



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

JURANDI NEVES ARAÚJO JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS CILÍNDRICAS DE NI E  
CU PRODUZIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO.**

Recife  
2019

JURANDI NEVES ARAÚJO JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS CILÍNDRICAS DE  
NI E CU PRODUZIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciência de materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Padrón Hernández  
Coorientador: André Galembeck

Recife  
2019

Ficha de identificação da obra elaborada pelo autor,  
através do programa de geração automática do SIB/UFPE

Araújo Júnior, Jurandi Neves.

Síntese e caracterização de nanoestruturas cilíndricas de Ni e Cu produzidas por eletrodeposição. / Jurandi Neves Araújo Júnior. - Recife, 2019.

83 p. : il., tab.

Orientador(a): Eduardo Padrón Hernandez

Coorientador(a): André Galembeck

Tese (Doutorado) - Universidade Federal de Pernambuco, Centro de Ciências Exatas e da Natureza, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais, 2019.

Inclui referências.

1. Nanotubos. 2. Core-shell. 3. Eletrodeposição. 4. Níquel. 5. Magnetismo. I. Hernandez, Eduardo Padrón . (Orientação). II. Galembeck, André . (Coorientação). IV. Título.

500 CDD (22.ed.)

JURANDI NEVES ARAÚJO JÚNIOR

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS CILÍNDRICAS DE  
Ni E Cu PRODUZIDAS POR ELETRODEPOSIÇÃO.**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência de Materiais como parte dos requisitos para a obtenção do título de doutor em ciência de materiais.

Aprovada em: 02/05/2019

**BANCA EXAMINADORA**

---

Profº. Dr. Eduardo Padrón Hernandez (Orientador)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Luiz Henrique Vilela Leal (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Edilson Lucena Falcão Filho (Examinador Interno)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Alexandre Ricalde Rodrigues (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

---

Profº. Dr. Alvaro Antonio Ochoa Villa (Examinador Externo)  
Universidade Federal de Pernambuco

*Ao meu Deus, à minha família e aos meus professores.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço ao meu orientador, professor Dr. Eduardo Padrón pela boa vontade, acessibilidade e por todas as sugestões que contribuíram com o desenvolvimento deste trabalho. Aos colegas de laboratório por todos os debates, auxílios e sugestões. À coordenação e à secretaria do programa de pós graduação em ciência de materiais da UFPE pela boa vontade e pelo zelo com a qualidade do programa e ao Núcleo de Magnetismo na pessoa de seus técnicos, estudantes e professores pela colaboração na realização de todas as medidas presentes nesta tese. Por fim, agradeço à CAPES, FINEP, CNPq e FACEPE, pelo reconhecimento e o apoio ao programa de Ciência de Materiais da UFPE e pelo apoio financeiro que garante a manutenção dos laboratórios. Agradeço em especial à CNPq por ter me concedido uma bolsa de apoio durante este período, a qual me garantiu condições necessárias para me dedicar a este trabalho. A todos, muito obrigado.

Tudo quanto te vier à mão para fazer, faça o melhor que puder, porque na sepultura, para onde tu vais, não há obra nem projeto, nem conhecimento, nem sabedoria alguma.  
(Eclesiastes 9:10, Bíblia, Almeida Corrigida e Fiel)

## RESUMO

Neste trabalho de tese foram fabricados nanotubos cilíndricos de Ni, de Cu e coaxiais de Ni@Cu através da técnica de eletrodeposição, utilizando membranas porosas de policarbonato por meio de um método de quatro passos. Analisaram-se as propriedades superficiais e magnéticas dos nanotubos simples e o efeito da espessura da camada mais externa de Ni sobre as propriedades magnéticas das amostras de Ni@Cu. Também se verificou a influência dos modos de deposição, potencial constante e corrente pulsada, sobre a estrutura dos nanotubos e como eles afetam sua resposta magnética. As propriedades estruturais das amostras foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios X (DRX), enquanto os ciclos de histerese foram obtidos por magnetometria de amostra vibrante (MAV). As medidas de DRX confirmaram a presença de Ni e Cu em todas as amostras, enquanto que os estudos por MEV mostraram que as amostras produzidas com potencial constante apresentam aspecto superficial com maior uniformidade e com menor rugosidade se comparadas com as amostras depositadas com corrente elétrica pulsada. Os ciclos de histerese indicam que a reversão da magnetização das amostras acontece no modo *curling* e que o campo coercitivo dos exemplares produzidas por meio do modo potenciostato tende a diminuir à medida que a espessura da camada externa de Ni cresce, enquanto que, para amostras fabricadas com corrente alternada, não foi observado um padrão de comportamento à medida que variou-se a espessura da camada de Níquel. Verificou-se ainda que os dois tipos de amostra apresentaram comportamento típico de materiais magneticamente duros, com pouca anisotropia magnética, onde a direção de fácil magnetização coincide com o eixo axial dos tubos, tendendo a desaparecer quando a espessura da camada externa de Ni cresce. Esta tendência é ainda mais acentuada nas amostras produzidas com corrente pulsada.

**Palavras-chave:** nanotubos; core-shell; eletrodeposição; níquel; magnetismo.

## ABSTRACT

In this work, Ni, Cu and Ni@Cu coaxial nanotubes were manufactured by electrodeposition technique using porous polycarbonate membranes through a four step method. The surface and magnetic properties of the samples and the effect of the thickness of the outermost layer of Ni on the magnetic properties of Ni@Cu samples were analyzed. The influence of the modes of deposition, constant potential and pulsed current, on the structure of nanotubes and how they affect their magnetic response has also been verified. The structural properties of the samples were analyzed by scanning electron microscopy (SEM) and by X-ray diffraction (XRD), while hysteresis cycles were obtained by vibrating sample magnetometry (VSM). The measurements of XRD confirmed the presence of Ni and Cu in all the samples, while the SEM studies showed that the samples produced with constant potential present a superficial appearance with greater uniformity and with less roughness when compared with the samples deposited with pulsed electric current. The hysteresis cycles indicate that the reversal of the magnetization of the samples occurs in the curling mode and that the coercive field of the samples produced by means of the potentiostat mode tends to decrease as the thickness of the Ni layer grows, whereas for samples made with alternating current, a pattern of behavior was not observed as the thickness of the Nickel layer was varied. It was also verified that the two types of samples presented typical behavior of magnetically hard materials with little magnetic anisotropy, where the direction of easy magnetization coincides with the axial axis of the tubes, tending to disappear when the thickness of the Ni layer grows. This tendency is even more pronounced in samples produced with pulsed current.

**Keywords:** nanotubes; core-shell; electrodeposition; nickel; magnetism.

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1** - Representação de dois estados orbitais do elétron ao mover-se em torno do núcleo atômico em sentidos opostos. .... 11
- Figura 2** - Representação de um Laço de histerese obtido em amostras ferromagnéticas. .... 14
- Figura 3** - Distribuição do campo de comutação no gráfico da derivada da magnetização de um material em função do campo magnético aplicado. .... 15
- Figura 4** - a) Representação esquemática das regiões de domínio magnético presentes em um material ferromagnético; b) Imagens de domínios magnéticos obtidas por microscopia de força magnética em um filme fino de Tb-Fe-Ga. .... 16
- Figura 5** - Representação do alinhamento dos spins: (A) paralelo característico dos materiais ferromagnéticos. (B) antiparalelo característico aos materiais antiferromagnéticos. .... 17
- Figura 6** - Representação da variação do comprimento de um corpo na direção de atuação do campo magnético H devido aos efeitos da energia magnetostritiva. .... 19
- Figura 7** - Extensão das linhas de campo magnético de um material à medida que o seu número de domínios magnéticos é aumentado. .... 20
- Figura 8** - Representação dos modos de reversão da magnetização (a) Coerente, (b) Curling, (c) transverso. Onde L é o comprimento do nanotubo, LC é a largura do vórtice e LT a largura da parede de domínio transversa. .... 21
- Figura 9** - Esquema dos componentes de uma célula eletrolítica convencional: 1- Gerador de eletricidade, 2- Eletrodos, 3- Solução eletrolítica. .... 30
- Figura 10** - Membrana de polycarbonato possuindo espessura de 25  $\mu\text{m}$  e poros com diâmetro médio de 100 nm (A) Antes da deposição da camada condutora de Au; (B) após a deposição da camada condutora de Au. .... 30
- Figura 11** - Representação da secção transversal das partes componentes da célula eletrolítica de teflon empregada no processo de deposição dos nanotubos. .... 33
- Figura 12** - Potenciostato INVIUMSTAT.XR. O dispositivo tem a função de fornecer uma diferença de potencial à célula eletrolítica a fim de que a eletrodeposição possa acontecer. 1- Interface de controle do potenciostato; 2- Unidade central; 3- Célula eletrolítica; .... 33
- Figura 13** - (A) Solução de hidróxido de sódio, eletrólito utilizado na deposição de (B) Cu, (C) Ni. .... 34
- Figura 14** - Representação esquemática do processo de fabricação de nanotubos simples. A) Membrana porosa de PCT. (B) Membrana de PCT com uma de suas faces recoberta por uma camada de Au, a fim de promover a condutividade elétrica à membrana. (C) Nanotubos

- simples depositados no interior da membrana de PCT. (D) Nanotubos após a dissolução da membrana de PCT em diclorometano..... 35
- Figura 15** - Visão superior e lateral da (A) Membrana porosa de PCT. (B) Membrana de PCT após a deposição da camada de Au por evaporação catódica. (C) Deposição dos nanotubos de Cu. (D) Nanocanais gerados por corrosão em torno dos nanotubos de Cu. (E) Deposição do metal magnético em torno dos nanotubos de Cu e em seu interior. (F) Nanotubos coaxiais após a remoção da membrana de PCT. .... 36
- Figura 16** - Esquema dos componentes básicos de um difratômetro de raios X: A = Fonte de raios X; B = Amostra a ser analisada; C = Detector de raios X. .... 39
- Figura 17** - Difratograma indicando a presença do Ni policristalino atribuído aos planos 111, 200 e 220. .... 40
- Figura 18** - Esquema do funcionamento de um MEV, indicando todo o percurso do feixe de elétrons, desde sua partida da fonte emissora, passando por seus principais componentes até chegar ao detector que interpreta as informações contidas na partícula e gera as imagens da amostra. .... 41
- Figura 19** - Localização dos sinais emitidos por uma amostra bombardeada por um feixe de elétrons..... 42
- Figura 20** - Representação esquemática do processo de funcionamento de um MAV com destaque para os seus principais componentes..... 43
- Figura 21** - Amperometria do processo de deposição dos nanotubos de Ni. O Trecho I representa a fase de nucleação dos nanotubos; A região II corresponde ao processo de crescimento dos tubos de níquel no interior dos poros da membrana. A região III indica o momento em que o material depositado preenche os poros completamente, passando a ser depositado sobre a superfície da membrana. O trecho IV corresponde à fase em que o níquel recobre toda a superfície da membrana. .... 46
- Figura 22** - Amperometria do processo de deposição do cobre no modo potenciostato na fabricação dos nanotubos core-shell Ni@Cu. I representa à fase de nucleação do Cu, já II representa a fase onde ocorre o crescimento dos nanotubos..... 47
- Figura 23** - Amperometria do processo de deposição do níquel no modo potenciostato na fabricação dos nanotubos core-shell Ni@Cu. I Indica a fase de nucleação dos tubos de Ni, enquanto II corresponde ao processo de crescimento dos tubos de Ni sobre as paredes dos tubos de Cu..... 48
- Figura 24** - Cronovoltametria do processo de deposição do cobre no modo com corrente pulsada durante o processo de fabricação dos nanotubos core-shell Ni@Cu..... 49

- Figura 25** - Voltametria do processo de deposição do níquel no modo com corrente pulsada durante o processo de fabricação dos nanotubos core-shell Ni@Cu..... 50
- Figura 26** - Microscopia da superfície da membrana de PCT mostrando o alargamento nos poros após tratamento com diclorometano durante: (A)5 minutos, (B)6 minutos, (C) 7 minutos, (D) 10 minutos. .... 51
- Figura 27** - Nanoestruturas de Cu observadas (A) e (B) lateralmente, (C) a partir de sua extremidade superior, (D) a partir de sua extremidade inferior. .... 54
- Figura 28** - Nanotubos de Ni depositados eletroquimicamente (A) presos no interior da membrana de PCT, (B) presos à película de Au após a remoção da membrana de PCT. .... 55
- Figura 29** - Micrografias da amostra PNi06, após a remoção da membrana de policarbonato, vistas (A e D) De cima, (B e C) Lateralmente..... 56
- Figura 30** - Micrografias da amostra ANi06, após a remoção da membrana de PCT, observadas (A e D) De cima, (B e D) Lateralmente..... 58
- Figura 31** - Espectro de EDS indicando os elementos químicos presentes na composição da amostra PNi10 fabricada com potencial constante. 59
- Figura 32** - (A) MEV lateral da amostra PNI10; Mapa de EDS indicando a posição (B) Individual do Cu na amostra. (C) Individual do Ni na amostra. ... 60
- Figura 33** - Difratoograma da amostra PNi06 confirmando a presença dos cristais de níquel e de cobre nas amostras da família PNi..... 61
- Figura 34** - Difratoograma da amostra ANi06 confirmando a presença dos cristais de níquel e de cobre nas amostras da família ANi..... 61
- Figura 35** - Curva de magnetização para a membrana de PCT, indicando que o material apresenta comportamento diamagnético. .... 62
- Figura 36** - Histerese magnética para os nanotubos simples de Níquel com aplicação do campo magnético em diferentes ângulos. .... 63
- Figura 37** - Dependência da coercitividade ( $H_c$ ) e da quadratura (S) dos nanotubos de Ni com o ângulo de aplicação do campo magnético externo. .... 64
- Figura 38** - Curvas de magnetização das amostras da família PNi no interior da membrana de PCT, medidas a temperatura ambiente com o campo magnético aplicado com 0o e 90o em relação ao eixo principal dos nanotubos. .... 65
- Figura 39** - Gráfico de  $H_c$  das amostras da família PNi em função do raio externo dos nanotubos com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo central dos nanotubos..... 67
- Figura 40** - Gráfico da quadratura das amostras da família PNi em função do raio externo dos nanotubos com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo central dos nanotubos..... 68
- Figura 41** - (A) Distribuição do campo de comutação (HSW) da amostra PNi10 com campo magnético aplicado paralelamente (em azul) e

- perpendicularmente (em vermelho) ao eixo principal da amostra;  
(B) Dependência de HSW com o raio dos nanotubos de Cu@Ni. .... 70
- Figura 42** - Curvas de magnetização das amostras da família ANi no interior da membrana de PCT, medidas a temperatura ambiente com o campo magnético aplicado com 0o e 90o em relação ao eixo principal dos nanotubos. .... 72
- Figura 43** - Gráfico de Hc das amostras da família ANi em função do raio externo dos nanotubos com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo central dos nanotubos. .... 73
- Figura 44** - Gráfico da quadratura das amostras da família ANi em função do raio total dos nanotubos com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo central dos nanotubos. .... 74
- Figura 45** - (A) Distribuição do campo de comutação (HSW) da amostra ANi10 com campo magnético aplicado paralelamente (em azul) e perpendicularmente (em vermelho) ao eixo principal da amostra;  
(B) Dependência de HSW com o raio dos nanotubos de Cu@Ni. .... 75

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> - Composição das soluções utilizadas durante o processo de produção dos nanotubos.....	34
<b>Tabela 2</b> - Parâmetros de fabricação das amostras pertencentes à família PNi. ....	37
<b>Tabela 3</b> - Parâmetros de fabricação das amostras pertencentes à família ANi. ....	37
<b>Tabela 4</b> - Raio dos poros da membrana de Policarbonato, antes e depois da exposição ao hidróxido de sódio em diferentes intervalos de tempo. ....	52
<b>Tabela 5</b> - Medidas de comprimento, raio e espessura das paredes dos nanotubos da família PNi.....	57
<b>Tabela 6</b> - Medidas de comprimento, raio e espessura das paredes dos nanotubos da família ANi.....	59
<b>Tabela 7</b> - Comparação entre valores obtidos para o campo coercitivo e para a quadratura em nanofio e nanotubos Ni@Cu. ....	69

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	7
<b>2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	10
2.1 Propriedades Magnéticas dos Materiais.....	10
2.1.1 Tipos de Magnetismo .....	10
2.1.2 Domínios e energias magnéticas.....	15
2.1.3 Mecanismos de Reversão da Magnetização .....	20
2.2 Magnetismo em nanofios e nanotubos .....	22
2.3 Eletrodeposição de nanofios e nanotubos.....	25
2.4 A Influência dos parâmetros da eletrodeposição sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanofios e nanotubos.....	27
<b>3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO.</b>	30
3.1 Eletrodeposição.....	30
3.2 Fabricação dos nanotubos.....	31
3.3 Difração de raios X (DRX).....	38
3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	40
<b>4 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	45
4.1 Caracterização eletroquímica .....	45
4.2 Análise Microestrutural.....	50
4.3 Caracterização Magnética .....	62
<b>5 CONCLUSÕES</b> .....	77
<b>REFERENCIAS</b> .....	80

## 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos os nanotubos têm chamado bastante atenção dos pesquisadores devido a suas notáveis propriedades. Graças a seu núcleo oco, essas estruturas tornam-se materiais com um grande potencial de funcionalização, podendo ser considerados altamente atrativos para aplicações que variam desde áreas médicas até a eletrônica (CHEN *et al.*, 2014). Nanotubos de carbono, por exemplo, embora tenham sido descobertos em 1991, ainda hoje tem se destacado no meio científico devido às excelentes propriedades como alta condutividade térmica, elevada resistência mecânica, flexibilidade, ótima condutividade elétrica, entre outras, possuindo assim uma vasta gama de aplicações (OLIVEIRA, 2009).

Após a descoberta dos nanotubos de carbono a busca por novos nanomateriais com propriedades semelhantes acabou sofrendo um grande aumento. Neste contexto estruturas tubulares compostas por diferentes materiais acabaram surgindo e ganhando grande destaque no meio científico (SALAZAR-ENRIQUEZ *et al.*, 2013). Dentre estes, podemos destacar os nanotubos compostos por materiais magnéticos e por ligas magnéticas. Na Biomedicina, por exemplo, os nanotubos magnéticos funcionalizados têm encontrado aplicações no transporte de fármacos para diferentes partes do corpo. Neste caso, os nanotubos são aplicados no corpo de um indivíduo e são guiados por meio de um campo magnético até uma região específica que necessite de determinado medicamento (ROZMANA *et al.*, 2012). Outro exemplo é a utilização em hipertermia no tratamento de cânceros. Neste tipo de procedimento os nanotubos são aplicados na região do cancro e são submetidos a um campo magnético oscilante que induz uma corrente elétrica nos nanotubos e que, por sua vez, gera um aquecimento na estrutura do material. Este aquecimento acaba por matar as células do cancro, afetando minimamente as células saudáveis (KRUPSKAYA *et al.*, 2009). Outra importante área aonde os nanotubos magnéticos vem encontrando aplicações é na eletrônica, podendo ser utilizados em processos de gravação magnética, armazenamento de energia, entre outras (CHEN *et al.*, 2014; LIN *et al.*, 2008).

Os resultados positivos da utilização dos nanotubos acabaram motivando a pesquisa e desenvolvimento de estruturas tubulares mais complexas. Assim, ao longo dos últimos anos surgiram os nanotubos segmentados (DAVIS *et al.*, 2006), os nanotubos *core-shell* (WANGY *et al.*, 2016), os tubos com multicamadas coaxiais (DAVIS *et al.*, 2010), tubos modulados (PITZSCHEL *et al.*, 2012), entre outros. A variação nos parâmetros estruturais destes materiais lhes confere novas propriedades, possibilitando a melhoria das funções desempenhadas anteriormente por estruturas mais simples.

Apesar das muitas descobertas acerca do comportamento dos nanotubos, ainda existe muito a ser estudado, não apenas sobre os métodos de fabricação dessas estruturas, mas também na compreensão de suas propriedades magnéticas mais básicas (CHEN *et al.*, 2014). Nos últimos anos características como a dinâmica das paredes de domínio, os processos de comutação magnética (USOVN *et al.*, 2007; GONZÁLEZ *et al.*, 2010), a influência dos diâmetros interno e externo dos nanotubos (LANDEROS *et al.*, 2007; HAN *et al.*, 2009) entre outras, ainda têm sido bastante estudados. Além disso, boa parte das análises realizadas sobre as propriedades magnéticas destas estruturas têm se concentrado em simulações computacionais, sendo relativamente baixo o número de trabalhos que têm analisado experimentalmente o magnetismo em nanotubos. Desta forma, pode-se dizer que o desenvolvimento de novas estruturas e o aprofundamento na investigação acerca de suas propriedades magnéticas constitui uma importante necessidade, a fim de possibilitar o avanço no conhecimento e o incremento nas aplicações para os nanotubos.

Diante desta realidade, este trabalho tem como objetivo fabricar nanotubos coaxiais de Ni@Cu através da técnica de eletrodeposição, por meio de dois modos distintos: potencial constante e corrente pulsada, este último constituindo um modo de deposição ainda não explorado na literatura. Para ambos os modos de deposição espera-se obter amostras com diferentes espessuras da camada de Níquel, possibilitando assim, que além da influência do modo de deposição das amostras sobre suas propriedades, também se possa analisar a relação entre a espessura da camada em questão e a resposta magnética apresentada pelo material. As amostras foram caracterizadas estruturalmente por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e por difração de raios-X, comparando as

características das amostras produzidas através dos dois modos. Para compreender as propriedades magnéticas do material utilizou-se análise por magnetometria de amostra vibrante (MAV). As amostras foram caracterizadas desde suas fases intermediárias de produção (nanotubos simples de Níquel e de Cobre), até sua fase final.

No segundo capítulo apresentamos uma breve revisão teórica acerca das principais propriedades magnéticas dos materiais, além de uma análise a respeito das informações contidas na literatura sobre o processo de fabricação de nanotubos por meio da eletrodeposição e a influência da variação dos parâmetros de deposição e estruturais sobre as propriedades magnéticas dos tubos. No terceiro capítulo encontra-se a descrição do processo de preparação das amostras, bem como a apresentação das técnicas utilizadas durante o procedimento experimental. No quarto capítulo mostramos os resultados obtidos nas caracterizações estruturais e das propriedades magnéticas das amostras. Finalmente no quinto capítulo apresentamos as conclusões e perspectivas sobre dos resultados obtidos neste trabalho.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Propriedades Magnéticas dos Materiais

A compreensão das propriedades da matéria sempre esteve atrelada à sua utilização no desenvolvimento tecnológico como um todo. Desta forma, é de fundamental importância que se conheçam as principais características de um material, a fim de que se possa utilizá-lo da forma eficiente. Assim, ao longo deste capítulo apresentaremos uma breve revisão sobre as propriedades magnéticas mais relevantes para a compreensão do comportamento dos nanofios e dos nanotubos magnéticos, bem como alguns dos principais resultados obtidos na literatura para este tipo de estrutura.

#### 2.1.1 Tipos de Magnetismo

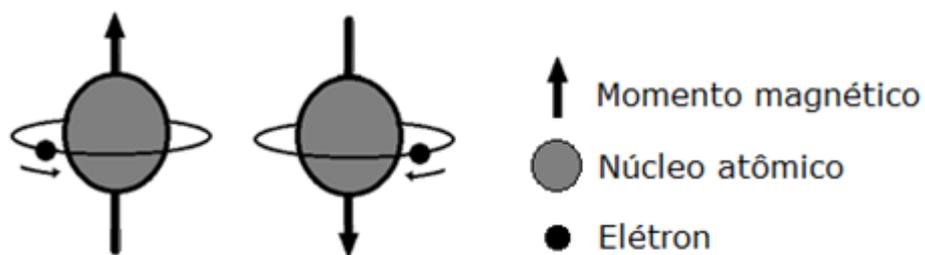
Sabe-se que o magnetismo dos corpos tem origem na estrutura atômica dos materiais, resultando da combinação do momento angular orbital e do momento de *spin* do elétron. De acordo com a forma como essa combinação acontece um material pode apresentar diferentes comportamentos na presença de um campo magnético externo. Com base na resposta demonstrada pelo material, diferentes tipos de magnetismo podem ser definidos, diamagnetismo, paramagnetismo, ferromagnetismo, ferrimagnetismo, antiferromagnetismo (FARIA e LIMA, 2005). Neste tópico buscaremos entender as principais características dos três primeiros, uma vez que estes apresentam maior relevância para a compreensão dos resultados deste trabalho.

O tipo mais comum de magnetismo é o **diamagnetismo**. O comportamento diamagnético está presente em todos os materiais, porém sua intensidade é muito pequena se comparada com os demais tipos de magnetismo, podendo ser detectada com facilidade apenas quando o material é puramente diamagnético.

Materiais diamagnéticos puros são aqueles que apresentam magnetismo negativo, isto é, quando uma substância diamagnética é submetida a um campo magnético, tende a se afastar da região na qual o campo é mais intenso. Materiais deste tipo não apresentam momento magnético permanente em seu estado natural, porém quando submetidos a um campo magnético produzem um campo próprio de polaridade oposta à do campo aplicado (FARIA e LIMA, 2005).

Uma explicação clássica qualitativa para a origem do diamagnetismo está no movimento orbital dos elétrons em torno do núcleo atômico (Figura 1). Ao descrever sua trajetória os elétrons podem ser entendidos como uma corrente elétrica em um circuito fechado. Esta corrente produz um campo magnético perpendicular ao plano da direção do movimento descrito pelos elétrons. Em cada órbita eletrônica existem dois elétrons circundando o núcleo atômico em sentidos opostos, os quais, conseqüentemente, geram campos magnéticos em sentidos contrários que acabam por se anular (FARIA e LIMA, 2005; PROENCA, 2015).

**Figura 1** - Representação de dois estados orbitais do elétron ao mover-se em torno do núcleo atômico em sentidos opostos.



Fonte: O autor (2019).

Na situação em que os átomos de um material possuem apenas elétrons emparelhados em suas camadas eletrônicas a soma vetorial de seus momentos magnéticos é zero. Quando um campo magnético é aplicado o emparelhamento entre os elétrons é afetado, ficando desbalanceado, ou seja, a soma entre os momentos deixa de ser nula. Além disso, ocorrerá uma alteração na velocidade de órbita dos elétrons, de modo a aumentar ou diminuir o campo magnético gerado pelo movimento orbital, tendendo a fazer com que o campo externo que atravessa o átomo seja anulado (FARIA e LIMA, 2005). Este comportamento é análogo à situação descrita pela lei de Lenz, onde um ímã é aproximado a uma espira induzindo uma corrente elétrica, de forma que a trajetória eletrônica funciona como a espira e o aumento de velocidade do movimento dos elétrons corresponde ao surgimento da corrente induzida. A ação conjunta de todos os átomos do material se manifesta como uma tendência apresentada de se afastar do campo magnético. Como não existe resistência ao movimento orbital dos elétrons, este efeito permanecerá no material durante o tempo em que o campo magnético estiver atuando (CHEN *et al.*, 2014; FARIA e LIMA, 2005; PROENCA, 2015).

Substâncias diamagnéticas podem ser identificadas através de uma grandeza conhecida como susceptibilidade magnética, que é a medida do quanto um material está suscetível a se magnetizar sob a influência de um campo magnético. No caso dos materiais diamagnéticos esta grandeza pode ser caracterizada através da seguinte expressão (FARIA e LIMA, 2005):

$$\chi = -\frac{\mu_0 Z e^2 r^2 N_A \rho}{6m_A} \quad (\text{Equação 2.1})$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade magnética no vácuo,  $Z$  é número de elétrons presentes em cada átomo da substância,  $A$  é a sua massa atômica,  $N_A$  é o número de Avogadro,  $\rho$  é a densidade volumétrica de átomos e  $r$  é distância média dos elétrons ao núcleo. A susceptibilidade magnética é uma grandeza adimensional.

Desta forma, conforme se pode observar através da equação 2.1 a susceptibilidade magnética de um material diamagnético sempre será negativa. Este comportamento independe da temperatura na qual o material se encontra. São exemplos de materiais diamagnéticos o cobre ( $\chi = -9,7 \times 10^{-6}$ ), a prata ( $\chi = -2,4 \times 10^{-5}$ ), o ouro ( $\chi = -3,4 \times 10^{-5}$ ), entre outros.

