

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA MARIA
CENTRO DE CIÊNCIAS NATURAIS E EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA**

**NANOTUBOS MAGNÉTICOS SINTETIZADOS
POR ELETRODEPOSIÇÃO EM ALUMINA
ANÓDICA POROSA**

TESE DE DOUTORADO

Dieivase da Silva Chrischon

Santa Maria, RS, Brasil

2016

NANOTUBOS MAGNÉTICOS SINTETIZADOS POR ELETRODEPOSIÇÃO EM ALUMINA ANÓDICA POROSA

Dieivase da Silva Chrischon

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física
da Universidade Federal de Santa Maria (UFSM, RS),
como requisito parcial para a obtenção do grau de
Doutor em Física

Orientador: Prof^o. Dr. Lúcio Strazzabosco Dorneles

Co-orientador: Prof^o. Dr. Manuel Vázquez Villalabeitia

Santa Maria, RS, Brasil

2016

Ficha catalográfica elaborada através do Programa de Geração Automática da Biblioteca Central da UFSM, com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

da Silva Chrischon, Dieivase
Nanotubos Magnéticos Sintetizados Por Eletrodeposição
em Alumina Anódica Porosa / Dieivase da Silva Chrischon.-
2016.
145 p. ; 30 cm

Orientador: Lucio Strazzabosco Dornles
Coorientadores: Manuel Vazquez, Cristina Bran
Tese (doutorado) - Universidade Federal de Santa
Maria, Centro de Ciências Naturais e Exatas, Programa de
Pós-Graduação em Física, RS, 2016

1. Magnetismo 2. Nanotubos magnéticos 3.
Eletrodeposição 4. Alumina anódica I. Strazzabosco
Dornles, Lucio II. Vazquez, Manuel III. Bran, Cristina
IV. Título.

**Universidade Federal de Santa Maria
Centro de Ciências Naturais e Exatas
Programa de Pós-Graduação em Física**

A Comissão Examinadora, abaixo assinada,
aprova a Tese de Doutorado

**NANOTUBOS MAGNÉTICOS SINTETIZADOS POR
ELETRODEPOSIÇÃO EM ALUMINA ANÓDICA POROSA**

elaborada por
Dieivase da Silva Chrischon

como requisito parcial para obtenção do grau de
Doutor em Física

COMISSÃO EXAMINADORA:

Lúcio Strazzabosco Dorneles, Dr.
(Presidente/Orientador)

Alexandre Da Cas Viegas, Dr. (UFSC)

André Gündel, Dr. (UNIPAMPA)

Artur Harres de Oliveira, Dr. (UFSM)

Eleonir João Calegari, Dr. (UFSM)

Santa Maria, 9 de Setembro de 2016.

À minha família

AGRADECIMENTOS

Ao final dessa etapa não poderia deixar de agradecer todas as pessoas que contribuíram, de forma direta ou indireta, para a realização desse trabalho de doutorado. Meus sinceros agradecimentos.

Ao professor Dr. Lucio S. Dorneles, orientação, dedicação, amizade, discussões e importantes ensinamentos.

Aos professores Drs. Luiz Fernando Schelp, Marcos Carara pelos ensinamentos e contribuições para a realização desse trabalho.

A todos os colegas do LMMM: Fábio, Josué, Luciane, Vivian, Diego, Paula, Wagner, Manoela, Junara, Danian, Angélica, Rafael... que foram fundamentais, tanto na realização deste trabalho quando nas risadas, chimarrões, cafés e futebol.

À Saionara, pela ajuda e empenho em resolver os trâmites burocráticos.

Ao professor Dr. Manuel Vazquez, pela acolhida no Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, pela amizade, orientação e importantes contribuições.

À Dra. Cristina Bran, pela orientação, dedicação, amizade, discussões e importantes ensinamentos .

A todos os colegas do laboratório de Nanomagnetism and Magnetization Processes do Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, pelo acolhimento, amizade e ensinamentos durante a realização do Doutorado Sanduíche em Madrid.

