralelo, caso seja originada pela anisotropia de superfície.

Ghaddar *et al.* (2009) sintetizaram nanofios de níquel usando membrana de policarbonato como template. Os fios apresentavam diferentes diâmetros: 50 nm, 80 nm e 100 nm. As medidas de ressonância ferromagnética foram realizadas a 4,2 K e 300 K. Os resultados revelaram que, em temperatura ambiente, a anisotropia magnética é predominantemente governada pela anisotropia de forma. No entanto, a 4,2 K, devido à diferença nas expansões térmicas do níquel e do policarbonato, os efeitos magnetoelásticos exerceram uma considerável influência na anisotropia magnética.

Li *et al.* (2005) investigaram as propriedades magnéticas de matrizes de nanofios de níquel por meio da técnica de ressonância ferromagnética. Duas amostras foram produzidas, com diâmetros dos fios de 20 nm e 35 nm, respectivamente, enquanto o comprimento dos fios foi mantido em 50  $\mu\text{m}$  para ambas as amostras. No estudo, quando um campo magnético externo foi aplicado paralelamente ao eixo dos fios, foi observada apenas uma ressonância. No entanto, quando o ângulo do campo magnético foi perpendicular ao eixo dos fios, ocorreu a ocorrência de duas ressonâncias com menor intensidade. Os autores atribuíram a presença dessas duas ressonâncias à baixa dispersão dos *spins*, um fenômeno associado a campos internos não homogêneos decorrentes de estados quase saturados. Além disso, os autores sugeriram que quanto maior a densidade de empacotamento dos fios, menor seria o campo magnético efetivo, resultando em uma menor capacidade do sistema em confinar os *spins* alinhados longitudinalmente. Em outras palavras, os *spins* longitudinais restantes na amostra com diâmetro de 35 nm eram muito menores em

comparação com a amostra de 20 nm, sob a influência de um campo externo relativamente baixo.

Ebels *et al.* (2001) realizaram um estudo sobre a dependência angular do campo de ressonância em matrizes de nanofios de níquel fabricadas por eletrodeposição usando membranas de polycarbonato como molde. Nesse estudo, os diâmetros dos fios variaram de 35 nm a 500 nm. Todas as amostras exibiram uma forte dependência angular do campo de ressonância. Os autores calcularam o campo efetivo de anisotropia e observaram que seu valor, de 3,4 kOe, era ligeiramente maior do que o campo de desmagnetização de um cilindro infinito com  $2\pi M_S$ , considerando  $M_S = 485 \text{ emu/cm}^3$ . Esse comportamento indicou uma pequena contribuição de anisotropia uniaxial, orientada paralelamente ao eixo do fio, que ainda precisa ser melhor investigada, entretanto, pode estar associada a anisotropia magnetocristalina do níquel e a efeitos magnetoelásticos induzidos pela membrana. De acordo com os autores, as interações dipolares foram negligenciáveis, pois só devem ser consideradas quando a distância média entre os fios se aproxima do diâmetro dos fios.

Ramos *et al.* (2004) sintetizaram nanofios de níquel, usando membranas de alumina como template, e estudaram como a variação do comprimento (2,8, 1,1 e 0,75  $\mu\text{m}$ ) pode influenciar nos espectros de ressonância ferromagnética. A ressonância principal é devida ao modo uniforme e foi identificada para as três amostras, sendo que, picos adicionais de menor intensidade estão associados a excitações de ondas de *spin*. De acordo com os autores, matrizes com grande fator de preenchimento ( $f$ ) apresentam o eixo de fácil magnetização perpendicular ao eixo dos fios. Somado a isso, foi possível calcular a contribuição das interações dipolares  $2\pi M_S (1 - 3f)$  e verificou-se que não há uma relação direta entre essa contribuição e o comprimento dos fios.

Yang *et al.* (2016) estudaram as propriedades magnéticas dinâmicas de nanofios gradientes de FeNi, eletrodepositados em membranas porosas de alumina. Nesse estudo os fios possuíam diâmetro de 80 nm. As medidas de FMR foram realizadas usando um guia de ondas coplanar, com frequências que variaram de 12 GHz até 36 GHz, enquanto o campo estático variou de 0 a 16 kOe. Os resultados observados demonstram que o aumento da frequência de trabalho, originou ressonâncias em campos estáticos com maiores valores. Comparando as direções de aplicação do campo estático, foi constatado que quando esse estava paralelo ao eixo

dos nanofios, foram obtidos os maiores campos de ressonância, independente da frequência de micro-ondas utilizada. Os autores sugerem que devido à desordem estrutural ao longo do fio, utilização simultânea de Fe e Ni, ondas de *spin* podem estar sendo excitadas e contribuindo para modificação dos campos de ressonância. Outra possibilidade, seria a desordem estrutural ao longo do eixo do fio, gerar variação do vetor de onda, responsável por picos secundários no espectro de FMR.

Guerra *et al.* (2022) realizaram simulações micromagnéticas de FMR para nanofios de FeCo com diferentes diâmetros ao longo do fio e constataram que esse tipo de modulação proporciona modificações no campo de ressonância. Recentemente Hu *et al.* (2023) desenvolveram um estudo teórico que investigava as propriedades dinâmicas de magnetização de nanofios magnéticos em zigue-zague. Os autores sugeriram que mudanças na frequência de ressonância podem ser atribuído à variação no campo magnético interno, fortemente influenciado pela anisotropia magnética uniaxial. Um *et al.* (2021) estudaram como matrizes de nanofios magnéticos podem ser usados para desenvolver assinaturas magnéticas usando o sinal de FMR. Através da técnica de eletrodeposição, os autores sintetizaram nanofios de Fe, Co e Ni. As medidas de ressonância ferromagnética revelaram que usando campos DC positivos entre 0 e 15 kOe e campos AC acima de 20 GHz é possível identificar as diferentes ressonâncias de Fe, Co e Ni.

### 3.2 INFLUÊNCIA DA MODULAÇÃO POR COMPOSIÇÃO NAS PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DE NANOFIOS

No estudo conduzido por Doludenko *et al.* (2022), nanofios de Co/Cu e Ni/Cu foram sintetizados usando membranas de policarbonato como template. Para os fios de Co/Cu, os resultados revelaram que a orientação do eixo de fácil magnetização está relacionada à espessura da camada magnética. Quando a espessura da camada excede o diâmetro do nanofio, o eixo de fácil magnetização é alinhado ao longo do fio. Em contrapartida, quando a espessura da camada é menor que o diâmetro do nanofio, o eixo de fácil magnetização torna-se perpendicular ao eixo do nanofio. No caso dos nanofios de Ni/Cu, a histerese magnética exibiu um comportamento semelhante nas duas orientações do campo magnético externo. Além disso, maiores concentração de Cu ao longo do fio resultaram em um aumento significativo da coercividade, embora

detalhes mais específicos sobre esse fenômeno não tenham sido fornecidos no estudo.

Reyes *et al.* (2016) utilizaram a técnica de holografia eletrônica combinada com simulações micromagnéticas para investigar os estados magnéticos remanescentes de nanocilindros multicamadas de Co/Cu. Para tornar mais precisas as simulações, dados estruturais e químicos obtidos por microscopia eletrônica de transmissão foram incorporados. Os pesquisadores destacaram a forte dependência das interações magnéticas em relação às propriedades estruturais das camadas, tais como diâmetro, espessura e espaçamento, além da composição química. Através de espectroscopia de perda de energia eletrônica, foi confirmado que apenas uma pequena quantidade de Co é incorporada nas camadas de Cu. No entanto, uma quantidade de aproximadamente 15% de Cu foi observada nas camadas de Co. Além disso, os resultados revelaram que determinadas camadas apresentaram uma transição do acoplamento antiparalelo para a formação de vórtices magnéticos.

Kac *et al.* (2022) investigaram a influência da adição de Cu nas propriedades estruturais e magnéticas de nanofios contínuos FeCu e multisegmentados Fe/Cu, eletrodepositados em membranas de policarbonato. Os resultados magnéticos revelaram a presença de uma anisotropia magnética nos nanofios, com o eixo de magnetização fácil alinhado ao longo dos fios. Além disso, observou-se um comportamento complexo nos nanofios multicamadas, no qual a interação entre a anisotropia magnética e as interações dipolares intercamadas foi fortemente afetada pela espessura de Cu e pelo teor de Cu nas camadas de Fe.

Zsurzsa *et al.* (2022) investigaram a influência da camada de cobre nas propriedades estruturais e magnéticas de fios de NiCo/Cu. Em relação às propriedades estruturais, verificou-se que o método Williamson-Hall forneceu valores de tamanho de cristalito significativamente superior em comparação com os obtidos pela equação de Scherrer, especialmente para camadas de cobre com espessura acima de 1,5 nm. No que diz respeito às propriedades magnéticas, foi constatado que, à medida que a espessura da camada de cobre aumentava, o campo coercitivo apresentava um aumento significativo, enquanto a remanência sofria uma diminuição notável.

Abbas *et al.* (2022) eletrodepositaram fios de FeNi/Cu usando membranas de alumina como template. Nessa pesquisa, as camadas de Cu foram depositadas com espessura constante de 3 nm, enquanto a camada ferromagnética (FeNi) apresentava

espessuras variando de 26 nm a 227 nm. Os resultados experimentais revelaram um aumento na magnetização de saturação com o aumento da espessura da camada FeNi. No entanto, o valor mais alto de coercividade foi observado para a camada FeNi com espessura de 80 nm. Infelizmente, uma explicação convincente para o comportamento não constante da variação da coercividade não foi fornecida, deixando espaço para investigações adicionais nessa área de pesquisa.

Marqués-Marchán *et al.* (2022) realizaram uma investigação sobre o processo de reversão da magnetização em nanofios multisegmentados de CoNi/Cu. Por meio de medidas de microscopia de força magnética, foram reveladas configurações magnéticas complexas em cada segmento magnético, sendo que em alguns casos, foram observadas configurações que indicavam a presença de um vórtice ou dois vórtices com quiralidades diferentes. Além disso, medidas de magnetorresistência sugeriram que a reversão da magnetização não ocorre em uma única etapa. As etapas intermediárias na reversão da magnetização foram atribuídas à evolução do momento magnético na superfície do fio antes da magnetização do núcleo, confirmando que a magnetização de todos os segmentos de CoNi não revertem simultaneamente. Adicionalmente, foi demonstrado que devido à diferença de contraste nas imagens de microscopia de força magnética, a magnetização do núcleo experimenta uma competição entre a anisotropia de forma e a anisotropia magnetocristalina transversal.

Nagao *et al.* (2022) investigaram como a variação da composição da liga Co-Ni em nanofios Co-Ni/Cu podem influenciar suas propriedades magnéticas. Os autores afirmam que quando a amostra possui um único domínio, o processo de reversão da magnetização segue um modo de rotação coerente, conforme previsto pelo modelo de Stoner-Wohlfarth. Por outro lado, quando a amostra apresenta uma estrutura multidomínio, o processo de reversão da magnetização ocorre por meio do movimento da parede de domínio. Acrescido disso, os autores destacam que no processo de magnetização, os defeitos na estrutura cristalina, como contornos de grão e deslocamentos, reduzem o campo de anisotropia magnética. No entanto, os autores não investigaram especificamente como a modulação por composição afeta os parâmetros estruturais, tais como tamanho de cristalito, deformação da rede e densidade de discordância, e como esses parâmetros se relacionam com o comportamento magnético das amostras.

Mardaneh *et al.* (2022) investigaram o impacto da modulação por composição nas propriedades magnéticas de nanofios Ni/Cu. Observou-se que todas as amostras

apresentaram anisotropia magnética, com o eixo de magnetização fácil alinhado paralelamente ao eixo do fio. Os autores afirmam que, ao aumentar a espessura da camada de cobre, a interação magnetostática entre nanofios adjacentes diminui devido ao efeito do acoplamento dipolo-dipolo entre as camadas de Ni serem reduzido. Esse efeito faz com que ocorra uma redução na diferença de energia entre os eixos longitudinais e transversais, conseqüentemente, levando a uma diminuição na coercividade.

Recentemente, um estudo realizado por Nemati *et al.* (2023) investigou o efeito da modulação por composição nas propriedades estruturais e magnéticas de fios multisegmentados FeCo/Cu. Neste estudo, a espessura da camada de FeCo variou de 23 nm a 225 nm, enquanto a camada de Cu variou de 2 nm a 50 nm. Os resultados obtidos por difração de raios-X revelaram que, para espessuras da camada de Cu inferiores a 10 nm, os picos correspondentes a esse metal foram praticamente indetectáveis. No que diz respeito às propriedades magnéticas, devido ao acoplamento significativo entre as camadas de FeCo, o comportamento magnético dos nanofios multicamadas assemelhou-se ao dos nanofios de liga quando a espessura da camada de cobre era de 2 nm. Entretanto, quando a espessura da camada de cobre ultrapassou 5 nm, observou-se um aumento contínuo na coercividade, indicando o comportamento esperado para nanofios multicamadas.

Neste momento, é válido destacar que poucos estudos utilizaram a técnica de ressonância ferromagnética para entender a influência da modulação sobre as propriedades magnéticas dos nanofios, entretanto, os estudos abaixo merecem destaque. Ababei *et al.* (2011) estudaram as propriedades magnéticas de nanofios contínuos  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  e multisegmentados  $\text{Ni}_{80}\text{Fe}_{20}$  (50 nm) / Cu (10 nm) eletrodepositados em membranas porosas de alumina, com diâmetro dos poros igual a 35 nm. Os autores estudaram a dependência angular do campo ressonante e constataram forte anisotropia magnética para ambas amostras, além de confirmarem que a direção paralela ao eixo dos fios é a de fácil magnetização. A presença de camadas não ferromagnéticas causou redução na anisotropia magnética axial dos fios, sendo que o formato das curvas de dependência angular do campo ressonante para ambas amostras, indicam um campo efetivo positivo.

No estudo realizado por Palmero *et al.* (2016), foram investigados os efeitos do recozimento e da dopagem com cobre nas propriedades magnéticas de nanofios de  $\text{Fe}_{30}\text{Co}_{70}$  com diferentes diâmetros. Os autores observaram que, após o recozimento,

a linha de FMR é deslocada para campos magnéticos mais elevados. Além disso, constatou-se que o deslocamento é ainda maior quando uma pequena quantidade de cobre é adicionada à liga. O recozimento a 900 K resultou em um aumento no tamanho dos cristalitos, o que contribuiu para um aumento significativo na densidade de energia de anisotropia magnetocristalina, sendo que esse aumento foi duas vezes maior para as amostras dopadas com cobre. Os autores atribuíram esse comportamento à indução de uma maior tensão na estrutura cristalina dos fios. Este estudo demonstrou que o diâmetro dos fios e a interface com o molde de alumina não exercem uma influência significativa no aumento da energia de anisotropia magnetocristalina.

No estudo conduzido por Almeida *et al.* (2023), foi investigada a influência da modulação da composição dos fios FeNi no campo de anisotropia magnética, por meio do uso de técnicas de magnetometria da amostra vibrante e ressonância ferromagnética. Os autores ressaltaram que a anisotropia magnética efetiva decorre da contribuição da anisotropia de forma e das interações dipolares, enquanto desconsideraram a influência da anisotropia magnetocristalina. No entanto, os autores não exploraram a relação entre a modulação da composição e o tamanho dos cristalitos, a deformação da rede cristalina e a densidade de discordâncias, assim como seu impacto nas propriedades magnéticas do material.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

### 4.1 PREPARAÇÃO DAS MEMBRANAS POROSAS

Membrana porosa de alumina comercial (47 mm de diâmetro - Whatman®) com espessura de 60 µm e diâmetro dos poros de aproximadamente 250 nm foram usadas como template para crescimento dos nanofios magnéticos. Inicialmente, foram preparadas duas amostras, AM-1 e AM-2. Nesse procedimento, uma das faces da membrana foi metalizada com aproximadamente 200 nm de Au, utilizando uma evaporadora BAL-TEC modelo SCD 050; esse procedimento é um método convencional, onde a camada metálica atua como eletrodo de trabalho durante o processo de crescimento dos nanofios. Entretanto, em busca de otimizar o processo de formação do eletrodo de trabalho, uma terceira amostra, AM-3, foi preparada usando uma rota alternativa e inédita, descrita abaixo, onde o custo do processo foi reduzido. Para confirmar a reprodutibilidade desse método, posteriormente foram fabricadas as amostras AM-4, AM-5 e AM-6. Na **Tabela 2** é possível observar as principais diferenças entre as seis amostras.

Tabela 2 – Descrição do eletrodo de trabalho e composição dos fios usado para cada amostra

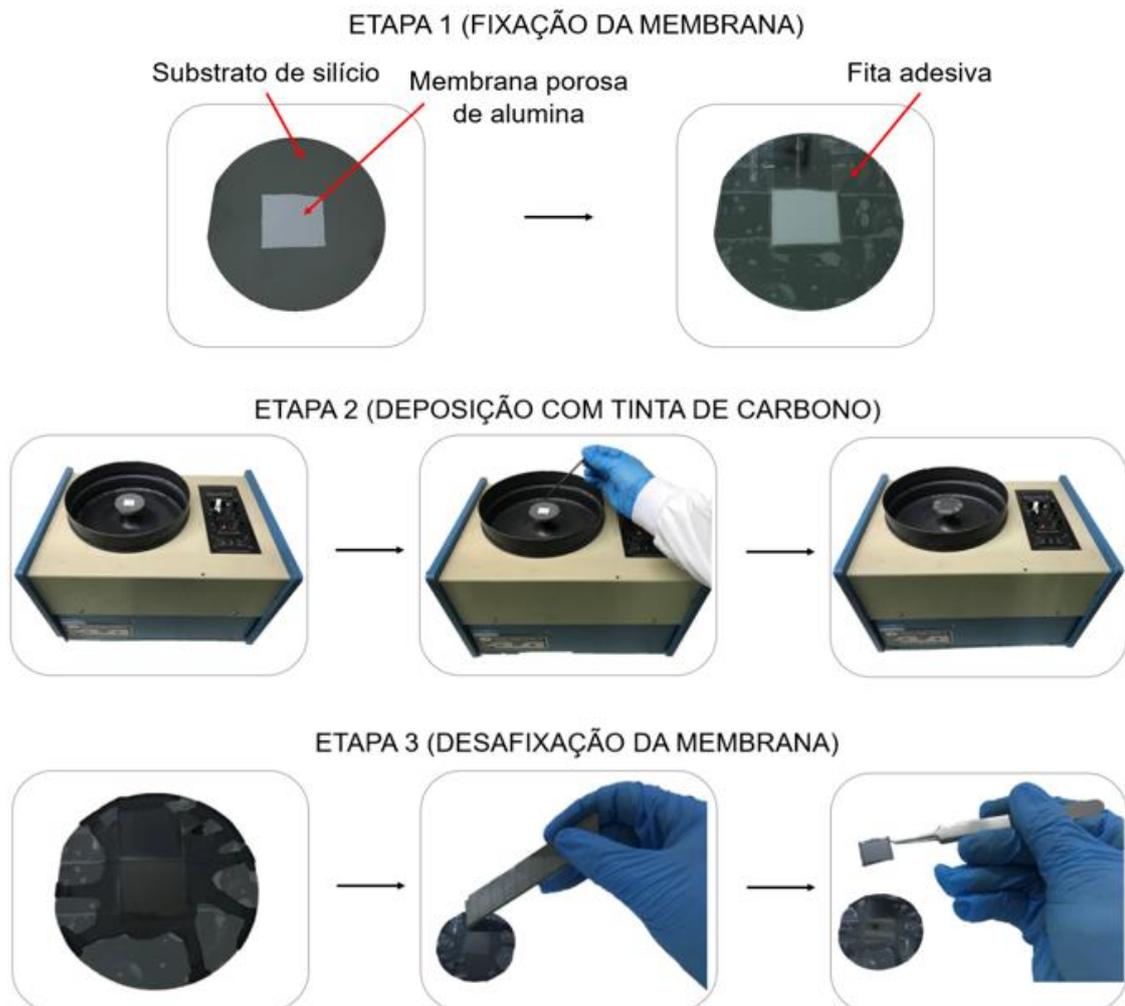
Amostra	Eletrodo de Trabalho	Composição dos Fios
AM-1	Ouro	Contínuos
AM-2	Ouro	Modulados
AM-3	Carbono	Modulados
AM-4	Carbono	Contínuos
AM-5	Carbono	Modulados
AM-6	Carbono	Modulados

Fonte: O autor (2023)

O procedimento inédito descrito anteriormente, consiste em utilizar tinta condutiva de carbono comercial (*Colloidal Graphite in Isopropanol – 20% Solids – SPI Supplies*), comumente usada para microscopia, para atuar como eletrodo de trabalho. O processo de obtenção desse eletrodo de trabalho pode ser observado na **Figura 17**. O principal benefício do uso de tinta condutiva de carbono para fabricação do eletrodo de trabalho é a redução do custo, quando comparado ao método

convencional, ou seja, deposição com Au. Para obtenção de uma camada condutora de carbono com boa uniformidade, a técnica de *spin coating* é fundamental. Inicialmente, as extremidades da membrana de alumina foram fixadas com fita adesiva em um substrato de silício. Posteriormente, 0,5 mL de tinta de carbono foi aplicada sobre uma das faces da membrana, de modo a cobrir toda área superficial. A membrana foi submetida a 300 rotações por minuto (rpm) durante 1 minuto, para garantir um espalhamento homogêneo por toda superfície da membrana, seguido de 1000 rpm durante 1 minuto, para total evaporação do solvente que contém na tinta condutiva de carbono comercial.

Figura 17 – Representação esquemática do processo de obtenção do eletrodo de trabalho em membrana porosa de alumina usando tinta condutora de carbono



Fonte: O autor (2023)

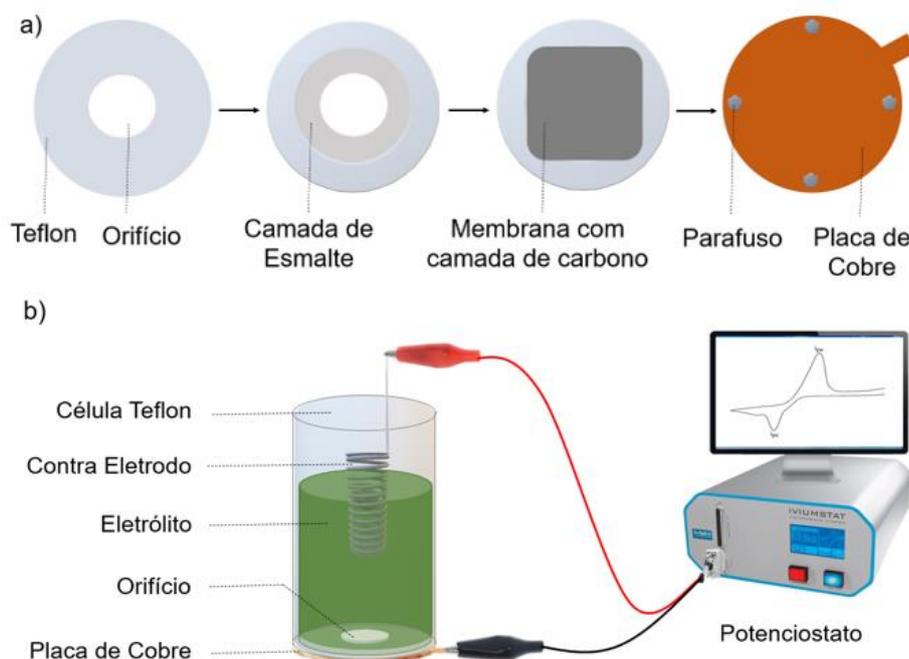
## 4.2 ELETRÓLITO

Matérias primas, como sulfato de níquel hexahidratado [NiSO<sub>4</sub>.6H<sub>2</sub>O], sulfato de cobre pentahidratado [CuSO<sub>4</sub>.5H<sub>2</sub>O] e ácido bórico [H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub>], obtidos da Sigma Aldrich Brasil, foram usados para obtenção do eletrólito; como solvente foi usado água destilada. Quantidades estequiométricas dos reagentes foram misturados da seguinte forma: NiSO<sub>4</sub> (0,5 M), CuSO<sub>4</sub> (0,05 M), H<sub>3</sub>BO<sub>3</sub> (0,5 M) e 50 mL de água destilada. A solução foi submetida à agitação contínua durante 30 minutos em temperatura ambiente. Esse modelo de solução eletrolítica foi usado para todas as amostras desta pesquisa.

### 4.3 CÉLULA ELETROLÍTICA

Uma célula eletrolítica de Teflon composta por dois eletrodos (eletrodo de trabalho e contra eletrodo) foi utilizada para eletrodeposição dos nanofios magnéticos. Uma liga não magnética de Ni/Cr, no formato de espiral, foi usada como contra eletrodo.

Figura 18 – Ilustração do processo de eletrodeposição para crescimento de nanofios magnéticos. a) visão da parte inferior da célula eletrolítica e b) célula eletrolítica de teflon composta por eletrodo de trabalho e contra eletrodo, ambos controlados por um potenciostato



Fonte: O autor (2023)

Aqui, é importante ressaltar que um grande desafio de engenharia precisou ser solucionado em busca de garantir fechamento do circuito elétrico sem danificar a membrana de alumina comercial, que é um material frágil devido sua pequena espessura e propriedades físico-químicas. Para isso, esmalte natural comercial foi usado para promover uma camada de vedação e amortecimento responsável por garantir a estanqueidade do sistema e a conservação física da membrana, respectivamente. Esse procedimento pode ser evidenciado na **Figura 18**.

#### 4.4 CRESCIMENTO DOS NANOFIOS

Um potenciostato modelo INVIUMSTAT.XR foi utilizado para controlar os parâmetros da eletrodeposição. Para AM-1 e AM-2 o potenciostato foi operado no modo cronopotenciometria (corrente fixa e tensão variando em função do tempo), enquanto o modo cronoamperometria (tensão constante e corrente variando em função do tempo) foi usado para AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6. A diferença entre os parâmetros de deposição pode ser visualizada na **Tabela 3**.

Tabela 3 – Parâmetros de deposição para síntese dos nanofios magnéticos

Amostra	Deposição	Corrente/Tensão	Tempo (seg)	Ciclos
AM-1	Níquel	- 20 mA	1200	1
AM-2	Níquel	- 20 mA	80	10
	Cobre	- 4 mA	40	
AM-3	Níquel	- 4 V	60	10
	Cobre	- 2 V	60	
AM-4	Níquel	- 4 V	2400	1
AM-5	Níquel	- 4 V	60	20
	Cobre	- 2 V	30	
AM-6	Níquel	- 4 V	60	20
	Cobre	- 2 V	60	

Fonte: O autor (2023)

## 5 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

O presente capítulo tem como objetivo descrever sucintamente as técnicas de caracterizações utilizadas nesta pesquisa. A técnica de difração de raios X foi utilizada para analisar a estrutura cristalina das amostras. Na seção 5.2 é possível entender conceitos básicos sobre microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva, que foram utilizadas para investigar a morfologia e composição química dos nanofios magnéticos. Na seção 5.3 são expostos conceitos básicos sobre a técnica de magnetometria da amostra vibrante, usada para obter as curvas de magnetização em função do campo. Por fim, na seção 5.4 são descritos princípios fundamentais sobre a técnica de ressonância ferromagnética, uma das técnicas mais utilizadas para estudar as propriedades magnéticas de materiais ferromagnéticos.