O segundo tipo de magnetismo a ser destacado é o **paramagnetismo**. Pode-se dizer que a origem do comportamento paramagnético está associada à presença de elétrons desemparelhados orbitando o núcleo atômico. Neste caso, o átomo apresentará um momento magnético resultante não nulo.

Quando um material paramagnético é submetido a um campo magnético externo seus momentos magnéticos tendem a se alinhar com ele, fazendo com que o material produza seu próprio campo magnético. Quando o campo é desligado, a agitação térmica dos átomos do material faz com que o alinhamento seja desfeito, de forma que os dipolos atômicos venham a perder sua orientação.

A principal diferença entre o diamagnetismo e o paramagnetismo está no fato de que os átomos das substâncias diamagnéticas só exibem momento atômico quando submetidas a um campo magnético externo, enquanto que nas paramagnéticas existe um momento magnético atômico não nulo mesmo na ausência de tal campo, o que geralmente é resultado da presença de elétrons desemparelhados nas camadas eletrônicas do material. Quando um campo magnético é aplicado em determinada direção sobre uma substância

paramagnética os momentos atômicos se alinham naquela direção, fazendo com que um campo externo venha a surgir nele (CHEN *et al.*, 2014; FARIA e LIMA, 2005; PROENCA, 2015).

Materiais paramagnéticos podem ser caracterizados por possuir susceptibilidade de intensidade comparável às dos diamagnéticos, porém com sinal positivo e dependente da temperatura. São exemplos de materiais paramagnéticos, o alumínio ( $\chi=2,1 \times 10^{-5}$ ), o titânio ( $\chi=1,8 \times 10^{-6}$ ), entre outros. Esta susceptibilidade pode ser descrita matematicamente por:

$$\chi = \frac{\mu_0 n \mu_B^2}{kT} \quad (\text{Equação 2.2})$$

onde  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr,  $n$  é o número de momentos de dipolos magnéticos devido aos elétrons desemparelhados por unidade de volume,  $k$  é a constante de Boltzmann e  $T$  é a temperatura (FARIA e LIMA, 2005).

Desta forma, analisando a equação 2.2 pode-se confirmar que a susceptibilidade dos materiais paramagnéticos é positiva e seu valor é reduzido à medida que a temperatura aumenta.

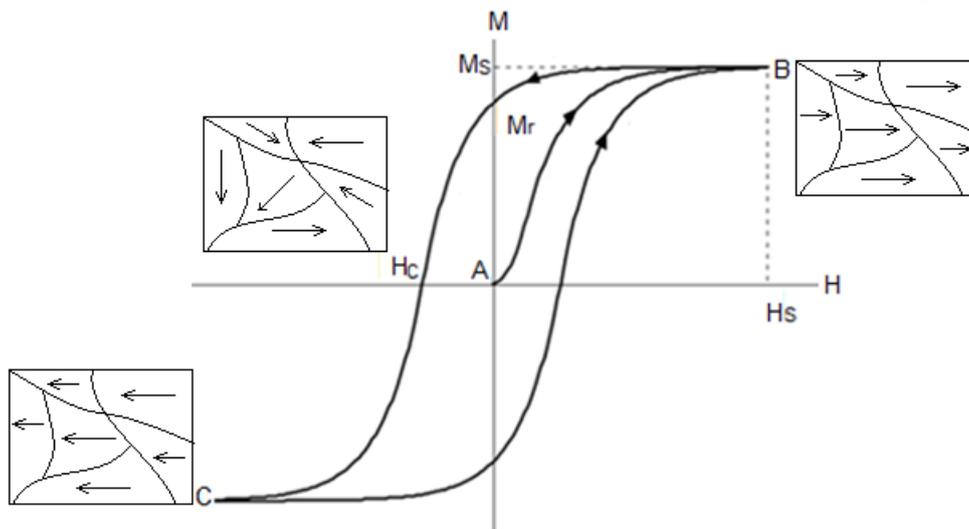
Por fim, o último tipo de magnetismo a ser destacado neste trabalho é o **Ferromagnetismo**, o qual pode ser descrito como a propriedade na qual certas substâncias apresentam a capacidade de manter seus momentos magnéticos alinhados paralelamente na ausência de um campo magnético, ou seja, materiais ferromagnéticos são capazes de apresentar magnetização espontânea. O alinhamento dos momentos acontece devido às interações de troca que ocorrem no material, de forma que a energia de troca se torna mínima quando os momentos magnéticos são alinhados (FARIA e LIMA, 2005; PROENCA, 2015).

Substâncias ferromagnéticas normalmente apresentam susceptibilidade magnética da ordem de  $10^3$  ou  $10^4$ , entretanto este valor é extremamente sensível à temperatura do material, de modo que acima de certo valor, conhecido como temperatura de Currie a substância deixa de ser ferromagnética e passa a apresentar comportamento paramagnético. Uma vez que o material que atingiu seu ponto de Currie seja resfriado até uma temperatura inferior a este valor, suas propriedades ferromagnéticas retornam. Dentre todos os materiais, o ferro, o

níquel e o cobalto são os que apresentam maior temperatura de Currie, 1400 K, 1040 K e 630 K respectivamente (FARIA e LIMA, 2005).

O processo de magnetização de um material ferromagnético pode ser descrito com detalhes através do chamado ciclo de histerese. Na Figura 2 pode-se ver a representação de uma curva deste tipo.

**Figura 2** - Representação de um Laço de histerese obtido em amostras ferromagnéticas.



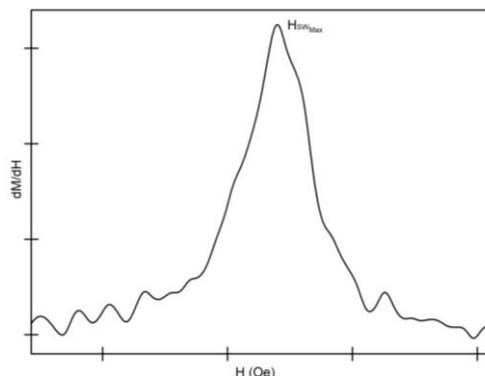
**Fonte:** OLIVEIRA (2009).

O caminho AB representado na Figura 2 indica o processo de alinhamento dos momentos de um material inicialmente com magnetização nula, à medida que o campo magnético externo é aumentado, chegando ao limite conhecido como magnetização de saturação ( $M_s$ ), onde todos eles estão direcionados paralelamente. O campo magnético que faz com que o material atinja  $M_s$  é conhecido como campo de saturação ( $H_s$ ). Se o campo externo é reduzido após a saturação ser atingida, nota-se que a magnetização do material não mais percorrerá a curva AB, em vez disso ela irá descrever o caminho BC. Assim, pode-se observar que quando o campo externo for nulo o material ainda permanecerá magnetizado, esta magnetização é chamada de remanência ou magnetização remanente ( $M_r$ ). Se o campo é aumentado no sentido oposto, haverá um valor  $H_c$ , definido como campo coercitivo, no qual a magnetização do material será anulada. Com o aumento do campo, superando o valor de  $H_c$ , os momentos do material tornam a se alinhar até atingir um novo limite  $M_s$ . Finalmente se o campo tornar a ser reduzido até zero e em seguida tiver seu sentido alterado novamente, observaremos que a magnetização do material seguirá a trajetória CB fechando o ciclo de histerese (OLIVEIRA, 2009; SALAZAR-ENRIQUEZ *et al.*, 2013; FARIA e LIMA, 2005). De acordo com o valor de  $H_c$ , um material magnético pode ser classificado em diferentes grupos. Materiais cujo campo coercitivo varia entre 0 e 10 Oe são denominados magneticamente moles, o que implica dizer que é possível desfazer a magnetização destes materiais por meio de um campo

magnético considerado baixo. Quando o campo varia entre 10 e 125 Oe o material é magneticamente intermediário. Por fim, se  $H_c$  supera 125 Oe, o material é magneticamente duro, ou seja, ele é capaz de manter a sua magnetização até que um campo magnético intenso lhe seja aplicado (GUIMARÃES *et al.*, 2009).

Há ainda outro importante parâmetro a ser obtido a partir de um ciclo de histerese; o campo de comutação ou *switching field* ( $H_{sw}$ ), o qual é definido como o campo necessário para produzir uma mudança abrupta na posição de equilíbrio estável da magnetização (SHOMBERT, 2015). A análise da dependência angular do campo de comutação assim como de suas variações com a espessura é uma importante ferramenta no estudo dos processos de reversão da magnetização em nanotubos e em nanofios (ESCRIG *et al.*, 2007; SULTAN, 2017; GONG *et al.*, 2012). O valor de  $H_{sw}$  pode ser obtido a partir do pico do gráfico da derivada da magnetização de um material em função do campo magnético aplicado, conforme indicado na Figura 3 (HAUET *et al.*, 2014).

**Figura 3** - Distribuição do campo de comutação no gráfico da derivada da magnetização de um material em função do campo magnético aplicado.



**Fonte:** O autor (2019).

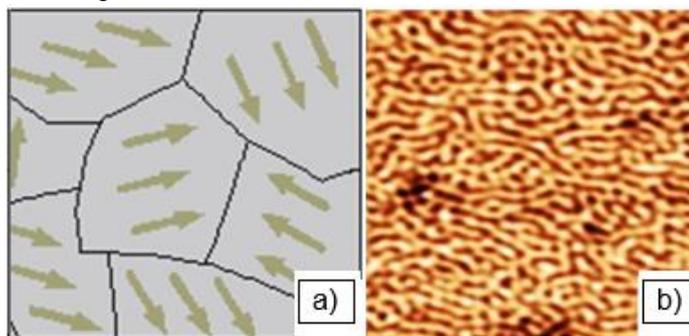
Todo material ferromagnético se divide espontaneamente em regiões contendo momentos magnéticos alinhados paralelamente, estas regiões são conhecidas como domínios magnéticos e são formadas devido à presença de diferentes tipos de energia no material, conforme veremos mais detalhadamente no tópico a seguir.

### 2.1.2 Domínios e energias magnéticas

A razão para o surgimento dos domínios magnéticos está diretamente relacionada com competição entre vários tipos de energia como a energia de

troca, a energia magnetostática, a energia magnetocristalina e a energia magnetostritiva. O somatório dessas energias resulta no valor energético total do material. Sabe-se que um sistema sempre tende ao estado de menor energia, no caso dos materiais ferromagnéticos, este estado é alcançado naturalmente quando ocorre a formação de diferentes regiões onde todos os momentos magnéticos dos átomos encontram-se alinhados em uma única direção. Estas regiões são os domínios magnéticos (FARIA e LIMA, 2005). De maneira geral, em amostras ferromagnéticas não magnetizadas os domínios magnéticos encontram-se dispostos aleatoriamente, anulando um ao outro e fazendo com que o momento magnético resultante do material seja nulo. Na Figura 4a pode-se ver a representação dos domínios magnéticos em uma amostra e a orientação de seus momentos. Na Figura 4b observa-se uma medida de microscopia de força magnética indicando experimentalmente a presença dos domínios em um filme fino magnético.

**Figura 4** - a) Representação esquemática das regiões de domínio magnético presentes em um material ferromagnético; b) Imagens de domínios magnéticos obtidas por microscopia de força magnética em um filme fino de Tb-Fe-Ga.



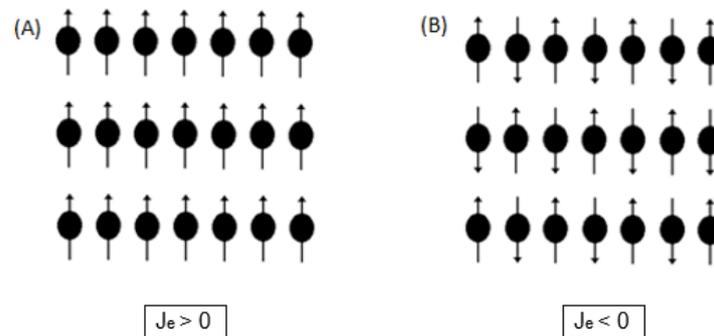
Fonte: BISERO D. *et al.* (2017).

O estado de menor energia de um material ferromagnético é o resultado da combinação de diferentes tipos de energia presentes neste tipo de estrutura. Assim, para compreender o processo de formação dos domínios magnéticos é necessário também entender os tipos de energia que atuam em um corpo com propriedades ferromagnéticas e como cada tipo de energia se manifesta no material.

O primeiro tipo de energia a ser destacado neste texto é a **energia de troca**. Esta energia é o resultado da atuação simultânea do princípio da exclusão de Pauli e das interações eletrostáticas. Sabe-se por meio do princípio da exclusão de Pauli que dois elétrons não podem coexistir em um mesmo estado

quântico, devendo, por tanto, apresentar *spins* posicionados antiparalelamente (Figura 5B). Por outro lado, segundo os princípios da eletrostática, dois elétrons tendem a interagir por meio de uma força de repulsão que faz com que seus momentos magnéticos se alinhem paralelamente (Figura 5A). Desta forma, a competição entre estes dois fenômenos ocasiona o surgimento de um momento magnético resultante no material.

**Figura 5** - Representação do alinhamento dos spins: (A) paralelo característico dos materiais ferromagnéticos. (B) antiparalelo característico aos materiais antiferromagnéticos.



Fonte: O autor (2019).

Para cada material, que apresenta alinhamento de seus *spins*, existe uma grandeza associada conhecida como coeficiente de troca ( $J_e$ ). Este coeficiente é definido matematicamente como:

$$J_e = \frac{\mu_0 n g^2 \mu_B T_c}{zC} \quad (\text{Equação 2.5})$$

onde  $\mu_0$  é a permeabilidade do vácuo,  $n$  é a concentração atômica,  $g$  é o fator de Landé,  $\mu_B$  é o magnéton de Bohr,  $T_c$  é a temperatura de Currie do material,  $z$  é o número de átomos vizinhos de cada átomo do material e  $C$  é a constante de Currie para o material (FARIA e LIMA, 2005).

Com base no valor de  $J_e$  pode-se determinar o tipo de alinhamento apresentado pelo material. Se  $J_e$  for maior que zero o material apresenta alinhamento paralelo, sendo classificado como ferromagnético. Já se  $J_e$  for inferior a zero, o material é antiferromagnético, apresentando alinhamento antiparalelo de seus *spins* (FARIA e LIMA, 2005). Assim pode-se dizer que a ação da energia de troca tende a fazer com que o material mantenha seus domínios alinhados naturalmente.

Uma propriedade bastante interessante dos materiais ferromagnéticos é a tendência que seus momentos magnéticos apresentam em se alinhar com maior facilidade em determinados eixos cristalográficos de sua estrutura. Este fenômeno é conhecido como **anisotropia magnetocristalina** e pode ser compreendido como o resultado das interações do tipo *spin-orbita*. Ou seja, quando o material é submetido a um campo magnético os *spins* de seus elétrons tendem a se alinhar na direção do campo aplicado, enquanto que, ao mesmo tempo, sua orbita também é afetada pelos efeitos do campo aplicado. No caso dos materiais cristalinos a orbita dos elétrons está diretamente ligada à estrutura cristalina do corpo, assim o alinhamento dos *spins* dos elétrons ao longo da estrutura tende a ocorrer com maior facilidade em determinadas direções. Estas direções são conhecidas como eixo de fácil magnetização. Da mesma forma, também existem direções que dificultam o alinhamento dos *spins*, as quais são conhecidas como eixos de máxima energia (ROZMANA *et al.*, 2012; KRUPSKAYA *et al.*, 2009; FARIA e LIMA, 2005).

A energia necessária para modificar a direção do alinhamento dos momentos magnéticos de um material, a partir da direção de fácil magnetização para os eixos de máxima energia é conhecida como **energia magnetocristalina**. No caso de materiais que apresentam estrutura do tipo cúbica, como é o caso do níquel, este tipo de energia pode ser definido por:

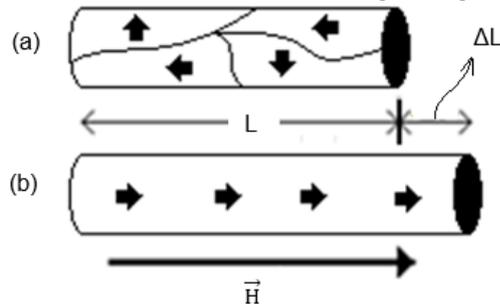
$$E = K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots \quad (\text{Equação 2.4})$$

onde  $K_1$  e  $K_2$  são chamados de constantes de anisotropia e  $\alpha_1$ ,  $\alpha_2$ ,  $\alpha_3$  são os cossenos dos ângulos entre a direção de fácil magnetização do material e seus eixos cristalográficos. Geralmente desprezam-se os termos com ordem maior que  $K_2$ , sendo a partir da combinação de  $K_1$  e  $K_2$  que as direções de fácil magnetização e de máxima energia são definidas (FARIA e LIMA, 2005).

Ao se aplicar um campo magnético sobre um corpo com propriedades ferromagnéticas tentando magnetizá-lo é inevitável que em determinadas situações ocorram variações também nas dimensões desse corpo. Associa-se a este fenômeno um tipo de energia conhecida como **energia magnetostritiva**. O fenômeno ocorre devido à tendência apresentada por alguns materiais de aumentar a tensão de sua rede cristalina quando exposto a um campo magnético

externo. Como resposta a este processo, em um material cujos momentos magnéticos apresentam certa configuração (figura 6a), a energia magnetostritiva atua fazendo com que ocorram variações em suas dimensões de forma a tornar a reduzir os valores da tensão da rede (Figura 6b). Por outro lado, as variações na tensão afetam, entre outras propriedades, o comportamento magnético do material (LIN *et al.*, 2008; FARIA e LIMA, 2005; PROENCA, 2015).

**Figura 6** - Representação da variação do comprimento de um corpo na direção de atuação do campo magnético H devido aos efeitos da energia magnetostritiva.



Fonte: O autor (2019).

A razão  $\Delta L/L$  é chamada de constante de magnetostricção ( $\lambda$ ). Em geral os valores de  $\lambda$  são bem pequenos, entre  $10^{-5}$  e  $10^{-6}$ , e as variações no tamanho do objeto ocorrem durante todo o processo de magnetização da amostra, deixando de ocorrer quando a magnetização de saturação do material é alcançada (LIN *et al.*, 2008; FARIA e LIMA, 2005; PROENCA, 2015).

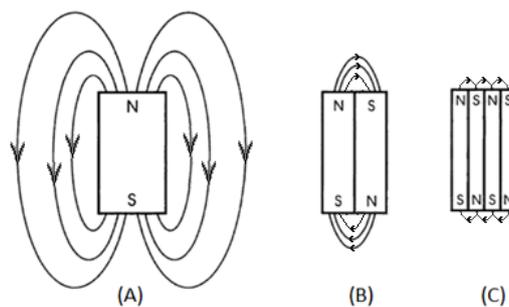
Dentre as fontes mais importantes de anisotropia magnética está a **anisotropia de forma**, a qual decorre da presença de polos magnéticos descompensados nas extremidades de uma amostra. A presença destes polos resulta no surgimento de um campo autodesmagnetizante no interior da amostra, estando este campo associado à **energia magnetostática**. Pode-se dizer que este tipo de energia está diretamente ligado ao número de domínios magnético presentes em um material, uma vez que quanto maior o número de domínios, maior será o confinamento do campo magnético entre eles (LEITE, 2011; SÁ, 2010). Desta forma, se considerarmos um objeto com domínio único, isto é uma amostra completamente magnetizada (Figura 5A), veremos que seus polos funcionaram como fonte de um campo magnético H, cuja energia magnetostática no SI é dada por:

$$E = \frac{1}{2} \mu_0 N M^2 \quad (\text{Equação 2.3})$$

onde  $N$  é o fator desmagnetizante e  $M$  é a magnetização do material (FARIA e LIMA, 2005).

O valor desta energia pode ser reduzido caso o objeto passe a apresentar dois domínios magnéticos com magnetizações opostas entre si (Figura 5B), visto que o valor de  $M$  será reduzido. Nesta situação haverá uma maior proximidade entre os polos e conseqüentemente as linhas de campo magnético irão ocupar um volume menor no espaço. Observa-se que o valor da energia tende a ser reduzido ainda mais à medida que o número de polos magnéticos presentes é aumentado (Figura 5C). Esta redução irá permanecer até o limite onde o valor da energia magnetostática se aproxima da energia necessária para formar as paredes de domínio magnético (FARIA e LIMA, 2005; JILES, 1991).

**Figura 7** - Extensão das linhas de campo magnético de um material à medida que o seu número de domínios magnéticos é aumentado.



**Fonte:** FARIA e LIMA (2005).

Assim, pode-se dizer que enquanto algumas energias são minimizadas quando os momentos magnéticos do material estão alinhados, existem outras energias que respondem de forma contrária, tendo seu valor reduzido à medida que se formam mais domínios magnéticos na amostra. Portanto, existe um limite no qual o número de domínios presentes no objeto favorece o equilíbrio entre as energias de maneira que seu valor total seja minimizado (FARIA e LIMA, 2005; PROENCA, 2015).

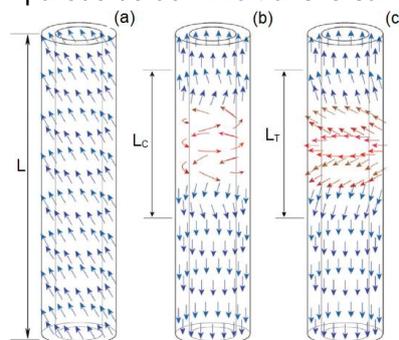
### 2.1.3 Mecanismos de Reversão da Magnetização

Como o próprio nome sugere o processo de reversão da magnetização consiste no realinhamento dos domínios magnéticos de uma amostra em uma direção específica durante a histerese. Conforme verificado nas sessões anteriores o processo ocorre quando um campo magnético externo é aplicado

sobre o material, modificando a direção de seus momentos magnéticos (FARIA e LIMA, 2005).

Para descrever a forma como a reversão da magnetização ocorre em uma amostra foram desenvolvidos diferentes modelos, dentre estes o mais simples foi criado por Stoner *et al.* (1991). Este modelo está relacionado à reversão coerente da magnetização, na qual o realinhamento dos domínios ocorre de maneira uniforme em todo o material, gerando uma forte interação, o que faz com que se ordenem paralelamente entre si e formem um domínio único (Figura 8a), o que resulta num valor constante da energia de troca durante a reversão. O modelo assume que a resposta macroscópica de um material é resultado do somatório das respostas individuais de seus momentos magnéticos e que estes momentos não interagem entre si. Desta forma, a ação da energia devido à interação dipolar pode ser desprezada, restando apenas a influência das energias relacionadas à anisotropia magnética e à interação com o campo externo (WANG *et al.*, 2011; GARCIA *et al.*, 2000).

**Figura 8** - Representação dos modos de reversão da magnetização (a) Coerente, (b) Curling, (c) transverso. Onde L é o comprimento do nanotubo,  $L_c$  é a largura do vórtice e  $L_T$  a largura da parede de domínio transversa.



Fonte: CAMPOS (2016).

Além da abordagem explorada por Stoner para estudar o modo coerente da magnetização, diferentes modelos têm sido propostos por vários autores a fim de explorar outras formas de reversão da magnetização, onde os efeitos causados pela não uniformidade da magnetização não podem ser ignorados. Dentre estes, destacam-se o modo *curling* e o modo transverso. Ambos os modelos podem ser descritos como modos não coerentes da reversão da magnetização. O modo *curling* foi proposto inicialmente por FREI *et al.* (CATTANEO *et al.*, 2012) baseado na teoria de Brown (KAUR *et al.*, 2013), consistindo na inversão progressiva dos

*spins* através da propagação de uma parede de domínio em forma de vórtice (Figura 8b). Já o modo transversal, caracteriza-se pela nucleação, seguida pela rotação progressiva das paredes de domínio transversais (Figura 8c).

Com o fim do alinhamento paralelo entre os momentos magnéticos em uma amostra, ocorre um crescimento na energia de troca e uma redução na energia magnetostática, visto que a configuração em vórtice dos domínios causa o fechamento do fluxo magnético. O resultado da disputa entre estes dois tipos de energia será o fator que determinará por qual mecanismo a reversão da magnetização do sistema irá ocorrer (CAMPOS, 2016). Assim, existe uma dimensão limite, que no caso dos nanotubos pode ser definido como a razão  $\beta$  entre o raio interno e o raio externo do tubo, para o qual a reversão tende a ocorrer no modo coerente, quando as dimensões da amostra se mantêm com valores inferiores a este limite, e no modo *curling*, quando estas dimensões o superam (CHEN *et al.*, 2016). No caso dos nanotubos de Níquel, o valor limite de  $\beta$  é igual a 0,33 (LANDEROS *et al.*, 2007).

## 2.2 Magnetismo em nanofios e nanotubos

É muito comum encontrarmos trabalhos na literatura que relatam o fato de nanofios e nanotubos apresentarem uma forte anisotropia magnética. De forma geral estas estruturas tendem a apresentar o eixo de fácil magnetização orientado na sua direção axial (LIN *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2011; KAUR *et al.*, 2013; PROENÇA *et al.*, 2012). Tal comportamento é resultado principalmente da ação da anisotropia de forma (KAUR *et al.*, 2013), entretanto, existem ocasiões onde a direção de fácil magnetização do material pode ser alterada. Xu (2005) mostrou que é possível modificar o eixo de fácil magnetização de nanotubos de níquel acrescentando cobalto à composição das estruturas. Foi verificado que à medida que o teor de Co é aumentado ocorre uma transição no eixo de fácil magnetização passando da direção paralela ao eixo de simetria dos tubos para a direção perpendicular ao referido eixo. O comportamento é explicado como um resultado do efeito da anisotropia magnetocristalina na direção perpendicular devido ao aumento do teor de Co. Assim, ocorre uma competição entre a anisotropia de forma e a anisotropia magnetocristalina, dificultando que as amostras venham a se magnetizar na direção paralela ao seu eixo central, vindo a perder sua

anisotropia magnética. Também Chen *et al.* (2003) mostraram que pode-se não apenas modificar a direção de fácil magnetização de nanofios seccionados de Ni/Cu como também é possível torná-los praticamente isotrópicos, apenas variando a espessura das camadas de níquel e de cobre. Foi verificado que as amostras apresentavam o eixo de fácil magnetização na direção axial quando as camadas dos dois materiais possuíam um comprimento de 125 nm e um diâmetro de 50 nm. Em seguida a espessura da camada foi reduzida para 5 nm e observou-se que a anisotropia magnética passou a apresentar o eixo fácil direcionado perpendicularmente ao eixo central dos fios. Por fim, dobrou-se o diâmetro dos nanofios e passou-se a utilizar estruturas com camadas de Cu e de Ni 100 nm de espessura para as quais foi constatado que a anisotropia magnética praticamente desapareceu, de forma que as curvas de magnetização obtidas para as duas direções se tornaram muito semelhantes.

De acordo com a literatura, tanto nanotubos quanto nanofios magnéticos tendem a apresentar altos valores de campo coercitivo e de quadratura (razão entre a magnetização de saturação e a magnetização remanente) na sua direção axial, devido à anisotropia de forma (PROENCA, 2015). Uma vantagem extra dos nanotubos é que o seu núcleo oco fornece graus de liberdade adicionais, permitindo modificar a espessura de suas paredes, funcionalizá-las ou ainda preencher os tubos, podendo assim variar suas propriedades magnéticas (ROZMANA *et al.*, 2012; KRUPSKAYA *et al.*, 2009; PROENCA, 2015).

Segundo autores, quando o diâmetro externo de um nanofio ou de um nanotubo é aumentado e a distância entre os centros dos poros é mantida constante os valores da quadratura e do campo coercitivo do material tendem a diminuir. A quadratura tem seu valor reduzido devido ao aumento do número de interações magnéticas decorrente da maior proximidade entre duas estruturas vizinhas, enquanto que o campo coercitivo decresce devido ao surgimento de mais domínios magnéticos, gerando uma consequente redução no valor de sua energia magnetostática (CHEN *et al.*, 2014; PROENCA, 2015; WANG *et al.*, 2011; NIELSCH *et al.*, 2001).