A minha família, em especial aos meus pais e minha irmã, que sempre estiveram ao meu lado, incentivando, apoiando e auxiliando em tudo que era possível. Sem eles, certamente, não teria chegado até aqui.

*“Física, lida baguala que em muitos mede medo,
meu xucro ofício que por vício fiz de farra.”*

— ADAPT. A. VIEIRA

RESUMO

Tese de Doutorado
Programa de Pós-Graduação em Física
Universidade Federal de Santa Maria

NANOTUBOS MAGNÉTICOS SINTETIZADOS POR ELETRODEPOSIÇÃO EM ALUMINA ANÓDICA POROSA

AUTOR: DIEIVASE DA SILVA CHRISCHON
ORIENTADOR: LÚCIO STRAZZABOSCO DORNELES
CO-ORIENTADOR: MANUEL VÁZQUEZ VILLALABEITIA
Local da Defesa e Data: Santa Maria, 9 de Setembro de 2016.

Materiais magnéticos quando reduzidos à escala nanométrica promovem o surgimento de novas propriedades e a funcionalização específica dessas nanoestruturas magnéticas são ferramentas chave no desenvolvimento de dispositivos aprimorados para tecnologia da informação (memória e processamento de dados) e detecção. Nesta tese foram sintetizados nanotubos magnéticos eletrodepositados em membranas de alumínio anódico. Foram investigadas as propriedades de redes de nanotubos magnéticos de Ni, Co, FeCo e FeNi, com diferentes parâmetros geométricos. As membranas de óxido de alumínio poroso foram preparadas utilizando o processo de anodização dura, em um regime de auto-ordenação com distâncias entre poros $D_{int}=300\text{nm}$. Este processo oferece vantagens substanciais em relação aos processos convencionais de anodização em termos do tempo de processamento, permitindo um crescimento mais rápido de óxido, com um melhor ordenamento e alta razão de aspecto dos nanoporos. Os nanotubos foram eletrodepositados através do modo potenciostato, utilizando as membranas porosas como base para sua estrutura. Foram obtidas amostras com diâmetro externo de 140nm, 180nm e 220nm. Além disso, os nanotubos apresentam um grau de liberdade adicional dado pela espessura das paredes do tubo. Dessa forma, também foram sintetizados nanotubos com diâmetro externo constante e com diferentes espessuras de parede do tubo. As estruturas e morfologias das amostras sintetizadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de dispersão de raio-x e difratometria de raio-x. A caracterização magnética foi realizada através do magnetômetro de amostra vibrante. Através dos nanotubos com diferentes diâmetros foi possível observar que a anisotropia global da matriz é o resultado da competição entre as interações magnetostáticas, anisotropia magnetocristalina e anisotropia de forma. Com o aumento do diâmetro dos NTs e a diminuição da distância entre eles foi observado que as interações magnetostáticas prevalecem. Nanotubos com diferentes espessuras de parede foram produzidos, mantendo constante o diâmetro externo e a distância entre as estruturas. Através da caracterização dessas estruturas foi observado que para nanotubos próximos, com distâncias menores que seu diâmetro, é a espessura da parede que determina a interação magnética entre os nanotubos da rede. Os processos de inversão de magnetização para NTs com diferentes espessuras de parede foi investigado através da análise do campo coercivo em função do campo aplicado. Mostrando que a mesma estrutura pode apresentar dois tipos de inversão de magnetização, o modo transversal ou vórtice, e que esta inversão pode ser determinada através do ajuste da espessura de parede do NT. O estudo comparativo entre os nanotubos com diferentes composições e parâmetros geométricos mostrou que as propriedades magnéticas são fortemente correlacionadas com os parâmetros geométricos.

Palavras-chave: Nanomagnetismo. Nanotubos Magnéticos. Eletrodeposição em AAO. Membrana anódica.