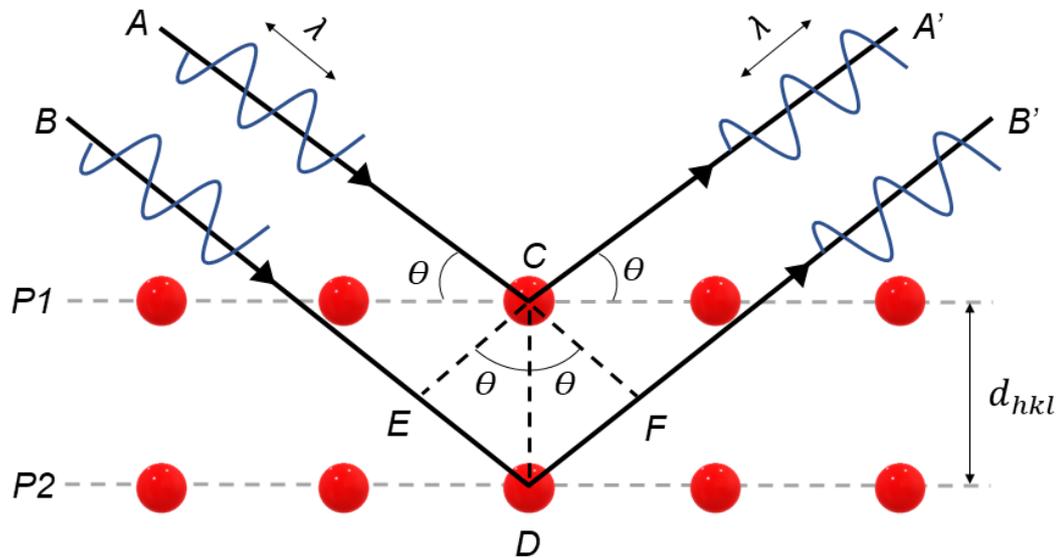
### 5.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Difração de raios X é uma técnica de caracterização não destrutiva amplamente utilizada para investigar a estrutura cristalina de nanomateriais (CASTRO-LOPES *et al.*, 2020). Esse tipo de análise fornece informações importantes, como identificação de fase, orientação preferencial de crescimento, tamanho de cristalito e pureza da amostra (HOLDER; SCHAAK, 2019). Os raios X são um tipo de radiação eletromagnética com alta energia e pequeno comprimento de onda, sendo a magnitude desse comprimento de onda da ordem dos espaçamentos atômicos presentes nos sólidos (MARGARITONDO; HWU, 2021). Quando um feixe de raios X incide sobre um material sólido, uma fração desse feixe é espalhada em todas as direções pelos elétrons que estão associados a cada átomo que se encontra na trajetória do feixe (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020). A **Figura 19** apresenta as condições necessárias para ocorrência da difração de raios X em um sólido com arranjo periódico de átomos.

Na **Figura 19** é possível observar a representação de dois planos atômicos paralelos  $P1$  e  $P2$ , os quais possuem os mesmos índices de Miller ( $hkl$ ) e estão separados por uma distância interplanar ( $d_{hkl}$ ). Dois feixes de raios X ( $A$  e  $B$ ) paralelos e monocromáticos com comprimento de onda ( $\lambda$ ) incidem sobre os planos  $P1$  e  $P2$  com uma angulação igual a  $\theta$ . Desse modo, os feixes são difratados ( $A'$  e  $B'$ ) pelos átomos  $C$  e  $D$ . Se a soma do segmento  $ED$  com o segmento  $DF$  for igual a um número

inteiro ( $n$ ) de comprimento de onda, uma interferência construtiva de  $A'$  e  $B'$  também ocorrerá em um ângulo  $\theta$ .

Figura 19 – Esquema ilustrativo do fenômeno de difração de raios X



Fonte: Adaptada a partir de Lamas *et al.* (2017)

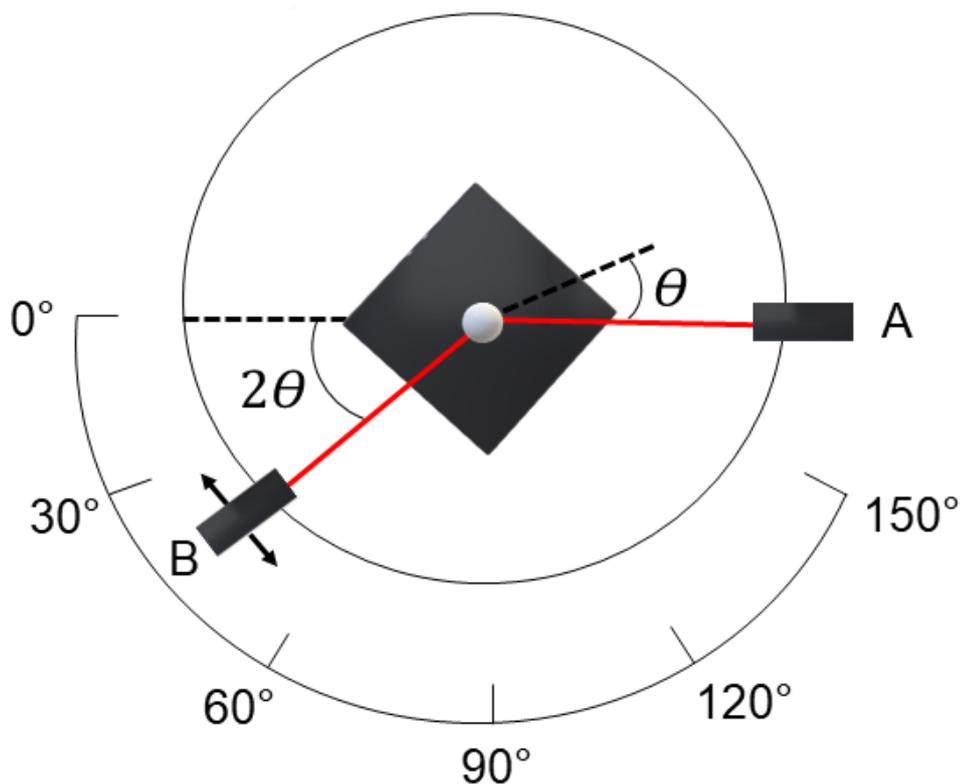
Essa condição para ocorrência da difração é conhecida como lei de Bragg, conforme a **equação 5.1**. A lei de Bragg é uma expressão de fácil entendimento onde o comprimento de onda dos raios X e a distância interplanar estão relacionados com o ângulo de difração (GARCIA, 2017). Caso essa condição de difração não seja atendida, o resultado será de natureza não construtiva e o feixe espalhado terá baixa intensidade (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020).

$$\begin{aligned} n \lambda &= d_{hkl} \sin \theta + d_{hkl} \sin \theta \\ n \lambda &= 2d_{hkl} \sin \theta \end{aligned} \quad (5.1)$$

Difratômetro é o equipamento utilizado para determinar os ângulos em que ocorrem as difrações (ALI; CHIANG; SANTOS, 2022); seu esquema de funcionamento está representado na **Figura 20**. Uma amostra, ilustrada por uma esfera branca, é colocada sobre uma superfície plana que atua como porta amostra. Uma fonte de raios X, representado pela letra A, emite um feixe de raios X monocromático que incide sobre a superfície da amostra. É comum utilizar colimadores para produzir um feixe focado e bem definido, e um filtro para proporcionar um feixe praticamente

monocromático (GARCIA, 2017). As intensidades dos feixes difratados são detectados por um contador, ilustrado pela letra *B*. O contador está instalado sobre uma plataforma que possibilita sua movimentação em torno do eixo da amostra. A plataforma e a amostra estão acopladas mecanicamente, dessa forma, sempre que uma rotação da amostra em um ângulo  $\theta$  for realizada, o contador experimentalmente realizará uma rotação  $2\theta$ , garantindo assim que os ângulos de incidência e reflexão serão mantidos iguais um ao outro durante todo o experimento. É importante observar que a amostra, a fonte de raios X e o contador estão localizados no mesmo plano (CALLISTER-JUNIOR; RETHWISCH, 2020).

Figura 20 – Diagrama esquemático de um difratômetro de raios X



Fonte: Adaptada a partir de Žmojda *et al.* (2020)

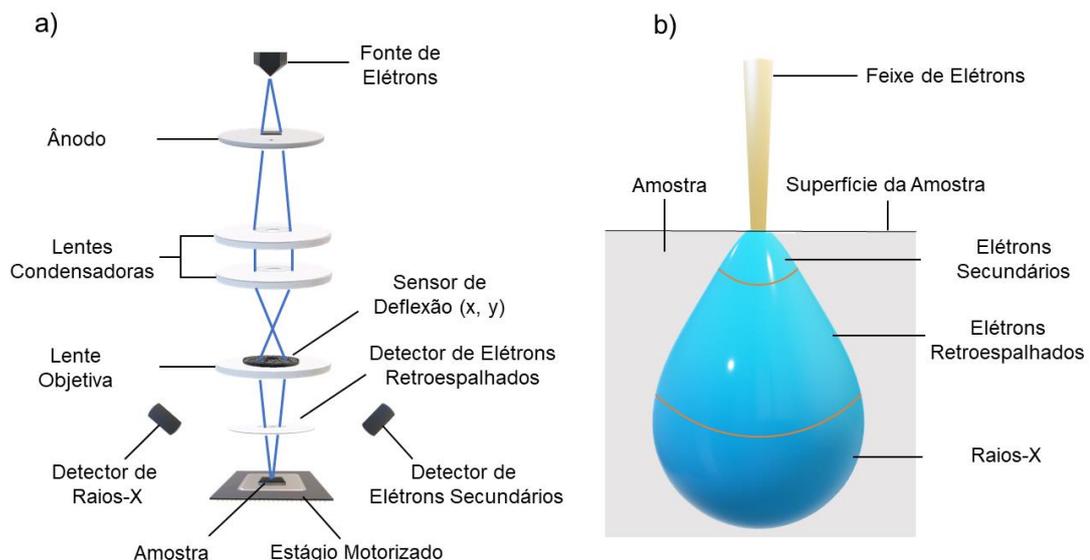
A estrutura cristalina dos nanofios magnéticos contínuos e modulados por composição foram investigadas por difração de raios X usando um difratômetro RIGAKU SMARTLAB dotado com filtro de níquel e usando radiação Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,541874 \text{ \AA}$ ). Para AM-1 e AM-2 foi utilizado um intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $30^\circ$  e  $80^\circ$ , enquanto para AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6 o intervalo  $2\theta$  foi entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ . Os intervalos foram selecionados de acordo com os picos de maior intensidade do ouro

e do carbono, em aproximadamente  $38^\circ$  e  $27^\circ$ , respectivamente. Para todas as amostras foi usado um passo de  $0,03^\circ$  e taxa de aquisição de  $1^\circ/\text{min}$ . Esse equipamento está localizado no Departamento de Física da UFPE.

## 5.2 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

Microscopia eletrônica de varredura é uma técnica usada para examinar a morfologia de diversos tipos de materiais (RYDZ; ŠIŠKOVÁ; ANDICSOVÁ ECKSTEIN, 2019). A simplicidade de preparo e fácil manuseio das amostras tornaram essa técnica microscópica uma das mais utilizadas no ramo da física, química e ciência de materiais. MEV permite caracterizar amostras condutoras e não condutoras, entretanto, no último caso, é necessário depositar uma camada condutora ultrafina na superfície do material; esse tratamento tem como objetivo eliminar ou reduzir a carga elétrica que se acumula rapidamente em uma amostra não condutora quando é escaneada por um feixe de elétrons (GOLDSTEIN *et al.*, 1992). O princípio de funcionamento da MEV é apresentado na **Figura 21**.

Figura 21 – Princípio do microscópio eletrônico de varredura. a) Trajetória percorrida pelo feixe de elétrons até atingir a amostra e b) Interações existentes entre o feixe de elétrons e a amostra



Fonte: Adaptada a partir de Vernon-Parry (2000)

Em um microscópio eletrônico de varredura existe uma fonte de elétrons constituída por cátodos termiônicos que podem ser de tungstênio ou hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ) ou por cátodos do tipo *field-emission gun* (FEG). Uma das principais

diferenças entre eles é o tempo de vida, enquanto o termiônico tem expectativa de 100 horas o FEG apresenta tempo de vida superior a 5000 horas (CARTER; WILLIAMS, 2009). Dessa forma, os elétrons de cátodos termiônicos ou de FEG são acelerados, em alto vácuo, por uma diferença de tensão entre o cátodo e o ânodo que pode variar de 0,1 a 50 keV (REIMER, 1998). Posteriormente, o feixe de elétrons atravessa lentes condensadoras e objetiva usadas para focar ou espalhar o feixe de elétrons sobre a superfície do espécime. Quando o feixe de elétrons varre a superfície da amostra várias interações acontecem, conforme observado na **Figura 21 b**.

No microscópio eletrônico de varredura dois tipos de elétrons são normalmente detectados: elétrons secundários e elétrons retroespalhados (SLÓWKO; WIATROWSKI; KRYSZTOF, 2018). Os elétrons secundários se originam na superfície da amostra e são resultados de interações inelásticas entre o feixe de elétrons e o espécime, ou seja, não há mudança na trajetória dos elétrons. Esse tipo de sinal fornece maiores informações sobre a topografia da superfície do material (KOWOLL *et al.*, 2017). Por outro lado, os elétrons retroespalhados são provenientes de regiões mais profundas na amostra e são detectados após a ocorrência de interações elásticas entre o feixe de elétrons e os átomos da amostra. Os sinais provenientes dos elétrons retroespalhados mostram alta sensibilidade a diferenças no número atômico dos elementos presentes no material, resultando em alterações no brilho da imagem (SAGHIRI *et al.*, 2012).

Somado a isso, um terceiro tipo de detecção que utiliza sinais de raios X característicos é comumente utilizado para fornecer importantes informações sobre a composição química da amostra. Essa técnica analítica foi denominada de *energy dispersive spectroscopy* (EDS), sendo seu detector acoplado ao microscópio eletrônico de varredura (VIEIRA *et al.*, 2021). Os sinais obtidos são processados e podem ser ordenados em um espectro levando em consideração o número atômico dos elementos presente no espécime. A técnica de EDS também permite realizar um mapeamento de distribuição elementar, onde os sinais transmitidos atribuem diferentes contrastes correspondentes as áreas de alta concentração dos elementos.

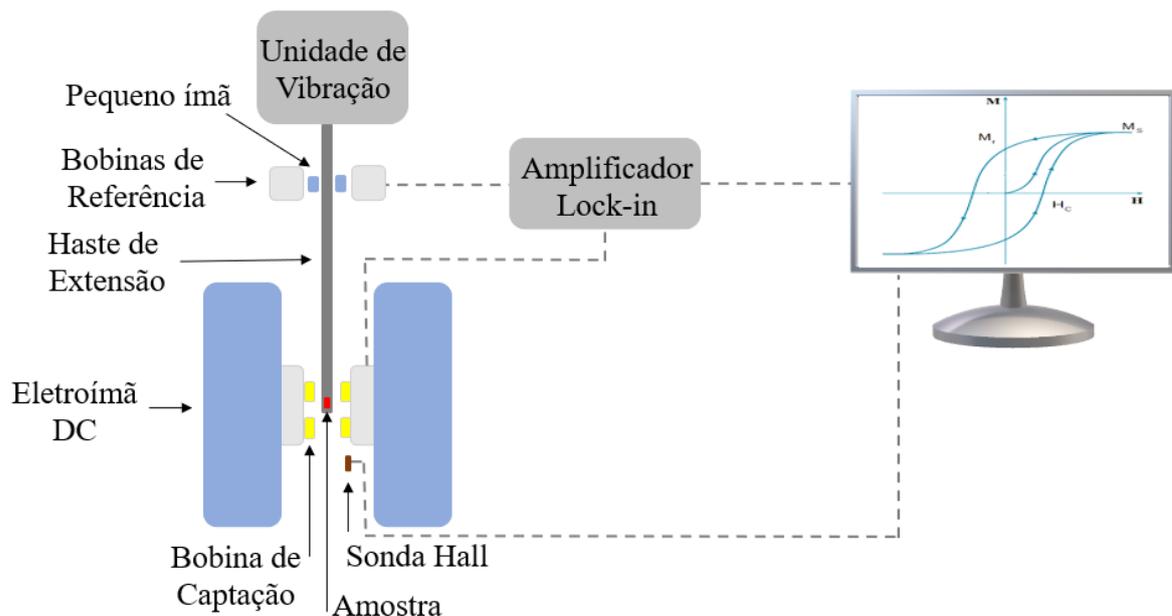
Utilizando as análises de MEV e EDS, importantes informações foram obtidas acerca da morfologia e composição química dos nanofios magnéticos contínuos e multi-segmentados. Para análise da morfologia foi usado um microscópio TESCAN MIRA 3, localizado no Laboratório CHICO situado no Departamento de Química Fundamental da UFPE. Para análise de EDS foi utilizado um microscópio eletrônico

de varredura da marca TESCAN modelo MIRA 3 localizado na Pós-Graduação em Ciência de Materiais da Universidade Federal de Pernambuco.

### 5.3 MAGNETOMETRIA DA AMOSTRA VIBRANTE (VSM)

Magnetometria da amostra vibrante é uma técnica amplamente usada para caracterizar materiais magnéticos. Nesse caso, é possível medir o momento magnético de uma amostra quando ela é vibrada perpendicularmente a um campo de magnetização uniforme. Essa técnica ganhou destaque devido à sua precisão, versatilidade e facilidade de uso. O instrumento e a técnica foram desenvolvidos originalmente na década de 1950 (FONER, 1959). A **Figura 22** apresenta o esquema de funcionamento de um magnetômetro da amostra vibrante.

Figura 22 – Representação esquemática de funcionamento de um magnetômetro da amostra vibrante



Fonte: Adaptada a partir de Phillips *et al.* (2022)

O magnetômetro de amostra vibrante opera através da ativação de um oscilador (unidade de vibração) conectado a uma haste de amostragem, que vibra em uma frequência conhecida, geralmente entre 50 e 100 Hz, e em uma amplitude fixa, normalmente de 1-3 milímetros. O movimento da amostra magnetizada modifica o fluxo magnético que atravessa as bobinas de captação, consequentemente produzindo uma força eletromotriz. O processamento de sinal usando um amplificador

*lock-in* permite a obtenção de altas relações sinal-ruído. Os magnetômetros de amostra vibrante são instrumentos altamente flexíveis e podem ser construídos com eletroímãs convencionais para campos moderados (menores que 2,5 T) ou ímãs supercondutores para campos aplicados maiores. Os conjuntos de bobinas podem ser projetados para detectar momentos magnéticos ao longo de dois eixos ortogonais, permitindo medições vetoriais. Além disso, é possível usar ambientes criogênicos (aproximadamente 2 K) ou de alta temperatura (aproximadamente 1.000 K), fornecendo uma ampla faixa de capacidade de temperatura (embora não necessariamente simultaneamente).

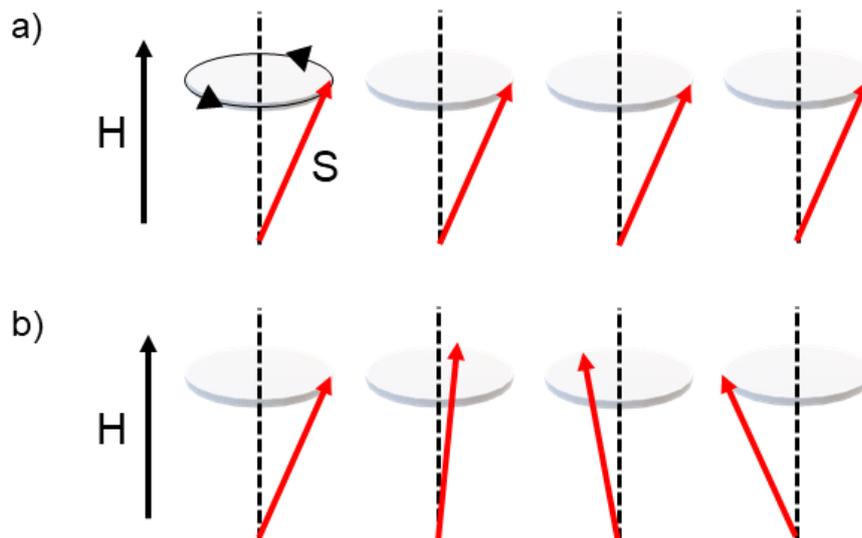
As curvas de magnetização desta pesquisa foram obtidas utilizando um Magnetômetro da Amostra Vibrante (modelo AV7) fabricado pela Microsystem, operando com temperatura de 300 K, e campo magnético máximo de 30 kOe. Este equipamento está localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

#### 5.4 RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA (FMR)

Ressonância ferromagnética é uma técnica experimental versátil, sensível e não destrutiva utilizada para investigar a dinâmica de magnetização de materiais ferromagnéticos (GIL-MONSALVE *et al.*, 2022). Sua versatilidade está associada à possibilidade de investigar amostras em macro e nanoescala, assim como diferentes geometrias, tais como: filmes finos, nanopartículas e nanofios (ARANA *et al.*, 2020; USOV; SEREBRYAKOVA, 2022; GUERRA; VIANA; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2022). Somado a isso, essa técnica possui duas possibilidades de montagem experimental. No primeiro tipo, que foi utilizado nesta pesquisa, a frequência de micro-ondas é fixa e o campo magnético varia, por outro lado, no segundo caso o campo magnético é mantido em um valor constante enquanto é realizado uma varredura com diferentes frequências de micro-ondas. Em ambos os casos, o resultado experimental irá gerar linhas de absorção ressonante (AZEVEDO *et al.*, 2015). Inicialmente, os *spins* da amostra se encontram em uma posição de equilíbrio, entretanto, quando o campo de micro-ondas é aplicado, os *spins* são perturbados, saindo da sua posição inicial. Aqui, é fundamental entender a principal diferença entre os dois modos de excitação de energia possíveis para sistemas ferromagnéticos.

Materiais ferromagnéticos possuem diversos *spins* que estão acoplados por meio de interações de troca (*exchange*) (KARTSEV *et al.*, 2020); essas acontecem devido à existência de momentos magnéticos entre átomos vizinhos. Desse modo, as excitações causadas aos sistemas ferromagnéticos se devem a precessões coletivas em torno da sua posição de equilíbrio. Existem dois modos de excitação de energia no experimento de FMR, a saber: modo uniforme e modo coletivo (REZENDE, 2022). O modo uniforme pode ser classificado como a excitação de menor energia, no qual os *spins* precessionam em torno do campo magnético externo, mantendo-se de forma organizada, ou seja, paralelo uns aos outros, conforme **Figura 23 a**. Por outro lado, o modo coletivo (**Figura 23 b**) se caracteriza por sua fase de precessão variar no espaço, dando origem as conhecidas ondas de *spin*, sendo seu quantum chamado de magnon (REZENDE; AZEVEDO; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, 2019). Esse nome se deve ao fato de que a diferença entre o primeiro e último *spin* é  $2\pi$ , ou seja, valor que corresponde a um comprimento de onda.

Figura 23 – Representação esquemática dos modos de excitação em sistemas ferromagnéticos. a) modo uniforme e b) modo coletivo. Na figura o *spin* semi-clássico (*S*) precessiona a magnetização quando submetido a aplicação de um campo magnético externo (*H*)

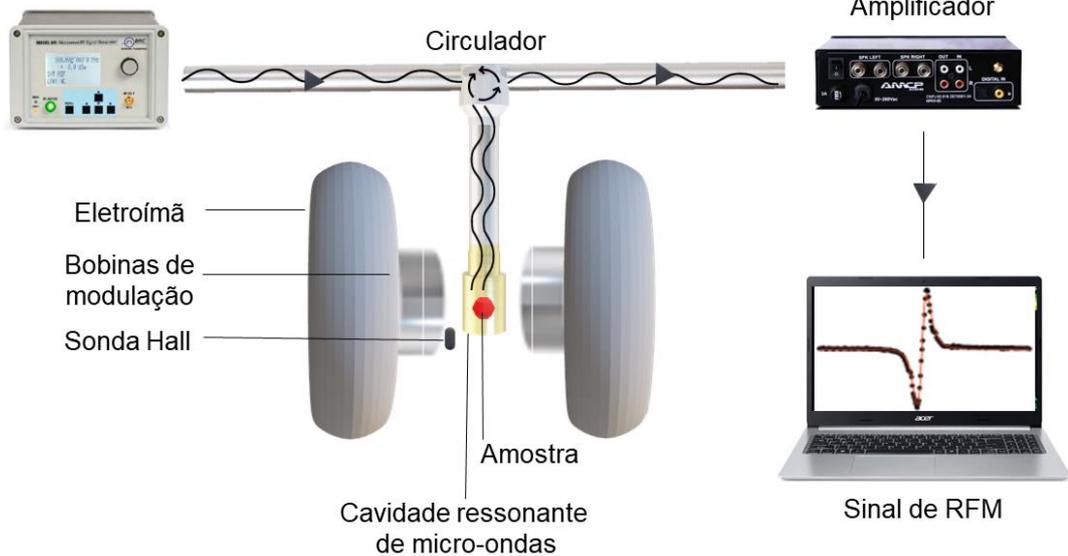


Fonte: Adaptada a partir de Rezende (2022)

A ressonância ferromagnética utiliza um sistema onde a amostra é colocada em uma cavidade ressonante de micro-ondas com uma frequência fixa, enquanto um campo magnético externo é aplicado por um eletroímã através da condição ressonante, conforme **Figura 24**.

Figura 24 – Esquema do espectrômetro de ressonância ferromagnética com modulação de campo

Fonte de micro-ondas



Fonte: Adaptada a partir de Montoya *et al.* (2014)

O eletroímã produz um campo magnético estático, sendo que duas bobinas de modulação, também conhecidas como bobinas de Helmholtz, são usadas para realizar uma pequena modulação no campo estático, fazendo com que a medida seja executada de maneira mais sensível. Finalmente, o sinal de ressonância ferromagnética é convertido em um sinal de baixa frequência por um detector de diodo, e enviado a um amplificador responsável por transmiti-lo para um computador. O sinal obtido pode ser ajustado usando uma função lorentziana, entretanto, devido ao uso das bobinas de modulação, a absorção medida deve ser ajustada usando a derivada da função Lorentziana.

Com base nisso, para obtenção dos espectros de ressonância ferromagnética, esta pesquisa utilizou um espectrômetro *X-band*, onde o campo magnético DC externo é variado e a frequência de micro-ondas é mantida constante em aproximadamente 9,5 GHz. Esse equipamento está localizado no Departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

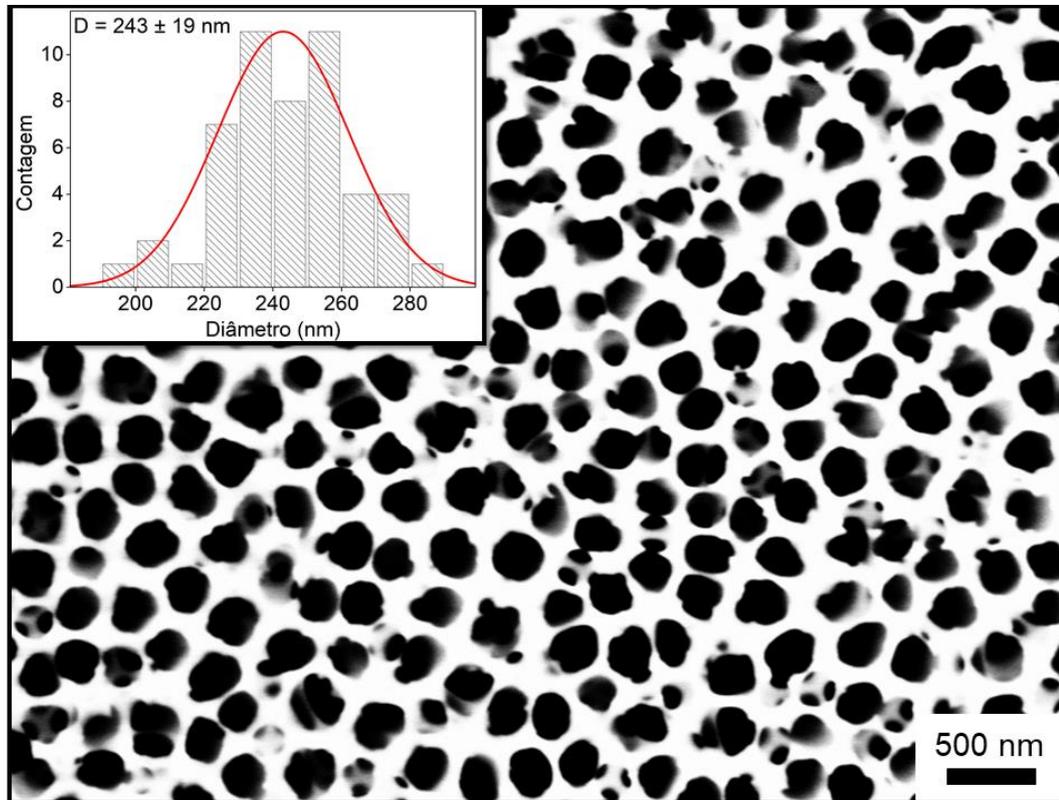
## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Este capítulo tem como objetivo apresentar e discutir os resultados experimentais obtidos para nanofios magnéticos contínuos e modulados por composição, usando ouro (AM-1 e AM-2) e carbono (AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6) como eletrodo de trabalho. A técnica de eletrodeposição foi utilizada para fabricar todas as amostras, que foram investigadas quanto à sua morfologia por meio de microscopia eletrônica de varredura. A composição química dos nanofios foi analisada pela técnica de espectroscopia de energia dispersiva de raios X e a caracterização estrutural foi realizada pela técnica de difração de raios X. Com essas técnicas, foi possível observar a estrutura cristalina e a composição química dos elementos que constituem os nanofios. Além disso, a caracterização magnética foi realizada utilizando a técnica de ressonância ferromagnética e magnetometria da amostra vibrante. Essas medidas permitiram investigar como a modulação por composição pode influenciar as propriedades magnéticas dos nanofios.