No caso dos nanotubos, também se deve levar em consideração a influência da espessura da parede dos tubos sobre as propriedades magnéticas do material. Em um estudo Chen *et al.* (2014) mostraram que para nanotubos de Ni o campo coercitivo e a quadratura tendem a diminuir com o aumento da

espessura da parede do tubo para o intervalo entre 20 e 110 nm. Foi verificado que os nanotubos apresentavam estrutura policristalina, indicando que eram compostos por vários grãos, os quais possuíam ao menos um domínio magnético associado. Assim, com o aumento da espessura das paredes dos nanotubos ocorre também o crescimento do número de domínios magnéticos, ocasionando a redução no valor do campo coercitivo, enquanto que a quadratura tem seu valor reduzido devido à ação da anisotropia de forma. Por outro lado, Bachmann *et al.* (2009) verificaram que a intensidade destas grandezas aumenta junto com a espessura quando as paredes de nanotubos de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram variadas entre 1 e 13 nm, passando a diminuir quando este limite foi superado. Este comportamento já havia sido previsto teoricamente por Escrig J. *et al.* (2008) e é relacionado ao cruzamento entre os modos *curling* e transversal de reversão da magnetização. Ademais, Chen *et al.* (2015) também mostraram que a dependência da quadratura e o campo coercitivo em relação ao raio também se mantêm em nanofios *core-shell* de Ni@Cu, apresentando a tendência de ter seu valor reduzido conforme ocorre o aumento da espessura da camada de Ni entre 10 e 80 nm e o diâmetro do núcleo de cobre é mantido fixo em 60 nm.

É muito comum se utilizar das análises da dependência angular do campo coercitivo e da quadratura para estudar os modos de reversão em nanotubos e nanofios (LANDEROS *et al.*, 2007; ESCRIG *et al.*, 2007; CHEN *et al.*, 2016; ALLENDE *et al.*, 2008). Para isto, a magnetização do material é medida com o campo magnético aplicado em diferentes direções em relação ao eixo central da estrutura em análise, geralmente variando entre 0° e 90°. Conforme mostraram Chen *et al.* (2016), para nanotubos de Níquel com diâmetro interno de 150 nm e com paredes de espessura de 15 nm o campo coercitivo tende a aumentar quando o ângulo de aplicação do campo magnético varia de 0° para 45° e reduz seu valor drasticamente quando os ângulos são elevados entre 45° e 90°. O comportamento indica que ocorre uma transição do mecanismo de reversão da magnetização, o qual inicialmente ocorre no modo *curling* para baixos ângulos e passa para o modo coerente quando valores angulares maiores são utilizados.

Destaca-se ainda a distribuição do campo de comutação como outra importante informação a ser levada em consideração na análise das propriedades magnéticas de uma estrutura. Conforme já explicado anteriormente, esta grandeza pode ser definida como o campo magnético necessário para modificar

bruscamente a posição de equilíbrio estável da magnetização de uma amostra. No caso dos nanotubos, CHEN *et al.* (2010) mostraram por meio de simulações micromagnéticas que o valor do máximo na distribuição do campo de comutação ( $H_{SW}$ ) depende do comprimento (L) e do raio externo (R) dos nanotubos, de forma que existe um valor limite da razão  $L/2R$  acima do qual o valor de  $H_{SW}$  deixa de aumentar junto com o raio do tubo e passa a diminuir. O efeito pode ser explicado com o resultado da influência do enfraquecimento do campo auto desmagnetizante dos tubos à medida que seu comprimento é aumentado. Assim, é possível ter total domínio sobre este parâmetro apenas atentando para o controle das dimensões do nanotubo.

Além das características estruturais das amostras, outro fator importante que deve ser entendido são seus parâmetros de fabricação. Desta forma, nos próximos dois tópicos buscaremos elucidar quais os parâmetros que mais devem ser levados em consideração no processo de eletrodeposição de nanofios e de nanotubos e como eles influenciam nas propriedades magnéticas destas estruturas.

### **2.3 Eletrodeposição de nanofios e nanotubos**

Pode-se dizer que a principal diferença entre nanotubos e nanofios está no fato de que os nanotubos apresentam um núcleo oco, enquanto os nanofios são completamente preenchidos. Tanto um como o outro pode ser definido como um tipo de estrutura 1D cujo diâmetro está entre 1 e 100 nm, embora não seja raro encontrarmos na literatura artigos que utilizam estes termos para descrever amostras produzidas com dimensões superiores ao limite de 100 nm (LIN *et al.*, 2008; WANG *et al.*, 2011; GARCIA *et al.*, 2000; CATTANEO *et al.*, 2012).

No que diz respeito à produção de nanotubos e nanofios através da técnica de eletrodeposição, não foram encontrados relatos na literatura acerca do uso da técnica de maneira a crescer as estruturas diretamente sobre um substrato, sendo necessária a utilização de uma membrana porosa, cujos poros servem como um molde dentro dos quais os fios ou os tubos são depositados. Os moldes mais utilizados são membranas de alumina ( $Al_2O_3$ ) e de policarbonato ( $C_{15}H_{16}O_2$ ) (PROENCA, 2015). Estas membranas não apresentam boa condutividade elétrica, desta forma, é necessário que se aplique uma camada de um material condutor, como ouro (KAUR *et al.*, 2013) ou cobre (WANG *et al.*, 2011), sobre

uma das faces da membrana porosa antes da utilização, permitindo assim que a membrana venha a fazer contato elétrico com o gerador de corrente durante a eletrodeposição.

Com relação à fabricação de nanotubos, podemos encontrar na literatura que a espessura da camada que faz o contato elétrico entre o gerador e a membrana porosa tem grande influência na formação das estruturas, sendo mantida com apenas algumas dezenas de nanômetros, dependendo do tamanho do poro da membrana (PROENCA, 2015). O objetivo é que a espessura desta camada seja fina o suficiente para que não venha a tapar completamente os poros, de modo que, quando o material for depositado, ocorra o crescimento dos tubos apenas na região das paredes dos poros sobre da camada condutora, mantendo o núcleo da estrutura aberto (PROENCA, 2015; LIU *et al.*, 2008). Ao depositar a camada condutora, parte do material acaba se difundindo para o interior dos poros e sendo depositado em suas paredes laterais. Estas regiões apresentam a tendência de acumular uma maior densidade de carga devido ao chamado “efeito de ponta”, possuindo assim, maior atividade eletroquímica. Desta forma, quando o processo de eletrodeposição é iniciado o crescimento dos nanotubos ocorrerá preferencialmente nas regiões próximas às paredes laterais dos poros, servindo como ponto de partida para a formação das estruturas tubulares (PROENCA, 2015; LIU *et al.*, 2008; CHENG *et al.*, 2008; ARSHAD *et al.*, 2014).

Um tipo importante de nanoestrutura é a *core-shell*, que para a geometria cilíndrica consiste em um corpo unidimensional cilíndrico totalmente envolvido por outro cilindro cuja composição é diferente da do primeiro. A combinação destas camadas acaba por conferir propriedades distintas à estrutura se comparado com os modelos onde são utilizados individualmente, encontrando novas aplicações ou proporcionando melhorias em áreas como hipertermia (LIN *et al.*, 2013), produção de sensores (ADEELAA *et al.*, 2015), gravação magnética (LIN *et al.*, 2008), etc.

Na literatura, existem muitos relatos sobre a fabricação de nanofios do tipo *core-shell*. O modo de produção para este tipo de estrutura mais utilizado é o método de dois passos (GARCIA *et al.*, 2000), que consiste na deposição da parte central do material nos poros da membrana, seguido pela corrosão da região em torno dos poros, formando canais anelares ao redor do material depositado e finalmente a deposição da camada externa da estrutura na região onde houve a

corrosão. Por outro lado, no que diz respeito à fabricação de nanotubos *core-shell*, não foram encontrados relatos da fabricação deste tipo de estrutura através da eletrodeposição.

Em nosso trabalho, combinou-se o método de dois passos com a técnica de produção de nanotubos, para obter estruturas tubulares *core-shell* de Ni@Cu, a fim de entender quais vantagens a utilização deste tipo de estrutura pode vir a nos oferecer. Sendo assim, torna-se interessante estudarmos as principais propriedades magnéticas relatadas na literatura de nanofios e nanotubos compostos por metais ferromagnéticos e como os parâmetros de utilizados na eletrodeposição podem influenciá-los.

#### **2.4 A Influência dos parâmetros da eletrodeposição sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanofios e nanotubos**

Ao se utilizar eletroquímica na fabricação de um material, um dos parâmetros mais importantes a serem observados são as propriedades do eletrólito. Para que a eletrodeposição possa acontecer na maioria dos casos é necessário apenas que a solução eletroquímica seja composta por íons do metal a ser depositado diluídos em um solvente, porém existem alguns fatores, tais como a concentração de íons, a presença de reagentes, precursores e aditivos na solução, bem como seu pH e sua temperatura, que podem influenciar diretamente sobre as propriedades do material fabricado (PROENCA, 2015).

Haehnel *et al.* (2010) mostraram que o aumento na concentração de  $\text{FeSO}_4$  na fabricação de nanofios contribui diretamente para a melhoria da regularidade da superfície dos fios, e para que eles cresçam de forma mais veloz. De acordo com os autores, o resultado indica que é preciso atentar para a utilização de um eletrólito com concentração adequada de íons ao realizar o processo de eletrodeposição, uma vez que a falta de íons pode resultar numa deposição irregular das estruturas. Do ponto de vista magnético observou-se que o aumento na concentração do sulfato de ferro gera diminuição na coercitividade dos fios, o que, segundo os autores, está relacionado com o aumento no comprimento dos fios causado pelo crescimento na concentração dos íons de Fe. Os autores verificaram ainda que a adição de  $\text{H}_3\text{BO}_4$  à solução eletrolítica também se configura como um agente capaz de contribuir na melhoria da rugosidade superficial das amostras. Além disso, foi observado que a presença do ácido faz

com que os fios cresçam de forma mais compacta, de modo que tenham seu comprimento reduzido se comparado com amostras onde o  $H_3BO_4$  não foi adicionado.

DAVIS *et al.* (2010) analisaram a influência da temperatura da solução eletrolítica sobre o processo de deposição de nanoestruturas cilíndricas de CoNiFe/Cu. Os autores observaram que para processos de deposição sob o mesmo potencial nanofios são fabricados quando a temperatura da solução eletrolítica varia entre a temperatura ambiente e 50 °C, porém quando a temperatura dessa solução é reduzida para 4°C as estruturas depositadas passam a crescer na forma de nanotubos. Já Adeelan *et al.* (2015) estudaram a influência da temperatura de recozimento sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanofios de Níquel após sua fabricação. Observou-se que a cristalinidade das amostras foi melhorada à medida que a temperatura de recozimento aumenta entre 400 °C e 700 °C.

Motoyama *et al.* (2010) estudaram a influência do pH do eletrólito na formação de nanotubos de Ni, mostrando que ao aumentar o pH, as estruturas fabricadas sob mesmo potencial e mesmo intervalo de tempo passam a apresentar paredes mais espessas. Zafar *et al.* (2015) analisaram os efeitos do pH da solução sobre as propriedades estruturais e magnéticas de nanofios de Cobalto, onde se verificou que à medida que o pH do eletrólito varia a cristalinidade dos fios é modificada. Os autores observaram que quando os nanofios foram depositados com pH de 2,4 e 6,4 o eixo de fácil magnetização tem direção paralela aos fios devido a presença da fase FCC, enquanto para pHs de 3,5, 4,5, 5,5 foi verificado que ocorreu a rotação na direção de fácil magnetização ficando no eixo perpendicular ao fio, o que foi atribuído ao surgimento da fase HCP na estrutura dos fios quando estes valores de pH foram utilizados. Assim, concluiu-se que é possível ajustar a estrutura cristalina dos fios de cobalto e o alinhamento de seu eixo de fácil magnetização modificando o pH da solução eletrolítica no processo de deposição do material.

Outro fator muito importante a ser observado é o modo de deposição do material. Neste caso é possível realizar o processo mantendo-se controle sobre o potencial de deposição ou sobre a corrente de deposição, onde o método mais relatado na fabricação de nanofios e nanotubos é o modo com controle de potencial (PROENCA, 2015). Em ambos os casos a variação dos valores

escolhidos para o modo adotado irá refletir diretamente sobre as propriedades magnéticas do material.

No trabalho já citado Haehnel *et al.* (2010) mostraram que para nanofios de ferro fabricados com diferentes potenciais em intervalos de tempo iguais, foi verificado que quando o potencial de deposição esteve entre -0,9V e -1,1V os fios tiveram seu comprimento expandido, passando de 425 nm a 2700 nm respectivamente. Quando potenciais mais negativos foram utilizados constatou-se que os fios diminuíram de tamanho, chegando a 250 nm quando o potencial de -1,4 V foi utilizado, indicando que existe um potencial específico para o qual o crescimento do material ocorre com o máximo de eficiência possível. Ademais, também se verificou que à medida que o potencial negativo foi aumentado os fios passaram de uma estrutura com aparência uniforme e compacta para um aspecto irregular e descontínuo.

Xiuli *et al.* (2013) realizaram um estudo acerca da influência da variação no valor do potencial de deposição sobre o processo de fabricação de nanotubos e nanofios de NiFe. Foi verificado que existe um potencial limite abaixo do qual apenas nanofios podem ser produzidos e acima do qual os nanotubos podem ser fabricados. Resultados semelhantes também foram obtidos por Wang *et al.* (2006) e Ponrouch *et al.* (2010) na fabricação de nanotubos de Au e Rb respectivamente.

Além disso, Proenca *et al.* (2012) verificaram que é possível identificar todas as fases do processo de crescimento de nanofios e nanotubos depositados com potencial constante apenas acompanhando as variações ocorridas na corrente de deposição do material, sendo inclusive, possível de distinguir se se formaram nanofios ou nanotubos no processo de deposição através dessa medida.

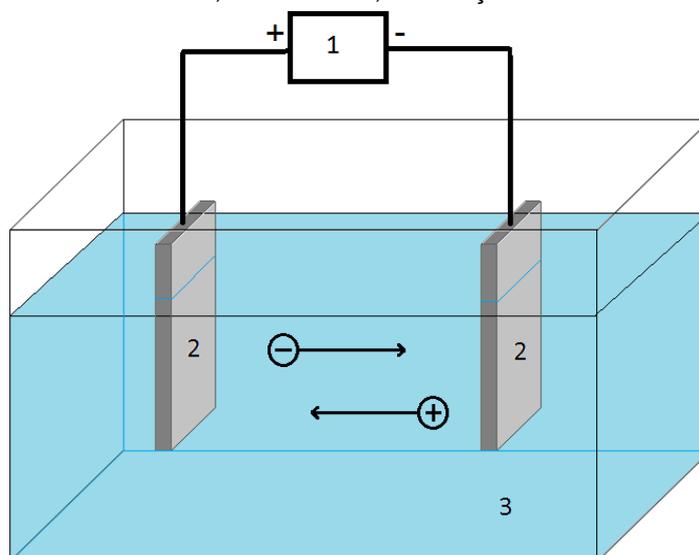
### 3 PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS E TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO

#### 3.1 Eletrodeposição

A eletrodeposição consiste na transferência de íons entre dois eletrodos metálicos através de uma corrente elétrica em uma solução eletrolítica. Para a realização do processo é necessário que se utilizem três componentes básicos; o eletrólito, pelo menos dois eletrodos e um gerador de eletricidade. A todo esse conjunto dar-se o nome de célula eletrolítica (PONTE, 2008) (Figura 9).

O eletrólito consiste em uma solução contendo reagentes diluídos em água ou outro solvente que funciona como fonte fornecedora de íons, além de servir também como meio condutor destes íons no trajeto entre os eletrodos. Os eletrodos por sua vez funcionam como superfície de acúmulo de cargas. Já o gerador tem a função de criar uma diferença de potencial entre os dois eletrodos com intensidade suficiente para fazer com que os íons contidos no eletrólito sejam transferidos de um eletrodo para o outro (ALLENDE *et al.*, 2008; PONTE, 2008).

**Figura 9** - Esquema dos componentes de uma célula eletrolítica convencional: 1- Gerador de eletricidade, 2- Eletrodos, 3- Solução eletrolítica.



Fonte: O autor (2019).

Os eletrodos podem ser classificados de diversas formas de acordo com suas características. Um dos modos de classificar um eletrodo é considerar a função que ele exerce durante a eletrodeposição. Assim, existem os contra eletrodos, cujo papel é auxiliar no processo de transferência de carga, os eletrodos de trabalho, que funcionam como substrato durante o processo, sendo geralmente

utilizados como fonte de acúmulo de cargas e os eletrodos de referência, que servem como referencial para as medidas da tensão elétrica dos demais eletrodos.

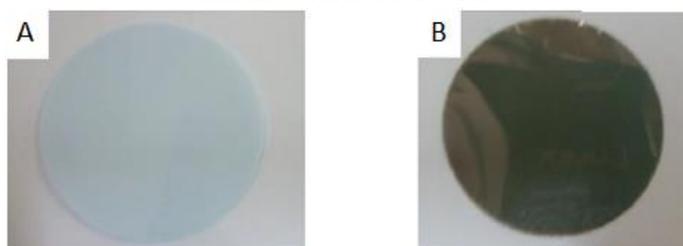
A eletrodeposição é uma técnica difundida no meio científico, ganhando notoriedade principalmente por seu baixo custo e por possibilitar a produção de amostras em curto prazo em comparação com outras técnicas (CHENA *et al.*, 2010; PONTE, 2008).

### 3.2 Fabricação dos nanotubos

#### Preparação das Membranas porosas

No processo de produção de todas as amostras, foram utilizadas membranas porosas de policarbonato (PCT) como substrato para a deposição dos nanotubos (Figura 10A). As membranas utilizadas são de fabricação da *Sigma Aldrich*, possuindo espessura de 25  $\mu\text{m}$  e poros com diâmetro médio de 100 nm que serviram como molde durante o crescimento dos tubos. Antes do início do processo de produção do material, foi depositada uma camada de 20 nm de ouro sobre uma das faces da membrana (Figura 10B) por meio de uma evaporadora BAL-TEC (*scd 050 sputtercoater*). A camada de Au promove a condutividade elétrica aos substratos, permitindo que a eletrodeposição seja realizada. Um fator importante a ser destacado é que a camada de Au utilizada não é espessa o suficiente para cobrir os poros da membrana por completo. Conforme explicado na revisão bibliográfica, este procedimento costuma ser adotado a fim de que o material depositado cresça apenas nas regiões mais próximas às paredes dos poros, possibilitando o surgimento de nanotubos.

**Figura 10** - Membrana de policarbonato possuindo espessura de 25  $\mu\text{m}$  e poros com diâmetro médio de 100 nm (A) Antes da deposição da camada condutora de Au; (B) após a deposição da camada condutora de Au.



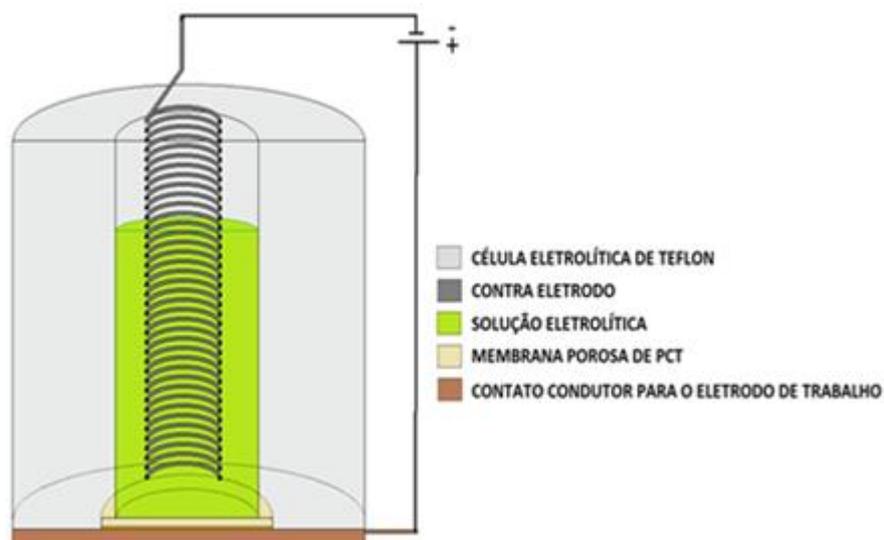
Fonte: O autor (2019).

Antes da produção das nanoestruturas cilíndricas se realizou um estudo sobre o efeito corrosivo do hidróxido de sódio nos poros da membrana de policarbonato. Para isto, as membranas receberam um tratamento, sendo expostas a uma solução de NaOH 5M a temperatura de 50°C durante 5, 6, 7 e 10 minutos. Estes intervalos de tempo influenciam diretamente sobre o diâmetro dos poros presentes na membrana, sendo este o principal fator responsável pela determinação do diâmetro externo das estruturas. Em resumo, a motivação para este procedimento é conhecer como o diâmetro dos poros varia ao longo do tempo de exposição ao NaOH, a fim de se ter um bom controle sobre esta característica do material.

### **Célula eletrolítica**

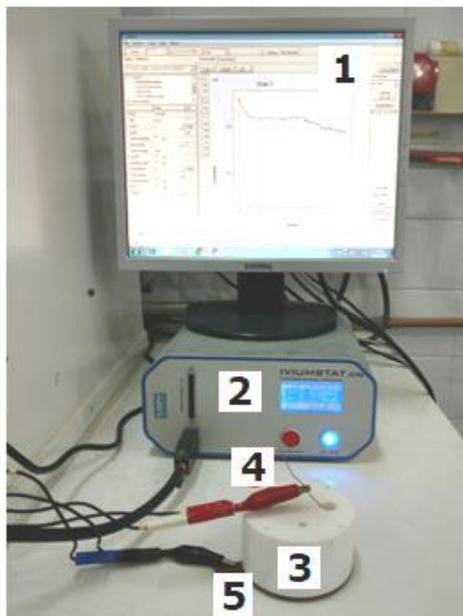
Todos os nanotubos foram produzidos em uma célula eletrolítica de teflon contendo dois eletrodos. A membrana de policarbonato com a camada de 20 nm de Au foi utilizada como eletrodo de trabalho, enquanto que um fio em forma de espiral cuja composição variou de maneira a coincidir sempre com o metal depositado foi usado como contra eletrodo (Figura 11). A membrana de policarbonato foi posicionada na parte inferior da peça de teflon com os poros voltados para cima e com a face recoberta pelo ouro tocando uma placa de cobre, a qual foi ligada a um potenciostato. Em todos os experimentos a região de deposição da membrana de policarbonato apresentou uma área delimitada de 0,785 cm<sup>2</sup>, permitindo a deposição em uma área efetiva de 0,11 cm<sup>2</sup> conforme a porosidade da membrana. O processo de deposição eletroquímica foi realizado usando um potenciostato da *Inviuum*, modelo *INVIVUMSTAT.XR*, como mostrado na Figura 12, este equipamento funciona como um gerador elétrico, possibilitando a realização da deposição eletroquímica utilizando tensão constante, corrente elétrica constante ou corrente elétrica pulsada, dentre outras funções.

**Figura 11** - Representação da secção transversal das partes componentes da célula eletrolítica de teflon empregada no processo de deposição dos nanotubos.



Fonte: O autor (2019).

**Figura 12** - Potenciostato INVIUMSTAT.XR. O dispositivo tem a função de fornecer uma diferença de potencial à célula eletrolítica a fim de que a eletrodeposição possa acontecer. 1- Interface de controle do potenciostato; 2- Unidade central; 3- Célula eletrolítica;



Fonte: O autor (2019).

Também foram produzidos nanotubos de cobre. A fabricação desta estrutura é o primeiro passo do processo de produção dos nanotubos coaxiais de Ni@Cu, desta forma, realizou-se uma análise do processo de formação dos nanotubos de Cu através da deposição com potencial constante e com corrente alternada.

## Preparação dos eletrólitos

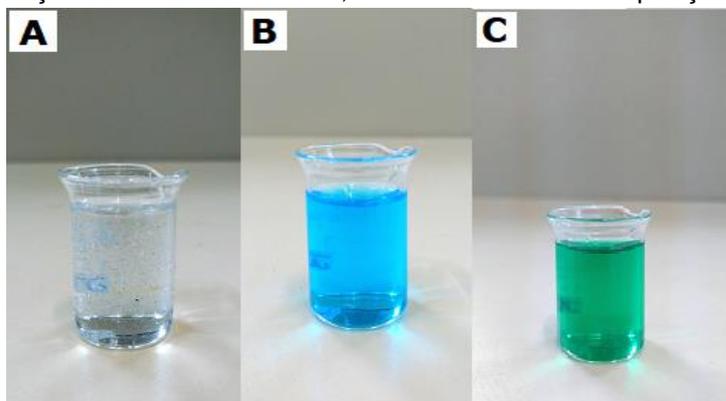
O processo de eletrodeposição dos nanotubos coaxiais foi realizado utilizando-se um método dividido em três fases, semelhante ao modo de deposição de nanofios coaxiais descrito na literatura (CHEN *et al.*, 2015). Um eletrólito foi utilizado para depositar os nanotubos de Cu e uma segunda solução foi usada para depositar as camadas de Ni após a realização da corrosão da membrana de PCT com hidróxido de sódio. A composição dos eletrólitos e da solução de NaOH está descrita na Tabela 1. Na Figura 13 podem-se ver fotografias destas soluções. A solução de NaOH não possui coloração, enquanto que as soluções de cobre e níquel têm cor azul e verde, respectivamente. Todas elas apresentam uma boa homogeneidade, sem a presença de corpos de fundo.

**Tabela 1** - Composição das soluções utilizadas durante o processo de produção dos nanotubos.

Material	Solução	pH
Hidróxido de Sódio	NaOH (8,5 g) + H <sub>2</sub> O (50 mL)	-
Cobre	CuSO <sub>4</sub> (10 g) + H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (3 g) + H <sub>2</sub> O (50 mL)	1
Níquel	NiSO <sub>4</sub> (10 g) + H <sub>3</sub> BO <sub>4</sub> (1,5 g) + H <sub>2</sub> O (50 mL)	3

Fonte: O autor (2019).

**Figura 13** - (A) Solução de hidróxido de sódio, eletrólito utilizado na deposição de (B) Cu, (C) Ni.



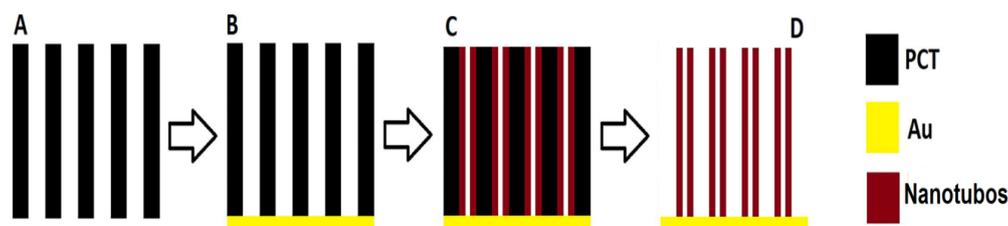
Fonte: O autor (2019).

## Fabricação das amostras

Com o objetivo de dominar o processo de fabricação de nanotubos coaxiais, inicialmente foram fabricados nanotubos simples de Cu e de Ni. As amostras foram depositadas no interior das membranas de policarbonato recobertas com a camada condutora de ouro durante um intervalo de tempo grande o suficiente para que os poros da membrana fossem preenchidos até a

borda. O processo de eletrodeposição foi realizado com potencial constante, onde as tensões utilizadas foram -2 V e -0,4 V, para a deposição do cobre e do níquel respectivamente. O processo completo de fabricação dos nanotubos simples está ilustrado na figura 14 a seguir.

**Figura 14** - Representação esquemática do processo de fabricação de nanotubos simples. A) Membrana porosa de PCT. (B) Membrana de PCT com uma de suas faces recoberta por uma camada de Au, a fim de promover a condutividade elétrica à membrana. (C) Nanotubos simples depositados no interior da membrana de PCT. (D) Nanotubos após a dissolução da membrana de PCT em diclorometano.