ABSTRACT

Post-Graduate Program in Physics
Federal University of Santa Maria

NANOTUBOS MAGNÉTICOS SINTETIZADOS POR ELETRODEPOSIÇÃO EM ALUMINA ANÓDICA POROSA

AUTHOR: DIEIVASE DA SILVA CHRISCHON

ADVISOR: LÚCIO STRAZZABOSCO DORNELES

COADVISOR: MANUEL VÁZQUEZ VILLALABEITIA

Defense Place and Date: Santa Maria, September 9st, 2016.

Magnetic materials when reduced to the nanoscale promote the emergence of new properties and the specific functionalization of these magnetic nanostructures are key tools in the development of improved devices for information technology (memory and data processing) and detection. In this thesis were electro-deposited magnetic nanotubes in anodic aluminum membranes. The properties of magnetic nanotube networks of Ni, Co, FeCo and FeNi with different geometric parameters were investigated. The porous aluminum oxide membranes were prepared using the hard anodizing process, in a self-ordering regime with pore distances $D_{int}=300\text{nm}$. This process offers substantial advantages over conventional anodizing processes in terms of processing time, allowing for faster oxide growth, with better arrangement and high aspect ratio of nanopores. The nanotubes were electrodeposited through the potentiostat mode, using porous membranes as the basis for their structure. Samples with external diameter of 140nm, 180nm and 220nm were obtained. In addition, the nanotubes have an additional degree of freedom given by the thickness of the tube walls. In this way, nanotubes with constant external diameter and different wall thicknesses of the tube were also synthesized. The structure and morphologies of the synthesized samples were characterized by scanning electron microscopy, x-ray dispersion spectroscopy and x-ray diffraction. The magnetic characterization was performed through the vibrating sample magnetometer. Through the nanotubes with different diameters it was possible to observe that the global anisotropy of the matrix is the result of the competition between the magnetostatic interactions, magnetocrystalline anisotropy and form anisotropy. With the increase of the diameter of NTs and the decrease of the distance between them it was observed that the magnetostatic interactions prevail. Nanotubes with different wall thicknesses were produced, maintaining constant the external diameter and the distance between the structures. Through the characterization of these structures it was observed that for nearby nanotubes, with distances smaller than their diameter, it is the wall thickness that determines the magnetic interaction between the nanotubes of the network. The magnetization inversion processes for NTs with different wall thicknesses were investigated through the analysis of the coercive field as a function of the applied field. It can be seen that the same structure can present two types of magnetization inversion, the transverse mode or vortex, and that this inversion can be determined by adjusting the NT wall thickness. The comparative study between the nanotubes with different compositions and geometric parameters showed that the magnetic properties are strongly correlated with the geometric parameters.

Keywords: Nanomagnetism, magnetic nanotubes, electrodeposition, anodic membrane..