### 6.1 ANÁLISE MORFOLÓGICA E COMPOSICIONAL

Para analisar a superfície da membrana porosa de alumina, usada como template, assim como a morfologia dos nanofios magnéticos contínuos e modulados por composição, foram utilizadas imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura. A **Figura 25** apresenta uma imagem de MEV obtida por sinais de elétrons secundários (SE) da superfície da membrana porosa de alumina comercial. Os poros da membrana possuem um formato que se assemelha a círculos e estão relativamente espaçados de maneira uniforme. É importante ressaltar que esta pesquisa utilizou membranas porosas de alumina comercial, fato que reduz significativamente o tempo necessário para obtenção dos nanofios, uma vez que, dispensa o processo de fabricação da membrana anodizando a folha de alumínio (HERNÁNDEZ, 2009). O diâmetro médio dos poros foi estimado usando o *software* de código livre ImageJ, considerando para a contagem aproximadamente 50 poros. O diâmetro médio dos poros foi de 243 nm com desvio padrão de 19 nm. A escolha da membrana comercial com poros de diâmetro médio de 250 nm possibilita a obtenção de nanofios magnéticos com maior massa e área de superfície, facilitando futuras aplicações como sensores magnéticos e dispositivos de armazenamento de dados.

Figura 25 – Imagens de MEV da superfície da membrana porosa de alumina comercial usada como molde para crescimento dos nanofios magnéticos. Na inserção da figura é possível observar um histograma com o diâmetro médio dos poros e seu respectivo desvio padrão

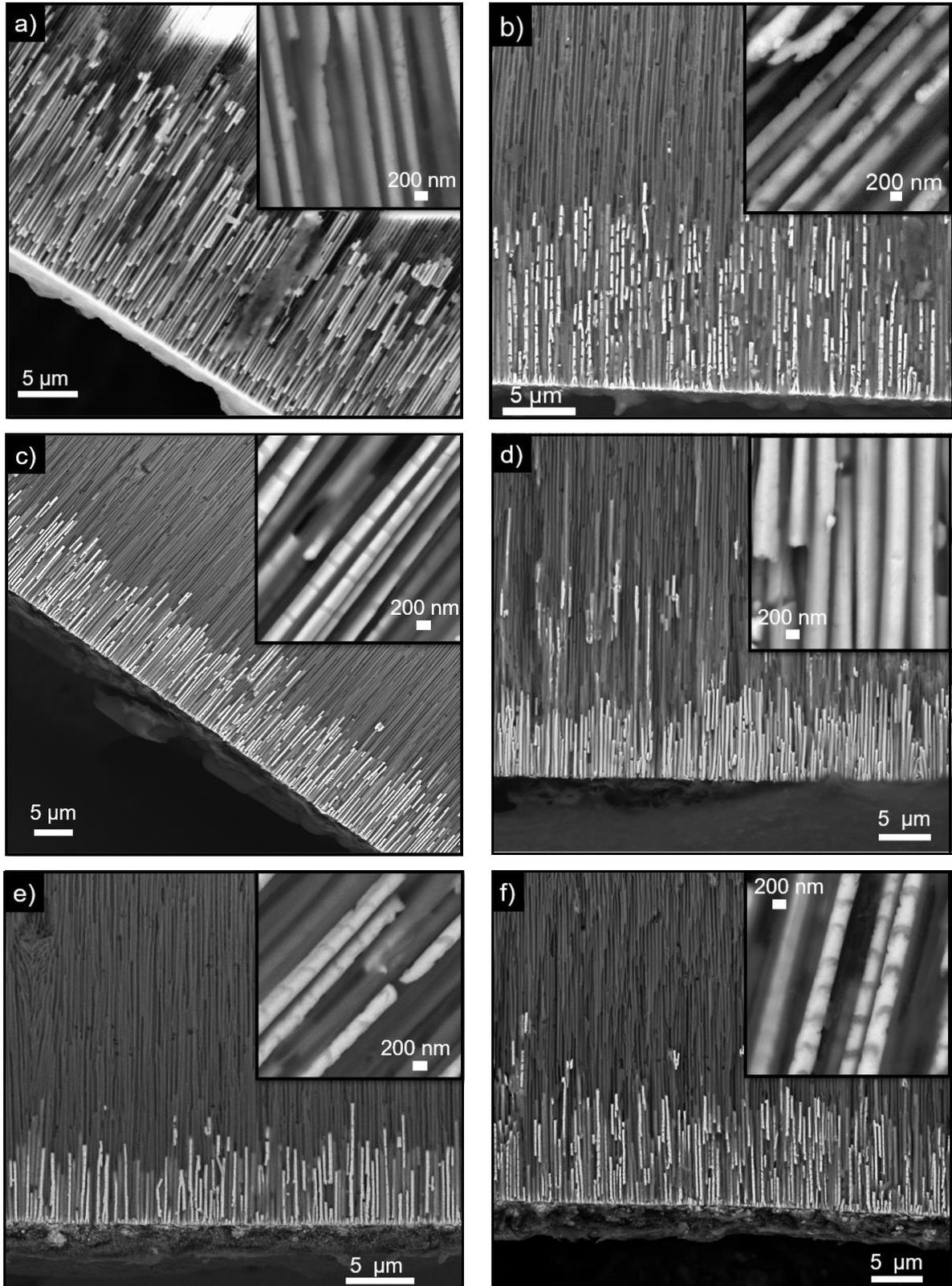


Fonte: O autor (2023)

Na **Figura 26** é apresentado uma imagem de MEV obtidas por elétrons retroespalhados (BSE) da seção transversal da membrana contendo os nanofios magnéticos. É possível observar o crescimento de fios por toda membrana, altamente empacotados, com diâmetros em escala nanométrica e comprimento em escala micrométrica, confirmando uma alta relação comprimento/diâmetro. Nas ampliações da **Figura 26** é possível confirmar a boa qualidade superficial dos fios, caracterizada por pequenas variações do diâmetro do fio, ao longo de seu comprimento. Para fios modulados por composição, os segmentos com maior concentração de cobre aparecem mais escuros, conforme observado nas inserções da **Figura 26**. Artefatos observados no meio dos poros são pedaços de fios que podem ser gerados devido a formação de bolhas de hidrogênio (OLIVEIRA *et al.*, 2023). Fukunaka *et al.* (2006) demonstraram que durante o processo de eletrodeposição, bolhas de hidrogênio podem ser formadas no centro do poro da membrana, induzindo crescimento metálico na parede do poro.

Figura 26 – Imagens de MEV para nanofios dentro de uma membrana de alumina comercial. Nas ampliações é possível observar a boa qualidade superficial dos fios, além do seu caráter nanométrico.

a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6

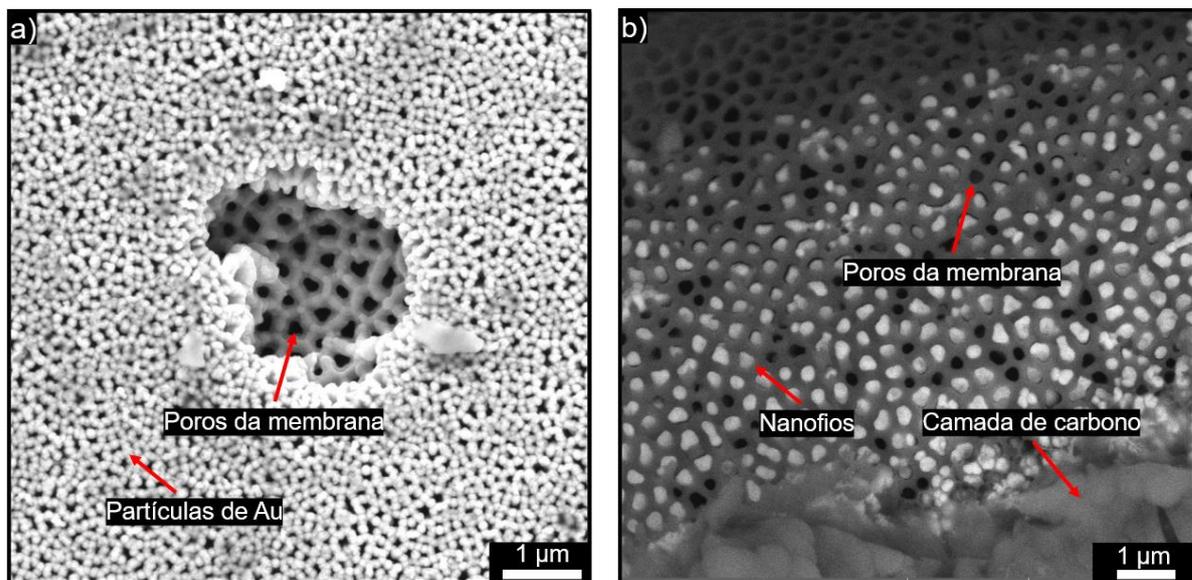


Fonte: O autor (2023)

Com a saída da bolha de hidrogênio, possivelmente o processo de nucleação e crescimento dos nanofios ocorra novamente a partir da parede do poro. Esse comportamento é facilitado pela reação entre os grupos hidroxila presentes na parede dos poros da membrana de alumina e o complexo níquel-borato (GRAHAM *et al.*, 2014). É importante destacar que a existência de artefatos em apenas alguns poros pode estar associada ao fato de que cada poro da membrana atua como uma célula eletrolítica individual (PROENCA *et al.*, 2015).

Comparando a **Figura 26 a** com a **Figura 26 c** é possível perceber a diferença de contraste entre o eletrodo de trabalho usando ouro (cinza claro) e carbono (cinza escuro), localizados na parte inferior das imagens, ponto de partida de crescimento dos fios. Acrescido disso, note que a camada de Au possui espessura nanométrica, enquanto a de carbono possui espessura micrométrica, fato associado ao processo de fabricação do eletrodo de trabalho. Essa pequena espessura da camada de Au, principalmente evidenciada na **Figura 26 b**, pode promover a formação de estruturas tubulares ao invés de fios, devido a formação de ar no centro dos poros, induzindo um crescimento preferencial nas paredes dos poros, entretanto, para confirmar a formação de tubos ao invés de fios, maiores investigações são necessárias (KANIUKOV, 2021; CHENG; LIN; CHEN, 2008).

Figura 27 – Imagens de MEV de uma membrana com diferentes eletrodos de trabalho. a) usando ouro e b) usando tinta condutiva de carbono. A utilização de acetona após a eletrodeposição dos fios permitiu retirar uma quantidade significativa da camada de carbono



Fonte: O autor (2023)

A **Figura 27** demonstra a diferença entre a granulometria da camada de ouro e do carbono, usadas para fabricar o eletrodo de trabalho. Note que as partículas de ouro se sobrepõem deixando uma quantidade razoável de espaços vazios entre elas, enquanto a camada de carbono forma um filme mais homogêneo. É importante destacar que na **Figura 27 b** a maior parte da camada de carbono foi retirada usando acetona, indicando a facilidade de remoção do carbono após a eletrodeposição dos fios; tal comportamento é de grande importância para estudos onde é necessário dissolver a membrana porosa de alumina, para posterior manipulação de um único fio (ALAM *et al.*, 2020). Acrescido disso, a **Figura 27 b** indica a formação de fios, resultado já esperado devido a espessura da camada de carbono ser aproximadamente  $2,1 \pm 0,3 \mu\text{m}$  (OLIVEIRA *et al.*, 2023).

Observando as inserções da **Figura 26**, é possível constatar que o modo de operação do potenciostato influencia na qualidade morfológica dos fios. Para AM-1 e AM-2 foi usado o modo cronopotenciometria, enquanto para AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6 o potenciostato foi operado no modo cronoamperometria. Comparando a amostra AM-1 com AM-4, ambas compostas por fios contínuos, é possível perceber que o modo cronoamperometria promoveu a formação de fios com melhor qualidade superficial (menores variações no diâmetro). Para fios modulados por composição, o método cronoamperometria também apresentou melhor qualidade superficial além de maior controle na espessura da camada com maior concentração de cobre. Esse fenômeno é fortemente evidenciado comparando AM-2 com AM-3, AM-5 e AM-6. Esse resultado era esperado, pois no modo cronoamperometria, onde a tensão aplicada é constante, a redução de  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  para  $\text{Ni}^0$  e  $\text{Cu}^0$  se torna mais eficiente, sendo a corrente, responsável apenas pela quantidade de material que está sendo depositada (ARAÚJO-JÚNIOR, 2019; NEVES-ARAUJO; VON PAULO; PADRÓN-HERNÁNDEZ, 2019).

Os resultados apresentados até aqui demonstram a qualidade dos nanofios comparado a outros estudos recentemente desenvolvidos (NEMATÍ *et al.*, 2023; DU *et al.*, 2022; ANDRADE *et al.*, 2022; BRAN *et al.*, 2021; MORENO *et al.*, 2021). É válido destacar, que os parâmetros microestruturais dos nanofios são de grande importância pois podem influenciar nas propriedades magnéticas do material (HERNÁNDEZ, 2009). Baseado nisso, o comprimento total dos nanofios, e dos segmentos com maior e menor concentração de cobre (para fios modulados por composição), foram devidamente contabilizados usando ImageJ, sendo seus

resultados expressos na **Tabela 4**. O erro nas medidas foi obtido pelo desvio padrão das respectivas medidas.

Tabela 4 – Estimativa do comprimento total e das camadas de Ni e Cu para todas as amostras

Amostra	Elemento	Comprimento do Segmento	Comprimento Total
AM-1	Ni/Cu	-	$7,6 \pm 2,7 \mu\text{m}$
AM-2	Ni/Cu	$1200 \pm 400 \text{ nm}$	$7,6 \pm 2,8 \mu\text{m}$
	Cu	$226 \pm 65 \text{ nm}$	
AM-3	Ni/Cu	$554 \pm 142 \text{ nm}$	$9,4 \pm 1,1 \mu\text{m}$
	Cu	$134 \pm 41 \text{ nm}$	
AM-4	Ni/Cu	-	$7,5 \pm 1,0 \mu\text{m}$
AM-5	Ni/Cu	$310 \pm 65 \text{ nm}$	$5,6 \pm 0,8 \mu\text{m}$
	Cu	$65 \pm 18 \text{ nm}$	
AM-6	Ni/Cu	$380 \pm 71 \text{ nm}$	$8,2 \pm 0,8 \mu\text{m}$
	Cu	$140 \pm 28 \text{ nm}$	

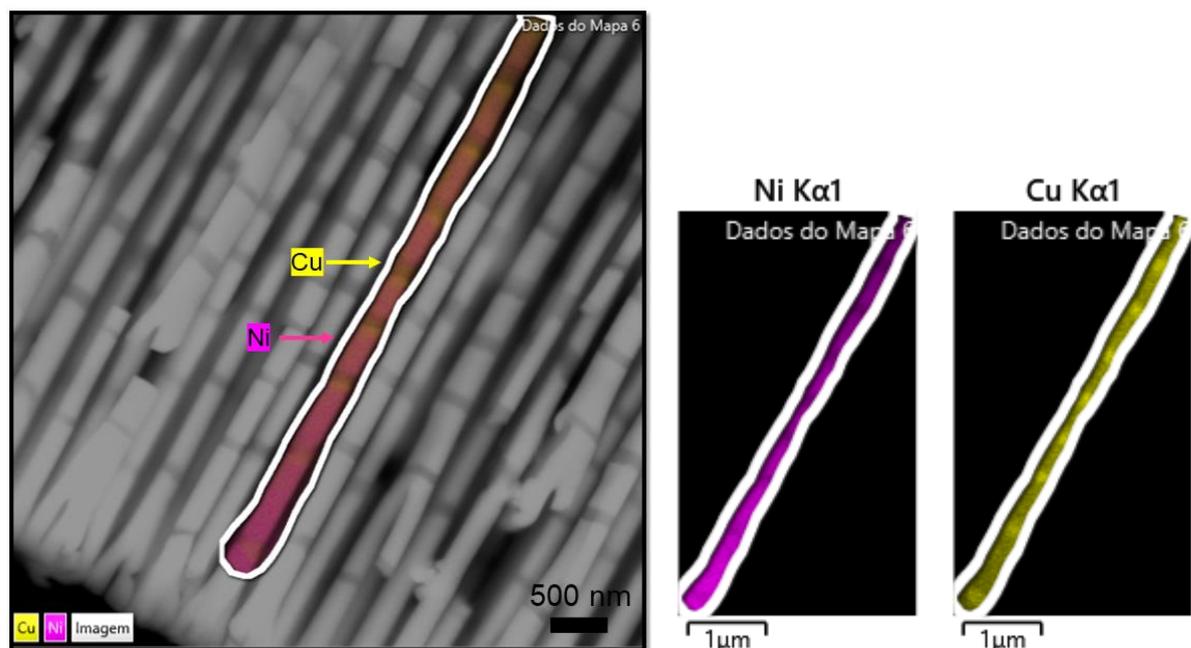
Fonte: O autor (2023)

Para AM-1 e AM-2, o comprimento total dos fios foi relativamente próximo  $7,6 \pm 2,7 \mu\text{m}$  e  $7,6 \pm 2,8 \mu\text{m}$ , respectivamente; esse comportamento está associado ao controle de crescimento dos fios proporcionado pela técnica de eletrodeposição, onde foi utilizado um tempo total de crescimento de 1200 segundos para as duas amostras, conforme detalhado no procedimento experimental deste documento. Comparando AM-1 e AM-2, com AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6 é possível constatar que os maiores desvios padrões pertencem as amostras que usaram ouro como eletrodo de trabalho. Esse resultado indica que a utilização de carbono como eletrodo de trabalho somado ao modo cronoamperometria, promoveu um crescimento mais controlado e uniforme das nanoestruturas dentro da membrana porosa de alumina.

Neste momento, é importante entender os motivos de utilizar níquel e cobre para fabricação dos nanofios, assim como a definição do comprimento dos segmentos com maior e menor concentração de cobre. Nanofios de níquel possuem elevada área de superfície, alta magnetização de saturação, grande campo de anisotropia, boa condutividade elétrica, baixo custo, ótima resistência a corrosão e uma estrutura cúbica de face centrada, sendo de grande interesse para aplicações tecnológicas (SUN *et al.*, 2021; SHARMA *et al.*, 2022). Acerca do comprimento dos segmentos,

para fios modulados por composição, note que o maior comprimento do segmento com maior concentração de níquel foi  $1,2 \pm 0,4 \mu\text{m}$  (AM-2) e o menor comprimento foi  $310 \pm 65 \text{ nm}$  (AM-5). Tais valores foram selecionados, devido as espessuras dessa camada, variando entre 100 nm e 1000 nm, promoverem fortes modificações nas propriedades magnéticas dos nanofios segmentados (MISTONOV *et al.*, 2021). No que diz respeito a camada com maior concentração de cobre, esse elemento foi selecionado principalmente por possuir a mesma estrutura cristalina do níquel, minimizando os efeitos de energia magnetocristalina, além do baixo custo e ótima condutividade elétrica (YU *et al.*, 2021). Neste trabalho, o maior e menor valor para o comprimento dos segmentos com maior concentração de cobre, foi  $226 \pm 65 \text{ nm}$  e  $65 \pm 18 \text{ nm}$ , respectivamente (**Tabela 4**). Tais valores foram estimados por serem inferiores ao comprimento de difusão do cobre em temperatura ambiente, que é de aproximadamente 400 nm (VILLAMOR *et al.*, 2013). Essa característica é de grande importância para entender a influência do cobre na dinâmica de magnetização dos nanofios, minimizando o efeito da conhecida barreira de difusão de *spin*, e contribuindo para estudos de ressonância ferromagnética, spintrônica e magnônica (STERN *et al.*, 2021; MISTONOV *et al.*, 2021).

Figura 28 – Mapeamento elemental da AM-3. É possível observar a presença de Cu nos segmentos de Ni



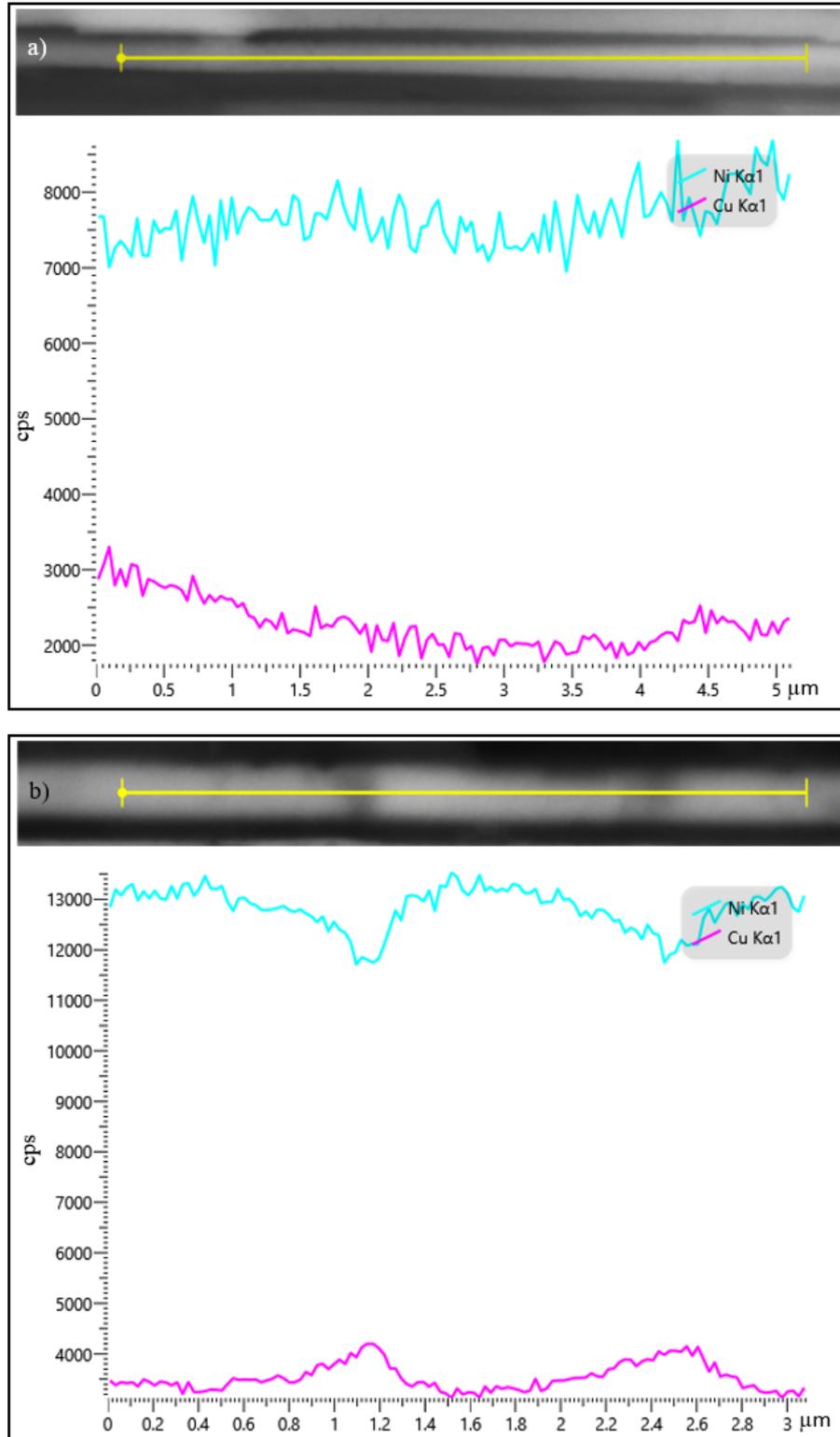
Fonte: O autor (2023)

A utilização de um eletrólito contendo  $\text{Ni}^{2+}$  e  $\text{Cu}^{2+}$  para deposição de fios contínuos e modulados por composição é responsável por contaminar os segmentos de níquel com cobre. **Figura 28** apresenta um mapeamento de distribuição elementar para AM-3. Note que a cor magenta representa Ni, enquanto a cor amarela equivale ao Cu. O resultado indica que os fios são modulados por composição e possuem regiões com maiores e menores concentrações de níquel e cobre (OLIVEIRA *et al.*, 2023). De acordo com Caspani *et al.* (2021), para baixas concentrações de  $\text{Cu}^{2+}$ , a deposição de Cu é limitada por difusão em uma ampla faixa de potencial (de -0,15 a -0,7 V). Além disso, os autores indicaram que se espera que a fração molar de Cu nas camadas ferromagnéticas seja inferior a 10%. Entretanto, para confirmar esse fenômeno nas amostras desta tese, foi realizado um estudo detalhado sobre a composição dos nanofios contínuos e modulados por composição.

**Figura 29** demonstra um mapeamento em linha para AM-1 e AM-2. Observe na **Figura 29 a** que os fios contínuos possuem uma concentração relativamente constante de níquel e cobre ao longo do seu comprimento. Para AM-2 (**Figura 29 b**) os sinais provenientes das áreas mais escuras, representando segmentos de cobre, apresentam uma redução nos sinais de níquel e um aumento nos sinais de cobre. Por outro lado, os sinais provenientes das regiões mais brilhantes, representando segmentos de níquel, demonstram uma tendência oposta.

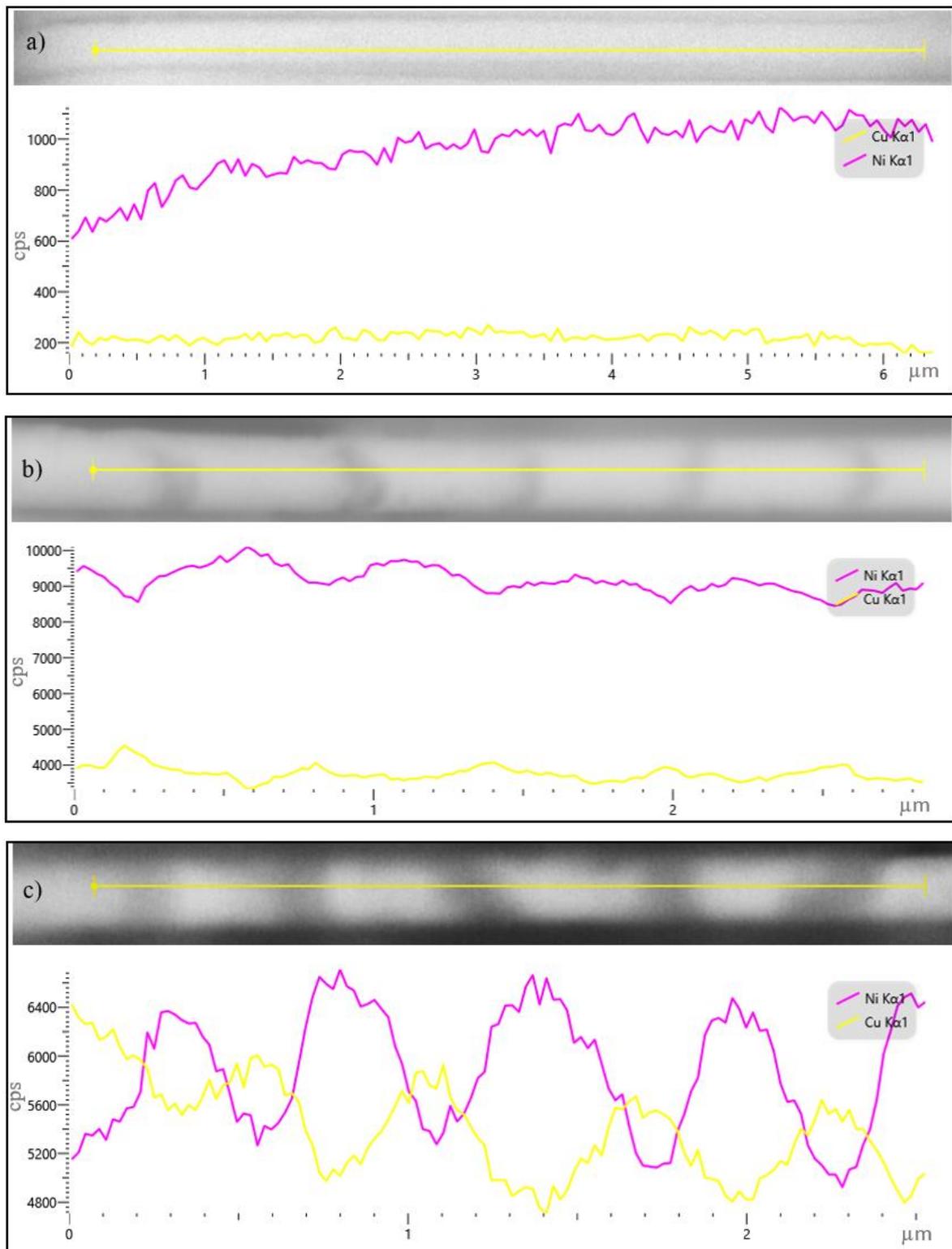
**Figura 30** apresenta o mapeamento em linha para AM-4, AM-5 e AM-6. Para AM-4 (**Figura 30 a**) é demonstrado que os fios possuem uma concentração de níquel e cobre relativamente contínua ao longo do fio. Para AM-5 (**Figura 30 b**) é possível observar o processo de modulação por composição. Note que as linhas que representam níquel e cobre não se sobrepõem, devido à pequena espessura da camada de cobre dificultar a discriminação dos sinais. No entanto, conforme observado para AM-2 (**Figura 29 b**) os sinais provenientes das regiões mais escuras (segmentos de cobre) apresentam uma diminuição dos sinais de níquel e um aumento dos sinais de cobre. Por outro lado, os sinais vindos das regiões mais brilhantes (segmentos de níquel) apresentam comportamento oposto (CASTRO-LOPES *et al.*, 2023). A maior espessura da camada de cobre de AM-6 (**Figura 30 c**) quando comparada com AM-5 permite uma melhor discriminação dos sinais de níquel e cobre obtidos pelo mapeamento em linha.