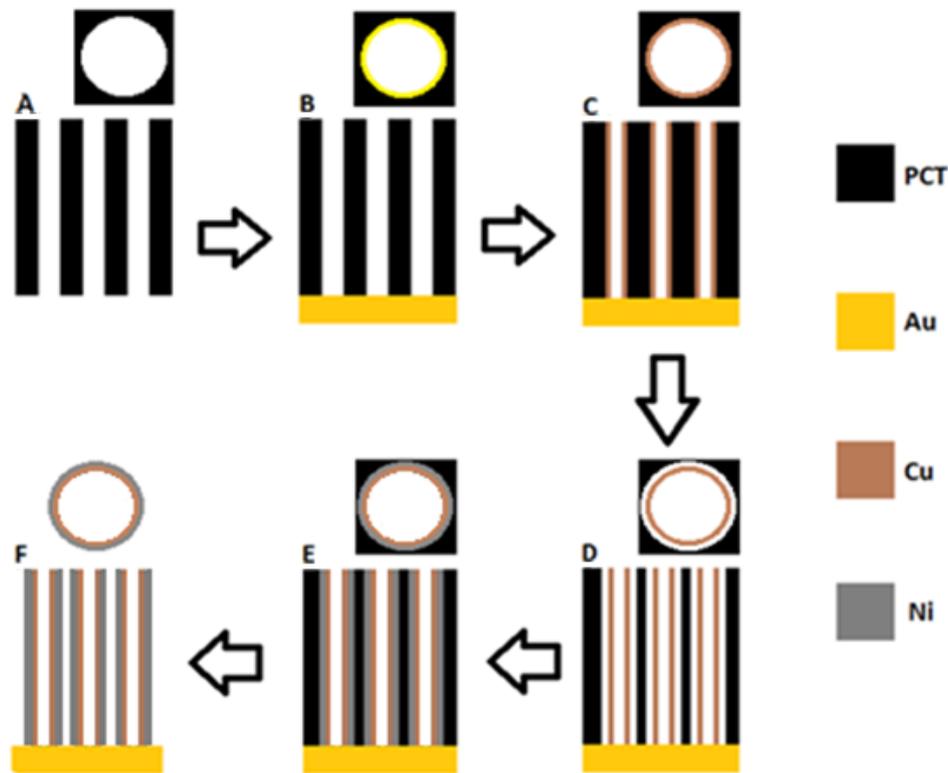


Fonte: O autor (2019).

Para produzir nanotubos coaxiais de Ni@Cu desenvolveu-se um método de deposição baseado em quatro passos, o qual resulta da fusão das técnicas de produção de nanofios *core-shell* e de nanotubos. Este método consiste em uma inovação no processo de produção de nanotubos coaxiais, uma vez comumente não se costuma utilizar a eletrodeposição para fabricar estruturas deste tipo, de forma que, normalmente recorre-se a outras técnicas para executar tal procedimento.

Após a deposição da camada de ouro sobre a membrana porosa de PCT (Figuras 15A e 15B), utilizou-se a solução de cobre com o objetivo de depositar tubos de Cu no interior dos poros (Figura 15C). No passo seguinte, as amostras foram lavadas em água deionizada e imersas em uma solução de hidróxido de sódio 5M a 50°C em tempos de 5, 6, 7 e 10 minutos. Conforme já relatado, este procedimento gera um espaçamento entre as estruturas de Cu e as paredes dos poros na forma de canais anelares (Figura 15D). Em seguida depositou-se o Níquel para preencher os espaços em torno dos nanotubos de Cu (Figura 15E). Por fim, as amostras foram lavadas em água destilada para remover os resíduos da solução eletroquímica e foram imersas em diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ), a fim de dissolver a membrana de PCT, restando apenas os nanotubos (Figura 15F).

**Figura 15** - Visão superior e lateral da (A) Membrana porosa de PCT. (B) Membrana de PCT após a deposição da camada de Au por evaporação catódica. (C) Deposição dos nanotubos de Cu. (D) Nanocanais gerados por corrosão em torno dos nanotubos de Cu. (E) Deposição do metal magnético em torno dos nanotubos de Cu e em seu interior. (F) Nanotubos coaxiais após a remoção da membrana de PCT.



Fonte: O autor (2019).

Durante a produção das amostras, dois métodos diferentes foram utilizados para depositar as camadas de cobre e de níquel. Desta forma, pode-se dizer que foram produzidas duas famílias de amostras, a família PNi em que a deposição foi realizada com potencial constante, e a família ANi, depositada com corrente pulsada. Conforme já citado, outro parâmetro que foi variado durante a produção dos tubos foi o tempo de exposição da membrana de PCT à solução de hidróxido de sódio. Esta etapa nos permitiu variar o espaçamento entre as paredes dos poros da membrana de PCT e os nanotubos de Cu depositados inicialmente, conseqüentemente variando a espessura da camada externa de níquel que foi depositada preenchendo estes espaços. As Tabelas 2 e 3 esquematizam os principais parâmetros utilizados na deposição eletroquímica de cada amostra nas famílias produzidas com potencial constante (família PNi) e com corrente alternada (família ANi) respectivamente.

**Tabela 2** - Parâmetros de fabricação das amostras pertencentes à família PNi.

Deposição do Cu		Δt de Exposição ao NaOH	Deposição do Ni		Amostra
DDP de deposição (mV)	Δt de deposição (s)		DDP de deposição (mV)	Δt de deposição (s)	
-0,4	600	5 min.	-2	900	PNi05
-0,4	600	6 min.	-2	900	PNi06
-0,4	600	7 min.	-2	900	PNi07
-0,4	600	10 min.	-2	900	PNi10

Fonte: O autor (2019).

**Tabela 3** - Parâmetros de fabricação das amostras pertencentes à família ANi.

Deposição do Cu				Δt de exposição ao NaOH	Deposição do Ni				Amostra
Corrente de deposição (mA)		Δt de deposição (s) [1800 Ciclos]			Corrente de deposição (mA)		Δt de deposição (s) [1200 Ciclos]		
i <sub>ON</sub>	i <sub>OFF</sub>	t <sub>ON</sub>	t <sub>OFF</sub>	i <sub>ON</sub>	i <sub>OFF</sub>	t <sub>ON</sub>	t <sub>OFF</sub>		
-3,8	0	0,5	1	5 min.	-2,55	0	0,5	1	ANi05
-3,8	0	0,5	1	6 min.	-2,55	0	0,5	1	ANi06
-3,8	0	0,5	1	7 min.	-2,55	0	0,5	1	ANi07
-3,8	0	0,5	1	10 min	-2,55	0	0,5	1	ANi10

Fonte: O autor (2019).

Na tabela 2 se encontram os potenciais de deposição usados na produção de cada camada dos nanotubos coaxiais, além dos tempos de deposição das camadas e os tempos de corrosão das membranas com NaOH. Na tabela 3 vê-

se a intensidade da corrente elétrica usada em cada pulso, os intervalos de tempo de cada pulso, o número de ciclos, e o tempo de exposição das membranas ao hidróxido de sódio. É sabido que a utilização de corrente AC no processo de eletrodeposição não pode gerar nanotubos (PROENCA, 2015), assim, no processo de fabricação de amostras utilizando-se corrente pulsada (família ANi) se utilizou uma corrente contínua por um tempo relativamente longo se comparado com o que comumente se utiliza em deposições AC e em seguida forneceu-se um intervalo de tempo com corrente nula. O processo de modificação do modo de deposição se baseia na ideia de que os intervalos de tempo sem corrente elétrica podem possibilitar uma melhor acomodação das partículas no processo de formação dos nanotubos, gerando assim estruturas mais compactas e de melhor qualidade estrutural. Os valores de corrente e tensão apresentados nas tabelas 2 e 3 foram obtidos experimentalmente. De acordo com a literatura, correntes e tensões de baixa intensidade possibilitam a obtenção de estruturas mais uniformes. Assim, optou-se por trabalhar com os menores valores de corrente e tensão para os quais se conseguiu depositar os nanotubos.

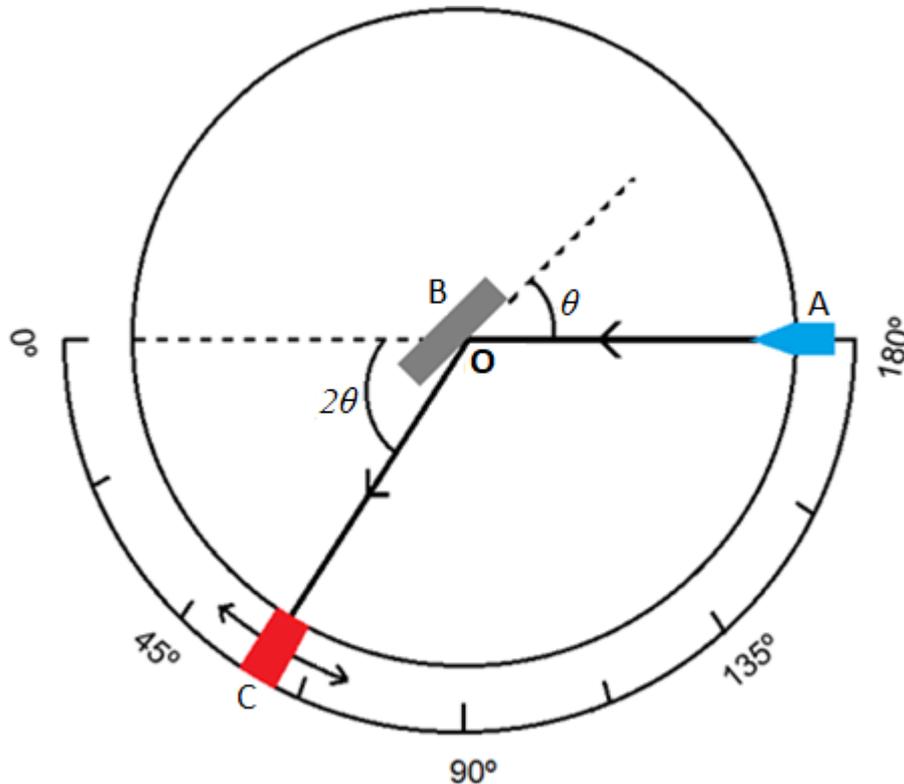
### **3.3 Difração de raios X (DRX)**

O fenômeno da difração é o resultado do encontro de uma onda com um conjunto de obstáculos cuja distância relativa é comparável ao seu comprimento de onda. Ademais o processo resulta das relações de fase específicas entre as ondas que foram difratadas pelos obstáculos, podendo gerar interferência construtiva ou destrutiva.

Os raios X são um tipo de onda eletromagnética caracterizada por sua alta energia e por possuir comprimento de onda da mesma ordem de grandeza dos espaçamentos atômicos em sólidos (entre  $10^{-11}$  e  $10^{-8}$  metros). Assim, quando um feixe de raios X interage com um material cristalino acaba sofrendo espalhamento devido à interação com os elétrons associados a cada átomo do material (CALLISTER, 1997). A dispersão sofrida pelo feixe obedece a lei de Bragg, permitindo a determinação de informações acerca da estrutura da amostra, tais como a cristalinidade, fases estruturais, tamanho do cristalito, parâmetros de rede, etc (PECHARSKY *et al.*, 2010).

Uma das formas mais usuais para a realização de medidas de DRX é por meio de um difratômetro. Este dispositivo é capaz de determinar sob quais ângulos a difração acontece em uma amostra. O esquema dos componentes mais fundamentais de um difratômetro está ilustrado na figura 16.

**Figura 16** - Esquema dos componentes básicos de um difratômetro de raios X: A = Fonte de raios X; B = Amostra a ser analisada; C = Detector de raios X.

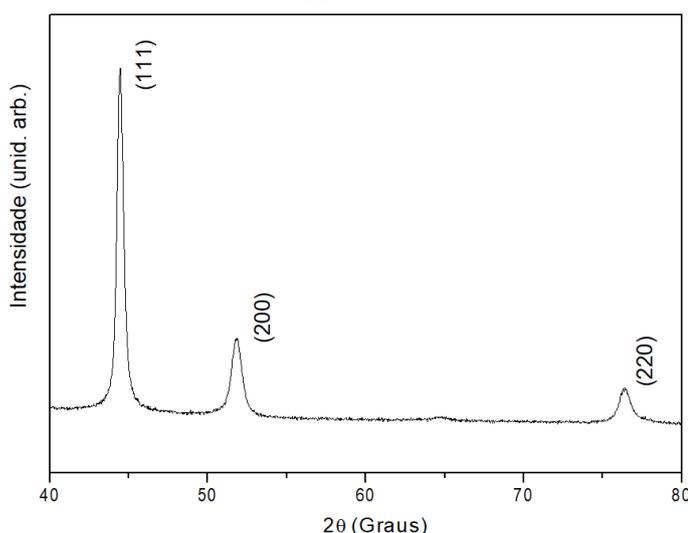


Fonte: O autor (2019).

No processo de realização de medidas de DRX a amostra **B** posicionada sobre o eixo **O**, perpendicular ao plano que contém a circunferência, livre para girar em torno deste eixo é exposta a um feixe de raios X emitido pela fonte **A**. Após a difração, os raios difratados são captados pelo detector **C**, o qual está posicionado sobre uma plataforma móvel que também pode girar em torno do eixo **O**. À medida que a plataforma é girada, o detector tem sua posição angular medida em termos de  $2\theta$  em uma escala graduada. A plataforma está conectada mecanicamente à amostra de forma que a realização de um ângulo  $\theta$  na posição angular da amostra resulta em um deslocamento angular de  $2\theta$  na plataforma e no detector, fazendo assim com que os ângulos de incidência e de reflexão sejam sempre mantidos com os mesmos valores. À medida que a amostra é girada variando o ângulo de incidência dos raios X com velocidade angular constante, o detector também é movimentado, registrando a intensidade do feixe difratado em

função de  $2\theta$ . Na figura 17 pode-se ver um exemplo de um difratograma de raios X obtido a partir de uma amostra policristalina de níquel. Os picos de maior intensidade surgem quando a condição de difração de Bragg é satisfeita por algum dos planos cristalográficos. Os números entre parênteses representam a indexação dos planos que deram origem aos picos em questão (CALLISTER, 1997; PECHARSKY *et al.*, 2010).

**Figura 17** - Difratograma indicando a presença do Ni policristalino atribuído aos planos 111, 200 e 220.



**Fonte:** O autor (2019).

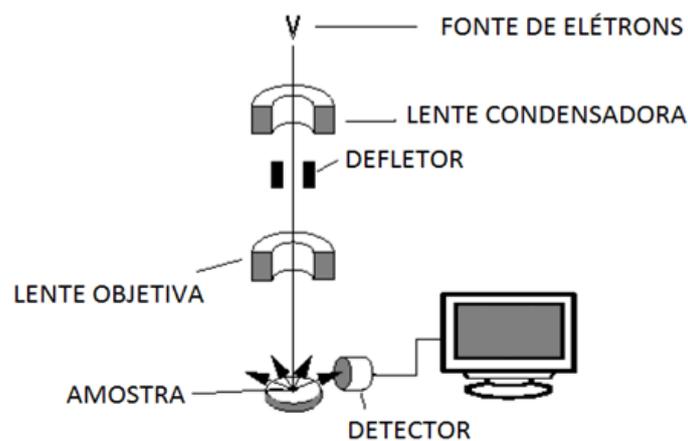
Todas as medidas de difração realizadas neste trabalho foram obtidas por meio de um difratômetro de raios-X marca Bruker, modelo D8 Advance, radiação de Cu K(alfa) do departamento de Física da Universidade Federal de Pernambuco (DF-UFPE). Adotou-se o intervalo entre  $0^\circ$  e  $80^\circ$  para os ângulos de incidência, com passo de 0,03 e taxa de aquisição de 10 segundos. As medições foram realizadas por meio da técnica de baixos ângulos de espalhamento. Esta técnica consiste em fixar o ângulo de incidência e variar o ângulo de detecção em valores muito baixos (geralmente entre 0,1 e 5 graus). Este procedimento é adotado a fim de eliminar quaisquer contribuições advindas do substrato sobre a medida.

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura é uma técnica que permite análise detalhada da morfologia de uma amostra, possibilitando identificar forma, rugosidade, uniformidade, composição, etc. O princípio fundamental de qualquer MEV consiste na utilização de um feixe de elétrons para interagir com diferentes

pontos da superfície de uma amostra. Após atingir a amostra o feixe é refletido e em seguida captado por um detector, que transfere as informações para um computador que as interpreta e transforma em imagens. O diâmetro do feixe emitido pela fonte de elétrons geralmente precisa ser ajustado. Este processo é realizado por meio de um conjunto de lentes eletromagnéticas. Estas lentes focalizam o feixe que geralmente possuem um diâmetro de aproximadamente 10 nm, possuindo uma quantidade mínima de energia para que possa interagir com os detectores e formar imagens de boa resolução (Figura 18).

**Figura 18** - Esquema do funcionamento de um MEV, indicando todo o percurso do feixe de elétrons, desde sua partida da fonte emissora, passando por seus principais componentes até chegar ao detector que interpreta as informações contidas na partícula e gera as imagens da amostra.



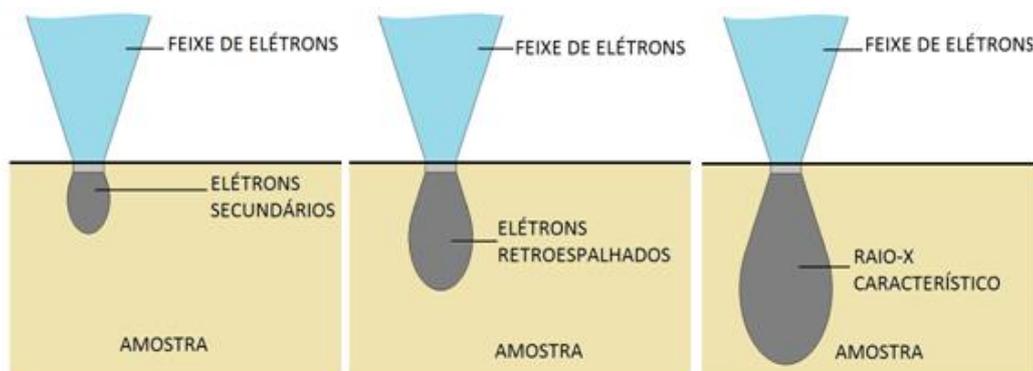
Fonte: DEDAVID (2007).

O princípio de funcionamento do MEV é semelhante ao dos microscópios ópticos de reflexão, os quais utilizam a luz para gerar imagens. A vantagem do MEV decorre do fato de que o comprimento de onda de um feixe de elétrons é bem inferior ao da luz branca ou da luz ultravioleta, que são os tipos de luz mais comumente empregados nos microscópios ópticos. Como a resolução de um microscópio cresce conforme o comprimento de onda do feixe incidente sobre a amostra diminui, é de se esperar que os MEVs produzam imagens com melhor nitidez em comparação aos microscópios ópticos (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007; MALISKA, 2010).

Após a captação dos elétrons, diferentes informações podem ser obtidas de acordo com o quanto o feixe penetrou na amostra, conforme pode ser observado

na figura 19, que mostra as regiões de onde provêm os sinais dos elétrons secundários, dos retroespalhados e dos raios-x característicos em uma amostra.

**Figura 19** - Localização dos sinais emitidos por uma amostra bombardeada por um feixe de elétrons.



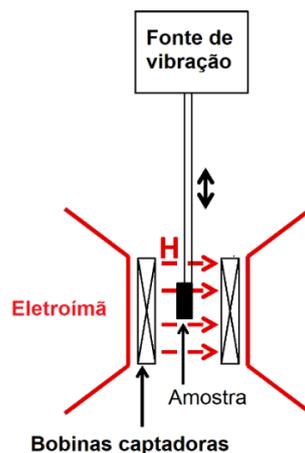
Fonte: DEDAVID (2007).

As informações de imagens de alta resolução são fornecidas pelos elétrons secundários. Por definição, estes elétrons são aqueles com energia inferior a 50 eV, possuindo, portanto, baixo volume de penetração. Na faixa seguinte de penetração nas amostras encontram-se os elétrons retroespalhados, que são aqueles que sofreram espalhamento elástico, possuindo energia no intervalo entre 50 eV e o valor de energia dos elétrons primários (algumas dezenas de keV). Os elétrons retroespalhados fornecem informações de contraste em função do relevo ou ainda do contraste em função da composição da amostra com base no número atômico de cada elemento presente na região estudada. Por fim, tem-se a faixa referente aos raios-X característicos. Após ser atingida pelo feixe de elétrons esta região emite raios-X com propriedades específicas permitindo assim a identificação do elemento químico presente na região estudada através da análise de sua energia ou de seu comprimento de onda (DEDAVID, GOMES e MACHADO, 2007; MALISKA, 2010). Todas as medidas foram realizadas sob temperatura ambiente (300 K) e com as amostras ainda presas à membrana de policarbonato, por meio de um microscópio Mira 3 da Tescan, instalado no departamento de física da UFPE. Em nosso estudo utilizamos elétrons secundários e raios-x para analisar a superfície das amostras e sua composição.

### 3.5 Magnetômetro de Amostra Vibrante (MAV)

O magnetômetro de amostra vibrante é um dos equipamentos mais utilizados nos laboratórios para estudos das propriedades magnéticas de materiais. O MAV apresenta como principais vantagens uma boa precisão na realização de medidas, além da alta sensibilidade a sinais magnéticos (aproximadamente  $10^{-5}$  emu). A ideia básica do funcionamento dos MAVs está fundamentada na lei da indução magnética de Faraday. A amostra é presa a uma das extremidades de uma haste não magnética cuja outra ponta encontra-se fixada à membrana de um alto-falante ou em um motor. A extremidade da haste contendo a amostra é posicionada entre um conjunto de bobinas detectoras e um sistema de ímãs capaz de gerar um campo magnético uniforme, cuja direção pode variar desde o eixo paralelo à superfície da amostra até a direção perpendicular a ela e tem a função de magnetizar a amostra. Ver mais detalhes na Figura 20.

**Figura 20** - Representação esquemática do processo de funcionamento de um MAV com destaque para os seus principais componentes.



**Fonte:** LIAO (2017).

O movimento do motor faz com que a haste vibre periodicamente na direção vertical, gerando uma oscilação constante da amostra, enquanto ela está imersa no campo magnético uniforme. O movimento da amostra magnetizada faz variar o fluxo magnético que atravessa a bobina detectora, conseqüentemente produzindo uma força eletromotriz, cuja intensidade é dada pela equação:

$$\varepsilon = \sigma G A 2 \pi f \cos ( 2 \pi f t ) \quad (\text{Equação 3.1})$$

onde  $\sigma$  é o momento magnético da amostra,  $G$  é uma função que depende da geometria das bobinas e  $A$  representa a amplitude de vibração das amostras. Assim, medindo-se a intensidade da força eletromotriz gerada na bobina podem-se obter informações necessárias para a caracterização magnética da amostra, tais como, magnetização remanente, magnetização de saturação, direções de fácil magnetização, campo coercitivo, etc (SALAZAR-ENRIQUEZ *et al.*, 2013; FARIA e LIMA, 2005; ADEELAA *et al.*, 2015). Destaca-se ainda que o processo de detecção nos MAV normalmente é auxiliado através do uso de um amplificador *lock-in*, cuja função é amplificar e selecionar os sinais com determinada frequência e fase, possibilitando assim o aumento da sensibilidade do dispositivo para valores em geral da ordem de  $10^{-5}$  emu.

Neste trabalho foram realizadas medidas de MAV sob temperatura ambiente (300K) e em ângulos que variam entre 0 e 90 graus. Utilizou-se um MAV no modelo AV7 da Microsystem, com sensibilidade de  $10^{-6}$  emu, instalado no DF-UFPE.

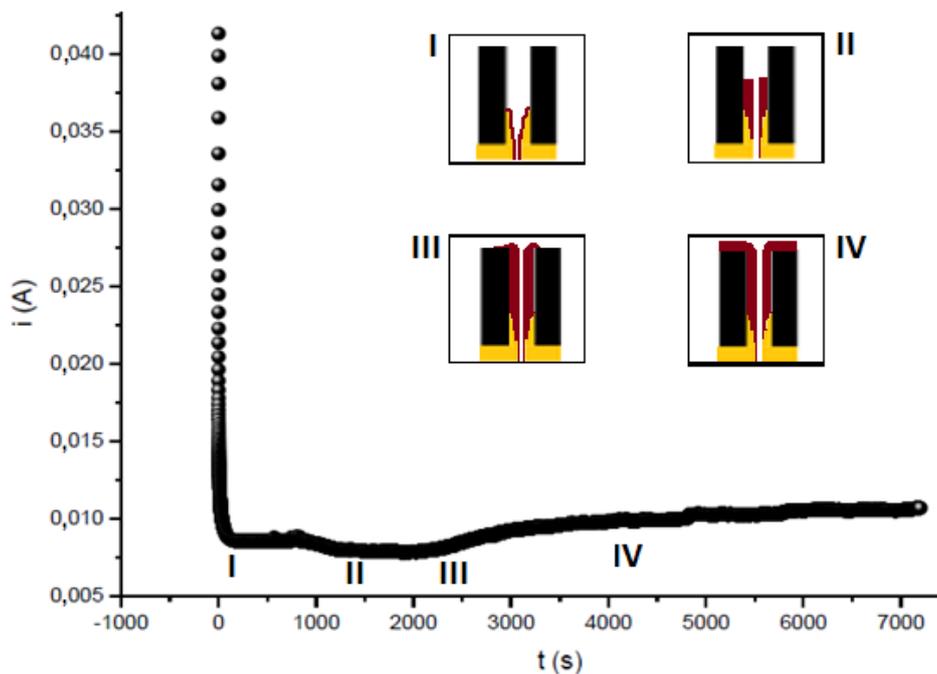
## 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo está dividido em duas partes. Na primeira parte, analisamos de forma conjunta os parâmetros estruturais das amostras, focando no estudo dos transientes de corrente elétrica, MEV e DRX. Na segunda parte, foi realizado um estudo individual das propriedades magnéticas através de medidas de magnetometria de amostra vibrante.

### 4.1 Caracterização eletroquímica

Na Figura 21 é possível verificar o comportamento da corrente elétrica em função do tempo no processo de deposição dos nanotubos de níquel no modo potenciostato, isto é, com potencial constante. O trecho I representa a fase de nucleação dos nanotubos, que dura até que toda a região das paredes do fundo dos nanoporos recobertas com Au sejam revestidas pelo níquel (KONISHI *et al.*, 2003; MOTOYAMA *et al.*, 2007). A região II corresponde ao crescimento dos tubos de Ni a partir das bases dos poros sobre a camada de Au. Neste trecho a corrente elétrica permanece praticamente constante em aproximadamente 5,0 mA até que os tubos atinjam as bordas dos poros da membrana, indicando que o crescimento dos tubos aconteceu de forma uniforme (PROENCA *et al.*, 2012). Após o preenchimento dos poros ocorre o início da fase III, que é caracterizada pelo aumento rápido no valor da corrente elétrica a partir de 2200 s. A variação ocorre porque a área onde acontece a deposição do material deixa de estar restrita aos poros, iniciando o processo de recobrimento de toda a superfície da membrana, o que, de acordo com a segunda lei de Ohm, resultaria na diminuição da resistência da membrana e conseqüentemente no aumento do valor da corrente elétrica (PROENCA *et al.*, 2012; KONISHI *et al.*, 2003; MOTOYAMA *et al.*, 2007). Por fim, na região IV a corrente elétrica volta a apresentar valor constante em torno de 11 mA, indicando que toda a superfície da membrana porosa foi recoberta pelo níquel, formando um filme fino. O processo de deposição pode ser interrompido nos trechos II ou III a fim de se obter estruturas com tamanhos menores (MOTOYAMA *et al.*, 2007).