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 –	Representação da estrutura geométrica de um nanotubo.....	19
Figura 2.1 –	Dois tipos de membranas AAO formadas em eletrólitos neutro (não poroso) e ácido (poroso), respectivamente [1].	23
Figura 2.2 –	Diagramas esquemáticos de membrana AAO não porosa formada sob tensão constante. (a) Transiente $J-t$. (b) Alterações dimensionais antes e depois do processo de anodização.	24
Figura 2.3 –	Diagramas esquemáticos de membrana AAO porosa formada sob tensão constante. (a) Transiente $J-t$ e a cinética de crescimento de óxido poroso sobre alumínio. (b) Alterações dimensionais antes e depois do processo de anodização.	25
Figura 2.4 –	Imagem da superfície de fratura de uma membrana AAO porosa, correspondente às fases iniciais do processo de formação de poros (40V, 0,3M de eletrólito de ácido oxálico, 5°C)	26
Figura 2.5 –	Representação de uma (a) membrana porosa de alumínio anódico (AAO) e (b) vista da seção transversal. (c), (d) e (e) imagens de microscopia eletrônica de uma membrana porosa AAO, mostrando superfície superior, camada de barreira, e superfície inferior, respectivamente. Adaptado de [2]. ...	27
Figura 2.6 –	Imagem de TEM vista no plano de (a) H_3PO_4 – membrana AAO e mapas de raio-x correspondente aos elementos: (b) fósforo, (c) oxigênio e (d) alumínio. Reproduzido de [3].	29
Figura 2.7 –	Dependência do diâmetro do poro (D_p) em membranas AAO porosas (formadas em uma solução eletrolítica com concentração de 1% de ácido fosfórico em 250V) sobre o tempo de ataque químico (t_{etch}) em 5% de H_3PO_4 a 30°C (a) e 40°C (b).	30
Figura 2.8 –	Parâmetros típicos de condições de anodização e as características morfológicas das membranas nanoporosas de alumina resultantes [1].	31
Figura 2.9 –	Imagens de microscopia eletrônica de varredura de membranas AAO sintetizadas em ácido sulfúrico 0,3 M a 25 V (a); ácido oxálico a 0,3 M a 40 V (b); e 0,1 M de ácido fosfórico a 195 V (C). Adaptado de [4]	31
Figura 2.10 –	Relação da distância entre poros (D_{int}) em função do potencial de anodização para diferentes eletrólitos utilizados no processo de MA. Reproduzido de [1].	32
Figura 2.11 –	Relação da distância entre poros (D_{int}) em função do potencial de anodização para diferentes eletrólitos utilizados no processo de HA. Reproduzido de [1].	34
Figura 3.1 –	Diagramas representativos que mostram o alinhamento dos momentos magnéticos em diferentes tipos de materiais magnéticos. (a) Ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos, e (c) alinhamentos ferrimagnéticos.....	36
Figura 3.2 –	Representação dos momentos magnéticos dentro dos domínios em materiais ferromagnéticos. Na esquerda a representação de um estado desmagnetizado, em que os momentos magnéticos variam de domínio a domínio. E na direita o estado saturado, no qual todos os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente quando um campo magnético externo suficiente para saturar o material é aplicado [5].	36

Figura 3.3 – Curvas de magnetização para três diferentes estruturas. (a) CCC (Fe); (b) CFC (Ni); (c) HCP (Co). Reproduzido de [6]	38
Figura 3.4 – Diagrama esquemático demonstrando a alteração no comprimento do material Δl , como um resultado da aplicação de um campo magnético externo H_{ext} , com efeito magnetostrictivo positivo $+\Delta L$ e negativo $-\Delta L$	39
Figura 3.5 – Representação esquemática de um campo magnético uniforme mostrando o campo de desmagnetização H_d criado pelos momentos magnéticos não compensados na superfície.	40
Figura 3.6 – Ciclo de histerese para um material ferromagnético [7].	42
Figura 3.7 – Modos de inversão da magnetização: coerente (C), vórtex (V) e transversal (T). L representa o comprimento do NT, w_v e w_T representam a largura de uma parede de domínios de vórtex e transversal, respectivamente. Reproduzido de [8].	42
Figura 3.8 – Representação esquemática da distribuição da magnetização calculada nas paredes de domínio (transversal, vórtex, ramo e sela) em um corte da seção transversal da parede de um tubo magnético. Reproduzido de [46].	44
Figura 3.9 – Arranjo hexagonal de nanotubos magnéticos separados por uma distância interaxial D_{int}	46
Figura 3.10 – Interações magnéticas (δH_u) extraídos a partir de diagramas de FORC em função do diâmetro do poro (D_p). Reproduzido de [9].	47
Figura 3.11 – Ilustração do estado misto em nanotubos magnéticos. Dentro da região média a magnetização é uniforme, ao passo que nos extremos têm domínios de vórtice incompletos. Reproduzido de [10].	48
Figura 3.12 – Medidas de magnetização para conjunto de NTs de Co/CoO, ilustrando o efeito de exchange bias, com campo aplicado paralelo e perpendicular à estruturas dos nanotubos, com temperatura de 6K [11].....	49
Figura 4.1 – Abordagens de nanofabricação <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> . Reproduzido de [12].	52
Figura 4.2 – Etapas do processo de síntese dos nanotubos na membrana porosa anódica. .	53
Figura 4.3 – Fluxograma representativo da etapas de preparação da membrana porosa anódica.	54
Figura 4.4 – Sistema de polimento eletroquímico da membrana de alumínio.	54
Figura 4.5 – Sistema experimental para anodização das membranas de alumínio, utilizando ácido oxálico.....	55
Figura 4.6 – Estágios do processo de anodização da membrana de alumínio utilizando ácido oxálico.	56
Figura 4.7 – Representação do processo de remoção da camada de alumínio da membrana porosa.	57
Figura 4.8 – Aparato experimental da célula utilizada para remover o alumínio da membrana, utilizando solução química composta por $CaCl_2 + HCl + H_2O$	58
Figura 4.9 – Representação da remoção da camada de barreira e abertura dos poros da membrana anódica.....	58
Figura 4.10 – Sistema de remoção da camada de barreira utilizando $H_3PO_4(5\%)$ com temperatura controlada de $35^\circ C$	59
Figura 4.11 – Vista esquemática de uma célula eletroquímica de três elétrodos normalmente usados para a eletrodeposição de metais e ligas.	61
Figura 4.12 – Sistema de eletrodeposição dos nanotubos na membrana anódica	62
Figura 4.13 – Representação esquemática do eletrodo de trabalho depositado de um lado da membrana por pulverização catódica.	63