Figura 29 – EDS em linha demonstrando a distribuição de Ni e Cu para a) AM-1 e b) AM-2



Fonte: O autor (2023)

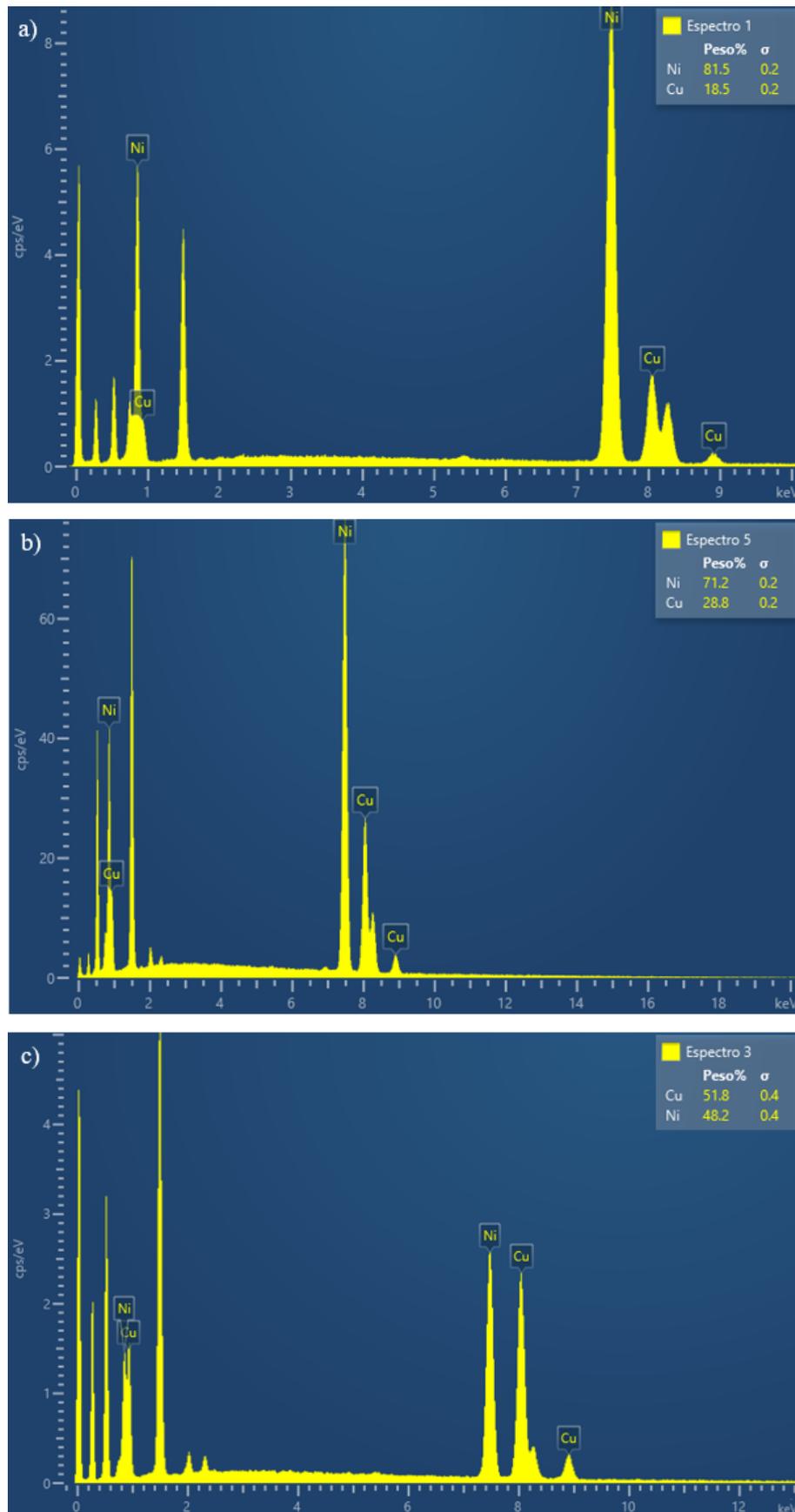
Figura 30 – EDS em linha demonstrando a distribuição de Ni e Cu para a) AM-4, b) AM-5 e c) AM-6



Fonte: O autor (2023)

**Figura 31** apresenta o espectro de EDS para AM-4, AM-5 e AM-6. Os sinais referentes ao carbono (0,277 keV), oxigênio (0,525 keV) e alumínio (1,486 keV) foram desconsiderados para ter uma maior precisão na concentração de cobre e níquel.

Figura 31 – Espectros de EDS das amostras a) AM-4, b) AM-5 e c) AM-6



Fonte: O autor (2023)

Através dos espectros de EDS, realizado em uma região composta por vários fios, é possível observar a diferença entre as concentrações de níquel e cobre presentes nas amostras. No caso específico das amostras AM-4, AM-5 e AM-6, as concentrações foram de 81,5% e 18,5%, 71,2% e 28,8%, e 48,2% e 51,8%, respectivamente, para níquel e cobre.

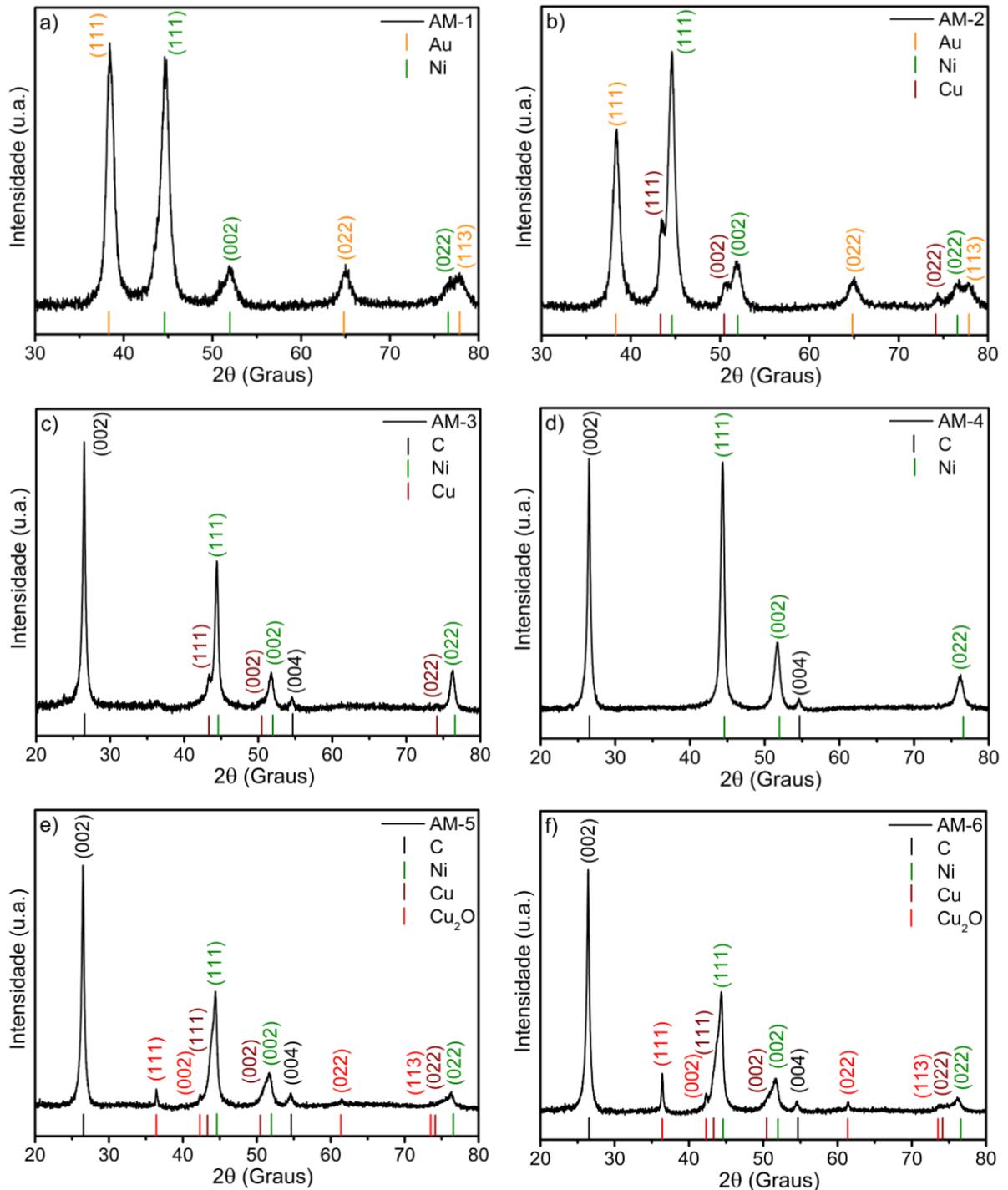
Os resultados obtidos por microscopia eletrônica de varredura permitiram estimar o comprimento total dos fios e dos segmentos com maior e menor concentração de cobre, além de investigar a morfologia dos fios. Acrescido disso, a técnica de EDS foi de grande importância para investigar a composição dos fios contínuos e modulados por composição. Acredita-se que a presença de camadas com maior concentração de cobre, bem como a variação no comprimento dessas camadas, possa influenciar as propriedades microestruturais e magnéticas dos nanofios.

## 6.2 ESTUDO MICROESTRUTURAL

**Figura 32** mostra os padrões de difração de raios X para nanofios magnéticos usando ouro (AM-1 e AM-2) e carbono (AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6) como eletrodo de trabalho. Para AM-1 e AM-2 foi usado um intervalo de varredura  $2\theta$  entre  $30^\circ$  e  $80^\circ$ , enquanto para AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6 foi adotado uma faixa de varredura  $2\theta$  entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ . Analisando AM-1 e AM-2 (**Figura 32 a -b**) é possível evidenciar a presença dos planos cristalográficos do Au (COD N° 9011612), que foi usado como eletrodo de trabalho. Note que AM-1 apresentou todas as reflexões características referentes a estrutura cúbica de face centrada do níquel metálico (COD N° 9009862). Para AM-2, ou seja, nanofios modulados por composição, picos no espectro de DRX em aproximadamente  $43,34^\circ$ ,  $50,49^\circ$  e  $74,15^\circ$  estão associados ao cobre metálico com estrutura cúbica de face centrada (COD N° 7101269). Esse resultado corrobora o que foi afirmado na discussão morfológica.

Para AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6 (**Figura 32 c-f**) foram observados planos cristalográficos pertencentes ao carbono (COD N° 9011577), usado para fabricação do eletrodo de trabalho. Observe na **Figura 32 c-f** que todos os picos referentes à estrutura cúbica de face centrada do níquel (COD N° 9009862) e do cobre (COD N° 7101269) foram devidamente identificados no difratograma (CASTRO-LOPES *et al.*, 2023; OLIVEIRA *et al.*, 2023).

Figura 32 – Padrões de difração de raios X para nanofios contínuos (Ni) e modulados por composição (Ni/Cu), usando ouro e carbono como eletrodo de trabalho. a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6



Fonte: O autor (2023)

Nas amostras segmentadas, as reflexões referentes ao cobre têm menor intensidade quando comparadas as do níquel. Esse comportamento era esperado e

corroborar os resultados observados por microscopia, onde os segmentos ferromagnéticos são maiores do que as camadas não ferromagnéticas. Especialmente para AM-5 e AM-6, reflexões em aproximadamente 36,49°, 42,37°, 61,46° e 73,50° correspondem a formação de óxido de cobre (COD N° 9007497). Segundo Badillo-Avila *et al.* (2019), quando o cobre metálico entra em contato com o ar, imediatamente ocorre uma oxidação dando origem ao  $\text{Cu}_2\text{O}$ . É importante destacar, que até o momento da escrita desta tese, não havia sido reportado na literatura a presença desse óxido de cobre em nanofios modulados por composição (Ni/Cu) (CASTRO-LOPES *et al.*, 2023).

Para todas as amostras os picos de maior intensidade para Ni e Cu estão associados aos planos cristalográficos (111) que ocorreram em 43,34° e 44,40°, respectivamente. Dessa forma, é possível sugerir que o crescimento dos fios ocorreu de forma preferencial na direção cristalográfica [111] que está localizada ao longo do eixo longitudinal dos nanofios (SUN *et al.*, 2017). Recentemente, Yu *et al.* (2019) estudou as propriedades estruturais e magnéticas de nanofios de níquel e constatou que independente da natureza cristalina dos fios, o eixo ao longo do nanofio é considerado o de fácil magnetização. Tal fenômeno está associado a grande relação comprimento/diâmetro dos nanofios que contribuem para o surgimento da anisotropia magnética (HERNÁNDEZ, 2009).

Diversos parâmetros estruturais podem influenciar no comportamento magnético de uma matriz de nanofios. Neste caso, o níquel é o principal responsável pela resposta magnética do sistema, devido seu caráter ferromagnético. Apesar disso, até o momento, nenhum estudo buscou entender como a inserção de Cu pode influenciar nos parâmetros estruturais do Ni em nanofios modulados por composição e como as modificações estruturais impactam nas propriedades magnéticas (CASTRO-LOPES *et al.*, 2023). Utilizando os perfis de DRX é possível estimar o parâmetro de rede ( $a$ ), tamanho médio de cristalito ( $D$ ), deformação da rede ( $\epsilon$ ) e densidade de discordância ( $\delta$ ). Para estrutura cúbica de face centrada do níquel, sabe-se que a distância interplanar ( $d$ ) está associada ao parâmetro de rede e aos índices de Miller, por meio da seguinte equação:

$$\frac{1}{d^2} = \frac{h^2 + k^2 + l^2}{a^2} \quad (6.1)$$

A distância interplanar para família ( $hkl$ ) pode ser obtida pela fórmula de Bragg:

$$\lambda = 2 d \sin(\theta) \quad (6.2)$$

Onde,  $\theta$  é o ângulo de Bragg e  $\lambda$  é o comprimento de onda da radiação  $\text{CuK}\alpha$  ( $\lambda = 0,15406$  nm). Para todas as amostras foi usado o plano (1 1 1) para o cálculo do parâmetro de rede do níquel. Para calcular o tamanho médio de cristalito em nanofios de níquel é possível utilizar a equação de Scherrer (SHARMA *et al.*, 2022):

$$D = \frac{k \lambda}{\beta \cos(\theta)} \quad (6.3)$$

Onde,  $k$  representa o fator de forma e assume o valor de 0,89 para nanofios,  $\theta$  é o ângulo de Bragg em radianos e  $\beta$  é a largura total à meia altura dos picos expressa em radianos (BOUKHOUBZA *et al.*, 2022; WU *et al.*, 2019).

Entretanto, o método Williamson-Hall (W-H) promove um cálculo mais preciso do tamanho médio de cristalito, pois considera que a largura total à meia altura de um pico Bragg sofre influências da microdeformação da rede ( $\beta_S$ ). Essa microdeformação surge devido a imperfeições e distorções do cristal, assumindo a relação  $\varepsilon = \beta_S / \tan(\theta)$  (ZAK *et al.*, 2011). Desse modo, os alargamentos devido ao tamanho de cristalito e tensão na rede devem ser considerados no cálculo da largura total à meia altura, sendo expressos da seguinte forma:

$$\beta = \beta_D + \beta_S \quad (6.4)$$

Aqui, a largura total à meia altura é o resultado da soma entre o alargamento do tamanho médio de cristalito ( $\beta_D$ ) e o alargamento da microdeformação da rede (CASTRO-LOPES, 2021). Nesse caso, o tamanho médio de cristalito é calculado utilizando a **equação 6.3**, entretanto, a deformação da rede ( $\varepsilon$ ) é um termo adicional e deve ser considerada, sendo representada pela equação:

$$\varepsilon = \frac{\beta_S}{4 \tan(\theta)} \quad (6.5)$$

Substituindo as equações 6.3 e 6.5 na equação 6.4 é possível obter a equação 6.6:

$$\beta = \frac{k \lambda}{D \cos(\theta)} + 4 \varepsilon \tan(\theta) \quad (6.6)$$

Existe uma relação direta entre seno, cosseno e tangente, conforme **equação 6.7**:

$$\tan(\theta) = \frac{\text{sen}(\theta)}{\text{cos}(\theta)} \quad (6.7)$$

Substituindo a **equação 6.7** na **equação 6.6**, surge a **equação 6.8**:

$$\beta = \frac{k \lambda}{D \cos(\theta)} + 4 \varepsilon \frac{\text{sen}(\theta)}{\text{cos}(\theta)} \quad (6.8)$$

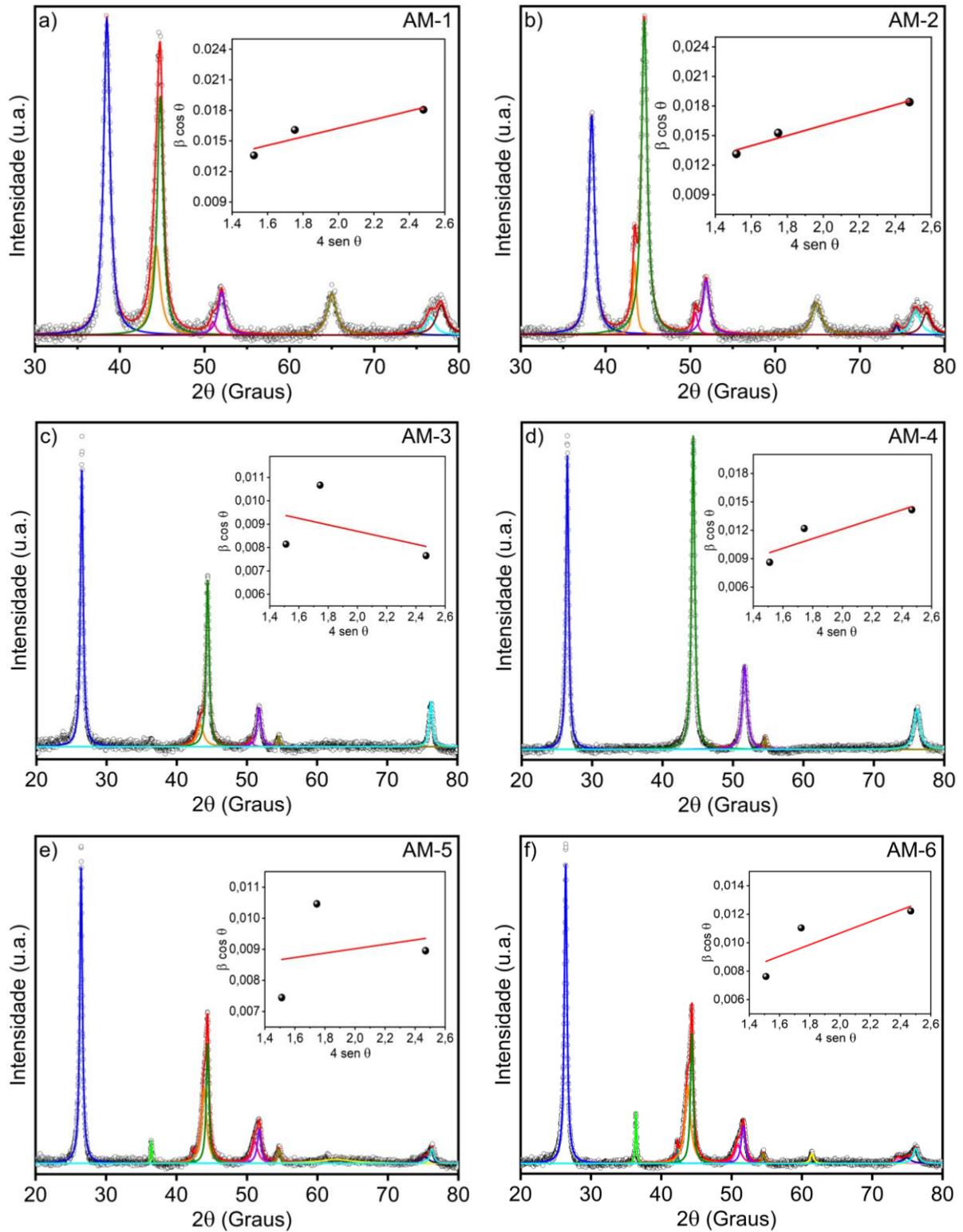
Finalmente, é possível multiplicar  $\cos(\theta)$  por  $\beta$  e obter a **equação 6.9**:

$$\beta \cos(\theta) = \frac{k \lambda}{D} + 4 \varepsilon \text{sen}(\theta) \quad (6.9)$$

É importante destacar que o gráfico W-H é válido para o modelo de deformação uniforme, ou seja, considera a natureza isotrópica do material.

A **Figura 33** apresenta o ajuste dos picos de DRX usando uma função Lorentziana para todas as amostras, sendo que nas inserções é apresentado o gráfico de W-H, onde os valores de  $\beta \cos(\theta)$  são plotados em função de  $4 \text{sen}(\theta)$ . Para a plotagem do gráfico W-H foram considerados os picos referentes ao níquel, uma vez que, é necessário entender como a inserção de cobre influencia no crescimento dos cristais de Ni, principal responsável pela resposta magnética dos nanofios.

Figura 33 – Ajuste dos picos de DRX usando uma função Lorentziana. Nas inserções das figuras é possível observar os gráficos de W-H. A deformação é obtida da inclinação e o tamanho do cristalito é estimado do intercepto em y. a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6



Fonte: O autor (2023)

Outro parâmetro importante estudado para estas amostras foi a densidade de discordância. Esse parâmetro pode ser definido como um defeito cristalográfico, ou irregularidade, dentro de uma estrutura cristalina (CASTRO-LOPES, 2021). A densidade de discordância pode ser modificada devido à inclusão de dopantes, tratamentos térmicos e utilização de diferentes rotas de síntese (KAYANI *et al.*, 2018). Acrescido disso, esse parâmetro indica a magnitude dos defeitos presentes na estrutura cristalina do material, sendo definido como comprimento de linhas de discordância por unidade de volume do cristal, conforme descrito na **equação 6.10**:

$$\delta = \frac{1}{D^2} \quad (6.10)$$

Aqui,  $D$  representa o tamanho médio do cristalito de níquel. Valores do parâmetro de rede, tamanho médio de cristalito, obtido pela equação de Scherrer e pelo método W-H, deformação na rede e densidade de discordância são apresentados na **Tabela 5** e **Figura 34**. Nos resultados do tamanho médio de cristalito do níquel obtidos pela equação de Scherrer foram calculados apenas para efeito de comparação com o método W-H, entretanto, não serão considerados na discussão a seguir pois ignoram o fator de microdeformação da rede que se origina devido as imperfeições dos cristais (HOSSAIN *et al.*, 2021).

Tabela 5 – Parâmetros estruturais do níquel calculados para nanofios contínuos e segmentados

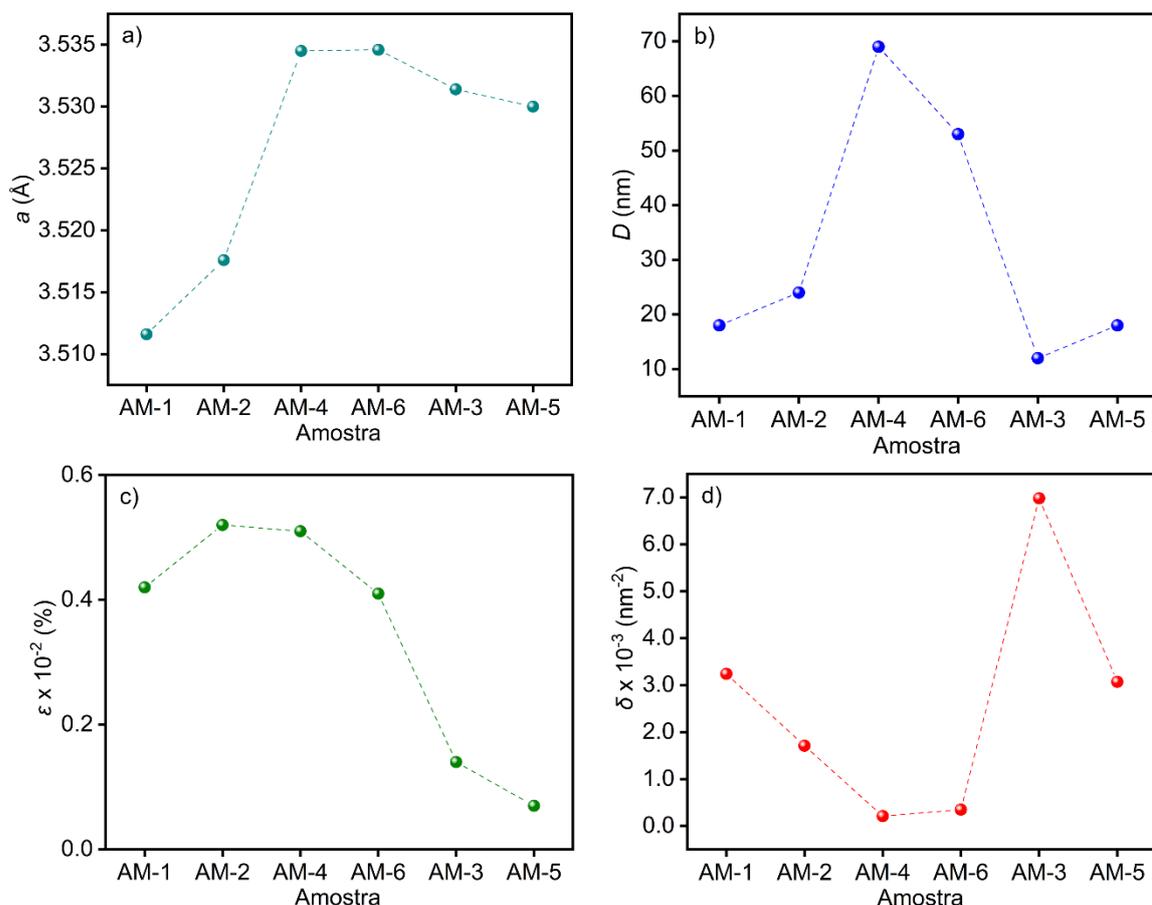
Amostra	$a$ (Å)	Scherrer		Williamson-Hall	
		$D$ (nm)	$D$ (nm)	$\epsilon$ (%)	$\delta \times 10^{-3}$ (nm <sup>-2</sup> )
AM-1	3,5116	9	18	0,0042	3,24
AM-2	3,5176	9	24	0,0052	1,71
AM-3	3,5314	16	12	0,0014	6,98
AM-4	3,5345	12	69	0,0051	0,21
AM-5	3,5300	16	18	0,0007	3,07
AM-6	3,5346	14	53	0,0041	0,35

Fonte: O autor (2023)

Inicialmente, será discutido os resultados das amostras obtidas usando o modo cronopotenciometria e ouro como eletrodo de trabalho. É importante observar que a