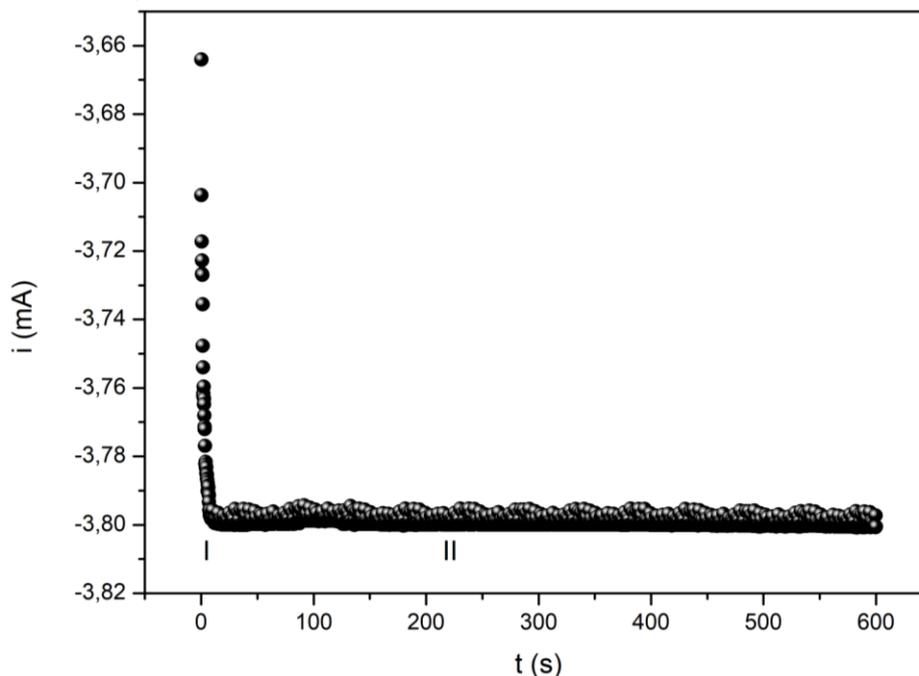
**Figura 21** - Amperometria do processo de deposição dos nanotubos de Ni. O Trecho I representa a fase de nucleação dos nanotubos; A região II corresponde ao processo de crescimento dos tubos de níquel no interior dos poros da membrana. A região III indica o momento em que o material depositado preenche os poros completamente, passando a ser depositado sobre a superfície da membrana. O trecho IV corresponde à fase em que o níquel recobre toda a superfície da membrana.



Fonte: O autor (2019).

As Figuras 22 e 23 mostram as amperometrias realizadas durante o processo de deposição das camadas de cobre e de níquel respectivamente nos nanotubos *core-shell*, ambas no modo potenciostato. Na Figura 22 observa-se que o módulo da corrente apresentou um rápido crescimento inicial no trecho I, representando o processo de nucleação do Cu. Em seguida nota-se que a corrente permaneceu constante, com seu valor próximo a -3,8 mA no trecho II até o fim da eletrodeposição. Conforme explicado no parágrafo anterior, este trecho corresponde à fase de crescimento das paredes dos nanotubos. Mais uma vez, o fato de a corrente ter permanecido constante indica que estas paredes foram depositadas de maneira uniforme em todo tubo. Destaca-se ainda que a ausência de picos até o final do trecho II indica que o processo de deposição dos nanotubos foi finalizado antes que eles chegassem a preencher a membrana de policarbonato até a borda (PROENCA *et al.*, 2012; KONISHI *et al.*, 2003; MOTOYAMA *et al.*, 2007).

**Figura 22** - Amperometria do processo de deposição do cobre no modo potenciostato na fabricação dos nanotubos core-shell Ni@Cu. I representa à fase de nucleação do Cu, já II representa a fase onde ocorre o crescimento dos nanotubos.

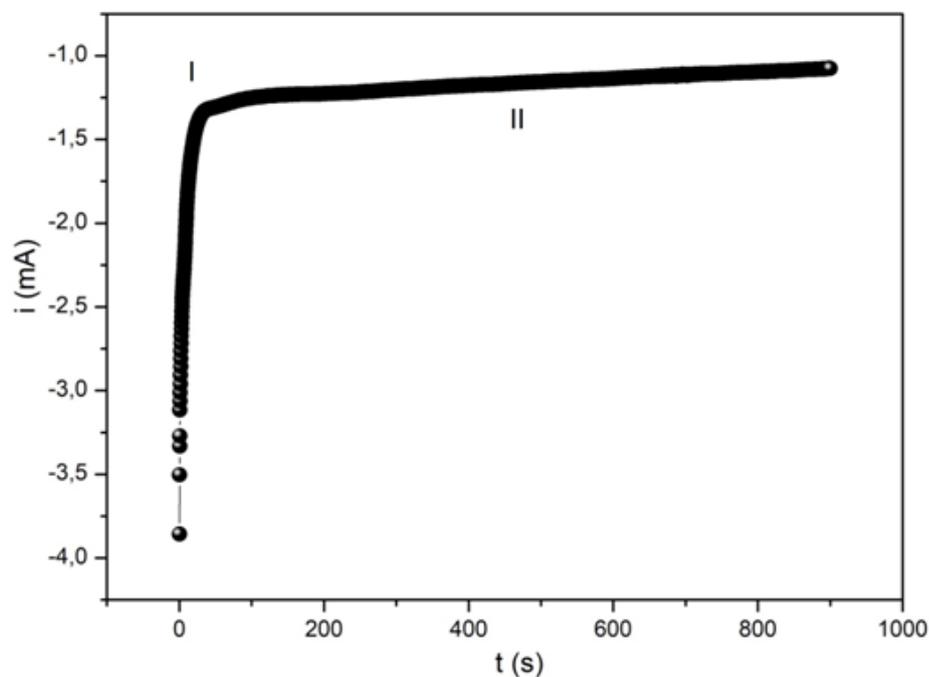


Fonte: O autor (2019).

Na Figura 23 pode-se observar que o gráfico apresenta duas regiões em destaque. Mais uma vez, pode-se dizer que o trecho I está relacionado ao processo de nucleação da camada de Ni sobre as faces dos tubos de Cobre. Após esta fase inicial, inicia-se o trecho II correspondente a fase de crescimento dos tubos de Ni dentro dos canais anelares, em torno das estruturas de cobre. Nota-se que a corrente elétrica permaneceu praticamente inalterada durante todo processo, de forma que se pode concluir mais uma vez que os nanotubos não chegaram a preencher a membrana até a borda, conforme já explicado anteriormente (PROENCA *et al.*, 2012; KONISHI *et al.*, 2003; MOTOYAMA *et al.*, 2007). Também se observa que apesar do potencial elétrico utilizado na deposição do níquel ser maior que o potencial utilizado para depositar o cobre, ainda assim uma corrente inferior é obtida na deposição do níquel. Isto se deve ao fato do Cu apresentar condutividade superior ao Ni ( $5,80 \cdot 10^7$  S/m e  $1,45 \cdot 10^7$  S/m, respectivamente). Assim, pode-se dizer que é mais fácil obter valores mais intensos da corrente elétrica para a solução de cobre do que para a solução de níquel. Por fim, destaca-se ainda a visível inversão que ocorre no comportamento da corrente elétrica no processo de deposição do níquel, conforme mostrado nas figuras 21 e 23. Acreditamos que este fenômeno seja um efeito da mudança na

superfície de crescimento dos nanotubos. No primeiro caso, as amostras cresceram diretamente sobre o ouro depositado na base das membranas de polycarbonato, enquanto que segunda situação os tubos foram depositados sobre as paredes das nanotubos de cobre. Assim, pode-se dizer que o substrato onde estes tubos cresceram diferem em forma e em constituição, o que acabou por gerar as alterações observadas.

**Figura 23** - Amperometria do processo de deposição do níquel no modo potenciostato na fabricação dos nanotubos core-shell Ni@Cu. I Indica a fase de nucleação dos tubos de Ni, enquanto II corresponde ao processo de crescimento dos tubos de Ni sobre as paredes dos tubos de Cu.

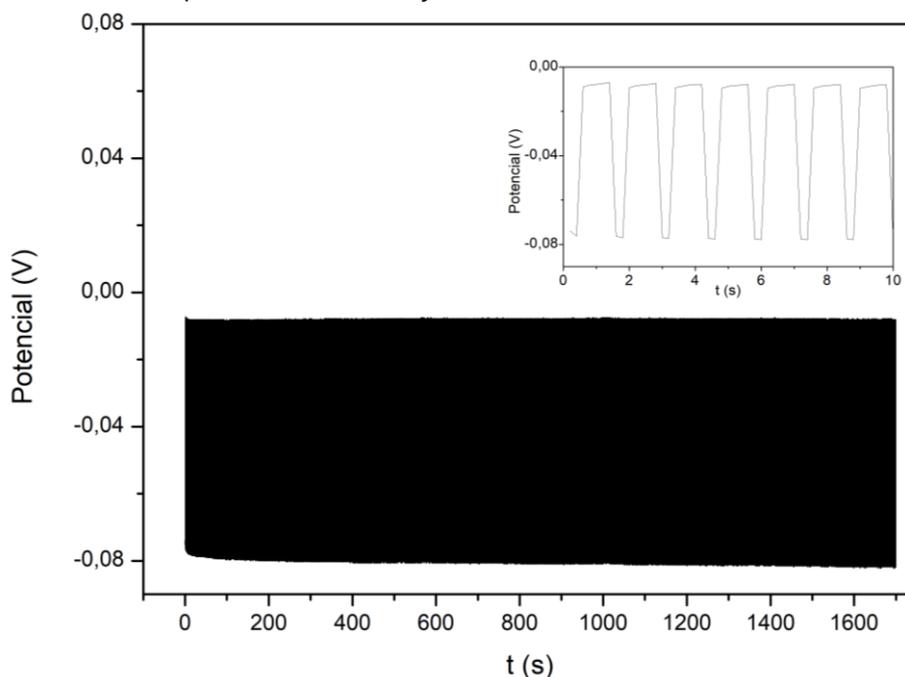


Fonte: O autor (2019).

Nas Figuras 24 e 25 a seguir é possível observar as medidas do comportamento padrão do potencial elétrico em função do tempo, obtidas durante o processo de deposição dos nanotubos da família ANi, para a camada de Cu e para a camada de Ni respectivamente. Observa-se na figura 24 que durante todo o processo de deposição da camada de Cobre o potencial elétrico apresentou um comportamento constante, alternando sempre seu valor entre -0,01 V e -0,1 V, conforme pode ser verificado no quadro menor no interior da figura. O valor mais negativo corresponde à fase de deposição do cobre, a qual, conforme já mencionado, durou 0,5 s a cada ciclo. Já o potencial mais próximo a zero corresponde ao período sem corrente elétrica com duração de 1 segundo por ciclo e que tem o objetivo de possibilitar um melhor acondicionamento das partículas depositadas ao longo do processo de eletrodeposição dos nanotubos, de forma a

possibilitar a formação de estruturas mais regulares. Como não houve nenhum salto nos valores de potencial pode-se concluir que neste caso os nanotubos também não chegaram até a borda dos poros da membrana de policarbonato.

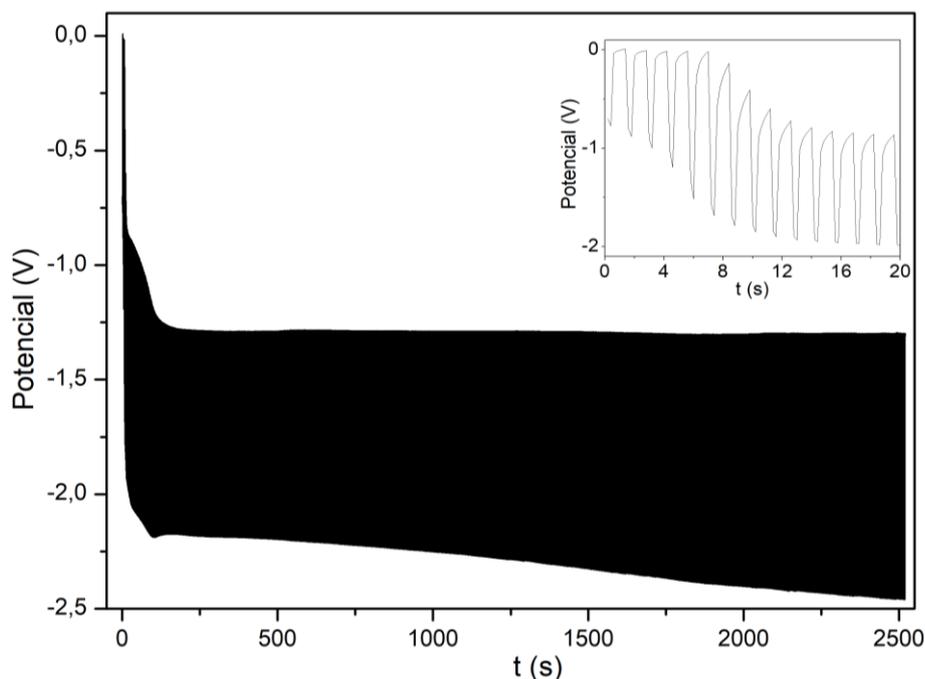
**Figura 24** - Cronovoltametria do processo de deposição do cobre no modo com corrente pulsada durante o processo de fabricação dos nanotubos core-shell Ni@Cu.



Fonte: O autor (2019).

Na Figura 25 veem-se as variações no valor do potencial elétrico durante todo o processo de deposição pulsada da camada de níquel. Pode-se observar no trecho I uma rápida queda no valor do potencial. Acredita-se que esta fase corresponda ao período de nucleação das estruturas de níquel sobre as paredes dos nanotubos de cobre. No trecho II nota-se que o potencial de deposição se estabiliza em aproximadamente -2,0 V, passando a diminuir de forma mais sutil até atingir -2,45 V. Este período corresponde à fase de crescimento dos nanotubos de níquel.

**Figura 25** - Voltametria do processo de deposição do níquel no modo com corrente pulsada durante o processo de fabricação dos nanotubos core-shell Ni@Cu.



Fonte: O autor (2019).

Assim como observado anteriormente no processo de deposição com potencial constante, a ausência de quaisquer variações mais acentuadas no gráfico da Figura 25 nos informa que o tempo utilizado durante o processo de deposição não durou o suficiente para fazer com que os fios chegassem a transbordar nas bordas dos poros das membranas.

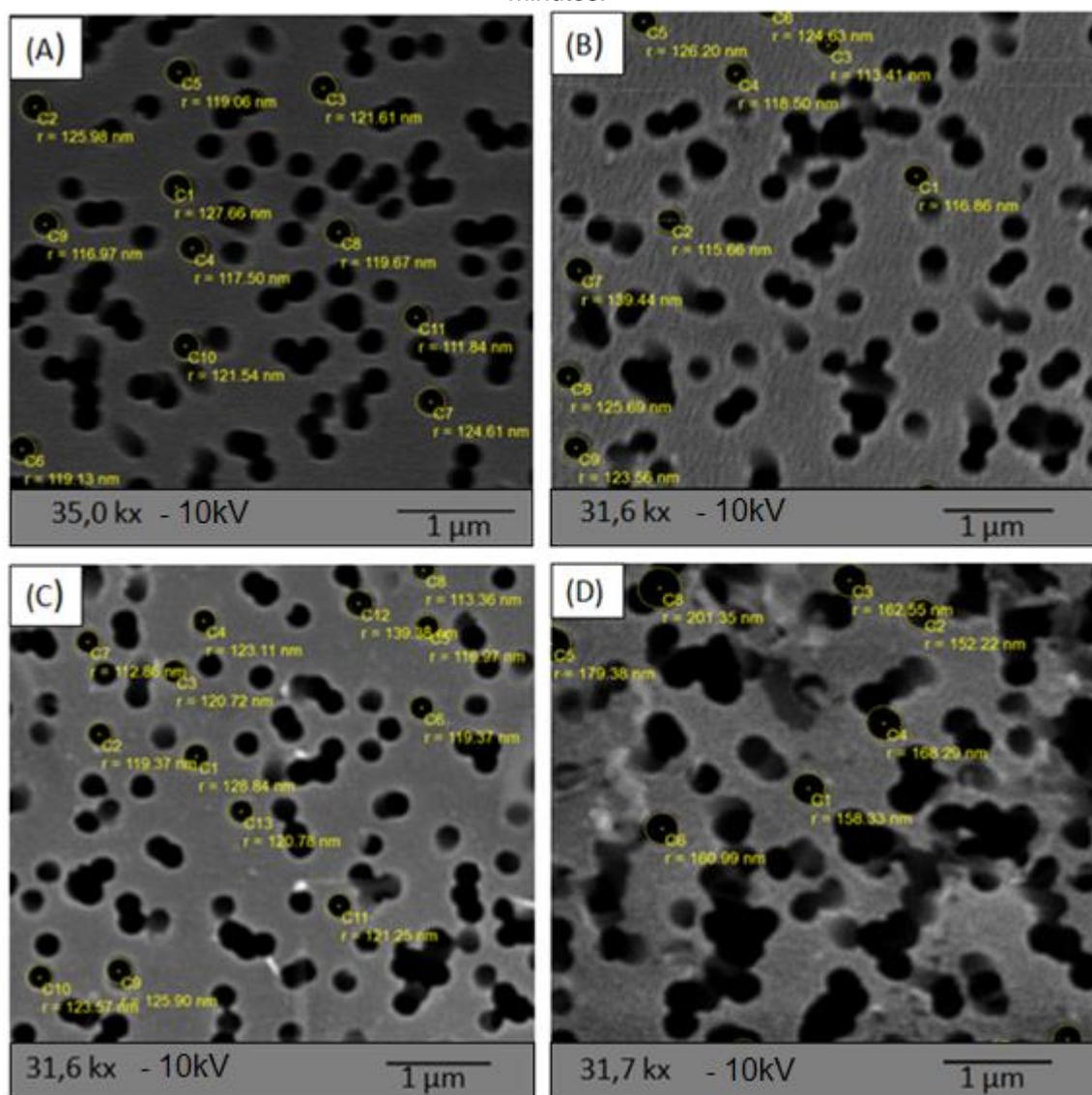
## 4.2 Análise Microestrutural

Antes da preparação dos nanotubos realizou-se um estudo por MEV acerca do efeito da exposição da membrana de policarbonato ao hidróxido de sódio ao longo do tempo. Tal análise é importante, visto que o aumento no diâmetro do poro da membrana de PCT causado pela corrosão do diclorometano é o que determina a espessura da camada externa de níquel das estruturas produzidas neste trabalho.

Como já esperado, a distribuição dos poros é aleatória, como consequência da utilização do método de preparação *track-etch* com bombardeio de íons. Os poros são retos, de forma a conectarem as duas faces da membrana de

policarbonato. Desta forma, um dos lados é escolhido para deposição de camada condutora, enquanto o outro ficará exposto à solução de NaOH. Pode-se observar na Figura 26 que à medida que aumenta o tempo em que a membrana de PCT é exposta ao NaOH ocorre a degradação da sua superfície e a fusão de poros. Assim, quanto maior for o tempo de exposição das membranas ao hidróxido de sódio, maior será a probabilidade que as estruturas formem aglomerados.

**Figura 26** - Microscopia da superfície da membrana de PCT mostrando o alargamento nos poros após tratamento com diclorometano durante: (A) 5 minutos, (B) 6 minutos, (C) 7 minutos, (D) 10 minutos.



Fonte: O autor (2019).

Na Tabela 4 é possível ver os valores médios dos raios dos poros da membrana após a exposição ao hidróxido de sódio nos intervalos de tempo de 5, 6, 7 e 10 minutos. É notável que à medida que o tempo em que a membrana de

PCT é exposta ao NaOH aumenta o diâmetro dos poros também tende a crescer. Na produção de estruturas cilíndricas com multicamadas a variação no raio destes poros corresponderá à espessura da camada externa de Ni. Estes valores estão representados na última coluna da Tabela 4 juntamente com o erro padrão das medidas. Este mesmo procedimento é relatado na fabricação de nanotubos simples (CHEN *et al.*, 2014) e de nanofios *core-shell* (CHEN *et al.*, 2015). Em ambos os casos se observa que o processo de aumento do diâmetro dos poros da membrana de policarbonato ocorreu a uma velocidade aproximadamente duas vezes maior do que o verificado no presente trabalho. Este comportamento pode ser explicado como resultado de um processo de sensibilização da superfície da membrana de policarbonato realizado com luz UV nos trabalhos em questão e que não foi realizado em nossas membranas.

**Tabela 4** - Raio dos poros da membrana de Policarbonato, antes e depois da exposição ao hidróxido de sódio em diferentes intervalos de tempo.

Tempo de corrosão (min)	Raio Inicial (nm)	Raio Final (nm)	Varição do Raio (nm)
5	100	117,3 ± 0,4	17,3 ± 0,4
6	100	119,6 ± 0,6	19,60 ± 0,6
7	100	124,2 ± 0,6	24,22 ± 0,6
10	100	163,8 ± 0,9	63,8 ± 0,9

Fonte: O autor (2019).

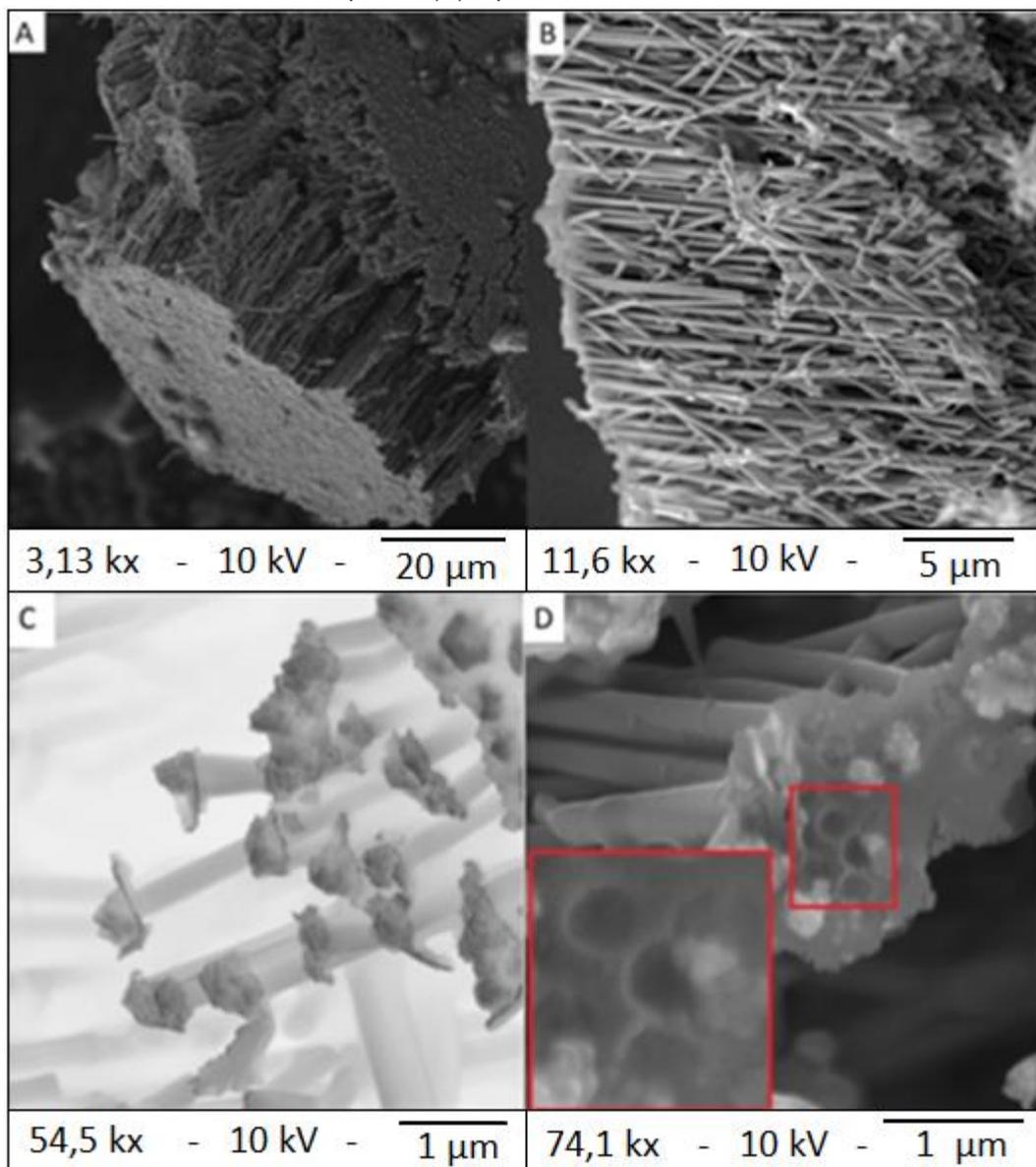
Conforme já explicado, antes da fabricação dos nanotubos coaxiais foram produzidas estruturas tubulares simples de Cu e de Ni, a fim de compreender bem todas as fases intermediárias do processo de fabricação das amostras.

O primeiro passo para a fabricação dos nanotubos coaxiais de Ni@Cu é a produção de tubos simples de Cobre. Desta forma, analisou-se a estrutura dos nanotubos de Cu, a fim de determinar se sua qualidade os configurava como uma boa base para o crescimento das camadas de Níquel. As estruturas apresentaram um diâmetro externo médio próximo a 188,57 nm e um comprimento próximo a 3µm. Na Figura 27 vemos imagens dos nanotubos produzidos com potencial

constante. Nas Figuras 27A e 27B pode-se notar que as paredes das estruturas depositadas apresentaram tamanho uniforme e um aspecto bem liso, demonstrando uma boa qualidade quando contrastado com outros trabalhos relatados na literatura (ZDOROVETS *et al.*, 2018; CHOI *et al.*, 2008).

Por outro lado, não foi possível verificar a presença do núcleo oco nas amostras, o que as caracterizaria como nanotubos, diferenciando-as de possíveis nanofios. Na Figura 27C é possível perceber que uma estrutura semelhante a um aglomerado de partículas cresceu na ponta dos supostos nanotubos, impedindo assim que qualquer material fosse depositado na parte nuclear da estrutura e impedindo que a espessura das paredes pudesse ser medida. Nanotubos de Cu com dimensões semelhantes às das nossas estruturas foram obtidas por ZDOROVETS M. V *et al* (ZDOROVETS *et al.*, 2018), usando o mesmo tipo de solução eletrolítica, porém utilizando um potencial de deposição com metade da intensidade empregada por nós. Neste caso os poros dos nanotubos mostraram-se bastante visíveis. Assim, acredita-se que inicialmente as estruturas depositadas apresentavam característica tubular, porém com o aumento do tempo de deposição do Cu a ponta do núcleo oco acabou sendo obstruída. Tal fenômeno em nanotubos de cobre e em nanotubos de prata já foi relatado por CHENG *et al.* (2008). Este efeito ocorre quando o potencial de redução do metal depositado é inferior ao potencial de redução do hidrogênio. Durante o processo eletrodeposição bolhas de hidrogênio são formadas a partir do substrato, encontrando caminho através dos poros dos nanotubos, impedindo que os poros se fechem (PROENCA, 2015). Quando o potencial de redução do hidrogênio não é atingido as bolhas não são formadas e conseqüentemente as paredes dos nanotubos acabam se estreitando até que se fechem por completo. Na figura 27D vemos uma imagem realizada na extremidade onde encontra-se a camada condutora de ouro presa à base dos fios. Nota-se na região destacada pelo retângulo vermelho o que poderia ser o indicativo da presença dos núcleos ocos, reforçando a nossa hipótese de que os nanotubos foram formados normalmente e apenas a região da sua ponta foi fechada no final do processo. Para solucionar este problema foi aplicada uma corrente elétrica de 3 mA no sentido do contra eletrodo durante 60 segundos, corroendo a superfície dos tubos e reabrindo os seus poros.

**Figura 27** - Nanoestruturas de Cu observadas (A) e (B) lateralmente, (C) a partir de sua extremidade superior, (D) a partir de sua extremidade inferior.

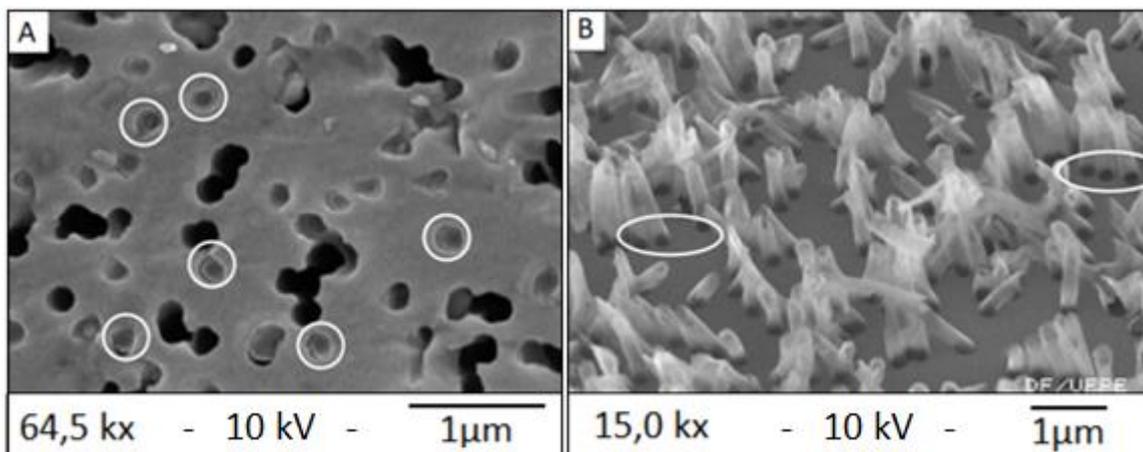


Fonte: O autor (2019).