Figura 4.14 – (a) Imagem de MEV de uma membrana de alumina porosa ilustrando a camada de ouro depositada nas paredes laterais dos poros. (b) Representação esquemática de um contacto metálico depositado na parte inferior de um poro, formando arestas nas paredes laterais que servem como pontos de nucleação para o crescimento de NTs. Adaptado de [12].	64
Figura 4.15 – Comparação dos estágios de eletrodeposição de NTs(a) e NWs(b) com potencial constante e representação do transiente de corrente durante o processo.	67
Figura 4.16 – Representação do modelo proposto por por Fukunaka [13]. Adaptado [12]. .	70
Figura 4.17 – Nanotubos de ouro com diferentes espessuras espessuras. Tempo de eletrodeposição de (a) 90 segundos e (b) 50 segundos. Reproduzido de [12].	71
Figura 5.1 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da membrana anódica porosa de alumínio.	74
Figura 5.2 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana anódica porosa.	74
Figura 5.3 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana porosa anódica de alumínio com o eletrodo de trabalho de ouro.	75
Figura 5.4 – Imagem de MEV da superfície da membrana com os nanotubos após a remoção do ouro.	76
Figura 5.5 – Espessura de parede dos NTs em função do tempo de deposição do eletrodo de trabalho.	77
Figura 5.6 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para nanotubos de níquel com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.	78
Figura 5.7 – Medida de difratometria de raio-x para nanotubos de níquel com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.	79
Figura 5.8 – Ciclos de histerese de nanotubos de níquel com diâmetros de 140 nm, 180 nm e 220 nm. Em vermelho(●) campo magnético aplicado paralelo aos nanotubos e em preto(■) campo magnético perpendicular aos nanotubos.	80
Figura 5.9 – Evolução do campo coercivo (H_c) e remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de níquel.	81
Figura 5.10 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para nanotubos de cobalto com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.	82
Figura 5.11 – Medida de difratometria de raio-x para nanotubos de cobalto com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.	82
Figura 5.12 – Ciclos de histerese de nanotubos de cobalto com diâmetros de 140nm, 180nm e 220nm. Em vermelho(●) campo magnético aplicado paralelo aos nanotubos e em preto(■) campo magnético perpendicular aos nanotubos.	83
Figura 5.13 – Evolução do campo coercivo (H_c) e remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de cobalto.	83
Figura 5.14 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para nanotubos de <i>FeCo</i> com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.	84
Figura 5.15 – Medida de espectroscopia de raio-X por dispersão em energia para nanotubos de FeCo.	85
Figura 5.16 – Medidas de difratometria de raio-x para nanotubos de <i>FeCo</i> com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.	86
Figura 5.17 – Ciclos de histerese de nanotubos de FeCo com diâmetros de 140nm, 180nm e 220nm. Em vermelho(●) campo magnético aplicado paralelo aos nanotubos e em preto(■) campo magnético perpendicular aos nanotubos.	86