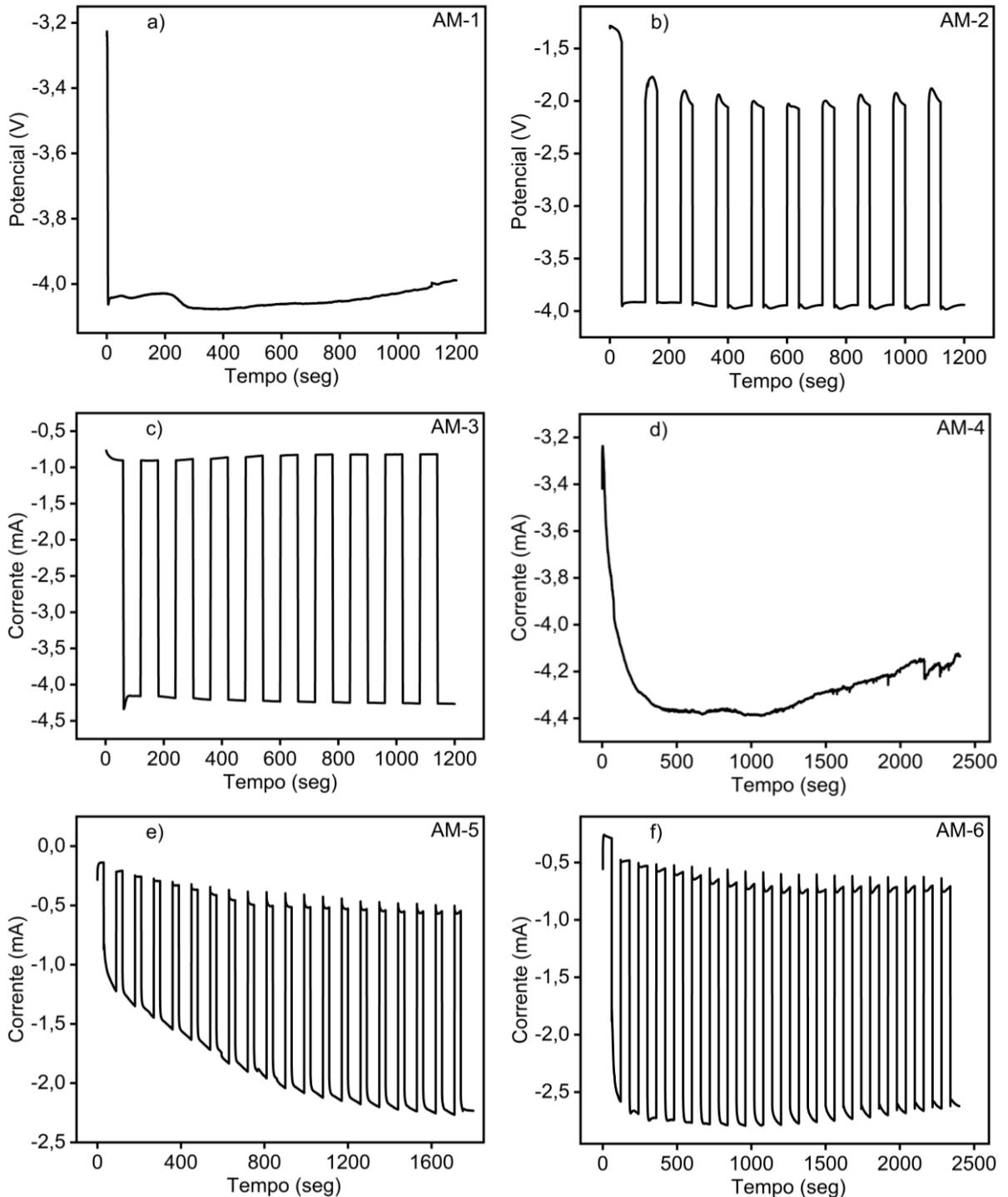
diferença nos parâmetros de rede entre AM-1 ( $a = 3,5116 \text{ \AA}$ ) e AM-2 ( $a = 3,5176 \text{ \AA}$ ) pode ser atribuída à maior concentração de cobre presente em AM-2, uma vez que o cobre possui um raio atômico maior ( $1,276 \text{ \AA}$ ) em comparação ao níquel ( $1,244 \text{ \AA}$ ) (PAULING, 1947). A presença de metais com diferentes raios atômicos nos fios também influenciou no tamanho dos cristalitos de níquel, sendo que AM-2 apresentou um tamanho maior ( $D = 24 \text{ nm}$ ) em comparação com AM-1 ( $D = 18 \text{ nm}$ ). A deformação da rede para AM-1 e AM-2 foi de  $\varepsilon = 0,0042\%$  e  $\varepsilon = 0,0052\%$ , respectivamente. O valor mais elevado de  $\varepsilon$  observado para AM-2 pode estar associado à maior concentração de cobre presente na amostra, quando comparada com AM-1, conforme sugerido pelo mapeamento de EDS. Além disso, os valores de densidade de discordâncias para AM-1 ( $\delta = 3,24 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ) e AM-2 ( $\delta = 1,71 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ ) foram consistentes com a tendência esperada, considerando o maior tamanho dos cristalitos de níquel em AM-2.

Figura 34 – Parâmetros estruturais do níquel obtidos pelo método W-H. a) parâmetro de rede, b) tamanho médio do cristalito, c) deformação na rede e d) densidade de discordância



Fonte: O autor (2023)

Figura 35 – Parâmetros de eletrodeposição para nanofios usando ouro e carbono como eletrodo de trabalho. a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6



Fonte: O autor (2023)

A seguir, será discutido os resultados das amostras sintetizadas utilizando o método de cronoamperometria, com carbono como eletrodo de trabalho. Observa-se um aumento no tamanho dos cristalitos e na deformação da rede do níquel conforme ordenamos as amostras em ordem crescente das correntes resultantes do processo

de eletrodeposição (AM-5 < AM-6 < AM-4). É possível que essa variação nos parâmetros estruturais esteja diretamente relacionada à variação na corrente (RASHIDI; AMADEH, 2008; VOROBOVA *et al.*, 2021). No caso de AM-4, a corrente estava na faixa de (-4,0 mA <  $I$  < -4,3 mA), enquanto nas amostras moduladas por composição, os valores durante a redução do níquel foram AM-5 (-1,0 mA <  $I$  < -2,5 mA) e AM-6 (-2,5 mA <  $I$  < -2,7 mA), como mostrado na **Figura 35**. De acordo com as Leis de Faraday, a carga elétrica que flui através do sistema é diretamente proporcional à quantidade de produto formado durante a eletrodeposição (JACKSON, 1999). Portanto, mesmo que o cobre (0,05 M) possua uma concentração dez vezes menor do que o níquel (0,5 M) no eletrólito utilizado, a desordem estrutural pode ser maior à medida que a corrente resultante durante o processo de eletrodeposição aumenta. Isso ocorre devido à maior redução simultânea de ambos os metais com diferentes raios atômicos (PAULING, 1947). Boukhouiete *et al.* (2021) demonstraram que correntes mais altas aumentam a taxa de deposição do níquel, porém diminuem o controle do processo de eletrodeposição, representando um risco para o controle do processo de nucleação e crescimento dos cristalitos.

A amostra AM-3 exibiu um comportamento distinto em comparação com as outras amostras desta tese. Na **Figura 33 c**, pode-se observar a inclinação negativa do gráfico W-H, indicando que os cristalitos de níquel estão submetidos a uma força compressiva (ŞELTE; ÖZKAL, 2019). Além disso, a amostra AM-3 apresentou o menor tamanho de cristalito ( $D = 12$  nm) entre todas as amostras. É possível que o comportamento observado para AM-3 esteja relacionado à uniformidade da corrente durante o processo de eletrodeposição (**Figura 35 c**), no entanto, investigações adicionais são necessárias para uma compreensão mais aprofundada desse fenômeno.

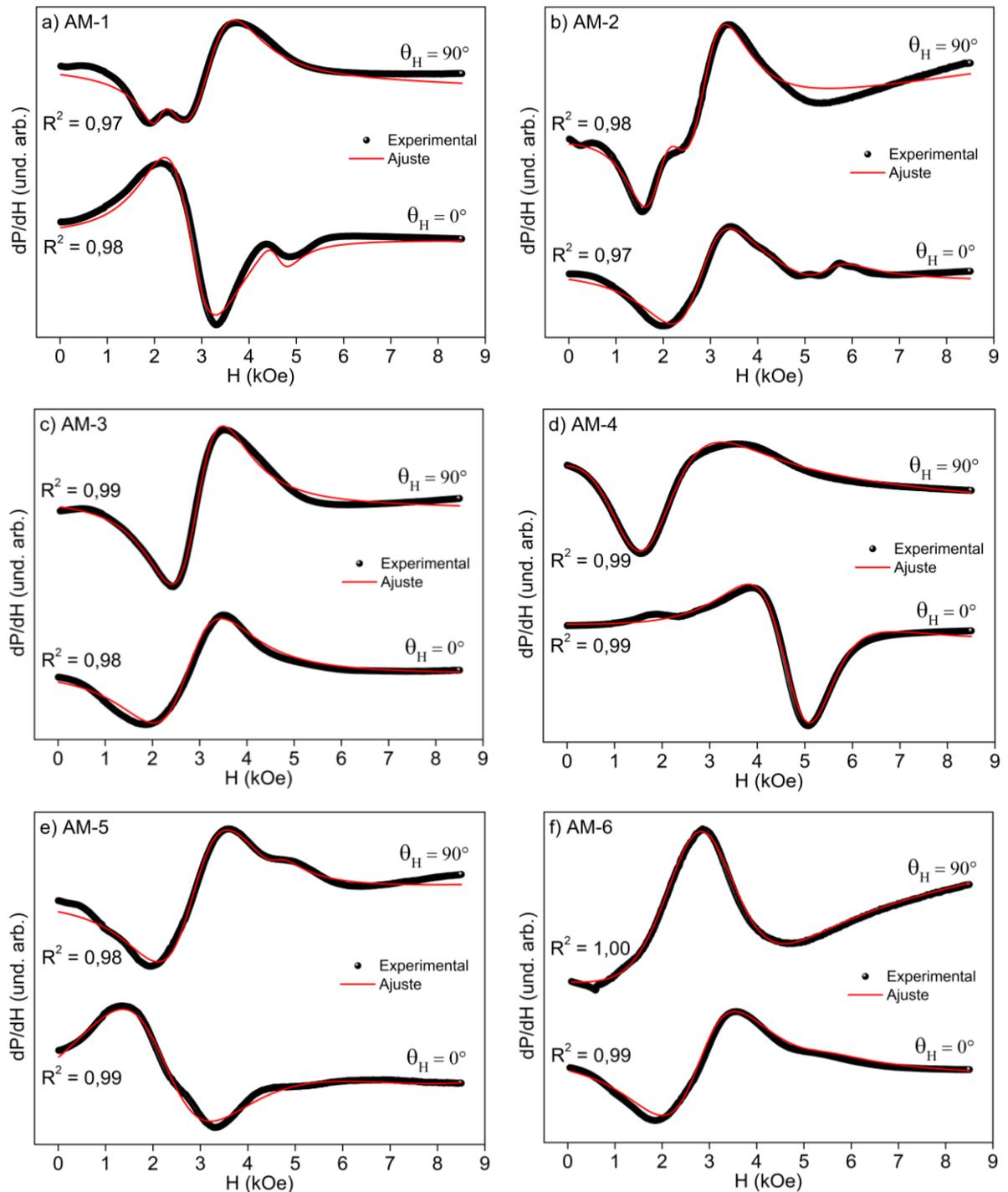
Acreditamos que todos os resultados obtidos na discussão estrutural serão de fundamental importância para entender as propriedades magnéticas dos nanofios contínuos e modulados por composição.

### 6.3 CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA

Ressonância ferromagnética é uma técnica experimental que pode ser usada para investigar a dinâmica de magnetização em matrizes de nanofios magnéticos. Dessa forma, medidas de FMR, usando uma frequência fixa de 9,5 GHz, foram

realizadas em função do ângulo em busca de entender a influência da modulação por composição no campo de anisotropia magnética dos nanofios (**Figura 36**).

Figura 36 – Medidas de FMR em função do ângulo. Quando  $\theta_H = 0^\circ$  o campo magnético externo está paralelo ao eixo dos fios e para  $\theta_H = 90^\circ$  está perpendicular ao eixo dos fios. A frequência utilizada foi de 9,5 GHz



Fonte: O autor (2023)

As medidas experimentais foram realizadas variando o ângulo entre  $\theta_H = -10^\circ$  e  $\theta_H = 100^\circ$ . Onde,  $\theta_H = 0^\circ$  representa o campo magnético externo paralelo ao eixo dos fios, enquanto para  $\theta_H = 90^\circ$  o campo está perpendicular ao eixo dos fios. **Figura 36** apresenta os espectros de FMR para todas amostras com o campo magnético externo aplicado paralelo e perpendicular ao eixo dos fios. Para as demais direções do campo magnético externo, consultar o **Anexo A** desta tese. Os resultados experimentais demonstraram a ocorrência de dois modos ressonantes, um secundário, com menor intensidade e um principal, de maior intensidade, sendo que ambos são dependentes da orientação do campo externo. Todas as curvas foram ajustadas usando duas derivadas de uma Lorentziana. Posteriormente, o campo de ressonância em função da direção do campo magnético externo foi estimado.

A **equação 6.11** apresenta a derivada de uma curva Lorentziana adaptada para o experimento de FMR (SANTOS, 2014).

$$f'(H) = a + bx + amp \frac{\Delta H (H - H_r)}{[(H - H_r)^2 + \Delta H^2]^2} \quad (6.11)$$

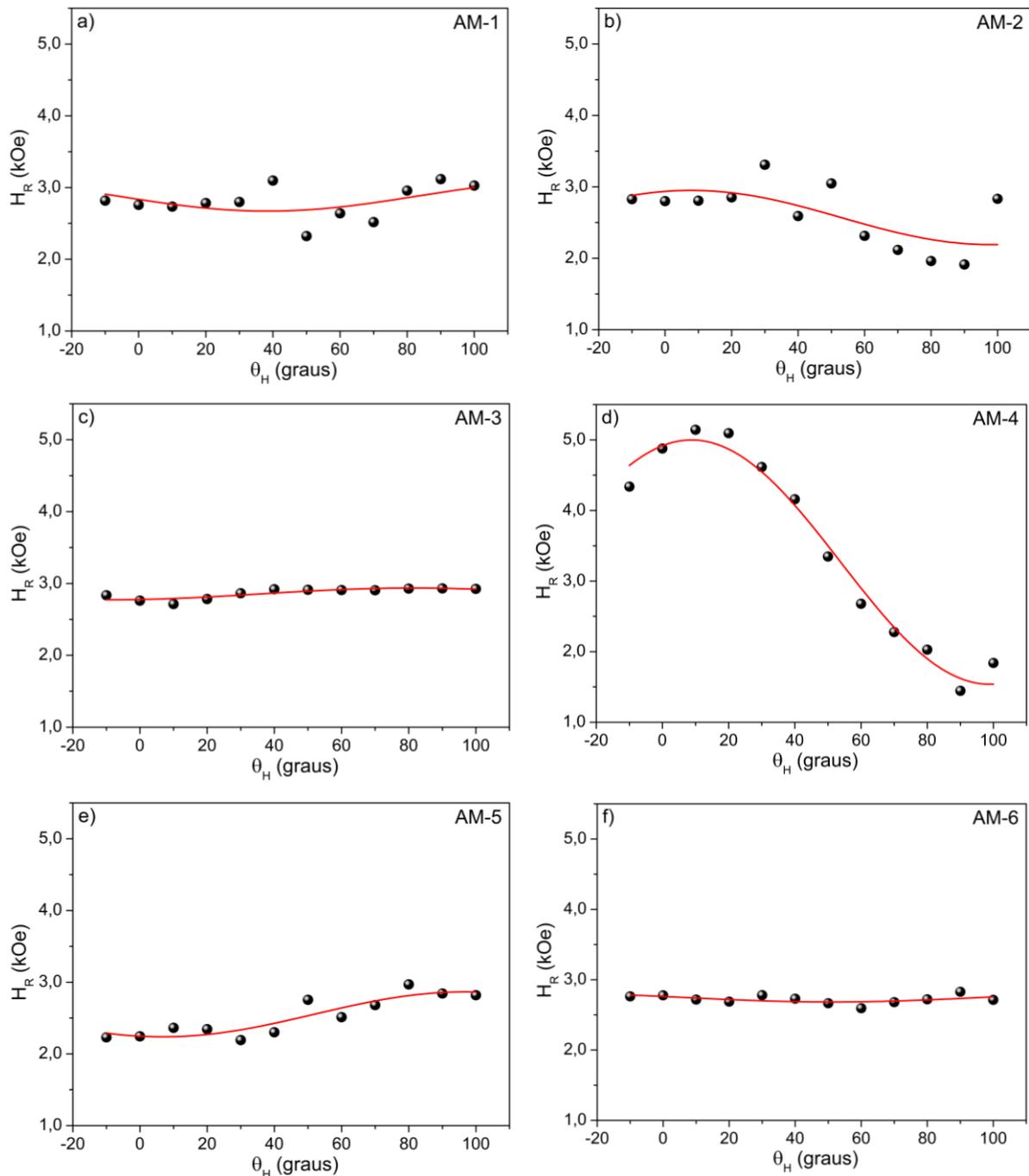
Na **equação 6.11**,  $H$  representa o campo magnético externo,  $\Delta H$  a largura de linha e  $H_r$  o campo de ressonância. Os termos  $a + bx$  e  $amp$  são termos adicionais à derivada da Lorentziana, sendo que o primeiro representa termos extras experimentais e o segundo é um termo proporcional a amplitude de modulação. Os ajustes realizados convergiram em todas as amostras para as diferentes direções de campos. Observe na **Figura 36** que  $R^2$  foi superior a 0,97 indicando a confiabilidade do ajuste. Com respeito a ressonância de menor intensidade, fica evidente na **Figura 36 a-b** que existe uma dependência com a orientação do campo magnético externo. Para AM-1 e AM-2 a ressonância secundária ocorreu em campo magnético maior que a ressonância principal quando  $\theta_H = 0^\circ$ , e em um campo magnético menor quando  $\theta_H = 90^\circ$ . Nas imagens do **Anexo A** é possível observar de maneira mais detalhada a dependência angular dessa ressonância secundária.

Para experimentos de FMR em matrizes de nanofios magnéticos a existência de duas ressonâncias é um fenômeno já conhecido (HERNÁNDEZ, 2009; KARTOPU *et al.*, 2009; ARIAS; MILLS, 2001; LI *et al.*, 2005; EBELS *et al.*, 2001; RAMOS *et al.*, 2004). Entretanto, a origem dessa ressonância de menor intensidade ainda precisa ser melhor entendida. Hernández (2009), sugeriu que essa ressonância estava

associada a existência da grande proporção de contorno de grãos devido ao caráter nanométrico do material. Kartopu *et al.* (2009) associou essa ressonância a excitação de onda de *spin*, sendo sua origem explicada pela anisotropia de superfície, que dá origem a fixação dos *spins* na superfície do material devido ao efeito *skin depth*. Ebels *et al.* (2001) demonstrou que essa ressonância de menor intensidade era sensível a direção do campo magnético externo, sendo que para o campo paralelo aos fios ela surgia em campos baixos, e em aproximadamente 40° ele se une com a ressonância de maior intensidade. Comportamento semelhante foram observados para AM-1 e AM-2 (**Anexo A**). Para AM-1 a ressonância se une em 50° e separa novamente em 90°, enquanto para AM-2 se une em 30° e separa em 70°. Um estudo mais específico foi desenvolvido por Li *et al.* (2005). Nesse estudo, os autores sugerem que a ressonância de menor intensidade está relacionado com *spins* longitudinais remanescentes nos estados insaturados. Somado a isso, os autores sugerem que quanto maior a densidade de empacotamento da matriz de nanofios, menor será a capacidade do sistema em confinar os *spins* longitudinalmente. Isso explicaria o fato da ressonância de menor intensidade não ser observada para amostra AM-3 (**Figura 36 c e Anexo A**). Note na **Tabela 4** que essa amostra possui fios com o maior comprimento ( $9,4 \pm 1,1 \mu\text{m}$ ) dentre todas; isso é um indicativo de uma maior densidade de empacotamento, uma vez que o diâmetro foi constante para todas as amostras (250 nm). Yang *et al.* (2016) afirmaram que a desordem estrutural ao longo do fio contribui para a origem de ressonâncias secundárias. Essa hipótese corrobora nossos resultados, onde o método W-H permitiu estipular a deformação na rede, sendo que para AM-1 ( $\epsilon = 0,0042$ ) e AM-2 ( $\epsilon = 0,0052$ ) foram altas e para AM-3 ( $\epsilon = 0,0014$ ) foi baixa.

Após entender a origem das duas ressonâncias no espectro de FMR, é possível retornar a principal problemática desta tese, que consiste em investigar a influência da modulação por composição no campo de anisotropia magnética dos nanofios. Para isso, é necessário considerar a energia livre do sistema, conforme disposto na **equação 2.9** deste documento. Essa consideração é baseada em trabalhos anteriores publicados na literatura e fortalecido pelos resultados de DRX (FORZANI *et al.*, 2019; DEMAND *et al.*, 2002; HERNÁNDEZ; REZENDE; AZEVEDO, 2008). É possível observar na **Figura 37** a dependência angular do campo de ressonância.

Figura 37 – Dependência angular do campo de ressonância para a) AM-1, b) AM-2, c) AM-3, d) AM-4, e) AM-5 e f) AM-6. Fios contínuos de níquel usando carbono como eletrodo de trabalho apresentaram a maior variação do campo de ressonância



Fonte: O autor (2023)

Na **Figura 37 d** é possível evidenciar um comportamento típico de anisotropia uniaxial com o eixo de fácil magnetização na direção perpendicular aos fios. Esse resultado chama a atenção, pois geralmente nanofios de níquel possuem o eixo de fácil magnetização na direção paralela ao fio, devido à forte anisotropia de forma

(ALMAZÁN-CELIS *et al.*, 2021; VAZQUEZ, 2022). É relevante mencionar que os resultados de DRX indicaram que a direção preferencial de crescimento foi [111], que está ao longo do eixo dos nanofios. Isso colocaria um forte ingrediente no presente estudo, pois esse seria o eixo fácil para a estrutura cúbica do Ni. A partir deste ponto, existe a possibilidade de encontrar o eixo de fácil magnetização em alguma direção intermediária, pois há evidências de uma competição energética, entre energia desmagnetizante, magnetocristalina e magnetostrictivas.

Alguns parâmetros podem promover essa mudança do eixo de fácil magnetização, tais como: temperatura, diâmetro e estrutura cristalina dos fios, além da membrana usada como template (FORZANI *et al.*, 2020; GHADDAR; GLOAGUEN; GIERALTOWSKI, 2010; RAMOS *et al.*, 2006). Especialmente, Ramos *et al.* (2006) demonstrou que o diâmetro dos fios é um parâmetro que possibilita modificar a direção de fácil magnetização. Enquanto fios com 35 nm de diâmetro apresentaram magnetização fácil paralelo ao eixo do fio, fios com 65 nm de diâmetro demonstraram magnetização fácil perpendicular ao eixo dos fios. Nesse caso, o aumento do diâmetro do fio aumenta o fator de preenchimento da matriz, reduzindo a contribuição da forma dos nanofios e promovendo a mudança do eixo de magnetização fácil.

Para estimar o campo de anisotropia, utilizando os resultados experimentais de ressonância ferromagnética, realizamos um ajuste nas curvas da **Figura 37** conforme a **equação 6.12** (CASTRO-LOPES *et al.*, 2023):

$$H_r = H + H_A \text{sen}^2(\theta_H - \theta_0) \quad (6.12)$$

Nessa proposta,  $H_A$  é o valor do campo de anisotropia efetivo,  $H_r$  é o campo de ressonância em cada direção  $\theta_H$ , e  $\theta_0$  é a direção do eixo fácil ou difícil, dependendo do sinal do  $H_A$ . Caso o valor seja negativo, o eixo fácil está perpendicular ao eixo do fio, e caso seja positivo está paralelo ao eixo do fio. Esse modelo se baseia no cálculo de energia de anisotropia para uma rede cristalina com simetria uniaxial (HERNÁNDEZ, 2009). Os resultados dos ajustes são mostrados na **Tabela 6**. Pequenas diferenças podem ser observadas para o campo de anisotropia e diferenças mais significativas são notadas para a direção de magnetização fácil ou difícil.

Tabela 6 – Campo de anisotropia e direção do eixo de magnetização fácil ou difícil

	AM-1	AM-2	AM-3	AM-4	AM-5	AM-6
$H_A$ (kOe)	0,42	- 0,76	0,16	- 3,49	0,63	- 0,14
$\theta_0$ (graus)	38,39	7,85	- 8,82	- 4,55	6,72	- 38,30

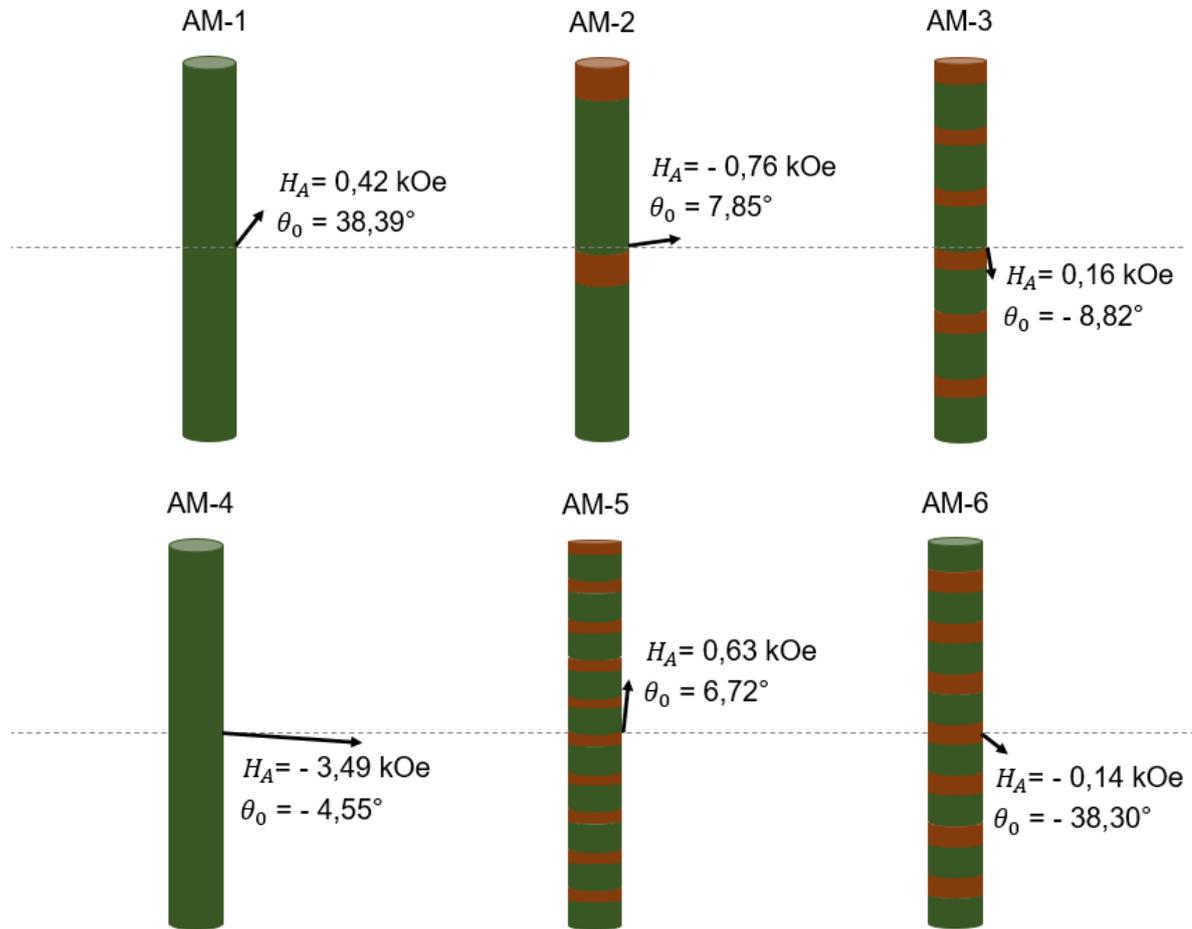
Fonte: O autor (2023)

Neste ponto do estudo, temos à competição entre as energias desmagnetizante, magnetocristalina e magnetostrictivas. As constantes de anisotropia magnetocristalina e magnetostrictiva podem ser afetadas pela presença de  $\text{Cu}^0$ , em diferentes concentrações, ao longo dos fios de Ni. Analisando as amostras que usaram carbono como eletrodo de trabalho (**Figura 37 c-f**), fica evidente que o processo de modulação por composição, modifica a energia do sistema, minimizando a dependência angular do campo de ressonância. Para AM-1 e AM-2 essa diferença é menos notória, devido a deposição dos metais ter ocorrido de maneira menos uniforme, fenômeno associado ao modo de operação do potenciostato.