No que diz respeito ao estudo dos nanotubos de Ni observa-se na Figura 28 micrografias das estruturas. Na Figura 28A, destacados pelos círculos brancos, podem-se ver os nanotubos ainda no interior da membrana, indicando que as estruturas chegaram até a borda. Por outro lado, também se pode notar a presença de alguns poros abertos, onde acredita-se que os tubos também foram depositados, mas não chegaram a atingir a superfície. Na Figura 28B podem-se ver os nanotubos após a diluição da membrana de PCT com diclorometano ( $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ). Na base dos nanotubos vê-se a camada de Au com uma espessura de 20 nm que serve como sustentação para as estruturas. Os tubos possuem diâmetro externo próximo a 100 nm, paredes com uma espessura média de 37

nm e um comprimento total de 1  $\mu\text{m}$ . Nota-se ainda certa transparência dos nanotubos de forma a ser possível inclusive identificar os poros presentes na base de Au, conforme destacado pelas elipses brancas.

**Figura 28** - Nanotubos de Ni depositados eletroquimicamente (A) presos no interior da membrana de PCT, (B) presos à película de Au após a remoção da membrana de PCT.

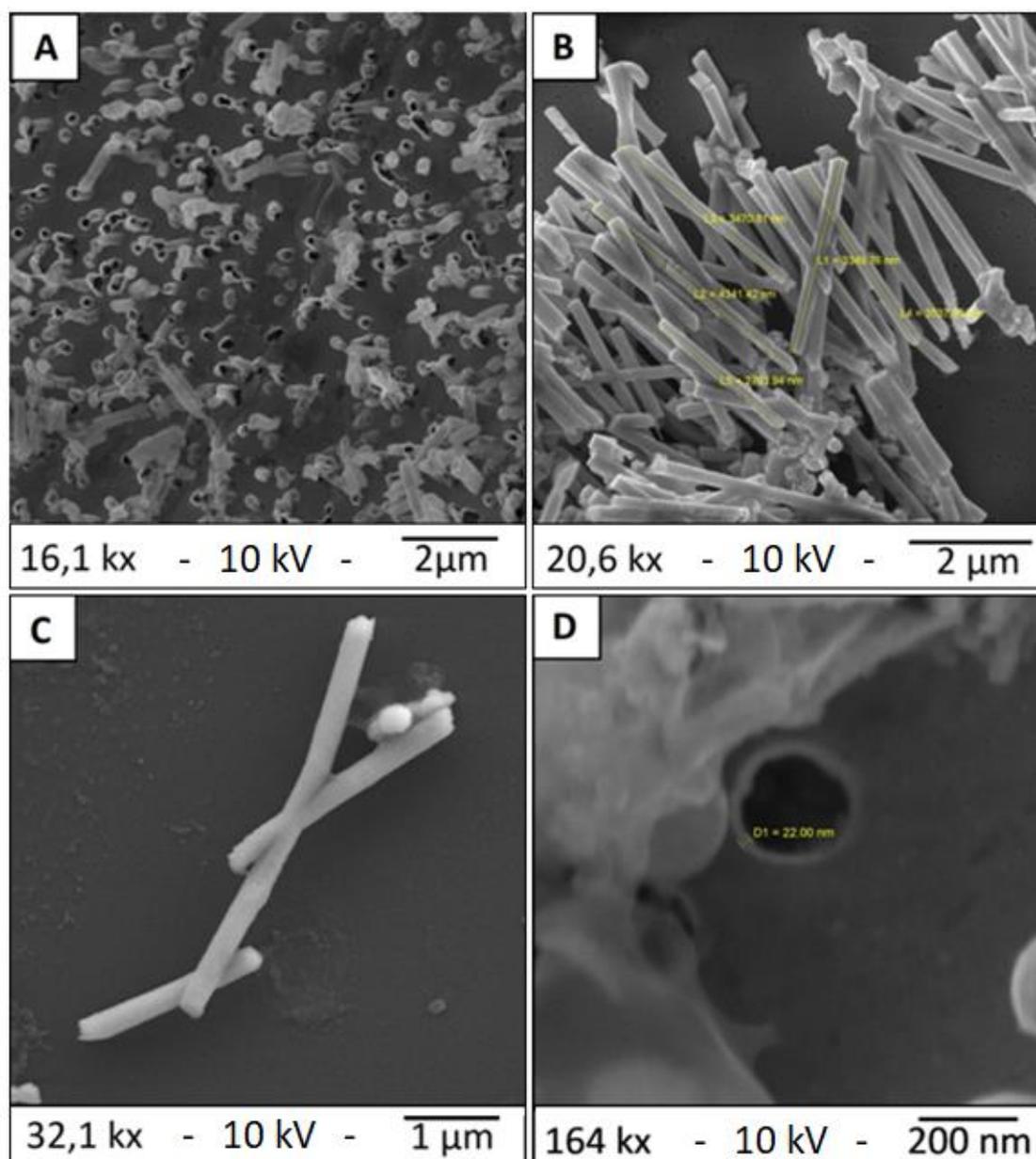


Fonte: O autor (2019).

Por fim, com relação às estruturas coaxiais de Ni@Cu, as análises de MEV confirmaram a formação de tubos tanto no caso onde se utilizou o modo de deposição com potencial constante (Figura 29) quanto quando foi utilizada corrente alternada (Figura 30).

As Figuras 29A e 29B mostram micrografias da ponta da amostra PNi06. Observa-se que não existe mais o aglomerado de partículas nesta região, confirmando a eficiência do método de remoção das partículas indesejadas por meio de uma corrente elétrica no sentido do contra eletrodo. O procedimento foi realizado após a deposição da camada de níquel, assim, pode-se concluir que a camada magnética foi depositada em torno dos tubos de cobre, mas não na sua parte interna, uma vez que as pontas dos tubos ainda estavam seladas. Nas Figuras 29C e 29D é possível ver micrografias da parte lateral da amostra PNi06. Pode-se constatar que os tubos apresentam uma estrutura bem definida e bastante uniforme com qualidade comparáveis a de nanotubos e nanofios de níquel relatados na literatura (CHEN *et al.*, 2014; CHEN *et al.*, 2015).

**Figura 29** - Micrografias da amostra PNi06, após a remoção da membrana de policarbonato, vistas (A e D) De cima, (B e C) Lateralmente.



Fonte: O autor (2019).

As dimensões de todos os nanotubos pertencentes a família PNi estão descritas com detalhes na Tabela 5. De maneira geral, pode-se perceber que as medidas obtidas para a espessura da camada de Ni em cada uma das amostras apresentam cerca de metade dos valores previstos nos testes realizados com a corrosão da membrana de policarbonato vazia. Acredita-se que esta diferença se deva à presença dos nanotubos de cobre no interior dos poros da membrana, tornando o processo de corrosão dos canais um processo mais difícil em relação à quando os poros estavam completamente vazios.

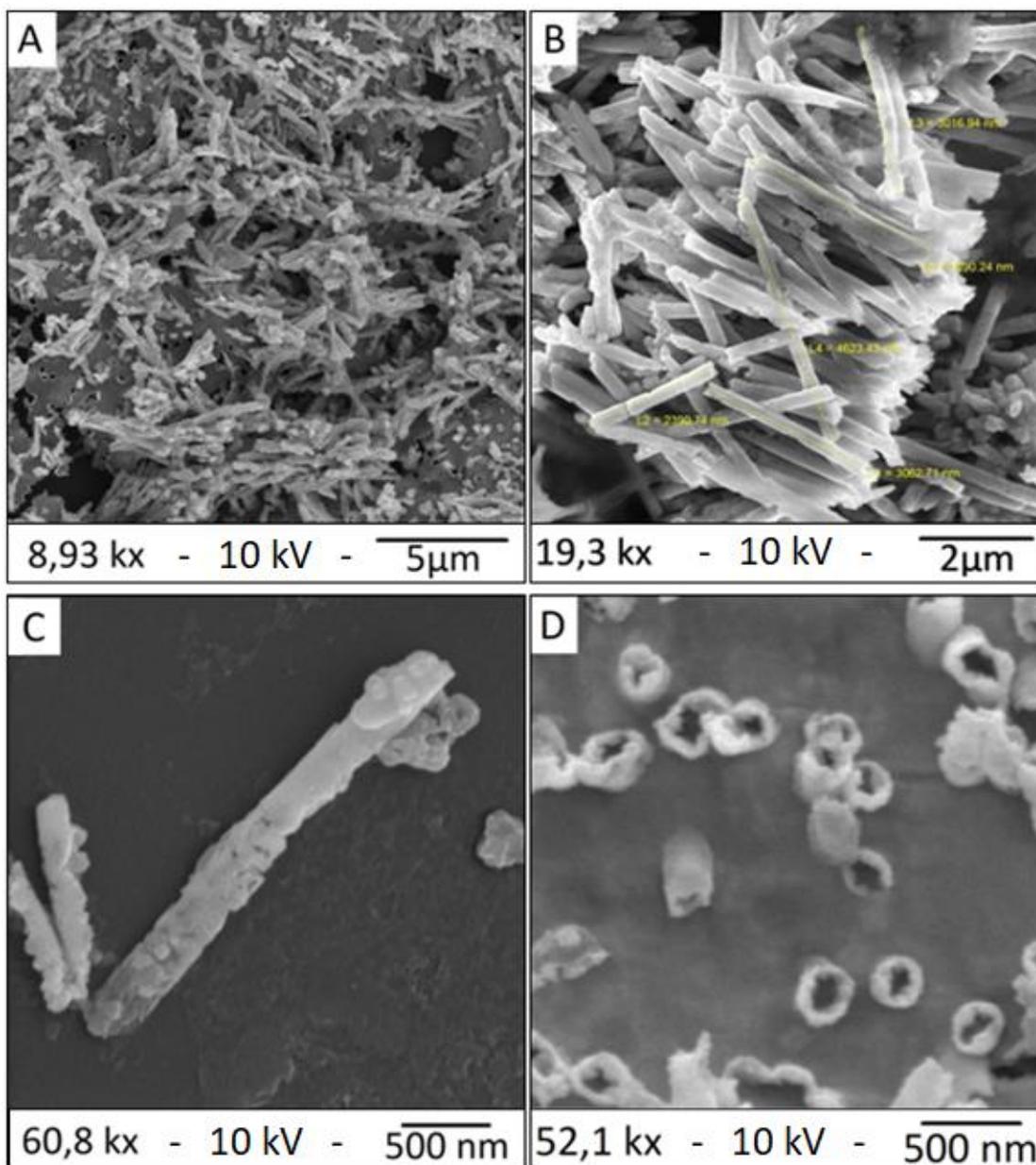
**Tabela 5** - Medidas de comprimento, raio e espessura das paredes dos nanotubos da família PNi

<b>Amostra</b>	<b>Comp.</b>	<b>LCu</b>	<b>LNi</b>	<b>DInterno</b>	<b>DExterno</b>
PNI05	3,34 $\mu\text{m}$	37,60 nm	08,90 nm	187,51 nm	280,53 nm
PNI06	3,27 $\mu\text{m}$	38,16 nm	13,39 nm	186,38 nm	289,47 nm
PNI07	3,25 $\mu\text{m}$	37,63 nm	19,68 nm	187,45 nm	302,07 nm
PNI10	3,12 $\mu\text{m}$	36,37 nm	32,90 nm	189,98 nm	328,51 nm

Fonte: O autor (2019).

Na Figura 30 observa-se as micrografias obtidas para a amostra ANi06 pertencente ao grupo de exemplares fabricados com corrente alternada. Nas Figuras 30A e 30B pode-se perceber a presença de um núcleo oco bem definido nas amostras, confirmando que as estruturas obtidas são de fato nanotubos. Note-se através das imagens da parte lateral dos tubos ilustradas nas Figuras 30C e 30D que as amostras obtidas apresentaram uma estrutura mais irregular se comparada com àquelas produzidas com corrente constante. Conforme explicado no procedimento experimental, os parâmetros utilizados na fabricação das amostras desta família não são comumente utilizados na literatura e foram adotados em nosso trabalho como uma forma de buscar obter uma melhoria na qualidade da deposição do material, tal qual o emprego de correntes AC proporcionaram no processo de fabricação de nanofios. Evidentemente os resultados obtidos demonstram que tal melhora não aconteceu, pelo contrário a qualidade da superfície das amostras foi comprometida com a utilização deste modo de deposição.

**Figura 30** - Micrografias da amostra ANi06, após a remoção da membrana de PCT, observadas (A e D) De cima, (B e D) Lateralmente.



Fonte: O autor (2019).

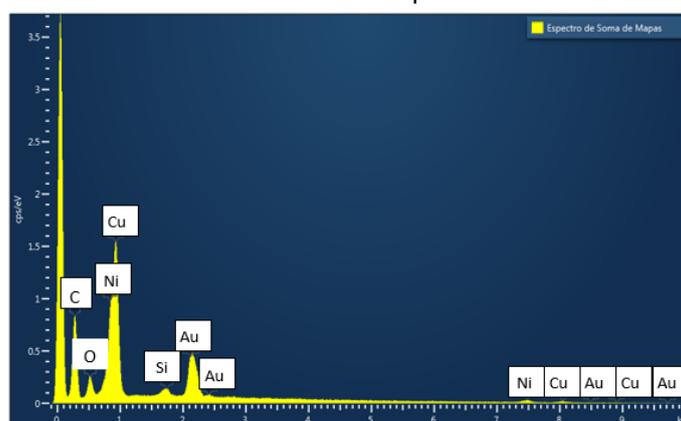
As dimensões dos nanotubos da família ANI estão relatadas na Tabela 4. Mais uma vez, verifica-se que a espessura da camada de níquel das amostras ANI05, ANI06 e ANI07 é inferior ao que fora previsto por meio dos estudos realizados com a membrana de policarbonato vazia. Também se observa que a amostra ANI10 apresentou dimensões muito próximas daquelas apresentadas pela amostra ANI07, indicando que possivelmente o processo de corrosão dos canais anelares em torno dos nanotubos de Cu cessou em um instante por volta dos 7 minutos de aplicação.

**Tabela 6** - Medidas de comprimento, raio e espessura das paredes dos nanotubos da família ANi.

Amostra	Comprimento	LCu	LNi	DInterno	DExterno
ANI05	3,55 µm	38,92 nm	08,71 nm	176,97 nm	272,25 nm
ANI06	3,48 µm	38,55 nm	12,03 nm	177,69 nm	278,87 nm
ANI07	3,35 µm	37,63 nm	21,51 nm	176,02 nm	294,34 nm
ANI10	3,37µm	35,05 nm	22,01 nm	175,02 nm	296,07 nm

Fonte: O autor (2019).

As Figuras 31 e 32 mostram os resultados das análises de EDS sobre a amostra PNI10. As observações se repetiram nas demais amostras, tanto naquelas depositadas com potencial constante quanto nas amostras produzidas com corrente pulsada. No espectro mostrado na Figura 31 pode-se confirmar a presença do níquel e do cobre nas amostras. Além destes materiais, também se pode perceber picos referentes à presença do ouro, utilizado como condutor para promover a eletrodeposição, de carbono, presente na membrana porosa de policarbonato (C<sub>15</sub>H<sub>16</sub>O<sub>2</sub>) e de silício que compõe o suporte de vidro utilizado sob as amostras durante as análises de MEV.

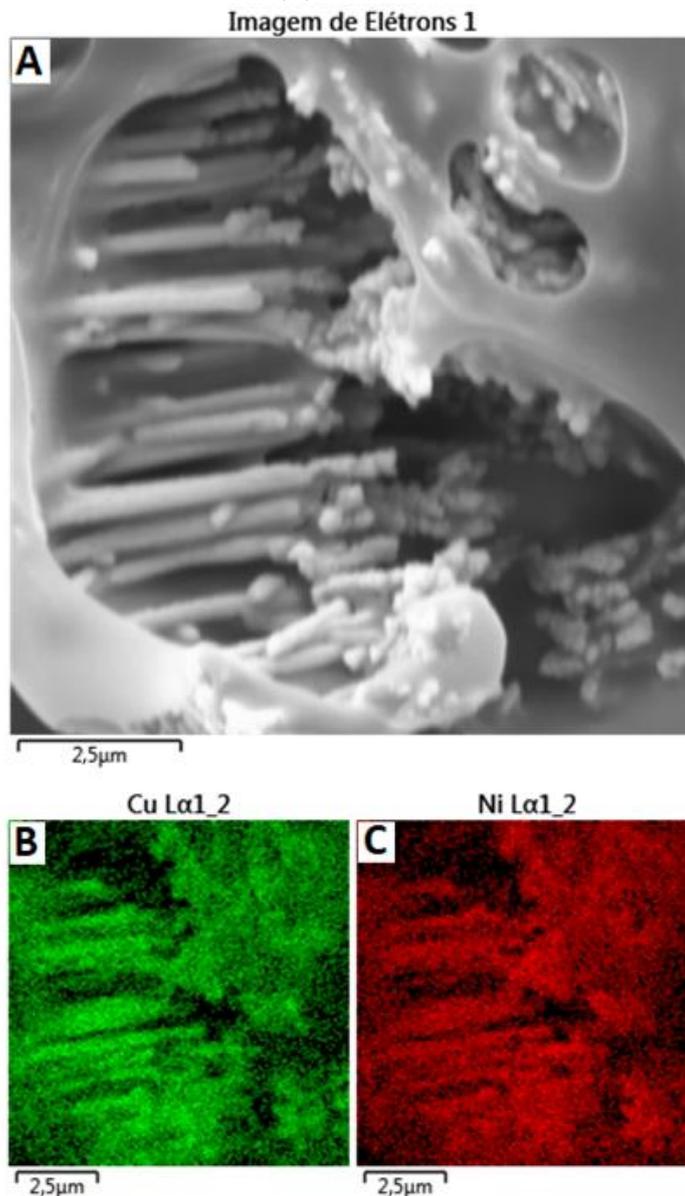
**Figura 31** - Espectro de EDS indicando os elementos químicos presentes na composição da amostra PNI10 fabricada com potencial constante.

Fonte: O autor (2019).

Na Figura 32 vê-se o mapa de EDS indicando a distribuição dos materiais presentes na amostra PNI10. Na figura 32A observa-se uma micrografia da

amostra, enquanto que nas figuras 32B e 32C a indicação das regiões da amostra onde foi detectada a presença do cobre e do níquel respectivamente. Como as partes de Ni e Cu da estrutura foram produzidos em processos distintos e já foi verificada a formação individual dos tubos de cobre, podemos entender que a confirmação da presença dos dois metais juntamente com as imagens de EDS constitui um bom indicativo de que os nanotubos de Ni@Cu foram obtidos.

**Figura 32** - (A) MEV lateral da amostra PNI10; Mapa de EDS indicando a posição (B) Individual do Cu na amostra. (C) Individual do Ni na amostra.

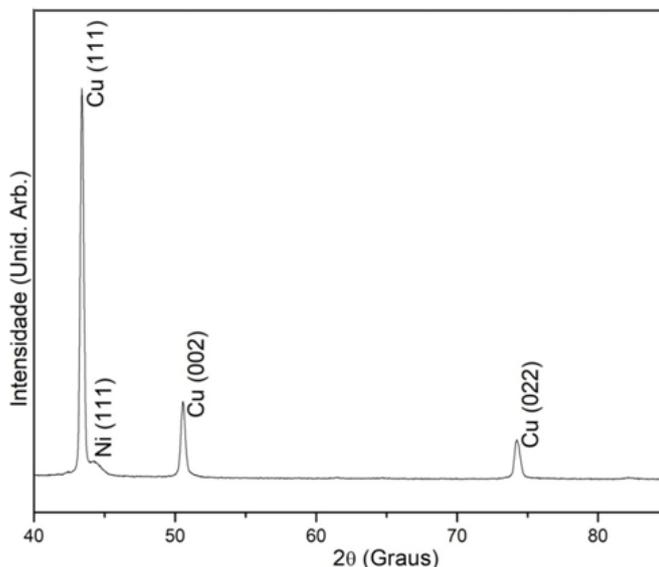


Fonte: O autor (2019).

As figuras 33 e 34 representam de forma respectiva o padrão de difração de raios X para a amostra PNI06, pertencente ao conjunto de amostras fabricadas

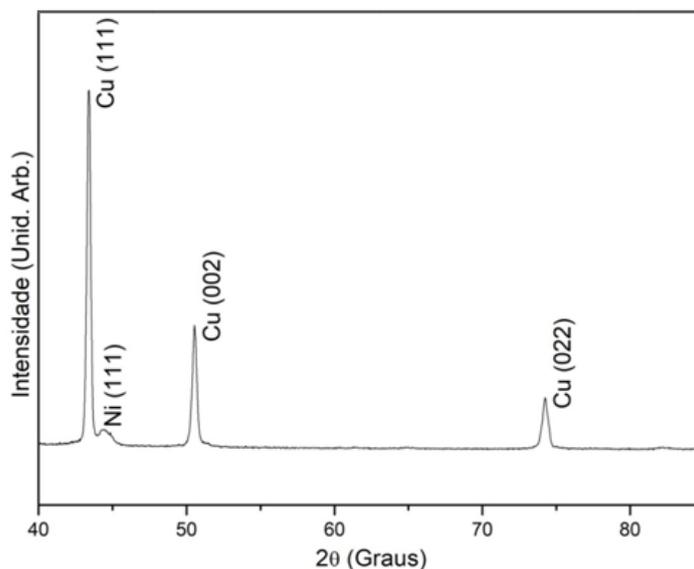
com potencial constante e para a amostra ANi06, produzida com corrente alternada.

**Figura 33** - Difratoograma da amostra PNi06 confirmando a presença dos cristais de níquel e de cobre nas amostras da família PNi.



Fonte: O autor (2019).

**Figura 34** - Difratoograma da amostra ANi06 confirmando a presença dos cristais de níquel e de cobre nas amostras da família ANi.



Fonte: O autor (2019).

Em ambas as figuras pode-se constatar a presença de 4 picos. Os picos correspondentes as posições 43,34°, 50,47° e 74,17° confirmam a presença do cobre cristalino nas amostras e são atribuídos aos planos 111, 002 e 022 do cobre com estrutura cristalino cúbica de face centrada (CFC). E o pico 44,21° atesta a presença do níquel cristalino, correspondendo ao plano (002) do níquel CFC.

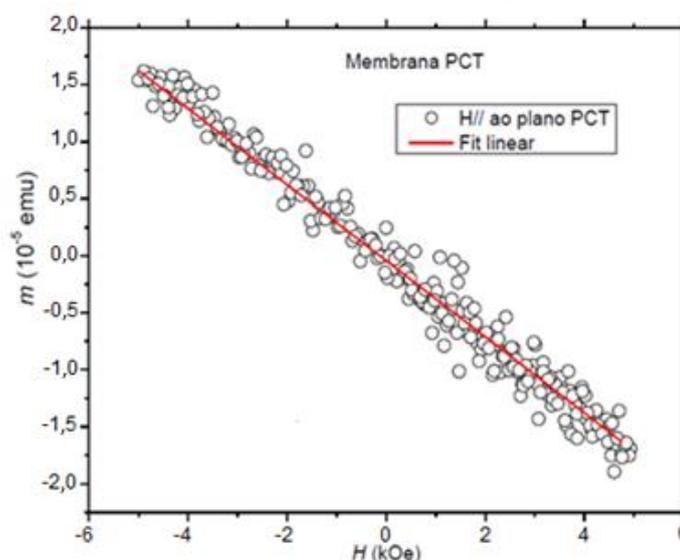
Desta forma, considerando as informações obtidas por MEV, onde inicialmente se mostrou que foram obtidos nanotubos simples, e as informações de DRX na qual se confirmou a presença do Níquel após a obtenção da camada metálica externa dos nanotubos, pode-se concluir que os nanotubos *core-shell* Ni@Cu foram de obtidos de fato.

### 4.3 Caracterização Magnética

O estudo do comportamento magnético das amostras iniciou-se a partir da análise da magnetização das membranas de PCT vazias em função do campo magnético aplicado a temperatura ambiente (300 K). Esta medida é importante, pois a caracterização magnética dos nanotubos ocorre com estas estruturas ainda no interior das membranas. Assim, é fundamental conhecer as propriedades magnéticas das membranas, afim de identificar que influência elas exercem sob os resultados apresentados pelos nanotubos.

Observa-se na Figura 35 a curva de magnetização da membrana pura. A susceptibilidade magnética, medida a partir da inclinação desta curva ( $\chi = M/H$ ), possui valor constante e negativo, indicando que a membrana apresenta comportamento diamagnético (TANIMOTO *et al*, 2005; GETZLAFF, 2007).

**Figura 35** - Curva de magnetização para a membrana de PCT, indicando que o material apresenta comportamento diamagnético.

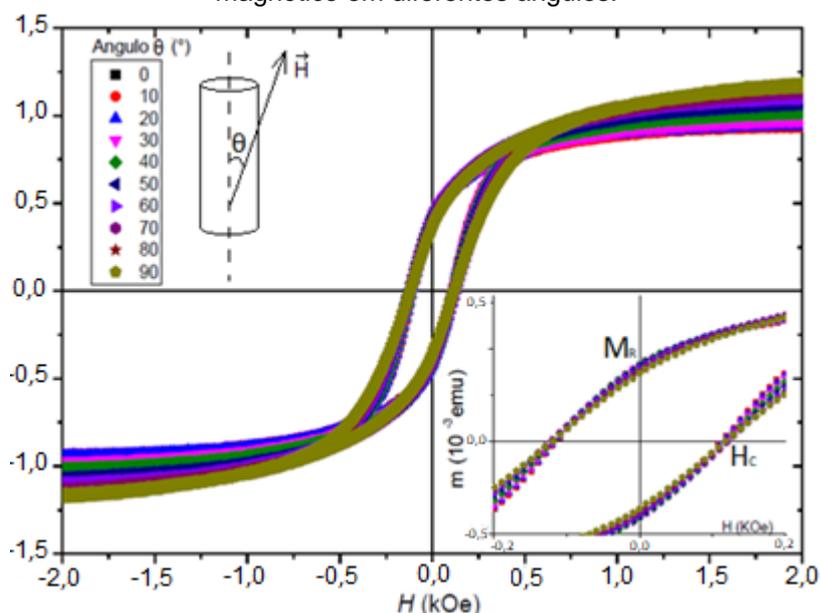


Fonte: O autor (2019).

O comportamento da magnetização dos nanotubos de Ni presos na membrana de PCT em função do campo magnético em diferentes ângulos de

aplicação, variando de  $0^\circ$  a  $90^\circ$ , pode ser visto na figura 36. Observa-se que o material apresenta comportamento ferromagnético, conforme já relatado na literatura (TAO *et al.*, 2006). O campo coercitivo ( $H_c$ ) do material varia entre 112 e 121 Oe, estando de acordo com medidas anteriormente reportadas (TAO *et al.*, 2006; CHIKAZUMI e GRAHAM, 2009). Estes valores indicam que o material apresenta comportamento magneticamente intermediário, conforme classificação descrita por Guimarães *et al.* (2009). A magnetização de remanência ( $M_r$ ) apresenta valores entre  $3,66 \cdot 10^{-4}$  e  $4,11 \cdot 10^{-4}$  emu quando o campo magnético foi aplicado nas direções perpendicular e paralela ao eixo axial das amostras respectivamente, enquanto a magnetização de saturação ( $M_s$ ) apresentou valor fixo de  $1,3 \cdot 10^{-3}$  emu. Todos estes valores estão muito próximos aos já relatados na literatura para nanotubos de Níquel com dimensões semelhante (TAO *et al.*, 2006). Já o parâmetro de quadratura, definido como  $S=M_r/M_s$ , varia entre 0,29 e 0,44 para aplicação perpendicular e paralela do campo, respectivamente, estando tal comportamento diretamente associado à anisotropia do sistema. Uma vez que o eixo de fácil magnetização se encontra ao longo do eixo dos tubos, é de se esperar que a quadratura apresente seu maior valor nesta direção (CHEN *et al.*, 2016).