Figura 5.18 – Evolução do campo coercivo (H_c) e remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de $FeCo$	87
Figura 5.19 – Imagens de microscopia eletrônica de varredura para nanotubos de FeNi com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.	88
Figura 5.20 – Medida de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia para nanotubos de FeNi.	89
Figura 5.21 – Medida de difratometria de raio-x para nanotubos de $FeNi$ com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.	89
Figura 5.22 – Ciclos de histerese de nanotubos de $FeNi$ com diâmetros de 140nm, 180nm e 220nm. Em vermelho(●) campo magnético aplicado paralelo aos nanotubos e em preto(■) campo magnético perpendicular aos nanotubos.	90
Figura 5.23 – Evolução do campo coercivo (H_c) e remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de $FeNi$	91
Figura 5.24 – Difrátogramas de raio-x para nanotubos de níquel com diferentes espessuras de parede.	92
Figura 5.25 – Curvas de magnetização para NTs com diferentes espessuras de parede.	93
Figura 5.26 – Evolução do campo coercivo(a) e da remanência(b) para os nanotubos de níquel com diferentes espessuras de parede.	94
Figura 5.27 – Dependência da coercividade com o ângulo do campo aplicado(esquerda) e dependência da remanência em função do campo aplicado(direita).	95
Figura 5.28 – Difrátogramas de raio-x para nanotubos de cobalto com diferentes espessuras de parede.	96
Figura 5.29 – Curvas de magnetização para NTs com diferentes espessuras de parede.	97
Figura 5.30 – Evolução do campo coercivo(a) e da remanência(b) para os nanotubos de cobalto com diferentes espessuras de parede.	98
Figura 5.31 – Dependência da coercividade com o ângulo do campo aplicado(esquerda) e dependência da remanência em função do campo aplicado(direita).	99
Figura 5.32 – Difrátogramas de raio-x para nanotubos de $FeCo$ com diferentes espessuras de parede.	100
Figura 5.33 – Curvas de magnetização para NTs com diferentes espessuras de parede.	101
Figura 5.34 – Evolução do campo coercivo(a) e da remanência(b) para os nanotubos de $FeCo$ com diferentes espessuras de parede.	102
Figura 5.35 – Dependência da coercividade com o ângulo do campo aplicado(esquerda) e dependência da remanência em função do campo aplicado(direita).	103
Figura 5.36 – Difrátogramas de raio-x para nanotubos de $FeNi$ com diferentes espessuras de parede.	104
Figura 5.37 – Curvas de magnetização para NTs de $FeNi$ com diferentes espessuras de parede.	105
Figura 5.38 – Evolução do campo coercivo(a) e da remanência(b) para os nanotubos de $FeNi$ com diferentes espessuras de parede.	106
Figura 5.39 – Dependência da coercividade com o ângulo do campo aplicado(esquerda) e dependência da remanência em função do campo aplicado(direita) para NTs de $FeNi$	107
Figura 5.40 – Representação de NTs de cobalto com a camada de óxido. (a)Vista superior da membrana; (b)seção transversal e (c)estrutura NT. Adaptado de [11].	108
Figura 5.41 – Microscopia eletrônica de varredura de NTs de níquel com tratamento térmico ($T=600^{\circ}C$, $T=800^{\circ}C$, $T=1000^{\circ}C$) durante uma hora.	109