Observe na **Tabela 6** que o maior valor do campo de anisotropia foi obtido para AM-4,  $H_A = - 3,49$  kOe, orientado a  $\theta_0 = - 4,55$  graus. Novamente, analisando apenas as amostras que usaram carbono, é possível perceber a influência da modulação por composição no valor do campo de anisotropia; AM-3, AM-5 e AM-6 apresentaram valores bem inferiores (CASTRO-LOPES *et al.*, 2023). Comparando AM-1 com AM-2 também é possível observar que mudanças na concentração dos metais ao longo do fio exerce influência sobre o campo de anisotropia. Na **Figura 38** é apresentado um diagrama com a orientação do eixo de fácil magnetização para cada amostra.

Na **Figura 38** o eixo de fácil magnetização está paralelo ao eixo dos fios para AM-1, AM-3 e AM-5, devido o valor do campo de anisotropia ser positivo. Por outro lado AM-2, AM-4 e AM-6 apresentam o eixo de fácil magnetização perpendicular ao eixo dos fios. Esse resultado corrobora com os dados experimentais observados na **Figura 37**. Estudos na literatura mostram que o pH do eletrólito, a tensão de deposição e o eletrodo de trabalho podem influenciar nos parâmetros estruturais dos fios e conseqüentemente nas suas propriedades magnéticas (ASTINCHAP; ALEMIPOUR; FARAJI, 2020; SHIAVE; MOHAN; SAMYKANO, 2021; HERNÁNDEZ, 2009).

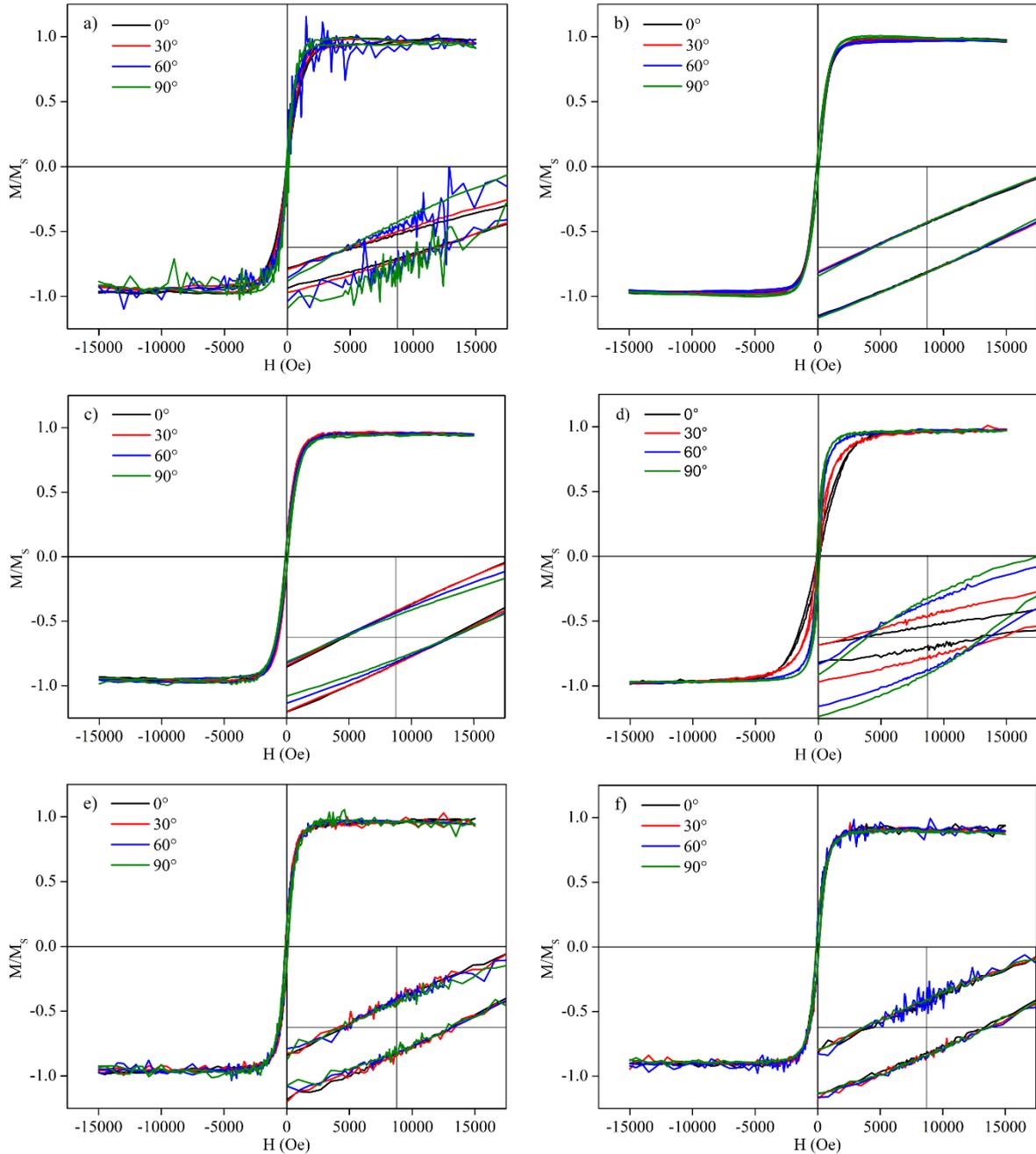
Figura 38 – Representação esquemática da direção do eixo de fácil magnetização para os diferentes fios obtidos neste trabalho. Cores verde e marrom representam segmentos de níquel e cobre, respectivamente



Fonte: O autor (2023)

Medições de magnetização versus campo foram realizadas para confirmar a direção de fácil magnetização da matriz de nanofios e investigar como a modulação por composição pode influenciar nos valores de coercividade e remanência (**Figura 39** e **Tabela 7**). As medições foram realizadas com o campo magnético externo aplicado em diferentes direções, considerando  $\theta = 0^\circ$  (paralelo ao eixo dos fios) e  $\theta = 90^\circ$  (perpendicular ao eixo dos fios). Devido à especificidade da amostra (composta por membrana, eletrodo de trabalho e fios) é comum realizar a normalização da magnetização pela magnetização de saturação (NEMATÍ *et al.*, 2023; CASPANI *et al.*, 2021).

Figura 39 – Curvas de magnetização em função do campo magnético externo aplicado em diferentes direções ( $\theta = 0^\circ$ , paralelo ao eixo dos fios e  $\theta = 90^\circ$ , perpendicular ao eixo dos fios). Na inserção das figuras são apresentados os valores de coercividade. A magnetização foi normalizada pela  $M_S$



Fonte: O autor (2023)

Para AM-4 (**Figura 39 d**) observa-se uma forte anisotropia magnética e a direção de fácil magnetização está perpendicular ao eixo dos fios, corroborando o comportamento observado por FMR. Como citado na discussão de FMR, esse resultado não era esperado, uma vez que, em nanofios magnéticos, geralmente se espera que a direção de fácil magnetização ocorra ao longo do eixo do fio, devido à

forte anisotropia de forma (CASPANI *et al.*, 2021). No entanto, alguns parâmetros como pH, comprimento e diâmetro do fio podem influenciar na direção de fácil magnetização (ZAFAR *et al.*, 2015; MENESES *et al.*, 2018, WANG *et al.*, 2019; SHAHZAD, 2023). Especialmente, Wang *et al.* (2019) demonstraram que fios de Co com diâmetro de 30 nm possuem um eixo de fácil magnetização ao longo do fio, porém quando o diâmetro dos fios era de 100 nm o eixo de fácil magnetização era perpendicular ao eixo dos fios. Recentemente, Shahzad *et al.* (2023) relataram comportamento semelhante para nanofios de níquel com diâmetro médio de 175 nm, onde a direção de fácil magnetização era perpendicular ao eixo dos fios. Para o nosso caso, onde os fios possuem diâmetro aproximado de 250 nm, a contribuição da anisotropia de forma torna-se menos significativa e outras contribuições como anisotropia magnetocristalina e interações dipolares entre os nanofios presentes na membrana podem provocar uma mudança na direção de fácil magnetização.

Para as amostras moduladas por composição, observa-se uma redução na anisotropia magnética, caracterizada por uma diminuição da dependência angular da magnetização. Essa redução pode ser atribuída ao processo de modulação por composição, que leva a uma diminuição da interação magnética entre camadas com maiores concentrações de níquel. Chen *et al.* (2006) demonstraram que o processo de modulação em fios Ni/Cu impacta as interações dipolares entre as camadas de níquel, fazendo com que se comportem como discos ferromagnéticos e modificando a anisotropia magnética dos fios. Além disso, Berón *et al.* (2008) relataram que a presença de camadas de Cu muda a direção da anisotropia, reduzindo assim o processo de reversão da magnetização dos segmentos de níquel. Tehrani *et al.* (2016) destacaram ainda que a introdução de camadas não ferromagnéticas, predominantemente compostas por cobre, afeta a interação dipolo entre os segmentos ferromagnéticos devido ao aumento da distância entre os segmentos de níquel.

**Tabela 7** apresenta os valores de coercividade ( $H_C$ ) e remanência normalizado ( $M_R/M_S$ ) junto com sua dependência angular. Pode-se observar que AM-4 exibiu uma maior dependência angular para coercividade e remanência em comparação com as demais amostras. Somado a isso, AM-4 apresentou os maiores valores de coercividade ( $H_C > 100$  Oe) enquanto AM-1, AM-3 e AM-5 demonstraram valores geralmente inferiores ( $H_C < 100$  Oe). Este comportamento pode estar associado ao tamanho médio do cristalito de níquel (**Tabela 5**).

Tabela 7 – Dependência angular dos valores de coercividade e remanência normalizada

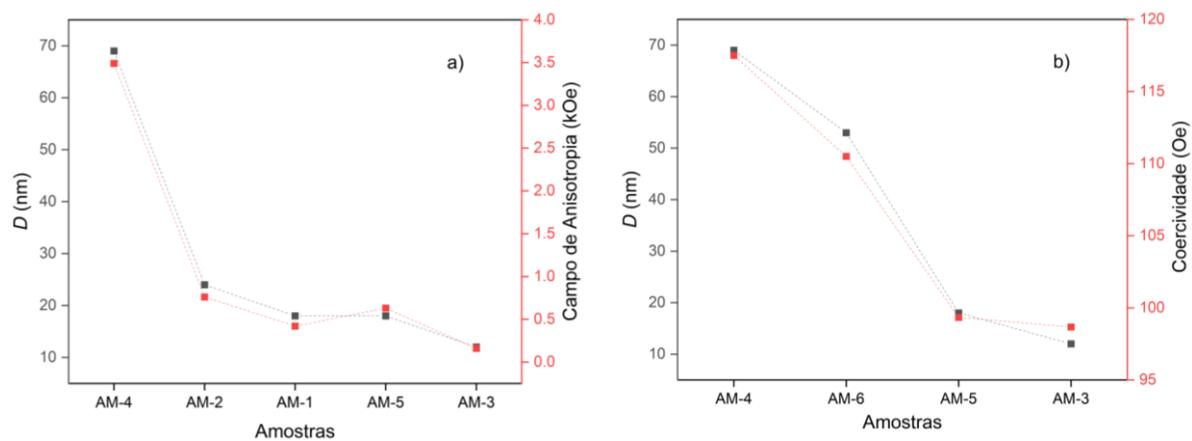
Sample	$H_C$ (Oe)				$M_R/M_S$			
	0°	30°	60°	90°	0°	30°	60°	90°
AM-1	70,92	77,50	85,64	80,01	0,05	0,06	0,08	0,10
AM-2	99,67	101,95	102,18	97,21	0,10	0,10	0,09	0,09
AM-3	93,73	99,81	102,20	98,94	0,11	0,10	0,10	0,09
AM-4	106,52	140,44	116,43	106,59	0,07	0,14	0,22	0,25
AM-5	98,07	106,90	96,72	95,63	0,16	0,16	0,15	0,13
AM-6	101,06	111,89	114,44	114,44	0,11	0,14	0,14	0,13

Fonte: O autor (2023)

Para AM-4, o valor foi  $D = 69$  nm, enquanto para AM-1, AM-3 e AM-5 foi  $D = 18$  nm,  $D = 12$  nm e  $D = 18$  nm, respectivamente. No caso de fios policristalinos, um grão é formado por vários cristalitos, e conforme o tamanho de cristalito aumenta, o grão tende a crescer. Conseqüentemente, tamanhos de grãos menores tendem a exibir menor coercividade e anisotropia magnética efetiva (SUN *et al.*, 2006; Herzer, 1990). Han *et al.* (2004) demonstraram que a redução do tamanho do grão leva a uma diminuição na anisotropia efetiva devido à interação de acoplamento de troca entre os grãos.

Essa relação entre parâmetro estrutural e propriedades magnéticas das amostras fica mais evidente na **Figura 40**. Na **Figura 40 a** é demonstrado uma comparação entre o tamanho médio de cristalito (parâmetro estrutural) e o campo de anisotropia (propriedade magnética), enquanto na **Figura 40 b** é apresentado uma relação entre o tamanho médio de cristalito e a coercividade (propriedade magnética). Observe que existe uma possível relação entre o tamanho médio de cristalito e os parâmetros magnéticos. A amostra AM-4 que apresentou o maior valor de tamanho médio de cristalito apresentou o maior valor para o campo de anisotropia magnética. Possivelmente, os maiores grãos de níquel presentes nos fios da amostra AM-4 estão orientados em uma direção preferencial causando uma forte anisotropia magnética. Por outro lado, a amostra AM-3 que possui o menor valor do tamanho médio de cristalito, apresentou a menor coercividade e campo de anisotropia, estando esse comportamento em boa concordância com tudo que foi afirmado até o momento.

Figura 40 – Comparativo entre parâmetro estrutural e parâmetro magnético. a) Relação do tamanho médio de cristalito com o campo de anisotropia magnética e b) relação entre o tamanho médio de cristalito e a coercividade



Fonte: O autor (2023)

## 7 CONCLUSÕES

Nesta pesquisa, membranas porosas de alumina comercial, com diâmetro dos poros de aproximadamente 250 nm, foram usadas como *template* para crescimento de nanofios magnéticos contínuos e modulados por composição, via eletrodeposição. Um eletrodo de trabalho convencional (ouro) foi utilizado para síntese das amostras AM-1 e AM-2. Para otimizar o processo de síntese, utilizou-se tinta condutiva de carbono como eletrodo de trabalho, e para comprovar a reprodutibilidade desse método, foram sintetizadas quatro amostras: AM-3, AM-4, AM-5 e AM-6. A caracterização morfológica indicou a formação de nanofios contínuos e modulados por composição. Acrescido disso, foi comprovado que o método cronoamperometria, onde o potencial é constante e a corrente varia em função do tempo, é mais eficiente para obtenção de fios com morfologia mais uniforme (menor redução do diâmetro do fio ao longo do seu comprimento). A análise de EDS confirmou que AM-1 e AM-4 eram compostas por fios contínuos, enquanto as demais amostras eram formadas por fios modulados por composição.

Os espectros de DRX confirmaram que o Ni e Cu metálico presentes nos fios possuíam estrutura cúbica de face centrada. O método W-H foi usado para investigar como a modulação por composição modifica os parâmetros estruturais do níquel. Foram calculados parâmetro de rede, tamanho de cristalito, deformação na rede e densidade de discordância. Até o momento, nenhum trabalho usou o método W-H para investigar parâmetros estruturais em nanofios modulados por composição. Demonstramos a importância da utilização desse método, devido considerar tensões presentes na estrutura cristalina do material.

A técnica de ressonância ferromagnética permitiu investigar a dinâmica de magnetização dos nanofios. Todas as amostras, exceto AM-3, apresentaram duas ressonâncias, sendo a de menor intensidade associada a excitação de ondas de *spin* presentes na superfície dos fios, porém maiores investigações são necessárias. Foi comprovado a dependência angular do campo de ressonância. A partir dos resultados experimentais de FMR, foi proposto um modelo para estimar o campo de anisotropia e a direção de fácil magnetização dos nanofios. Curvas de magnetização *versus* campo foram obtidas usando a técnica de magnetometria da amostra vibrante. Os resultados demonstraram que o processo de modulação pode influenciar na direção de fácil magnetização, nos valores de coercividade e remanência. Acrescido disso, foi

possível investigar como as modificações estruturais do níquel podem influenciar nas propriedades magnéticas dos nanofios.

## 7.1 PERSPECTIVAS

Os objetivos propostos nesta tese foram alcançados. Nanofios magnéticos contínuos e modulados por composição foram eletrodepositados em membranas porosas de alumina comercial. A utilização de carbono em substituição ao ouro como eletrodo de trabalho proporcionou a otimização do processo de obtenção dos fios. Caracterizações morfológicas, estruturais e magnéticas foram realizadas com sucesso. Entretanto, a utilização de outras técnicas de caracterizações são fundamentais para uma melhor compreensão dos fenômenos observados nesta pesquisa.

1. Utilizar microscopia eletrônica de transmissão para confirmar a geometria dos grãos além da direção preferencial de crescimento dos fios. Essa técnica também é fundamental para entender se as nanoestruturas formadas são fios ou tubos, especialmente para AM-1 e AM-2.

2. Modificar o diâmetro dos fios e seu comprimento total para investigar sua influência no campo de anisotropia magnética.

3. Sintetizar nanofios contínuos e modulados por composição usando Co e Cu para investigar a real contribuição da energia magnetocristalina no sistema.

4. Dissolver a membrana porosa de alumina, liberando os fios para posterior manipulação que permitirá investigar as propriedades magnéticas de um fio isolado, além de tornar o material importante para futuras aplicações.

5. Utilizar tinta condutiva de prata para fabricação de um novo eletrodo de trabalho.

6. Eletrodepositar fios usando um eletrólito que contenha apenas íons de Ni.

7. Utilizar eletrólitos com diferentes concentrações de sulfato de cobre e entender sua influência nos parâmetros estruturais do níquel.

8. Utilizar os materiais obtidos para aplicações em blindagem eletrônica.

## REFERÊNCIAS

ABABEI, G. et al. Ferromagnetic resonance of NiFe/Cu multilayered nanowires. **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, v. 13, n. 4, p. 405-408, 2011.

ABBAS, M. H. et al. Capturing dual behavior of the parallel coercivity in FeNi/Cu nanowire arrays by fine-tuning of segment thicknesses. **Journal of Alloys and Compounds**, 825, 153992, 2020.

ABBAS, M. H. et al. Magnetization reversal properties and magnetostatic interactions of disk to rod-shaped FeNi layers separated by ultra-thin Cu layers. **Nanotechnology**, v. 33, n. 36, p. 365701, 2022.

ABETZ, V. et al. Developments in membrane research: from material via process design to industrial application. **Advanced Engineering Materials**, 8 (5), 328-358, 2006.

ABYZOV, A. M. Aluminum oxide and alumina ceramics (review). Part 1. Properties of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and commercial production of dispersed Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Refractories and Industrial Ceramics**, 60 (1), 24-32, 2019.

ADAM, H.; YOUSSEF, A. Economic impacts of nanotechnology industry: case study on Egypt. *In: Proceedings of 10th International Conference on Digital Strategies for Organizational Success*. 2019.

AHMAD, Z. **Basic concepts in corrosion**. *In: Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control*. (1st ed.). Amsterdam: Elsevier, (Chapter 2). Pág. 9-56, 2006.

ALAM, J. et al. Cylindrical micro and nanowires: Fabrication, properties and applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 513, 167074, 2020.

ALI, A.; CHIANG, Y. W.; SANTOS, R. M. X-ray Diffraction Techniques for Mineral Characterization: A Review for Engineers of the Fundamentals, Applications, and Research Directions. **Minerals**, v. 12, n. 2, p. 205, 2022.

ALMAZÁN-CELIS, J. et al. Ferromagnetic resonance study on the influence of the electrolytic bath acidity on the magnetic anisotropy of Ni nanowires. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 529, 167860, 2021.

ALMEIRA, J. et al. Effective Anisotropy in Fe-Ni Nanowire Arrays with Strong Dipolar Interaction. **Available at SSRN 4358360**.

AMOR-GUTIÉRREZ, O.; COSTA-RAMA, E.; ABEDUL, M. T. F. **Determination of glucose with an enzymatic paper-based sensor**. *In*: Laboratory Methods in Dynamic Electroanalysis (1st ed.). Amsterdam: Elsevier, (Chapter 25). Pág. 257-265, 2020.

ANDRADE, V. M. et al. Bilayered soft/hard magnetic nanowires as in-line writing heads. **Materials & Design**, v. 222, p. 111024, 2022.

ARANA, M. et al. Unraveling intricate properties of exchange-coupled bilayers by means of broadband ferromagnetic resonance and spin pumping experiments. **Physical Review B**, v. 102, n. 10, p. 104405, 2020.

ARAÚJO-JÚNIOR, J. N. **Síntese e caracterização de nanoestruturas cilíndricas de Ni e Cu produzidas por eletrodeposição**. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

ARIAS, R.; MILLS, D. L. Theory of spin excitations and the microwave response of cylindrical ferromagnetic nanowires. **Physical Review B**, v. 63, n. 13, p. 134439, 2001.

ASLAM, S. et al. Concentration gradient Co–Fe nanowire arrays: Microstructure to magnetic characterizations. **Journal of Alloys and Compounds**, 838, 155566, 2020.

ASTINCHAP, B.; ALEMIPOUR, Z.; FARAJI, M. J. Effects of pH and annealing on microstructure and magnetic properties of fabricated Co<sub>100-x</sub>W<sub>x</sub> nanowire arrays by AC electrodeposition. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 498, 166245, 2020.

AZEVEDO, A. et al. Electrical detection of ferromagnetic resonance in single layers of permalloy: Evidence of magnonic charge pumping. **Physical Review B**, v. 92, p. 024402, 2015.

BADILLO-AVILA, M. A. et al. Fast rate oxidation to Cu<sub>2</sub>O, at room temperature, of metallic copper films produced by the argon-plasma bombardment of CuO films. **Materials Chemistry and Physics**, v. 236, p. 121759, 2019.

BAEZ, M. C. **Fundamental electronic and magnetic interactions in the cage compounds RT<sub>2</sub>Zn<sub>20</sub> (R = Y, Gd, Yb, T = Fe, Co)**. Tese de Doutorado em Física. Universidade Federal do ABC, 2017.

BERGMANN, G.; SHIEH, W.; HUBERMAN, M. Ruderman-Kittel-Kasuya-Yosida interaction in thin wires. **Physical Review B**, v. 46, n. 13, p. 8607, 1992.

BÉRON, F. et al. Magnetic behavior of Ni/Cu multilayer nanowire arrays studied by first-order reversal curve diagrams. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, p. 2745-2748, 2008.

BERTOTTI, G. **Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers**. San Diego: Academic Press, (1st ed.), 1998.

BINNS, C. **Magnetism at surfaces and interfaces**. *In*: Handbook of Surfaces and Interfaces of Materials. San Diego: Academic Press, (Chapter 9). Pág. 357-392, 2001.

BLÄSING, R. et al. Magnetic racetrack memory: From physics to the cusp of applications within a decade. **Proceedings of the IEEE**, v. 108, n. 8, p. 1303-1321, 2020.

BOUKHOUBZA, I. et al. Electrochemical Deposition of ZnO Nanowires on CVD-Graphene/Copper Substrates. **Nanomaterials**, v. 12, n. 16, p. 2858, 2022.

BOUKHOUJETE, A. et al. Effect of current density on the microstructure and morphology of the electrodeposited nickel coatings. **Turkish Journal of Chemistry**, v. 45, n. 5, p. 1599-1608, 2021.

BRAN, C. et al. Direct observation of transverse and vortex metastable magnetic domains in cylindrical nanowires. **Physical Review B**, v. 96, n. 12, p. 125415, 2017.

BRAN, C. et al. Magnetic configurations in modulated cylindrical nanowires. **Nanomaterials**, v. 11, n. 3, p. 600, 2021.

BRETT, C.; BRETT, A. M. O. **Electrochemical cells: thermodynamic properties and electrode potentials**. *In*: Electrochemistry: principles, methods and applications. (1st ed.). New York: Oxford University Press, (Chapter 2, 9, 10). Pág. 13-38, 1993.

BROWN, W. **Micromagnetics**. Nova Jersey: John Wiley and Sons, 1978.

CALLISTER-JUNIOR, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**. Rio de Janeiro: LTC, (10 ed.), (Capítulo 1). Pág. 1-16, 2020.

CARTER, C. B.; WILLIAMS, D. B. **Electron Sources**. *In*: Transmission Electron Microscopy (2nd ed.). New York: Springer, (Chapter 5). Pág. 73-89, 2009.

CASPANI, S. et al. The Magnetic Properties of Fe/Cu Multilayered Nanowires: The Role of the Number of Fe Layers and Their Thickness. **Nanomaterials**, v. 11, n. 10, p. 2729, 2021.

CASTRO-LOPES, S. et al. Energy competition and the contribution of Cu layer to the anisotropy field in Ni nanowires. **Applied Nanoscience**, p. 1-12, 2023.

CASTRO-LOPES, S. et al. Influence of pH on the structural and magnetic properties of Fe-doped ZnO nanoparticles synthesized by sol gel method. **Solid State Sciences**, v. 109, p. 106438, 2020.

CASTRO-LOPES, S. J. **Evidência de ferromagnetismo em nanopartículas de ZnO puro e dopado com Fe: influência do pH.** Dissertação de Mestrado em Ciência e Engenharia dos Materiais. Universidade Federal do Piauí, 2021.

CHEN, M.; CHIEN, C.; SEARSON, P. C. Potential modulated multilayer deposition of multisegment Cu/Ni nanowires with tunable magnetic properties. **Chemistry of materials**, v. 18, n. 6, p. 1595-1601, 2006.

CHEN, W. et al. Fabrication of CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanowire Using a Double-Pass Porous Alumina Template with a Large Range of Pore Diameters. **Crystals**, 10(4), 331, 2020.

CHENG, C. L.; LIN, J. S.; CHEN, Y. F. Fabrication and growth mechanism of metal (Zn, Sn) nanotube arrays and metal (Cu, Ag) nanotube/nanowire junction arrays. **Materials Letters**, 62(10-11), 1666-1669, 2008.

CHIPARA, M. et al. Ferromagnetic resonance on Ni nanowire arrays. **Journal of Materials Research**, v. 26, n. 17, p. 2169-2174, 2011.

CONSTANTINO, V. R. L. et al. Preparação de compostos de alumínio a partir da bauxita: considerações sobre alguns aspectos envolvidos em um experimento didático. **Química Nova**, 25 (3), 490-498, 2002.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. Hoboken: John Wiley & Sons, (2nd ed.), 2009.

DEMAND, M. et al. Ferromagnetic resonance studies of nickel and permalloy nanowire arrays. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 249, n. 1-2, p. 228-233, 2002.

DIEZ, L. H.; RAVELOSONA, D. **Controlling magnetism by interface engineering**. In: *Magnetic Nano-and Microwires* (2nd ed.). Sawston: Woodhead Publishing, (Chapter 12). Pág. 361-379, 2020.

DOLUDENKO, I. M. et al. Layered Co/Cu and Ni/Cu Nanowires: Relationship between the Structure and Magnetic Properties. **Journal of Surface Investigation: X-ray, Synchrotron and Neutron Techniques**, v. 16, n. 3, p. 326-332, 2022.

DROBNY, J. G. **Processing Methods Applicable to Thermoplastic Elastomers**. *In: Handbook of Thermoplastic Elastomers*. (2nd ed.). Amsterdam: William Andrew, (Chapter 4). Pág. 33-173, 2014.

DU, L. et al. Surface engineering on segmented copper-iron nanowires arrays. **Chinese Chemical Letters**, v. 33, p. 4017-4020, 2022.

EBELS, U. et al. Ferromagnetic resonance studies of Ni nanowire arrays. **Physical review B**, v. 64, n. 14, p. 144421, 2001.

EHRMANN, A.; BLACHOWICZ, T. Magnetic Force Microscopy on Nanofibers—Limits and Possible Approaches for Randomly Oriented Nanofiber Mats. **Magnetochemistry**, v. 7, n. 11, p. 143, 2021.

FAN, S. et al. A Novel Strategy to Improve Giant Magnetoresistance Effect of Co/Cu Multilayered Nanowires Arrays. **SSRN**, 2022.

FERNÁNDEZ-ROLDÁN, J. A.; IVANOV, Y. P.; CHUBYKALO-FESENKO, O. **Micromagnetic modeling of magnetic domain walls and domains in cylindrical nanowires**. *In: Magnetic nano-and microwires* (2nd ed.). Sawston: Woodhead Publishing, (Chapter 14). Pág. 403-426, 2020.