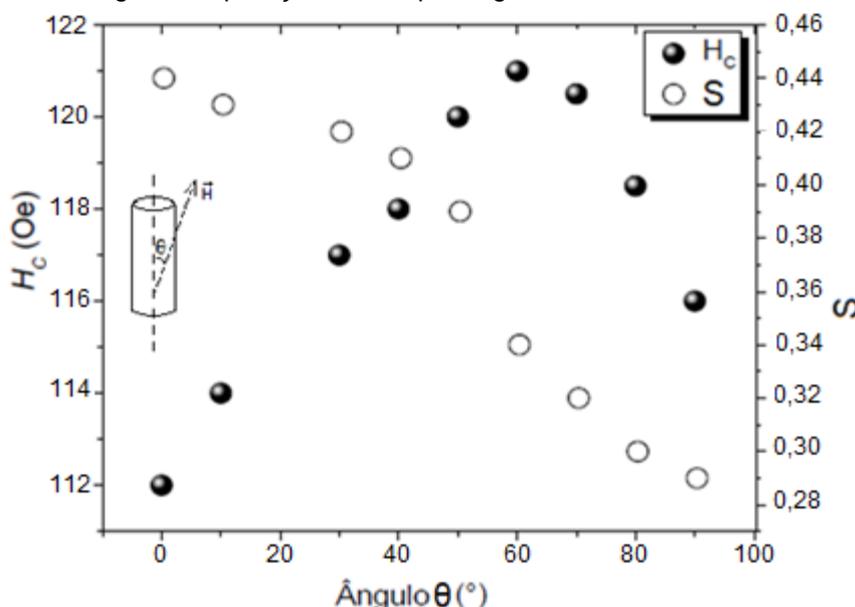
**Figura 36** - Histerese magnética para os nanotubos simples de Níquel com aplicação do campo magnético em diferentes ângulos.



Fonte: O autor (2019).

Na Figura 37 observa-se a dependência do campo coercitivo e da quadratura dos nanotubos de Níquel em função do ângulo  $\theta$  entre direção de aplicação do campo magnético e o eixo central dos nanotubos. Observa-se que a coercitividade apresenta aumento à medida que o ângulo aumenta de 0 para 60°. Após isso  $H_c$  passa a ter seu valor reduzido até chegar em 90°. O comportamento é semelhante ao relatado por Chen *et al.* (2016), o qual o atribuiu a transição entre dois modos distintos de reversão da magnetização. O modo *curling* é predominante enquanto o valor de  $H_c$  aumenta junto com o ângulo de aplicação do campo magnético, enquanto o modo coerente predomina para ângulos acima de 60°, quando o campo coercitivo passa a diminuir com o crescimento do ângulo. Além disso, o comportamento relatado está de acordo com simulações realizadas por Escrig *et al.* (2007) para nanotubos cilíndricos no modo *curling* de reversão da magnetização. Tais resultados podem ser entendidos como consequência do acoplamento entre os vários tubos presentes na membrana. À medida que a energia total do sistema é reduzida quando os momentos magnéticos dos nanotubos vizinhos estão alinhados paralelamente, a interação pode favorecer o modo de rotação *curling*.

**Figura 37** - Dependência da coercitividade ( $H_c$ ) e da quadratura ( $S$ ) dos nanotubos de Ni com o ângulo de aplicação do campo magnético externo.



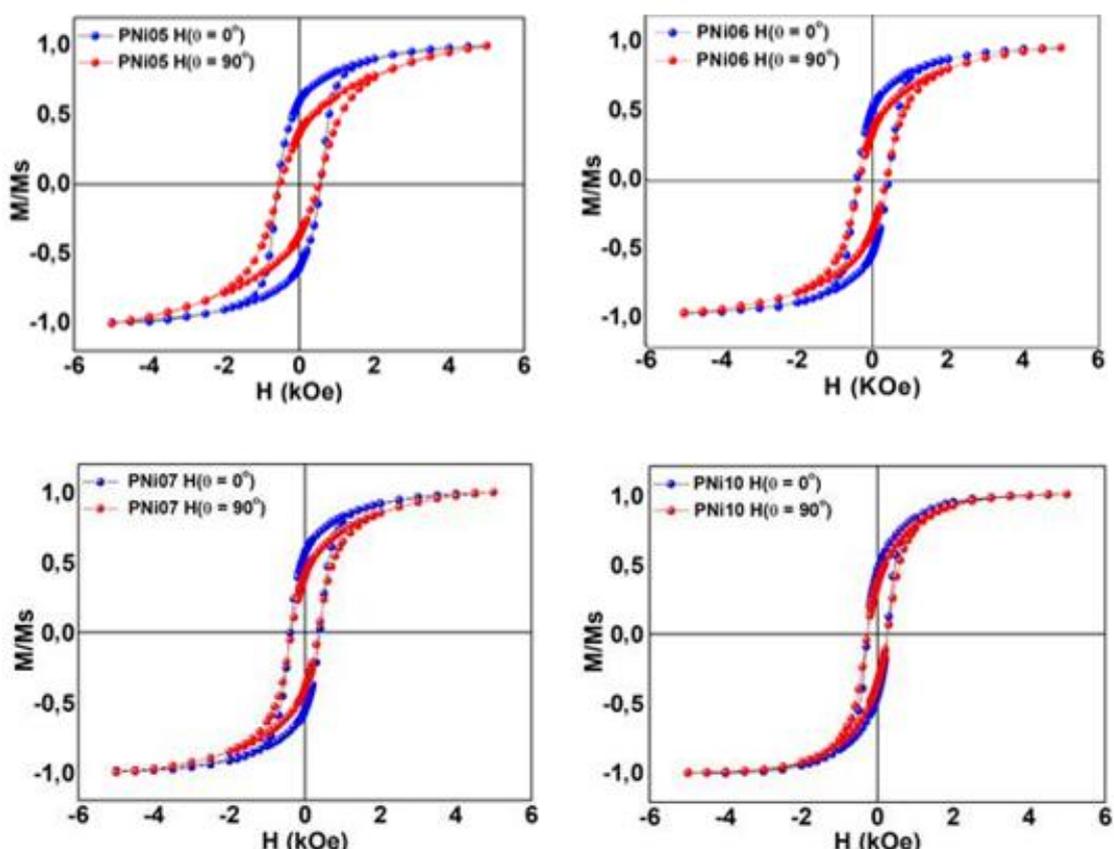
Fonte: O autor (2019).

Com relação à quadratura, se observa um decréscimo no valor da medida conforme o valor do ângulo de aplicação do campo magnético aumenta de 0 até 90°. Estes resultados estão de acordo com observações relatadas acerca do

comportamento de nanofios (HAN et al., 2003). Quando o campo aplicado sobre a membrana é reduzido à zero, o magnetismo remanescente faz com que cada nanotubo mantenha a sua magnetização ao longo da direção de aplicação do campo magnético, medido a um ângulo  $\theta$  com respeito ao eixo de fácil magnetização. Assim, é de se esperar que a magnetização remanente do material seja menor à medida que o ângulo  $\theta$  se distancia do eixo fácil, uma vez que a quantidade de energia necessária para magnetizar a amostra nestas direções tende a aumentar (ROZMANA et al., 2012; KRUPSKAYA et al., 2009).

As análises do comportamento magnético das amostras da família PNi, quando o campo magnético foi aplicado paralelamente (em azul) e perpendicularmente (em vermelho) ao eixo central dos nanotubos, estão ilustradas na Figura 38 adiante. O estudo foi realizado com os tubos ainda inseridos na membrana de PCT e todas as medidas foram efetuadas sob temperatura ambiente (300 K).

**Figura 38** - Curvas de magnetização das amostras da família PNi no interior da membrana de PCT, medidas a temperatura ambiente com o campo magnético aplicado com  $0^\circ$  e  $90^\circ$  em relação ao eixo principal dos nanotubos.



Fonte: O autor (2019).

Conforme já mencionado, os nanotubos apresentaram diâmetro total variando entre 280 e 328 nm (Tabela 5). As amostras da família PN<sub>i</sub>, fabricadas com potencial constante, apresentaram aspecto regular e a estrutura das paredes tubulares era aparentemente lisa (Figura 29). Em todas as quatro amostras é fácil notar que a magnetização de saturação é atingida mais rapidamente quando o campo magnético foi aplicado na direção axial dos tubos, o que indica que este é o eixo de fácil magnetização do material (FARIA e LIMA, 2005).

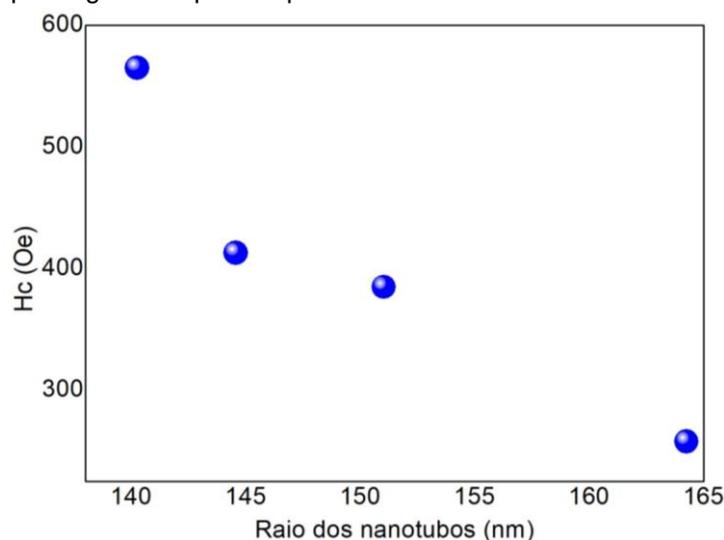
Analisando o gráfico das amostras da família PN<sub>i</sub> observa-se que os nanotubos apresentam um campo coercitivo relativamente alto, variando entre 256 Oe e 565 Oe nas amostras PN<sub>i</sub>10 e PN<sub>i</sub>05, respectivamente. Segundo Guimarães *et al.* (2009), o material pode ser classificado como magneticamente duro, isto é, faz-se necessário a utilização de um campo magnético intenso para que sua magnetização seja anulada.

Além disso, no caso dos nanotubos, o alto valor no campo coercitivo pode ser compreendido como um indicativo de que o processo de reversão da magnetização ocorre no modo *curling* (CHEN *et al.*, 2016). Tal afirmativa também pode ser confirmada através da relação entre os raios interno ( $R_i$ ) e externo ( $R_E$ ) da camada magnética do tubo, cuja razão  $\beta = R_i/R_E$  tende a ser superior a 0,33 para amostras com reversão da magnetização do tipo *curling* (LANDEROS *et al.*, 2007). No caso dos nanotubos em questão o valor de  $\beta$  variou entre 0,58 e 0,67 nas amostras PN<sub>i</sub>10 e PN<sub>i</sub>05 respectivamente, superando assim o valor limite de 0,33.

Ainda com relação aos laços de histerese das amostras pertencentes à família PN<sub>i</sub>, nota-se que existe uma tendência de sobreposição entre as curvas onde o campo magnético foi aplicado nas direções paralela e perpendicular aos nanotubos, à medida que a espessura da camada de Ni cresce. Possivelmente com o aumento da espessura da camada de Níquel e com o conseqüente crescimento na rugosidade da superfície do material ocorre uma diminuição da energia de forma, a qual fornece a principal contribuição para o alinhamento da magnetização paralelamente ao eixo dos nanotubos (KAUR *et al.*, 2013). Assim, acredita-se que o comportamento apresentado se deve ao equilíbrio que é alcançado entre as anisotropias magnetocristalina e de forma, quando a camada de níquel se torna mais espessa e a energia de forma diminui (CHEN *et al.*, 2014; XU, 2005).

Na Figura 39 pode-se ver o comportamento do campo coercitivo dos nanotubos da família PNi em função do raio externo dos nanotubos. Nota-se que o campo coercitivo sofre variações, tendendo a diminuir à medida que a espessura das paredes dos nanotubos aumenta. Este tipo de resposta também foi relatado em outros trabalhos, tanto no estudo de nanotubos (CHEN *et al.*, 2014) como em nanofios (CHEN *et al.*, 2015) de Níquel. Tal comportamento está associado ao aumento do número de domínios magnéticos nas estruturas à medida que a espessura das paredes de Ni cresce. Quanto maior o número de paredes de domínios menor é a energia necessária para movê-las, assim a coercitividade acaba por apresentar valores inferiores em nanotubos com paredes mais espessas.

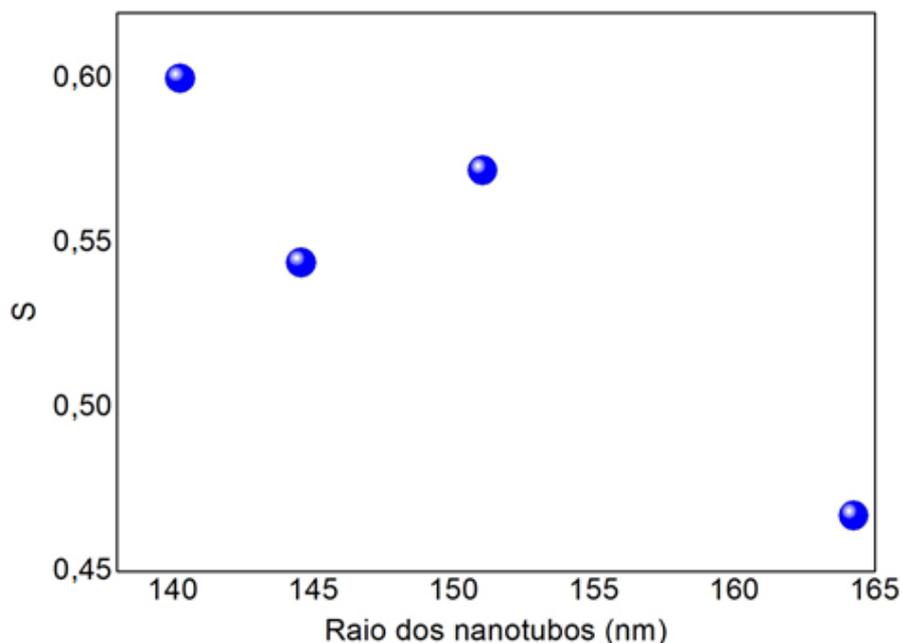
**Figura 39** - Gráfico de  $H_c$  das amostras da família PNi em função do raio externo dos nanotubos com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo central dos nanotubos.



Fonte: O autor (2019).

O comportamento da quadratura  $S$ , em função da espessura das paredes dos nanotubos é mostrado na Figura 40. Observa-se que, de maneira geral, esta grandeza tende a diminuir com o aumento da espessura da camada externa de Ni. O comportamento está relacionado ao aumento na proximidade entre estruturas vizinhas presas à membrana de PCT e até a união entre as paredes externas de nanotubos distintos à medida que o diâmetro dos tubos cresce, o que gera um aumento na quantidade de interações entre as estruturas tubulares vizinhas e acaba reduzindo o valor da quadratura (OLIVEIRA, 2009).

**Figura 40** - Gráfico da quadratura das amostras da família PNi em função do raio externo dos nanotubos com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo central dos nanotubos.



Fonte: O autor (2019).

Comparando o comportamento das amostras fabricadas neste estudo com os resultados apresentados na literatura para nanofios *core-shell* de Ni@Cu (CHEN *et al.*, 2015), pode-se verificar um comportamento semelhante. Tanto o campo coercitivo quanto a quadratura apresentam decréscimos em seus valores conforme a espessura da casca de níquel é aumentada. Na tabela 7 é apresentado um comparativo entre as medidas para a quadratura (S) e o campo coercitivo (Hc) obtidos para os nanotubos de Ni@Cu fabricados neste trabalho e as amostras citadas cujas espessuras da parede de Ni (L) se assemelham entre si. Observa-se que existe uma boa concordância entre os valores obtidos para ambas as medidas, indicando que o tipo de estrutura do cobre que preenche o interior da casca de Ni não apresenta grande influência sobre as propriedades magnéticas do material. Neste caso, a principal vantagem dos nanotubos produzidos neste trabalho sobre os nanofios é o seu maior número de graus de liberdade garantido pelo núcleo oco presente neste tipo de estrutura, lhes possibilitando uma maior gama de aplicações conforme discutido na introdução desta tese.

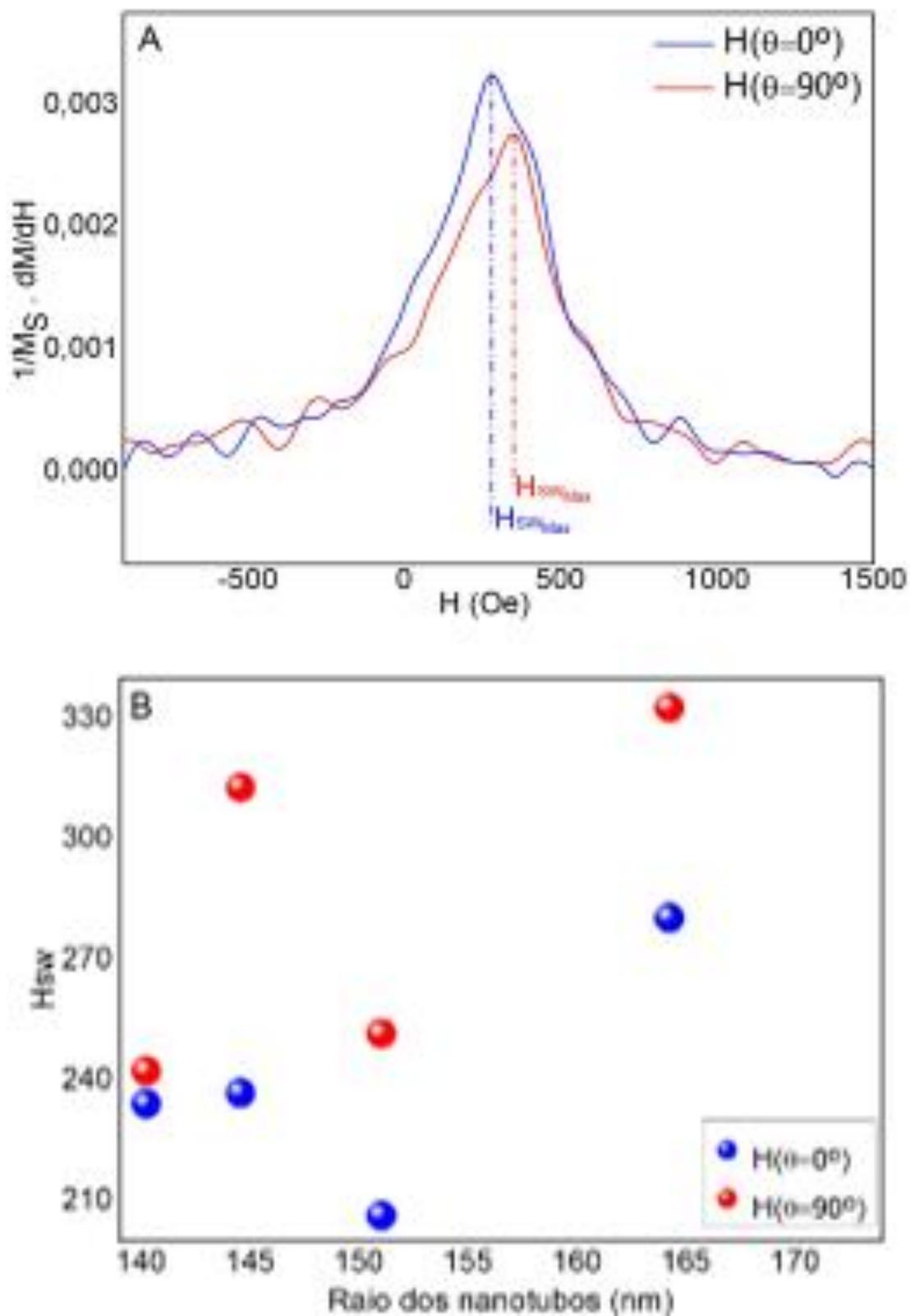
**Tabela 7** – Comparação entre valores obtidos para o campo coercitivo e para a quadratura em nanofio e nanotubos Ni@Cu.

Nanotubos Ni@Cu		Nanofios Ni@Cu (CHEN <i>et al.</i> , 2015)		Nanotubos Ni@Cu		Nanofios Ni@Cu (CHEN <i>et al.</i> , 2015)	
Hc (Oe)	L <sub>Ni</sub> (nm)	Hc (Oe)	L <sub>Ni</sub> (nm)	S	L <sub>Ni</sub> (nm)	S	L <sub>Ni</sub> (nm)
565	8,9	320	30	0,600	8,9	0,900	30
412	13,4	300	50	0,544	13,4	0,850	50
388	19,7	260	60	0,572	19,7	0,650	60
256	32,9	180	80	0,467	32,9	0,350	80

Fonte: O autor (2019).

Para os nanotubos da família PNi vemos na figura 41 o comportamento do campo de comutação  $H_{sw}$ . Na Figura 41A observa-se uma curva da distribuição do campo de comutação para a amostra PNi10. Nota-se que o valor de  $H_{sw}$  é maior quando o campo magnético é aplicado perpendicularmente ao eixo principal dos nanotubos. Este comportamento se repetiu para todas as amostras dessa família, e também foi observado em nanofios de NiFe por SULTAN (SULTAN, 2017), sendo descrito como uma consequência do modo *Curling* de reversão da magnetização. Na Figura 41B pode-se ver a dependência do campo de comutação com o raio externo dos nanotubos quando o campo magnético foi aplicado paralelamente e perpendicularmente ao eixo principal dos tubos. Observa-se que, de maneira geral, o valor de  $H_{sw}$  tende a crescer conforme o raio dos tubos aumenta em ambas as situações. Segundo Chen *et al.* (2010), este tipo de resposta é esperado para nanotubos cujo comprimento possui dimensões comparáveis às espessuras de suas paredes, de forma tal que o campo autodesmagnetizante do material seja forte o suficiente para influenciar na forma como ele reage à ação do campo magnético aplicado.

**Figura 41** - (A) Distribuição do campo de comutação (HSW) da amostra PNi10 com campo magnético aplicado paralelamente (em azul) e perpendicularmente (em vermelho) ao eixo principal da amostra; (B) Dependência de HSW com o raio dos nanotubos de Cu@Ni.

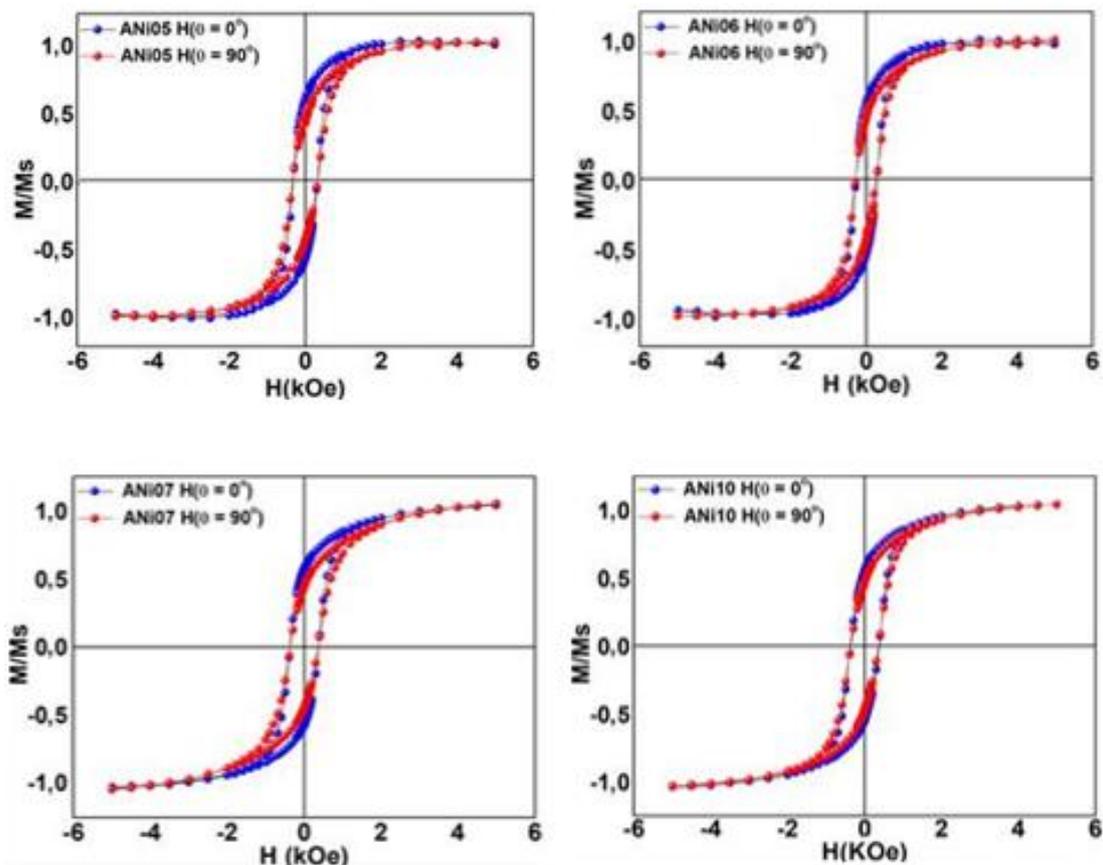


Fonte: O autor (2019).

Na Figura 42 podem-se ver as medidas de magnetização para as amostras fabricadas utilizando corrente alternada, ou seja, a família ANi. Mais uma vez as medidas foram realizadas em temperatura de 300 K, com os nanotubos presos às membranas de PCT e com o campo magnético aplicado na direção paralela aos nanotubos (em azul) e perpendicularmente a eles (em vermelho). Percebe-se que o eixo fácil permanece na direção axial dos nanotubos, uma vez que a reversão da magnetização ocorre um pouco mais rápido quando o campo magnético é aplicado nesta direção, porém pode-se constatar que para todas as amostras as curvas de magnetização com o campo magnético aplicado nas direções paralela e perpendicular ao eixo principal dos nanotubos são bastante parecidas, de forma que as curvas tendem a se sobrepor à medida que a espessura da camada magnética é aumentada. Resultados semelhantes foram observados por CHEN *et al.*, 2003) para nanofios core-shell de Ni@Cu com proporção entre os raios dos segmentos de 1 para 1 e também por (ROSS *et al.*, 2002) para nano cilindros de Níquel. Observa-se que a semelhança entre as curvas nas duas direções é ainda maior que a apresentada pelas amostras da família PNi. Considerando o fato de que as amostras da família ANi possuem uma rugosidade superior aquelas apresentadas pelos exemplares da família PNi podemos considerar que o comportamento reforça a nossa hipótese de que a semelhança entre as curvas é um resultado do enfraquecimento da energia de forma, fazendo assim com que os nanotubos apresentem comportamento praticamente isotrópico (KAUR *et al.*, 2013; XU, 2016).

A análise das curvas de histerese mostrou que, assim como no caso dos exemplares da família PNi, todas as amostras da família ANi podem ser consideradas magneticamente duras, com o seu campo coercitivo variando entre 280 Oe para a amostra ANi06 até 368 Oe para a amostra ANi10. Por outro lado, ao contrário do que ocorreu com as amostras produzidas com potencial constante, nota-se que ocorre um alargamento nos laços de histerese à medida que a espessura das paredes dos nanotubos foi aumentada. Esta mudança de comportamento possivelmente também está relacionada a mudanças na anisotropia de forma do material decorrentes da maior irregularidade nas estruturas das paredes dos nanotubos da família ANi (KAUR *et al.*, 2013; XU, 2005).

**Figura 42** - Curvas de magnetização das amostras da família ANi no interior da membrana de PCT, medidas a temperatura ambiente com o campo magnético aplicado com 0° e 90° em relação ao eixo principal dos nanotubos.