Figura 5.42 – Difractometria de raio-x para nanotubos de níquel com diferentes temperaturas de tratamento térmico.	110
Figura 5.43 – Medidas de magnetização para nanotubos de níquel com diferentes tratamentos térmicos.	111
Figura 5.44 – Evolução da coercividade e remanência para nanotubos de níquel em função da temperatura.	112
Figura 5.45 – Difractometria de raio-x para nanotubos de cobalto com diferentes temperaturas de tratamento térmico.	113
Figura 5.46 – Medidas de magnetização para nanotubos de cobalto com diferentes tratamentos térmicos.	114
Figura 5.47 – Evolução da coercividade e remanência para nanotubos de cobalto em função da temperatura.	115
Figura A.1 – Representação do princípio de pulverização catódica.	130
Figura A.2 – Sistema de deposição de ouro.	130
Figura A.3 – Alvo de ouro.	131
Figura B.1 – Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.	132
Figura C.1 – Representação das partes de um microscópio eletrônico de varredura - MEV.	133
Figura D.1 – Difração de dois planos cristalinos paralelos, segundo a formulação de Bragg.	135
Figura D.2 – Difractômetro de Raio-X Brüker D8 Advance com goniômetro na geometria Bragg-Brentano.	135
Figura E.1 – Representação de um magnetômetro de amostra vibrante.	136
Figura E.2 – Representação de um magnetômetro de gradiente de campo alternado.	137
Figura A.1 – Representação do sistema de anodização, vista explodida.	140
Figura A.2 – Representação do sistema de anodização, vista em corte.	141
Figura B.1 – Representação do sistema de eletrodeposição, vista explodida.	142
Figura B.2 – Representação do sistema de eletrodeposição, vista em corte.	143
Figura C.1 – Representação da célula eletroquímica, vista explodida.	144
Figura C.2 – Representação da célula eletroquímica, vista em corte.	144

LISTA DE APÊNDICES

APÊNDICE A – Pulverização Catódica de Ouro	130
APÊNDICE B – Eletrodo de Referência	132
APÊNDICE C – Microscópio Eletrônico de Varredura	133
APÊNDICE D – Difratometria de Raio-X	134
APÊNDICE E – Magnetômetros	136

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

NTs	Nanotubos
NWs	Nanofios
NRs	Nanobastões
NPs	Nanopartículas
L	Comprimento do nanotubo
D	Diâmetro do nanotubo
t_w	Espessura da parede do nanotubo
D_p	Diâmetro do poro
D_{int}	Distância média entre poros
nn	nanômetros
nm	micrômetros
0D	materiais nanométricos zero-dimensionais
1D	materiais nanométricos unidimensionais
2D	materiais nanométricos bidimensionais
MA	Anodização leve (<i>mild anodization</i>)
HA	Anodização dura (<i>hard anodization</i>)
AAO	Membrana anódica porosa (<i>anodic aluminum oxides</i>)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
VSM	magnetômetro de amostra vibrante
AGFM	magnetômetro de gradiente de campo alternado
<i>Permalloy</i>	Nome comercial liga magnética níquel-ferro
Py	<i>Permalloy</i>

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	19
1.1 Motivação	20
1.2 Objetivo e Desenvolvimento da Tese	20
2 ALUNIMA ANÓDICA POROSA	22
2.1 Tipos de membrana de óxido de alumínio anódico	23
2.1.1 Membranas AAO não porosas.....	23
2.1.2 Membranas AAO porosas.....	24
2.2 Estrutura das Membras AAO Porosas	26
2.3 Composição Química da Célula Unitária	28
2.3.1 Camada externa.....	28
2.4 Estados de anodização	29
2.4.1 Anodização Leve (<i>Mild Anodization</i>).....	30
2.4.2 Anodização Dura (<i>Hard Anodization</i>).....	32
3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS NANOTUBOS	35
3.1 Materiais Ferromagnéticos	35
3.2 Anisotropia Magnética	37
3.2.1 Anisotropia Magnetocristalina.....	37
3.2.2 Anisotropia Magnetoelástica.....	39
3.2.3 Anisotropia de Forma.....	39
3.3 Magnetismo de Nanotubos Ferromagnéticos	40
3.4 Ciclos de Histerese	41
3.5 Mecanismos de Inversão da Magnetização	41
3.5.1 Paredes de Domínio Magnéticas.....	43
3.5.2 Dependência Angular da Coercividade.....	44
3.5.3 Interações de NTs.....	46
3.6 Propriedades Magnéticas Dependentes da Temperatura	48
3.7 Aplicações de Nanotubos Magnéticos	50
4 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS	52
4.1 Membrana Porosa Anódica	53
4.1.1 Preparação do substrato.....	54
4.1.2 Anodização Dura.....	55
4.1.3 Remoção do Alumínio.....	57
4.1.4 Remoção Camada de Barreira e Abertura dos Poros.....	57
4.2 Eletrodeposição	58
4.2.1 Conceitos Básicos de Eletrodeposição.....	59
4.2.1.1 Eletrodeposição Potenciostática.....	61
4.3 Configuração Experimental Eletrodeposição	62
4.3.1 Eletrodo de trabalho.....	63
4.3.2 Solução eletrolítica.....	64
4.3.3 Tempo de deposição.....	66
4.3.4 Ajustando o Potencial Aplicado.....	66
4.3.5 Diferentes Taxas de Crescimento.....	68
4.3.6 Formação de Bolhas de Hidrogênio.....	69
4.3.7 Controlando a Espessura da Parede do Tubo.....	71
4.3.7.1 Tempo de Deposição.....	71