FLORIO, G. **Structural Features of Magnetic Materials**. *In: Encyclopedia of Smart Materials*. Amsterdam: Elsevier. Pág. 1-9, 2022.

FONER, S. Versatile and sensitive vibrating-sample magnetometer. **Review of Scientific Instruments**, v. 30, n. 7, p. 548-557, 1959.

FORZANI, L. et al. Negative thermal expansion of nanoporous anodic aluminum oxide membranes. **Applied Physics Letters**, v. 114, n. 11, p. 111901, 2019.

FORZANI, L. et al. Sensing anisotropic stresses with ferromagnetic nanowires. **Applied Physics Letters**, v. 116, n. 1, p. 013104, 2020.

FRANÇA, E. L. T. et al. Effect of pH and precursor solution on the microstructural properties and ferromagnetic resonance of nickel nanowires. **Materials Letters**, v. 342, p. 134360, 2023.

FUKUNAKA, Y. et al. Producing shape-controlled metal nanowires and nanotubes by an electrochemical method. **Electrochemical and Solid-State Letters**, v. 9, n. 3, p. C62, 2006.

GARCIA, R. R. P. **Propriedades magnéticas e estruturais do composto  $Y_3(Fe_{1-x}Zn_x)_5O_{12}$** . Tese de Doutorado em Ciência de Materiais. Universidade Federal de Pernambuco, 2017.

GETZLAFF, M. **Fundamentals of magnetism**. Berlim: Springer Science & Business Media, (1st ed.), 2007.

GHADDAR, A. et al. Thermal evolution of magnetic interactions in Ni nanowires embedded in polycarbonate membranes by ferromagnetic resonance. **Acta Physica Polonica A**, v. 116, n. 6, p. 1039-1043, 2009.

GHADDAR, A.; GLOAGUEN, F.; GIERALTOWSKI, J. Magnetic properties of ferromagnetic nanowire arrays: Theory and experiment. **Journal of Physics: Conference Series**. p. 072032, 2010.

GILBERT, T. L. A Lagrangian formulation of the gyromagnetic equation of the magnetization field. **Physical Review**, v. 100, p. 1243, 1955.

GIL-MONSALVE, J. et al. Twofold and fourfold anisotropies in zinc ferrite thin films investigated by ferromagnetic resonance. **Physical Review B**, v. 105, n. 1, p. 014420, 2022.

GOLDSTEIN, J. I. et al. **Coating and conductivity techniques for SEM and microanalysis**. *In: Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis (1st ed.)*. Boston: Springer, (Chapter 13). Pág. 671-740, 1992.

GOMES, T. C. S. C. et al. Magneto-Transport in Flexible 3D Networks Made of Interconnected Magnetic Nanowires and Nanotubes. **Nanomaterials**, v. 11, n. 1, p. 221, 2021.

GRAHAM, L. M. et al. Role of boric acid in nickel nanotube electrodeposition: a surface-directed growth mechanism. **Chemical Communications**, v. 50, p. 527-529, 2014.

GRÜNBERG, P. et al. Layered magnetic structures: evidence for antiferromagnetic coupling of Fe layers across Cr interlayers. **Physical review letters**, v. 57, n. 19, p. 2442, 1986.

GUERRA, Y. et al. Length distribution effects on the dipolar interactions for hexagonal arrays of nine nanowires. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 506, 166797, 2020.

GUERRA, Y.; VIANA, B. C.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. FMR by Micromagnetic Simulation in Modulated FeCo Nanowires. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**, p. 1-7, 2022.

GUERRA-DÁVILA, Y. **Estados magnéticos e reversão da magnetização em nanoesferas ocas de cobalto**. Tese de Doutorado em Ciência de Materiais. Universidade Federal de Pernambuco, 2019.

HAIM, M.; LEVCHENKO, A.; KHODAS, M. Mechanisms of in-plane magnetic anisotropy in superconducting NbSe<sub>2</sub>. **Physical Review B**, 105(2), 024515, 2022.

HALDAR, A.; ADEYEYE, A. O. Microwave assisted gating of spin wave propagation. **Applied Physics Letters**, v. 116, n. 16, p. 162403, 2020.

HAMMAR, K et al. Theoretical estimation of surface magnetic anisotropy on L10-FePt thin films: Case of perfect and defect Surfaces. **Surface Science**, 717, 121999, 2022.

HAN, G. B. et al. Effect of exchange–coupling interaction on the effective anisotropy in nanocrystalline Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B material. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 281, n. 1, p. 6-10, 2004.

HERNÁNDEZ, E. P. **Características microestruturais e propriedades magnéticas de arranjos de nanofios magnéticos**. Tese de Doutorado em Física. Universidade Federal de Pernambuco, 2009.

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.

HERZER, G. Grain size dependence of coercivity and permeability in nanocrystalline ferromagnets. **IEEE Transactions on magnetics**, v. 26, n. 5, p. 1397-1402, 1990.

HOLDER, C. F.; SCHAACK, R. E. Tutorial on powder X-ray diffraction for characterizing nanoscale materials. **Acs Nano**, v. 13, n. 7, p. 7359-7365, 2019.

HOSSAIN, M. et al. Effect of in-situ growth and separate addition method in hydrothermal process on the structural and magnetic properties of CoNiFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub>@ functionalized CNTs nanocomposite. **Applied Physics A**, v. 127, n. 12, p. 1-21, 2021.

HU, B.; SUN, Z.; CUI, F. Modulating the magnetization dynamic properties of zigzag magnetic nanowires by the four-fold magnetic anisotropy. **Physica B: Condensed Matter**, v. 661, p. 414930, 2023.

INOUE, A.; KONG, F. **Soft Magnetic Materials**. *In*: Encyclopedia of Smart Materials. Amsterdam: Elsevier. Pág. 10-23, 2022.

JACKSON, J. D. **Classical electrodynamics**. New York: Wiley, (3 ed), 1999.

JEEVANANDAM, J. et al. Review on nanoparticles and nanostructured materials: history, sources, toxicity and regulations. **Beilstein journal of nanotechnology**, 9 (1), 1050-1074, 2018.

JUNG, M.; KIM, J. H.; CHOI, Y. W. Preparation of anodic aluminum oxide masks with size-controlled pores for 2D plasmonic nanodot arrays. **Journal of Nanomaterials**, 2018, 2018.

JUNIOR, A. M. N. **Efeitos da anisotropia unidirecional como possível mecanismo na reversão da magnetização em nanofios**. Tese de Doutorado em Física. Universidade Federal de Pernambuco, 2020.

KAC, M. et al. The role of the addition of Cu in alloyed and multilayered Fe-based nanowires. **Materials Science and Engineering: B**, v. 281, p. 115732, 2022.

KANIUKOV, E. Y. et al. Structure and magnetic properties of FeCo nanotubes obtained in pores of ion track templates. **Nano-Structures & Nano-Objects**, 26, 100691, 2021.

KARTOPU, G. et al. Preparation and FMR analysis of Co nanowires in alumina templates. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 321, n. 9, p. 1142-1147, 2009.

KARTSEV, A. et al. Biquadratic exchange interactions in two-dimensional magnets. **npj Computational Materials**, v. 6, n. 1, p. 1-11, 2020.

KAYANI, Z. N. et al. Photocatalytic, antibacterial, optical and magnetic properties of Fe-doped ZnO nano-particles prepared by sol-gel. **Materials Science in Semiconductor Processing**, v. 88, p. 109-119, 2018.

KHALIL, I. S. M.; KLINGNER, A.; MISRA, S. **Theory of electromagnetics: Soft-magnetic bodies**. *In: Mathematical Modeling of Swimming Soft Microrobots (1st ed.)*. Cambridge: Academic Press, (Chapter 3). Pág. 43-59, 2021.

KOSTEVŠEK, N.; SERŠA, I. **Characterization of metal-based nanoparticles as contrast agents for magnetic resonance imaging**. *In: Comprehensive Analytical Chemistry* (1st ed.). Amsterdam: Elsevier, (Chapter 9). Pág. 303-343, 2021.

KOWOLL, T. et al. Contrast of backscattered electron SEM images of nanoparticles on substrates with complex structure. **Scanning**, v. 2017, n. 4907457, 2017.

KOZLOVSKIY, A. et al. The effect of the applied potentials difference on the phase composition of Co nanowires. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 517, 167382, 2021.

LAMAS, D. G. et al. **X-ray Diffraction and Scattering by Nanomaterials**. *In: Nanocharacterization techniques* (1st ed.). New York: William Andrew Publishing, (Chapter 5). Pág. 111-182, 2017.

LANDAU, L. D.; LIFSHITZ, E. M. On the Theory of the Dispersion of Magnetic Permeability in Ferromagnetic Bodies. **Phys. Z. Sowjetunion**, v. 8, p. 153-164, 1935.

LEBOUIN, C. et al. Electrochemically elaborated palladium nanofilms on Pt (1 1 1): Characterization and hydrogen insertion study. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 626, n. 1-2, p. 59-65, 2009.

LEE, K. J. et al. Electrochemical and spectroscopic methods for evaluating molecular electrocatalysts. **Nature Reviews Chemistry**, v. 1, n. 5, p. 1-14, 2017.

LI, S.; THOMAS, A. **Emerged carbon nanomaterials from metal-organic precursors for electrochemical catalysis in energy conversion**. *In: Advanced Nanomaterials for Electrochemical-Based Energy Conversion and Storage* (1st ed.). Amsterdam: Elsevier, (Chapter 12). Pág. 393-423, 2020.

LI, T. et al. Spin-configuration-related ferromagnetic resonance in nickel nanowire array. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 17, n. 23, p. 3637, 2005.

LISJAK, D.; MERTELJ, A. Anisotropic magnetic nanoparticles: A review of their properties, syntheses and potential applications. **Progress in Materials Science**, v. 95, p. 286-328, 2018.

MAHAN, B. M.; MYERS, R. J. **Reações de Oxidação-Redução**. *In*: Química: um curso universitário. (4ª ed.). São Paulo: Edgard Blücher, (Chapter 7). Pág. 168-192, 1995.

MAKHLOUF, A. S. H.; GAJARLA, Y. **Advances in smart coatings for magnesium alloys and their applications in industry**. *In*: Advances in Smart Coatings and Thin Films for Future Industrial and Biomedical Engineering Applications. (1st ed.). Amsterdam: Elsevier, (Chapter 8). Pág. 245-261, 2020.

MALHOTRA, B. D.; ALI, M. A. Nanomaterials in biosensors: Fundamentals and applications. **Nanomaterials for biosensors**, p. 1-74, 2018.

MANSOURI, N. et al. Electrodeposition of equiatomic FeNi and FeCo nanowires: Structural and magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 493, p. 165746, 2020.

MARDANEH, M. R.; KASHI, M. A.; GHAFFARI, M. Room temperature CPP-giant magnetoresistance in Ni/Cu multilayered nanowires. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 894, p. 162286, 2022.

MARGARITONDO, G.; HWU, Y. Imaging with Coherent X-rays: From the Early Synchrotron Tests to SYNAPSE. **Journal of Imaging**, v. 7, n. 8, p. 132, 2021.

MARQUÉS-MARCHÁN, J. et al. Distinguishing local demagnetization contribution to the magnetization process in multisegmented nanowires. **Nanomaterials**, v. 12, n. 12, p. 1968, 2022.

MEILIKHOV, E.; FARZETDINOVA, R. Nonuniform RKKY Magnetism in Thin Films/Wires. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 44, n. 11, p. 2871-2874, 2008.

MENDOZA-HUIZAR, L. H.; ROBLES, J.; PALOMAR-PARDAVÉ, M. Nucleation and growth of cobalt onto different substrates: Part I. Underpotential deposition onto a gold electrode. **Journal of Electroanalytical Chemistry**, v. 521, n. 1-2, p. 95-106, 2002.

MENESES, F. et al. Temperature dependence of the effective anisotropy in Ni nanowire arrays. **Current Applied Physics**, v. 18, n. 11, p. 1240-1247, 2018.

MISTONOV, A. A. et al. Change in the Direction of the Easy Magnetization Axis of Arrays of Segmented Ni/Cu Nanowires with Increasing Ni Segment Length. **Physics of the Solid State**, p. 1-7, 2021.

MOHAMED, A. M. O.; PALEOLOGOS, E. K. **Magnetic Properties of Soils**. *In: Fundamentals of Geoenvironmental Engineering (1st ed.)*. Oxônia: Butterworth-Heinemann, (Chapter 15). Pág. 535-580, 2018.

MOHAPATRA, J.; LIU, J. P. **Rare-Earth-free permanent magnets: the past and future**. *In: Handbook of magnetic materials*. Amsterdam: Elsevier, (Chapter 1). Pág. 1-57, 2018.

MONTOYA, E. et al. Broadband ferromagnetic resonance system and methods for ultrathin magnetic films. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 356, p. 12-20, 2014.

MORAES, S. et al. The role of Cu length on the magnetic behaviour of Fe/Cu multi-segmented nanowires. **Nanomaterials**, v. 8, n. 7, p. 490, 2018.

MORENO, J. A. et al. Cylindrical magnetic nanowires applications. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 57, n. 4, p. 1-17, 2021.

NAGAO, K.; HAYASHIDA, M.; OHGAI, T. Effect of Ni addition on CPP-GMR response in electrodeposited Co-Ni/Cu multilayered nanocylinders with an ultra-large aspect ratio. **Materials Research Express**, v. 9, n. 7, p. 075007, 2022.

NÉEL, L. Anisotropie magnétique superficielle et surstructures d'orientation. **Journal de Physique et le Radium**, v.15, n. 4, p. 225-239, 1954.

NEMATİ, R. et al. Tuning magnetostatic interaction and coercivity distributions of FeCo/Cu multilayer nanowire arrays by variation of magnetic and nonmagnetic layer aspect ratios. **Physica B: Condensed Matter**, v. 651, p. 414578, 2023.

NEVES-ARAUJO, J.; VON PAULO, I. M.; PADRÓN-HERNÁNDEZ, E. Magnetic switching field distribution and morphology in electrodeposited Ni@ Cu coaxial nanotubes. **Applied Nanoscience**, v. 10, n. 2, p. 623-631, 2019.

OLIVEIRA, D. M. et al. Conductive carbon paint: An efficient way to electrodeposit metallic nanowires by using porous membranes. **Heliyon**, v. 9, n. 3, 2023.

OMELYANCHIK, A. et al. Magnetocrystalline and surface anisotropy in CoFe<sub>2</sub>O<sub>4</sub> nanoparticles. **Nanomaterials**, v. 10, n. 7, p. 1288, 2020.

PALMERO, E. M. et al. Enhanced magnetocrystalline anisotropy of Fe<sub>30</sub>Co<sub>70</sub> nanowires by Cu additives and annealing. **Nanotechnology**, v. 27, n. 36, p. 365704, 2016.

PAULING, L. Atomic radii and interatomic distances in metals. **Journal of the American Chemical Society**, v. 69, n. 3, p. 542-553, 1947.

PAULO, V. I. et al. Magnetization curves of electrodeposited Ni, Fe and Co nanotubes. **Materials Letters**, v. 223, p. 78-81, 2018.

PEALE, N. V. **O poder do pensamento positivo**. Amadora: Nascente, (1 ed.), (Capítulo 1). Pág. 32, 2023.

PEÑA-GARCIA, R. R. et al. Possible Effects of Antiferromagnetic Crystalline Phases on the Temperature Dependence of Coercivity for Ni and Co Nanowires Obtained by Electrodeposition. **physica status solidi (a)**, v. 217, n. 15, p. 1901041, 2020.

PHILLIPS, J. P. et al. A High Sensitivity Custom-Built Vibrating Sample Magnetometer. **Magnetochemistry**, v. 8, n. 8, p. 84, 2022.

PIRAUX, L. Magnetic nanowires. **Applied Sciences**, v. 10, n. 5, p. 1832, 2020.

PRIDA, V. M. et al. **Electrochemical methods for template-assisted synthesis of nanostructured materials**. *In*: Magnetic Nano-and Microwires (1st ed.). Sawston: Woodhead Publishing. Pág. 3-39, 2015.

PRINS, R. On the structure of  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. **Journal of Catalysis**, v. 392, p. 336-346, 2020.

PROENCA, M. P. et al. **Electrochemical synthesis and magnetism of magnetic nanotubes**. *In*: Magnetic Nano-and Microwires. Sawston: Woodhead Publishing. Pág. 727-781, 2015.

QIAO, G. et al. High-speed jet electrodeposition and microstructure of nanocrystalline Ni-Co alloys. **Electrochimica acta**, v. 51, n. 1, p. 85-92, 2005.

RAMOS, C. A. et al. FMR characterization of hexagonal arrays of Ni nanowires. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 272, p. 1652-1653, 2004.

RAMOS, C. A. et al. Variable-size Ni magnetic nanowires as observed by magnetization and ferromagnetic resonance. **Physica B: Condensed Matter**, v. 384, n. 1-2, p. 19-21, 2006.

RASHIDI, A. M.; AMADEH, A. The effect of current density on the grain size of electrodeposited nanocrystalline nickel coatings. **Surface and Coatings Technology**, v. 202, n. 16, p. 3772-3776, 2008.

RAVILOLO, S. et al. Angular dependence of the magnetic properties of permalloy nanowire arrays: a comparative analysis between experiment and simulation. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 499, p. 166240, 2020.

REBOUÇAS, L. D. et al. Incorporação do dióxido de titânio como aditivo em membranas de poliamidas. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 8, p. e48110817434, 2021.

REIMER, L. **Introduction**. *In*: Scanning Electron Microscopy: Physics of Image Formation and Microanalysis (2nd ed.). New York: Springer, (Chapter 1). Pág. 1-12, 1998.

REYES, D. et al. Magnetic configurations in Co/Cu multilayered nanowires: evidence of structural and magnetic interplay. **Nano letters**, v. 16, n. 2, p. 1230-1236, 2016.

REZENDE, S. M. Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin. Disponível em: <<http://www.cbpf.br/~labmag/srezende.pdf>>. Acesso em: 11 dez. 2022.

REZENDE, S. M. Rezende. **Notas de Aula Sobre Ressonância Ferromagnética e Ondas de Spin**. 1999.

REZENDE, S. M.; AZEVEDO, A.; RODRÍGUEZ-SUÁREZ, R. L. Introduction to antiferromagnetic magnons. **Journal of Applied Physics**, v. 126, n. 15, p. 151101, 2019.

ROCO, M. C. Overview: Affirmation of Nanotechnology between 2000 and 2030. **Nanotechnology commercialization: manufacturing processes and products**, p. 1-23, 2017.

ROSA, W. D. O. D. et al. Influence of aspect ratio and anisotropy distribution in ordered CoNi nanowire arrays. **Journal of magnetism and magnetic materials**. 324 (22), 3679-3682, 2012.

RUIZ-CLAVIJO, A.; CABALLERO-CALERO, O.; MARTÍN-GONZÁLEZ, M. Revisiting anodic alumina templates: from fabrication to applications. **Nanoscale**, 13 (4), 2227-2265, 2021.

RUIZ-GÓMEZ, S. et al. Highly Bi-doped electrodeposited Cu nanowires for spintronics applications. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, 545, 168645, 2022.

RUSTANA, C. E. et al. The effect of voltage and electrode types on hydrogen production from the seawater electrolysis process. **Journal of Physics: Conference Series**, v. 2019, p. 012096, 2021.

RYDZ, J.; ŠIŠKOVÁ, A.; ANDICSOVÁ ECKSTEIN, A. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy: topographic and dynamical surface studies of blends, composites, and hybrid functional materials for sustainable future. **Advances in Materials Science and Engineering**, v. 2019, n. 6871785, 2019.

SAEKI, R. et al. CPP-GMR performance of electrodeposited metallic multilayered nanowires with a wide range of aspect ratios. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 529, p. 167849, 2021.

SAGHIRI, M. A. et al. Back-scattered and secondary electron images of scanning electron microscopy in dentistry: a new method for surface analysis. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 70, n. 6, p. 603-609, 2012.

SAJJIA, M.; BAROUTAJI, A.; OLABI, A. G. **The Introduction of Cobalt Ferrite Nanoparticles as a Solution for Magnetostrictive Applications**. *In*: Encyclopedia of Smart Materials. Amsterdam: Elsevier. Pág. 402-411, 2022.

SANTOS, J. S. et al. Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid. **Electrochimica Acta**, v. 53, n. 2, p. 644-649, 2007.

SANTOS, O. A. **Investigação dos processos spin pumping em bicamadas magnéticas e filmes simples**. Dissertação de Mestrado em Física. Universidade Federal de Pernambuco, 2014.

ŞELTE, A.; ÖZKAL, B. Crystallite size and strain calculations of hard particle reinforced composite powders (Cu/Ni/Fe–WC) synthesized via mechanical alloying. **Proceedings of the Estonian Academy of Sciences**, v. 68, n. 1, p. 66-78, 2019.

SHAHZAD, A. et al. Synthesis of nickel nanowires (Ni-NWs) as high ferromagnetic material by electrodeposition technique. **Heliyon**, v. 9, n. 1, 2023.

SHARMA, A. **Multi-segmented magnetic nanowires as multifunctional theranostic tools in nanomedicine**. Doctoral Dissertation in Philosophy. University of Minnesota, 2015.

SHARMA, B. et al. Diameter-dependent properties of electrodeposited nickel nanowire arrays. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, p. 1-11, 2022.

SHARMA, M. et al. Tunable coplanar waveguide microwave devices on ferromagnetic nanowires. **International Journal of Materials, Mechanics and Manufacturing**, v. 2, n. 1, p. 9-13, 2014.

SHIAVE, A. I.; MOHAN, R.; SAMYKANO, M. Morphological and growth characteristics of template-assisted electrodeposited cobalt nanowires: effect of synthesis current density and temperature. **MRS Advances**, v. 6, n. 26, p. 659-663, 2021.

SILVA, J. F. **Many-body correlations and Majorana fermions in quantum impurity problems**. Tese de Doutorado em Física. Universidade Federal de Uberlândia, 2021.

SINGH, V.; YADAV, P.; MISHRA, V. Recent advances on classification, properties, synthesis, and characterization of nanomaterials. **Green synthesis of nanomaterials for bioenergy applications**, p. 83-97, 2020.

SLÓWKO, W.; WIATROWSKI, A.; KRYSZTOF, M. Detection of secondary and backscattered electrons for 3D imaging with multi-detector method in VP/ESEM. **Micron**, v. 104, p. 45-60, 2018.

SMITH, T. J.; STEVENSON, K. J. **Reference Electrodes**. *In*: Handbook of Electrochemistry. (1st ed.). Amsterdam: Elsevier, (Chapter 4). Pág. 73-110, 2007.

SOUSA, C. T. **Microestruturação de membranas de poli (tereftalato de etileno) por microfeixe de íons**. Tese de Doutorado em Ciência dos Materiais. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.

SPALDIN, N. A. **Magnetic Materials: Fundamental and Applications**. Cambridge: Cambridge University Press, (2nd ed.), (Chapter 11). Pág. 135-144, 2011.

STAÑO, M.; FRUCHART, O. **Magnetic nanowires and nanotubes**. *In: Handbook of Magnetic Materials*. Elsevier, 2018. p. 155-267.

STĘPNIOWSKI, W. J.; SALERNO, M. Fabrication of nanowires and nanotubes by anodic alumina template-assisted electrodeposition. **Manufacturing nanostructures**, v. 12, p. 321-357, 2014.

STERN, Q. et al. Direct observation of hyperpolarization breaking through the spin diffusion barrier. **Science Advances**, v. 7, n. 18, p. eabf5735, 2021.

SULKA, G. D. **Introduction to anodization of metals**. *In: Nanostructured Anodic Metal Oxides*. (1st ed.). Amsterdam: Elsevier, (Chapter 1). Pág. 1-34, 2020.

SUN, F. et al. Attapulgite modulated thorny nickel nanowires/graphene aerogel with excellent electromagnetic wave absorption performance. **Chemical Engineering Journal**, v. 415, p. 128976, 2021.

SUN, L. et al. Preparation and catalytic activity of magnetic bimetallic nickel/copper nanowires. **RSC advances**, v. 7, n. 29, p. 17781-17787, 2017.

SUN, Y. et al. Effect of grain size and distribution on the anisotropy and coercivity of nanocrystalline Nd<sub>2</sub>Fe<sub>14</sub>B magnets. **Journal of magnetism and magnetic materials**, v. 306, n. 1, p. 108-111, 2006.

SYBESMA, C. **Biological structures**. *In: Biophysics: an introduction*. (2nd ed.). Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, (Chapter 2). Pág. 7-36, 1989.

TAKAHASHI, K.; NAKANO, H.; SATO, H. A polarizable molecular dynamics method for electrode–electrolyte interfacial electron transfer under the constant chemical-potential-difference condition on the electrode electrons. **The Journal of Chemical Physics**, v. 153, n. 5, p. 054126, 2020.

TEHRANI, A. S. et al. Axially adjustable magnetic properties in arrays of multilayered Ni/Cu nanowires with variable segment sizes. **Superlattices and Microstructures**, v. 95, p. 38-47, 2016.

TRIVINHO-STRIXINO, F.; SANTOS, J. S.; SIKORA, M. S. **Electrochemical synthesis of nanostructured materials**. *In: Nanostructures (1st ed.)*. Norwich: William Andrew Publishing, (Chapter 3). Pág. 53-103, 2017.

TRUEBA, M.; TRASATTI, S. P.  $\gamma$ -Alumina as a support for catalysts: a review of fundamental aspects. **European journal of inorganic chemistry**, v. 2005, n. 17, p. 3393-3403, 2005.

UM, J. et al. Magnetic nanowire biolabels using ferromagnetic resonance identification. **ACS Applied Nano Materials**, v. 4, n. 4, p. 3557-3564, 2021.

USOV, N. A.; SEREBRYAKOVA, O. N. Deconvolution of ferromagnetic resonance spectrum of magnetic nanoparticle assembly using genetic algorithm. **Scientific Reports**, v. 12, n. 1, p. 1-10, 2022.

VARELLA, A. L. S. **Magnetismo de nanofios de cobalto e níquel fabricados por eletrodeposição em alumina anódica porosa**. Tese de Doutorado em Ciências. Universidade Federal de São Carlos, 2015.

VÁRÓ, G.; SZEGLETES, Z. **Artificial and Natural Membranes**. *In: Atomic Force Microscopy Investigations into Biology. (1st ed.)*. Londres: IntechOpen, (Chapter 10). Pág. 219-232, 2012.

VAZQUEZ, M. Cylindrical nanowire arrays: From advanced fabrication to static and microwave magnetic properties. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 543, p. 168634, 2022.

VERNON-PARRY, K. D. Scanning electron microscopy: an introduction. **III-Vs Review**, v. 13, n. 4, p. 40-44, 2000.

VIEIRA, M. E. M. et al. Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (MEV): fundamentos e aplicações em produtos lácteos. **Research, Society and Development**, v. 10, n. 10, p. e262101018622-e262101018622, 2021.

VILELA, G. L. S. **Geração e detecção de correntes puras de spin pelos efeitos de spin pumping e Seebeck de spin**. Tese de Doutorado em Física. Universidade Federal de Pernambuco, 2013.

VILLAMOR, E. et al. Contribution of defects to the spin relaxation in copper nanowires. **Physical Review B**, v. 87, n. 9, p. 094417, 2013.

VOROBOVA, A. et al. The influence of the synthesis conditions on the magnetic behaviour of the densely packed arrays of Ni nanowires in porous anodic alumina membranes. **RSC advances**, v. 11, n. 7, p. 3952-3962, 2021.

WANG, H. et al. A non-enzymatic glucose sensor based on Ni/PANI coaxial nanowire arrays. **Journal of Materials Science: Materials in Electronics**, v. 32, n. 6, p. 7751-7764, 2021.

WANG, J. et al. Shape-dependent magnetic properties of gradient-diameter Co nanowire arrays. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 475, p. 502-507, 2019.

WU, S. et al. Micro-area ferroelectric, piezoelectric and conductive properties of single BiFeO<sub>3</sub> nanowire by scanning probe microscopy. **Nanomaterials**, v. 9, n. 2, p. 190, 2019.

WYPYCH, G. **Degradation by other forms of radiation**. *In: PVC Degradation and Stabilization*. (3rd ed.). Ontário: Chemtec Publishing, (Chapter 7). Pág. 217-229, 2020.

YAN, Z. et al. Renewable electricity storage using electrolysis. **Proceedings of the National Academy of Sciences**, v. 117, n. 23, p. 12558-12563, 2020.