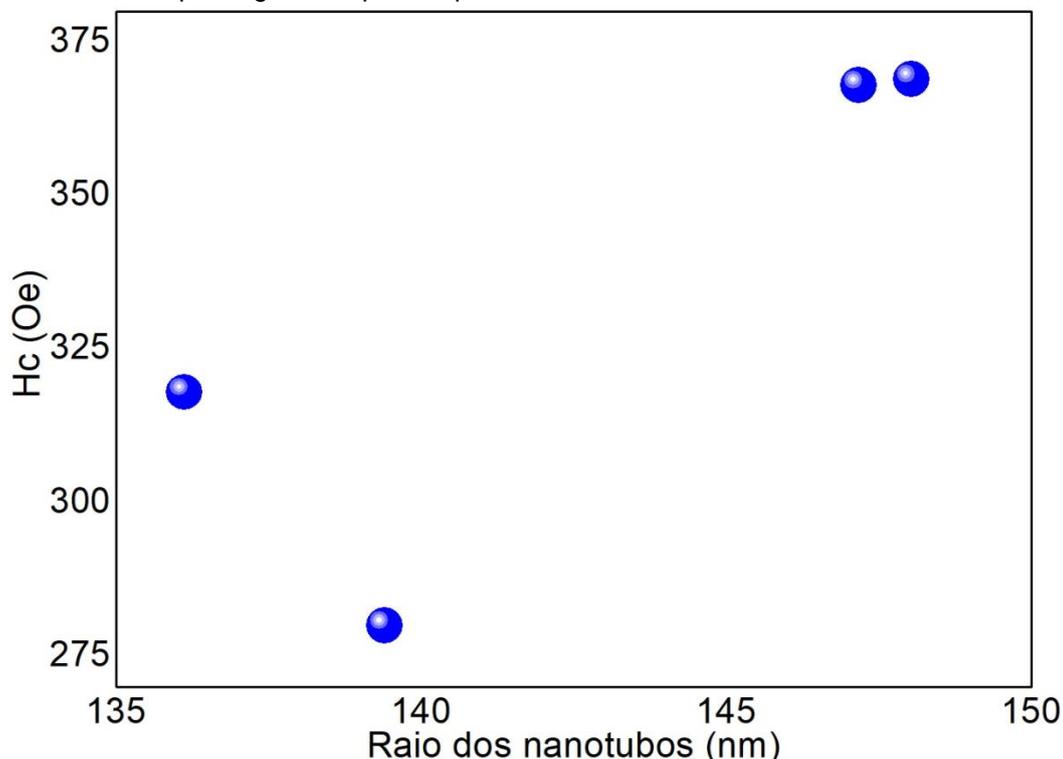


Fonte: O autor (2019).

Na figura 43 observa-se a variação dos valores apresentados pelo campo coercitivo das amostras com o campo magnético aplicado na direção do eixo principal dos nanotubos. Pode-se identificar que  $H_c$  não apresentou um comportamento monotônico com o aumento da espessura da camada externa de Ni. Assim, inicialmente, quando a espessura da camada externa de Ni passou de 8 para 12 nm, ocorreu uma redução no valor do campo coercitivo das amostras. E em seguida, ocorreu um considerável crescimento no valor desta grandeza quando a espessura da camada de Ni aumentou para 22 nm. Finalmente, para amostra ANI10, o valor de  $H_c$  permaneceu praticamente constante. Vale salientar que a variação na espessura da camada ANI10 foi desprezível se comparada com a amostra ANI07, o que justifica que a diferença entre os campos coercitivos produzidos pelas duas amostras tenha sido irrelevante. Com relação às demais amostras da família ANI, a alta rugosidade no comportamento possivelmente está relacionada ao caráter altamente irregular da superfície dos nanotubos que pode influenciar no surgimento de mais de um modo de reversão da magnetização do

material, o que termina por gerar o comportamento não uniforme observado (BACHMANN *et al.*, 2009).

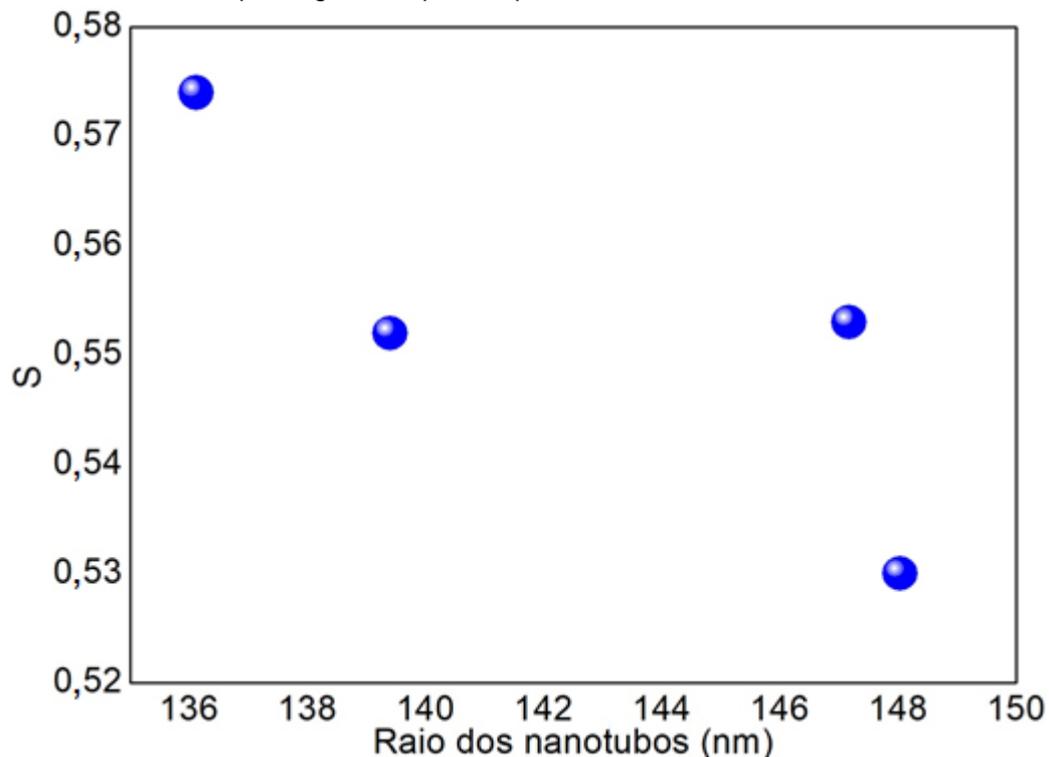
**Figura 43** - Gráfico de  $H_c$  das amostras da família ANi em função do raio externo dos nanotubos com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo central dos nanotubos.



Fonte: O autor (2019).

No que diz respeito às variações no valor da quadratura das amostras com o aumento da espessura da camada externa de Ni, é visível (Figura 44) que a grandeza sofreu uma redução em seu valor. Acreditamos que, assim como no caso das amostras da família PNi, o aumento da proximidade entre os nanotubos vizinhos presos na membrana de policarbonato com o crescimento da espessura da camada externa de Ni acaba resultando no crescimento no número das interações entre os tubos vizinhos. Por sua vez, este aumento acaba sendo o fator responsável pela queda no valor da quadratura (OLIVEIRA, 2009).

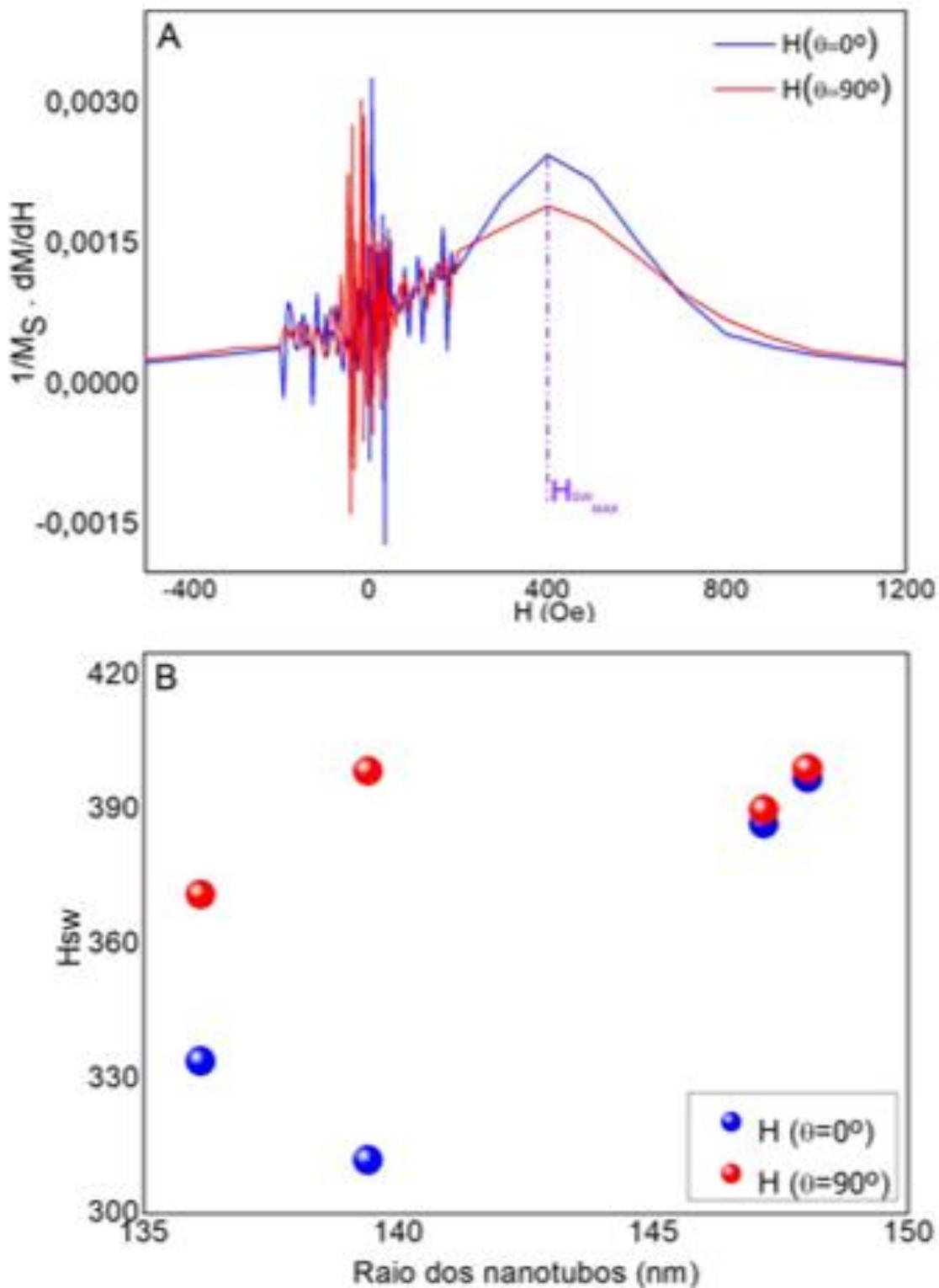
**Figura 44** - Gráfico da quadratura das amostras da família ANi em função do raio total dos nanotubos com campo magnético aplicado paralelamente ao eixo central dos nanotubos.



Fonte: O autor (2019).

Por fim, vemos na Figura 45 o comportamento do campo de comutação das amostras da família ANi. Observa-se na Figura 45A a distribuição de  $H_{SW}$  para a amostra ANi10 com campo magnético aplicado paralelamente e perpendicularmente ao eixo principal dos nanotubos, um comportamento típico para todas as amostras da família ANi. Observa-se especificamente para esta amostra, que o valor do campo de comutação máximo apresentou praticamente o mesmo valor em ambas as direções. Nota-se ainda a presença de uma grande quantidade de ruídos na medida, indicando que o processo de reversão da magnetização não acontece de forma uniforme, possivelmente devido às irregularidades presentes em toda a superfície das amostras.

**Figura 45** - (A) Distribuição do campo de comutação (HSW) da amostra ANi10 com campo magnético aplicado paralelamente (em azul) e perpendicularmente (em vermelho) ao eixo principal da amostra; (B) Dependência de HSW com o raio dos nanotubos de Cu@Ni.



Fonte: O autor (2019).

Na figura 45B vemos os valores de  $H_{SW}$ , com o aumento do raio externo dos nanotubos. Percebe-se que para ambas as direções (paralelo e perpendicular aos nanotubos) o campo de comutação tende a aumentar quando o raio das estruturas cresce, assim como ocorreu com os nanotubos fabricados com potencial constante. Por outro lado, percebe-se que, à medida que o raio dos nanotubos é aumentado, existe a tendência do valor de  $H_{SW}$ , com o campo magnético aplicado paralelamente ao eixo principal dos nanotubos, se aproximar ao valor apresentado quando o campo foi aplicado perpendicularmente. Este comportamento diverge do apresentado pelos tubos da família PNi, assim como das previsões apontadas por Chen *et al.* (2003) através de simulações computacionais, onde o  $H_{SW}$  obtido com campo aplicado em  $90^\circ$  ao eixo dos tubos é sempre superior à medida obtida com campo paralelo a eles. Entretanto, apresenta concordância com simulações realizadas por Gong *et al.* (2012) que prevê que o valor do campo de comutação nas direções em questão deveria ser muito próximo.

Assim, pode-se dizer que os resultados no presente capítulo, indicam que, dentre as duas técnicas utilizadas, a eletrodeposição por potencial constante é a opção mais eficiente, possibilitando a obtenção de estruturas mais uniformes e mais lisas. Embora as amostras fabricadas com corrente alternada não tenham apresentado uma boa qualidade em sua estrutura superficial espera-se obter novas amostras com diferentes tempos para as variações dos pulsos de corrente, verificando a influência desse procedimento sobre a qualidade da estrutura produzida. Finalmente pode-se confirmar que a eletrodeposição é uma técnica eficiente e de baixo custo, caracterizando-se como uma excelente opção para a fabricação de nanotubos.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foram fabricadas estruturas tubulares de Ni, Cu e Ni@Cu através da técnica de eletrodeposição por meio do emprego de dois modos distintos, potencial constante e corrente alternada. Desta forma, pôde-se confirmar que a eletrodeposição constitui uma excelente opção no processo de fabricação para este tipo de estrutura. Também se verificou que é possível utilizar uma solução de NaOH para aumentar o diâmetro dos poros em membranas de policarbonato e que este diâmetro cresce com o tempo de exposição da membrana à solução. Isto possibilita o controle do processo de criação dos canais anelares utilizados para a deposição da camada externa no caso dos nanotubos coaxiais. Foi verificado também que as amostras produzidas com potencial constante apresentaram uma topografia superficial de melhor qualidade em comparação com a apresentada pelas amostras fabricadas com corrente alternada. Enquanto as amostras produzidas através do primeiro modo demonstraram uma estrutura mais lisa e uniforme, as amostras geradas com corrente alternada exibiram uma topografia bem mais irregular e de caráter granular.

A caracterização magnética por VSM indicou que os nanotubos de Níquel apresentam comportamento magnético intermediário. Já os nanotubos coaxiais são magneticamente duros, tanto quando são depositados com potencial constante como quando se utiliza corrente alternada em sua fabricação. Constatou-se que a reversão da magnetização ocorre no modo *Curling* e ainda que este processo apresenta baixa anisotropia, tendendo a ocorrer de forma isotrópica à medida que a espessura da camada de níquel é aumentada, principalmente no caso das amostras da família ANi, sendo este comportamento um resultado do enfraquecimento da energia de forma. Verificou-se ainda que, para as amostras depositadas com potencial constante, o valor do campo coercitivo decresce quando a espessura da camada externa de Ni é aumentada, enquanto que os exemplares depositados com corrente alternada apresentaram um comportamento não monotônico, que pode estar relacionado à maior irregularidade da superfície destas amostras, podendo influenciar na sua energia de forma. Já o parâmetro quadratura apresentou decréscimo quando a espessura da camada de Ni foi aumentada em ambas as famílias de amostras.

Para a continuidade deste trabalho, espera-se aperfeiçoar o processo de fabricação de estruturas coaxiais, de forma que se possa produzir novas amostras com corrente pulsada, variando os intervalos de tempo entre os pulsos utilizados, a fim de verificar sua influência sobre as propriedades superficiais e magnéticas das amostras. Além disso, pretende-se realizar estudos dos tubos de forma individual, isolando as estruturas para eliminar a influência dos demais nanotubos do arranjo. Planeja-se ainda fabricar nanotubos do tipo Ni@Cu@Ni, a fim de analisar as propriedades magnéticas deste tipo de estrutura, em especial como ocorre o processo de interação entre as duas camadas magnéticas do nanotubo.

## REFERENCIAS

- ADEELAA N. et al. Fabrication and temperature dependent magnetic properties of nickel nanowires embedded in alumina templates. *Ceramics International*. v.41, p.12081–12086, 2015.
- ALLENDE, S. et al. Angular dependence of the transverse and vortex modes in magnetic nanotubes. *The European Physical Journal B*, v. 66, p. 37-40, 2008.
- ARSHAD M. et al. Angular dependence of the coercivity in electrodeposited CoPt nanostructures with a tube/wire morphology. *IEEE Trans. Magn.*, v.50, p. 2302904, 2014.
- BACHMANN J. et al. Size effects in ordered arrays of magnetic nanotubes: Pick your reversal mode. *Journal Of Applied Physics*. v. 105, 2009.
- BAKONYI I. et al. Electrodeposited multilayer films with giant magnetoresistance (GMR): Progress and problems. *Progress in Materials Science*, v.55, p. 107–245, 2010.
- BÍBLIA. ACF – Almeida Corrigida e Fiel. Barueri: Sociedade Bíblica Trinitariana do Brasil, 2011.
- BISERO D. et al. Rotation of stripe domains in a sputter deposited Tb-Fe-Ga thin film, *Thin Solid Films*, v. 628, p. 158-162, 2017.
- CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York, John Wiley & Sons, 1997, 590p.
- CAMPOS C. L. *Propriedades Magnéticas De Arranjos De Nanofios De Níquel Eletrodepositados Em Membranas Porosas De Óxido De Alumínio*. 2016, 90p. Dissertação – Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2016.
- CATTANEO L. et al. Electrodeposition of hexagonal Co nanowires with large magnetocrystalline anisotropy. *Electrochimica Acta*. v.85, p. 57– 65, 2012.
- CHEN A. P. et al. Magnetization configurations and reversal of thin magnetic nanotubes with uniaxial anisotropy. *Journal of Applied Physics*, v.108, 2010.
- CHEN M. et al. Micromagnetic behavior of electrodeposited Ni/Cu multilayer nanowires. *Journal of Applied Physics*. v. 93, p.8253-8255, 2003.
- CHEN Y. H. et al. Facile preparation and magnetic properties of Ni nanotubes in polycarbonate ion-track templates, *Physica B*, v. 441, p. 1-5, 2014.
- CHEN Y. H. et al. Preparation and magnetic properties of Cu-Ni core-shell nanowires in Ion-track templates. *Journal of Wuhan University of Technology - Mater.* v. 30, p. 665-669, 2015.

CHEN Y. H. et al. Temperature- and Angle-Dependent Magnetic Properties of Ni Nanotube Arrays Fabricated by Electrodeposition in Polycarbonate Templates. *Nanomaterials (Basel)*, v. 6, p. 231, 2016

CHENG C. et al. Fabrication and growth mechanism of metal (Zn,Sn) nanotube arrays and metal (Cu, Ag) nanotube/nanowire junction arrays. *Mater. Lett.*, v. 62, p. 1666–1669, 2008.

CHIKAZUMI, S; GRAHAM. *Physics of Ferromagnetism 2e*. Oxford University Press on Demand, 2009.

CHOI, D. et al. Copper Nanotubes for Packaging Applications. *IEEE Aerospace Conference*, p.1-4, 2008.

DAVIS D. M. et al. Magnetoresistance in Electrodeposited CoNiFe/Cu Multilayered Nanotubes. *Electrochemical and Solid-State Letters*, v. 9, p.153-155, 2006.

DAVIS D. M. et al. Electrodeposited, GMR CoNiFeCu Nanowires and Nanotubes from Electrolytes Maintained at Different Temperatures, *Journal of The Electrochemical Society*, v.157, p. 317-322, 2010.

DEDAVID B. A.; GOMES C. I.; MACHADO G. *Microscopia Eletrônica de Varredura: Aplicações e Preparação de Amostras*. Porto Alegre, EDIPUCRS, 2007. 60p.

ESCRIG, J. et al. Angular dependence of coercivity in magnetic nanotubes. *Nanotechnology*, v. 18, p. 445706, 2007.

ESCRIG J. et al. Crossover between two different magnetization reversal modes in arrays of iron oxide nanotubes. *Phys. Rev. B*, v.77, 2008.

FARIA R. N., LIMA L. F. C. P. *Introdução ao Magnetismo dos Materiais*. São Paulo, Livraria da Física, 2005, 107p.

GARCIA J. M. et al. Characterization of Cobalt Nanowires by Means of Force Microscopy. *IEEE Transactions On Magnetism*.v.36,p. 2981-2983, 2000.

GETZLAFF, M. *Fundamentals of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2007.

GONG J. et al. Modeling magnetic nanotubes using a chain of ellipsoid-rings approach. *American Institute of Physics*. v.111, p.063912-1, 2012.

GONZÁLEZ A. L. et al. Spin wave spectrum of magnetic nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v.322, p.530-535, 2010.

GUIMARÃES A. P. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. Livraria da Física, 2009.

HAEHNEL V. Towards smooth and purê iron nanowires grown by electrodeposition in self-organized alumina membranes. *Acta Materialia*. v.58, p.2330–2337, 2010.

- HAN, G. C. et al. Angular dependence of the coercivity and remanence of ferromagnetic nanowire arrays. *Journal of applied physics*, v.93, p.9202-9207, 2003.
- HAN X. F. et al. Structural and magnetic properties of various ferromagnetic nanotubes. *Advanced Materials*. v.21, p.4619-4624, 2009.
- HAUET T. et al. Reversal mechanism, switching Field distribution, and dipolar frustrations in Co/Pt bit pattern media based on auto-assembled anodic alumina hexagonal nanobump arrays. *Physical review B*. v.89, p.174421, 2014.
- JILES, D. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. Iowa, *Springer Science+Business Media*, B.V, 1991, 588p.
- KAUR D. Magnetization reversal studies in structurally tailored cobalt nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v.344, p.72–78, 2013.
- KONISHI Y. et al. Electrodeposition of Cu nanowire arrays with a template. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, v. 559, p. 149-153, 2003.
- KRUPSKAYA Y. et al. Magnetic study of iron-containing carbon nanotubes: Feasibility for magnetic hyperthermia, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.321, p.4067-4071, 2009.
- LANDEROS P. et al. Reversal modes in magnetic nanotubes. *Appl. Phys. Lett*, v.90, p.102501, 2007.
- LEITE, R. C.. Dissertação de Mestrado. Coercividade e Anisotropia Magnética e Magneto-Ópticas em Nanocolóides Magnéticos. (2011).
- LIAO S. H. et al. Characterizations of Anti-Alpha-Fetoprotein-Conjugated Magnetic Nanoparticles Associated with Alpha-Fetoprotein for Biomedical Applications, *Sensors*, v.17, 2017.
- LIN S. C. et al. Electrochemical fabrication and magnetic properties of highly ordered silver–nickel core-shell nanowires. *Journal of Alloys and Compounds*, v.449, p.232–236, 2006.
- LIN W. S. et al. Shape Effects of Iron Nanowires on Hyperthermia treatment. *Journal of Nanomaterials*. v.2013, p.1-6, 2013.
- LIU L. et al. Highly efficient direct electrodeposition of Co–Cu alloy nanotubes in an anodic alumina template. *J. Phys. Chem*, v.112, p.2256–2261, 2008.
- MALISKA A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura; UFSC, Santa Catarina, 2010, p.1-97.
- MOUTINHO J. D. F. *Produção de filmes finos multicamada Al/Ni por eletrodeposição*. 2011, 52p. Dissertação - do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto. Porto. 2011.

MOTOYAMA M. et al. Initial stages of electrodeposition of metal nanowires in nanoporous templates. *Electrochimica Acta*, v.53, p.205-212, 2007.

MOTOYAMA M. et al. Impact of Accompanying Hydrogen Generation on Metal Nanotube Electrodeposition. *Journal of The Electrochemical Society*, v.157, p.357-369, 2010.

NIELSCH K. et al. Hexagonally ordered 100 nm period nickel nanowire arrays. *Applied physics letters*, v.79, p.1360-1362, 2001.

OLIVEIRA B. L. *Síntese De Nanotubos De Carbono (NTC) Por Deposição Química De Vapor Empregando Fe/CaCO<sub>3</sub> E Fe/NTC Como Catalisador*. 2009, 117p. Dissertação – Pós-graduação em Engenharia Química. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro. 2009.

PECHARSKY, V. K. et al. Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. Springer Science, 2005, 713p.

PONROUCH A. et al. Synthesis and characterization of well aligned Ru nanowires and nanotubes. *ECS Trans*, v.25, p.3–11, 2010.

PONTE H. A. *Fundamentos da eletrodeposição*; UFPR, Curitiba, 2008, p.1-28.

PITZSCHEL K. et al. Reversal modes and magnetostatic interactions in Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub>/ZrO<sub>2</sub>/Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> multilayer nanotubes, *Nanotechnology*, v.23, p.1-6, 2012.

PROENCA M. P. et al. Distinguishing nanowire and nanotube formation by the deposition current transients. *Nanoscale Research Letters*. v.280, p.1-9, 2012.

PROENCA, M. P. *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*. Editado por: Manuel Vázquez. Cambridge, Woodhead Publishing, 2015. 817p.

ROSS C. A. et al. Micromagnetic behavior of electrodeposited cylinder arrays. *Physical Review B*. v.65, p.144417, 2002.

ROZMANA K. Z. et al. Electrochemical synthesis and characterization of Fe<sub>70</sub>Pd<sub>30</sub> nanotubes for drug-delivery applications. *Materials Chemistry and Physics*, v.133, p.218– 224, 2012.

SÁ, L. V.. Dissertação de Mestrado. Magnetostricção e Anisotropia Magnética de Filmes de Cobalto em Substratos de Vidro e Silício. (2010).

SALAZAR-ENRIQUEZ C. D. et al. Magnetotransport properties in magnetic nanotubes studied using Monte Carlo simulations. *Physica E*, v.52, p.86–91, 2013.

SHOMBERT H. S. *Simulação Micromagnética Para O Estudo Dos Efeitos De Rugosidade Em Nanofios De Níquel*. 2015, 95p. Dissertação – Pós-Graduação em Física. Universidade Federal de Pernambuco. Recife. 2015.

STONER, E.C. et al. A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys. *IEEE Trans. Magn.* v.27, p.3475–3518, 1991.

SULTAN M. S. Angular dependence of switching behaviour in template released isolated NiFe nanowires. *Physics Letters A*, v.381, p.3896-3903, 2017.

TANIMOTO, Y. et al. Magnetic levitation of plastic chips: applications for magnetic susceptibility measurement and magnetic separation. *Japanese journal of applied physics*, v.44, p.6801, 2005.

TAO, F. et al. Na Easy Way to Construct an Ordered Array of Nickel Nanotubes: The Triblock-Copolymer-Assisted Hard-Template Method. *Advanced Materials*, v.18, p.2161-2164, 2006.

USOVN A. et al. Domain walls and magnetization reversal process in soft magnetic nanowires and nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v.316, p.255-261, 2007.

WANG Y. et al. The synthesis and electrochemical performance of core-shell structured Ni-Al layered Double hydroxide/carbon nanotubes composites, *Electrochimica Acta*, v.222, p.185–193, 2016.

WANG H. et al. Standing [111] gold nanotube to nanorod arrays via template growth. *Nanotechnology*, v.17, p.2689–2694. 2006.

WANG X. W. et al. Template-based synthesis and magnetic properties of Ni nanotube arrays with diferente diameters Materials, *Chemistry and Physics*. v.125, p.1–4, 2011.

XIULI Z. et all. Comparative study in fabrication and magnetic properties of FeNi alloy nanowires and nanotubes. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v.331, p.162-167, 2013.

XU J. Fabrication and magnetic property of monocrystalline cobalt nanowire array by direct current electrodeposition. *Materials Letters*. v.59, p.981-984, 2005.

XU Q. The effect of Co content on the structure and the magnetic properties of  $\text{Co}_x\text{Ni}_{1-x}$  nanotubes, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v.419, p.166-170, 2016.

ZAFAR N. Effects of pH on the crystallographic structure and magnetic properties of electrodeposited cobalt nanowires. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. v.377, 215–219, 2015.

ZDOROVETS, M.V. et al. Effect of ionizing radiation on structural and conductive properties of copper nanotubes. *Physics Letters A*, v.382, p.175-179, 2018.