YANG, H. et al. Static and dynamic magnetization of gradient FeNi alloy nanowire. **Scientific Reports**, v. 6, n. 1, p. 1-9, 2016.

YANG, Z.; WANG, C.; LU, X. **Nanofibrous Materials**. *In: Electrospinning: Nanofabrication and Applications*. (1st ed.). Amsterdam: William Andrew, (Chapter 3). Pág. 53-92, 2019.

YU, S. et al. High-performance flexible transparent conductive tape based on copper nanowires. **Optical Materials**, v. 119, p. 111301, 2021.

YU, Y. et al. Orientation growth and magnetic properties of electrochemical deposited nickel nanowire arrays. **Catalysts**, v. 9, n. 2, p. 152, 2019.

ZAFAR, N. et al. 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.

ZAK, A. K. et al. X-ray analysis of ZnO nanoparticles by Williamson Hall and size strain plot methods. **Solid State Sciences**, v. 13, n. 1, p. 251-256, 2011.

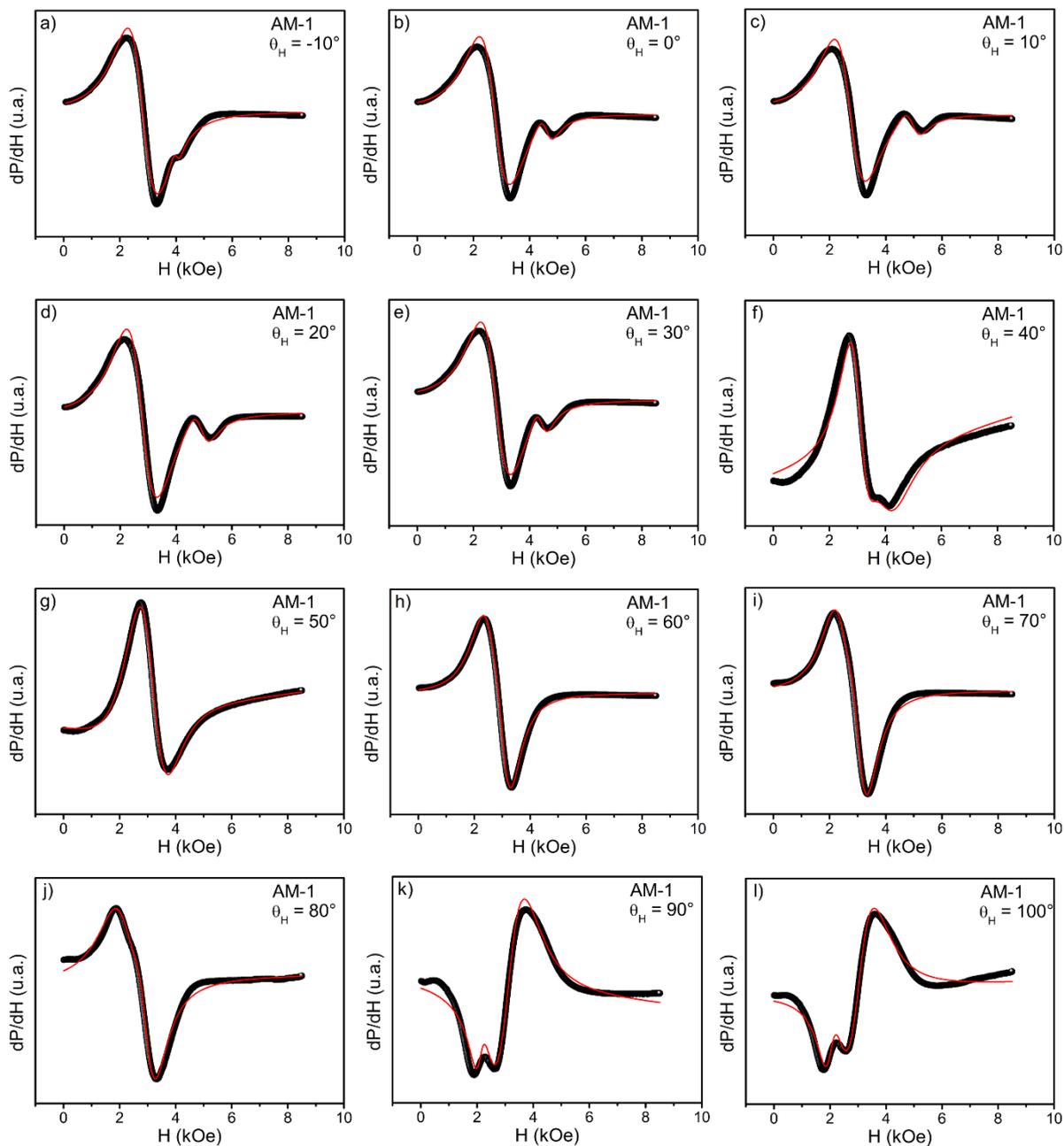
ZHANG, X. Y. et al. An overview of the active sites in transition metal electrocatalysts and their practical activity for hydrogen evolution reaction. **Chemical Engineering Journal**, v. 430, p. 132312, 2022.

ŽMOJDA, J. et al. Luminescent studies on germanate glasses doped with europium ions for photonic applications. **Materials**, v. 13, n. 12, p. 2817, 2020.

ZSURZSA, S. et al. Spacer Layer Thickness Dependence of the Giant Magnetoresistance in Electrodeposited Ni-Co/Cu Multilayers. **Nanomaterials**, v. 12, n. 23, p. 4276, 2022.

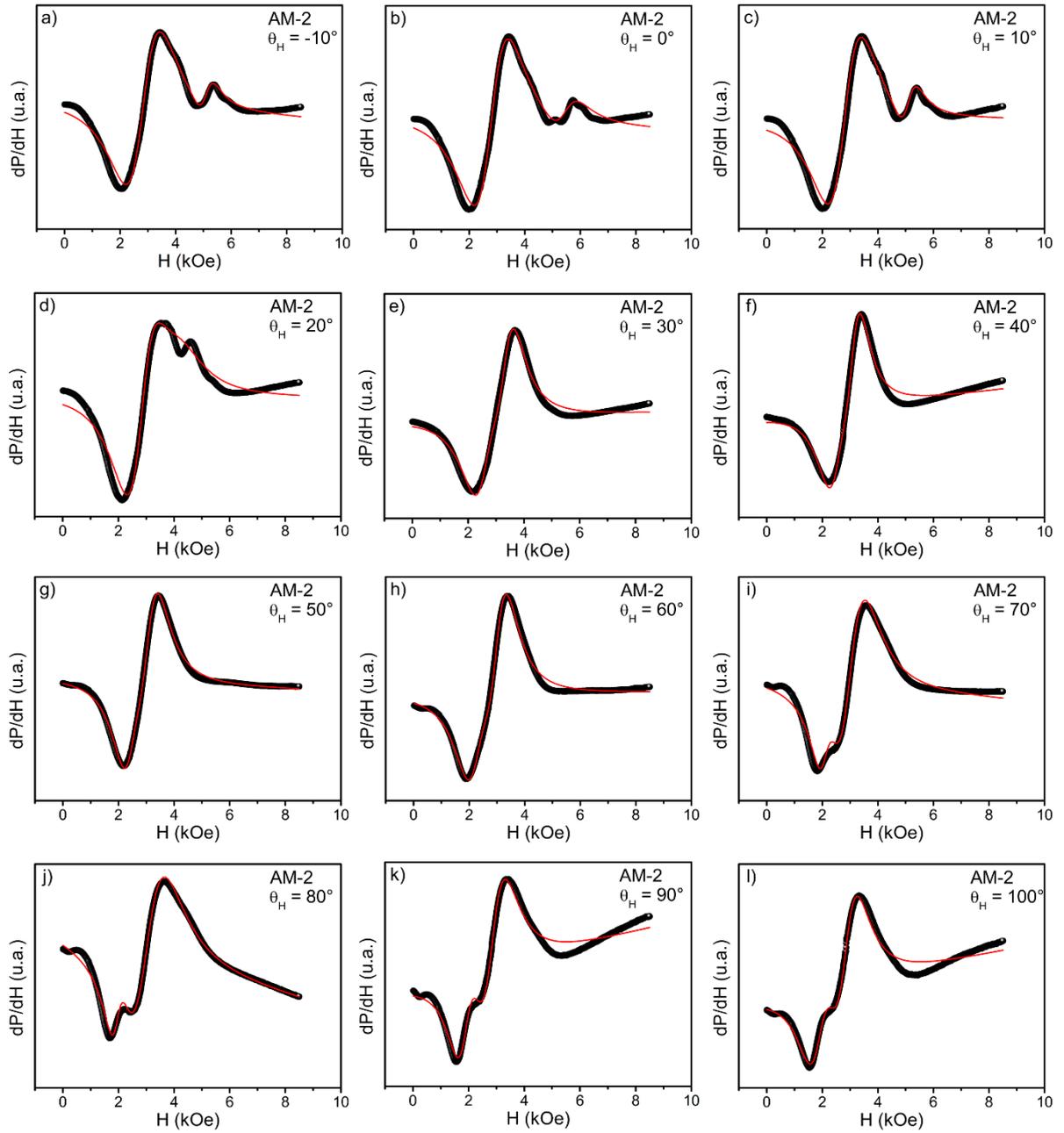
## ANEXO A – MEDIDAS DE RESSONÂNCIA FERROMAGNÉTICA COM DIFERENTES DIREÇÕES DO CAMPO MAGNÉTICO EXTERNO

Figura 41 – Medidas de FMR em função do ângulo para AM-1. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância



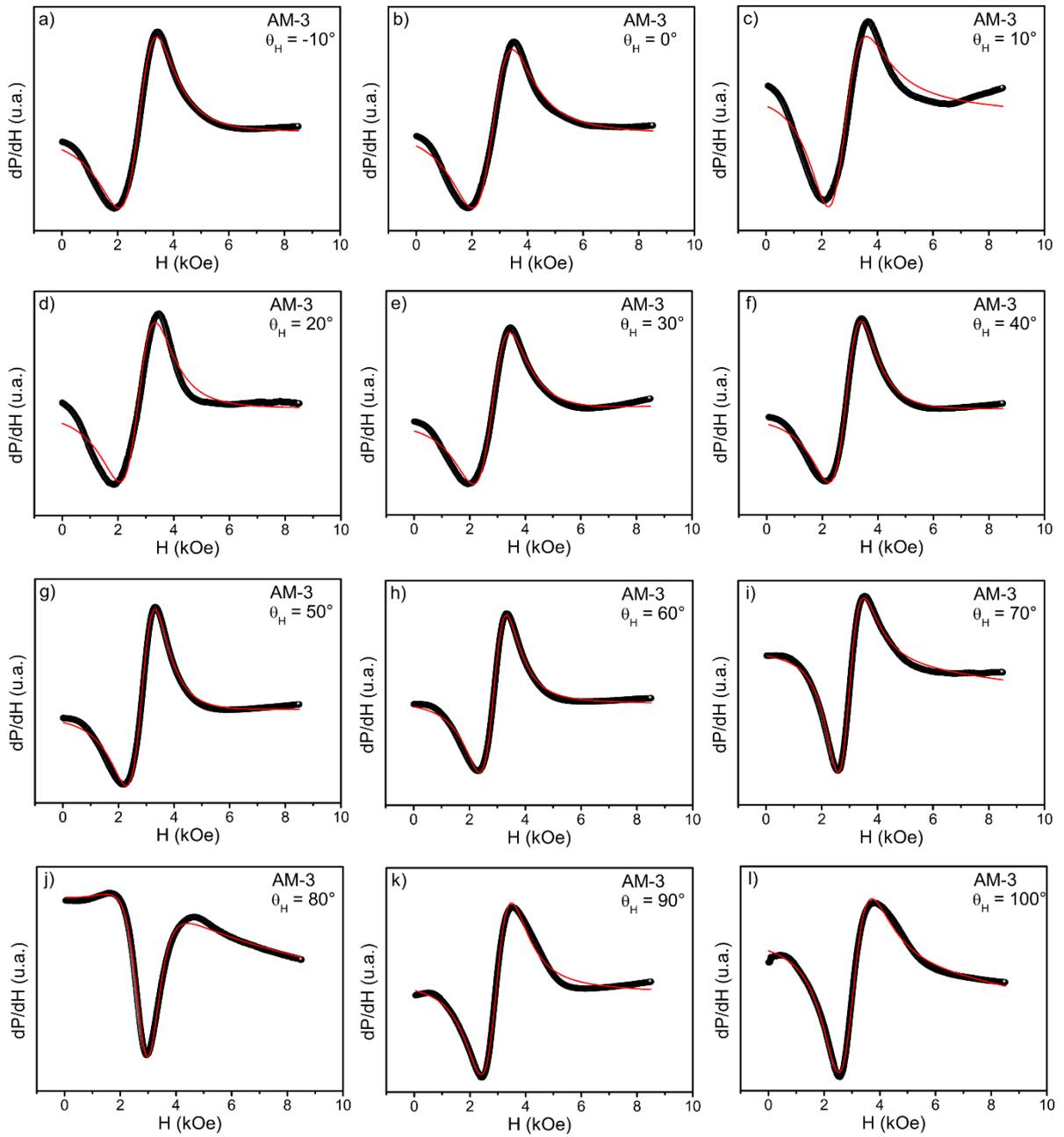
Fonte: O autor (2023)

Figura 42 – Medidas de FMR em função do ângulo para AM-2. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância



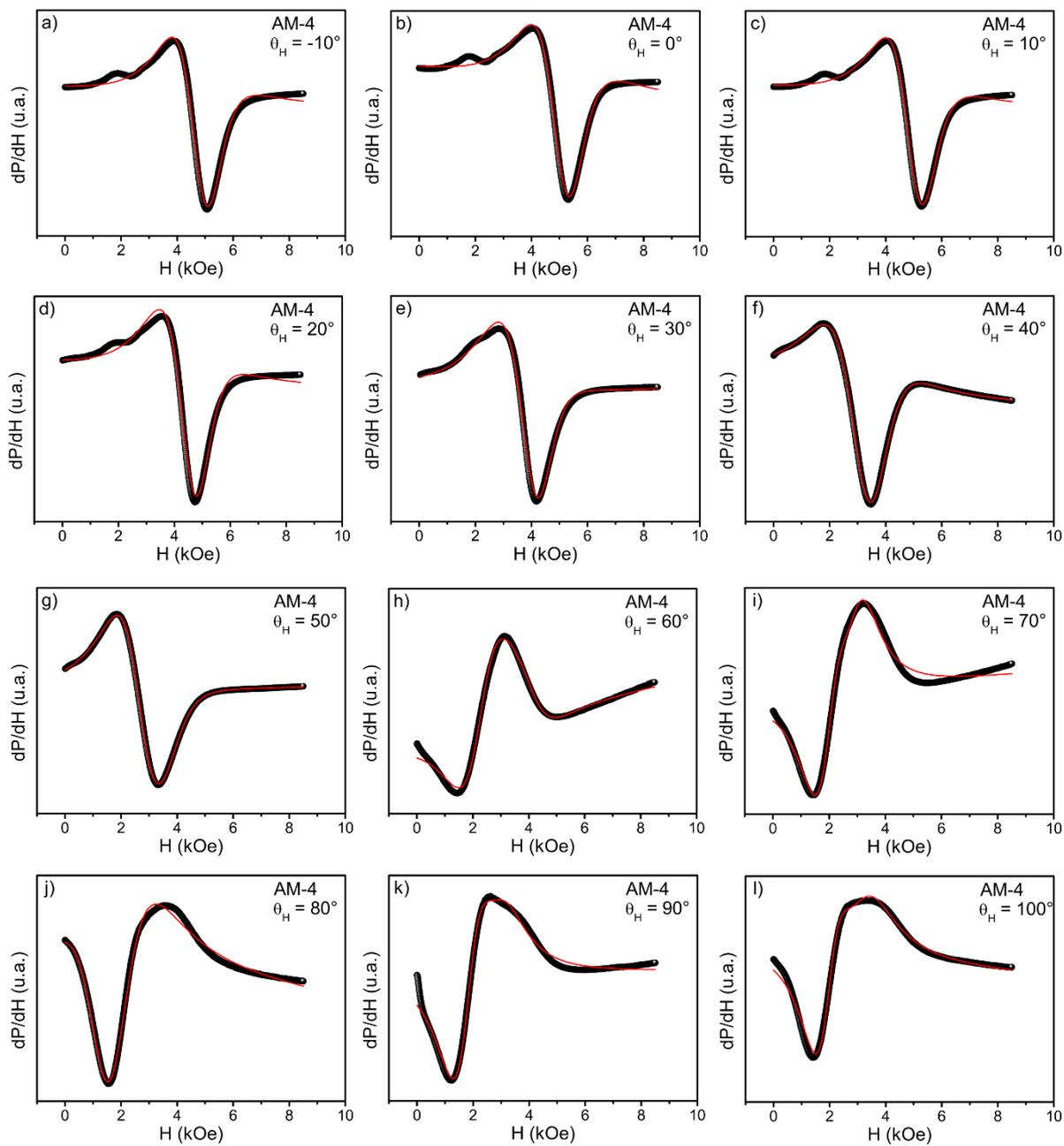
Fonte: O autor (2023)

Figura 43 – Medidas de FMR em função do ângulo para AM-3. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância



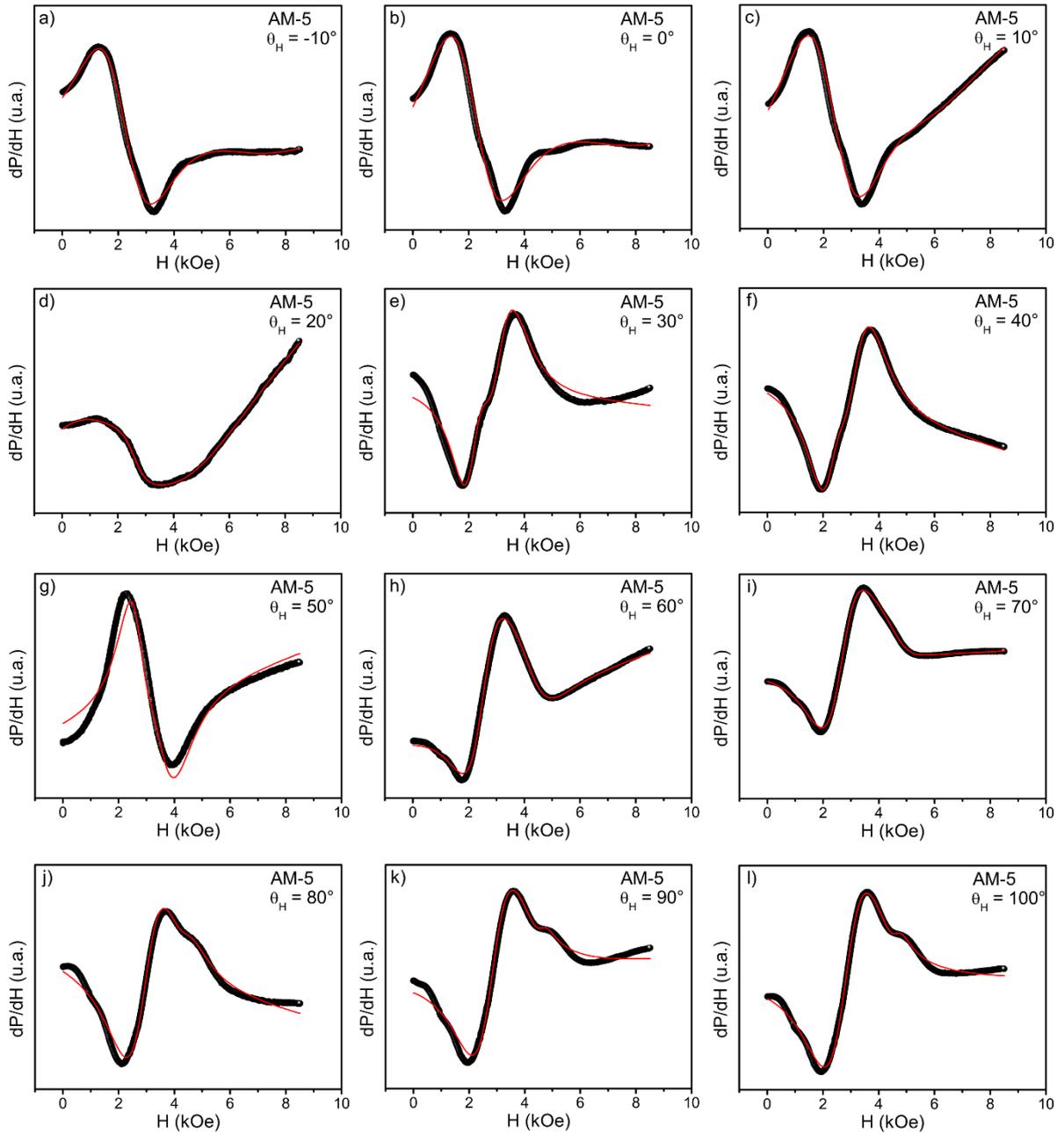
Fonte: O autor (2023)

Figura 44 – Medidas de FMR em função do ângulo para AM-4. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância



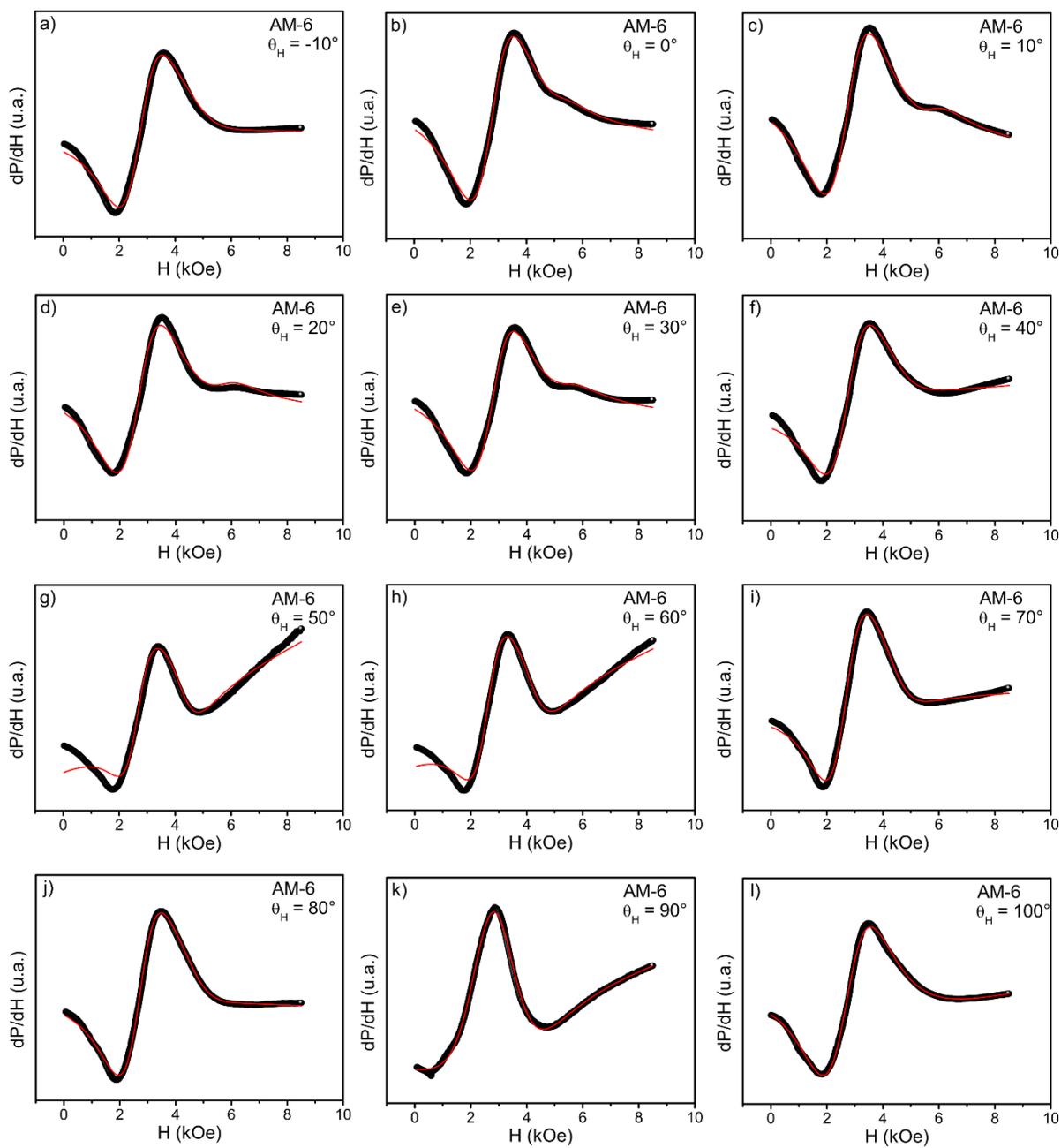
Fonte: O autor (2023)

Figura 45 – Medidas de FMR em função do ângulo para AM-5. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância



Fonte: O autor (2023)

Figura 46 – Medidas de FMR em função do ângulo para AM-6. A linha em vermelho representa um ajuste para determinar o campo de ressonância



Fonte: O autor (2023)

## ANEXO B – PATENTE, ARTIGOS CIENTÍFICOS, APRESENTAÇÃO DE TRABALHOS EM EVENTOS CIENTÍFICOS

### Artigos científicos relacionados com o projeto

- S. Castro-Lopes; D. M. Oliveira; J. E. Abrão; A. Galembeck; E. Padrón-Hernández. Energy competition and the contribution of Cu layer to the anisotropy field in Ni nanowires. **Applied Nanoscience**, v.13, p. 5795-5806, 2023.
- D. M. Oliveira; S. Castro-Lopes; A. S. Carvalho; A. Galembeck; E. Padrón-Hernández. Conductive carbon paint: An efficient way to electrodeposit metallic nanowires by using porous membranes. **Heliyon**, v. 9, p. e14642, 2023.
- S. Castro-Lopes; D. M. Oliveira; E. L. T. França; A. S. Carvalho; J. E. Abrão; A. R. Rodrigues; E. Padrón-Hernández. Influence of composition modulation on the structural and magnetic properties of Ni/Cu nanowires electrodeposited on alumina membranes. **Journal of Superconductivity and Novel Magnetism**.

### Patente

- Hernández, E. P.; Oliveira, D. M.; Lopes, S. J. C.; Júnior, J. N. A.; Galembeck, A. **Tinta condutiva de carbono: uma maneira eficiente de eletrodepositar nanofios metálicos**. Número do Registro: BR 10 2022 025208 4. Instituição de Registro: INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial. Depósito: 09/12/2022

### Artigos científicos de colaboração

- França, E. L. T., Assis, L. K. C. S., Castro-Lopes, S., Abrão, J. E., do Nascimento-Junior, A. M., Padrón-Hernández, E. (2023). Effect of pH and precursor solution on the microstructural properties and ferromagnetic resonance of nickel nanowires. **Materials Letters**, 134360.

### Apresentação de trabalhos em eventos

- S. Castro-Lopes; L. K. C. S. Assis; J. Neves-Araujo; E. Padrón-Hernández. **Síntesis y caracterización de nanohilos segmentados (Ni/Cu) obtenidos**

- por electrodeposición.** 2021. (VIII Jornada: Investigación, Desarrollo e Innovación / Universidad de Sevilla)
- S. Castro-Lopes; D. M. Oliveira; J. Neves-Araujo; E. Padrón-Hernández. **Optimization of the Synthesis Process for the Formation of Segmented Magnetic Nanowires (Ni/Cu).** 2021. (X Workshop da Pós-Graduação em Física / UFPI)
  - S. Castro-Lopes; D. M. Oliveira; L. K. C. S. Assis; J. F. O. Silva; J. Neves-Araujo; A. Galembeck; E. Padrón-Hernández. **Uso de FMR para estudar a anisotropia magnética de nanofios metálicos.** 2022. (VI Workshop do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais / UFPI)
  - S. Castro-Lopes; D. M. Oliveira; J. N. A. Júnior; A. Galembeck; E. Padrón-Hernández. **Tinta de carbón conductora para la electrodeposición de nanohilos metálicos.** 2022. (IX Jornada: Investigación, Desarrollo e Innovación / Universidad de Sevilla)

#### **Prêmio**

- S. Castro-Lopes; D. M. Oliveira; L. K. C. S. Assis; J. F. O. Silva; J. Neves-Araujo; A. Galembeck; E. Padrón-Hernández. **Uso de FMR para estudar a anisotropia magnética de nanofios metálicos. Menção honrosa para o segundo melhor trabalho de doutorado.** 2022. (VI Workshop do Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia dos Materiais / UFPI)