4.3.7.2 Espessura do Eletrodo de Trabalho	72
4.3.7.3 Potencial Aplicado	72
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	73
5.1 Membrana de Alumina Anódica Porosa.....	73
5.2 Eletrodo de Trabalho.....	75
5.3 Nanotubos com Diferentes Diâmetros	77
5.3.1 Nanotubos de Níquel	78
5.3.1.1 Estrutura e Morfologia NTs de Níquel.....	78
5.3.1.2 Caracterização Magnética NTs de Níquel.....	79
5.3.2 Nanotubos de Cobalto	81
5.3.2.1 Estrutura e Morfologia dos NTs de Cobalto.....	81
5.3.2.2 Caracterização Magnética dos NTs de Cobalto.....	82
5.3.3 Nanotubos de <i>FeCo</i>	84
5.3.3.1 Estrutura e Morfologia dos NTs de <i>FeCo</i>	84
5.3.3.2 Caracterização Magnética dos NTs de <i>FeCo</i>	85
5.3.4 Nanotubos de <i>FeNi</i>	88
5.3.4.1 Estrutura e Morfologia dos NTs de <i>FeNi</i>	88
5.3.4.2 Caracterização Magnética dos NTs de <i>FeNi</i>	90
5.4 Nanotubos com Diferentes Espessuras de Parede	91
5.4.1 Nanotubos de Níquel	92
5.4.1.1 Caracterização Estrutural	92
5.4.1.2 Caracterização Magnética	93
5.4.2 Nanotubos de Cobalto	96
5.4.2.1 Caracterização Estrutural	96
5.4.2.2 Caracterização Magnética	96
5.4.3 Nanotubos de <i>FeCo</i>	100
5.4.3.1 Caracterização Estrutural	100
5.4.3.2 Caracterização Magnética	100
5.4.4 Nanotubos de <i>FeNi</i>	104
5.4.4.1 Caracterização Estrutural	104
5.4.4.2 Caracterização Magnética	105
5.5 Tratamento Térmico de NTs	108
5.5.1 Nanotubos de Níquel	109
5.5.1.1 Caracterização Estrutural	109
5.5.1.2 Caracterização Magnética	109
5.5.2 Nanotubos de Cobalto	112
5.5.2.1 Caracterização Estrutural	112
5.5.2.2 Caracterização Magnética	112
6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	116
6.1 Perspectivas e Trabalhos Futuros	117
REFERÊNCIAS	118
APÊNDICES.....	129
ANEXOS	139

1 INTRODUÇÃO

Ao reduzir um material magnético à escala nanométrica novas propriedades emergem, além do interior vazio dos NTs, este tipo de estrutura fornece graus de liberdade adicionais, como a espessura da parede, oxidação, funcionalização ou enchimento das paredes do tubo interior, que podem ser sintonizados para obter diferentes comportamentos magnéticos. A capacidade de variar as propriedades magnéticas de NTs manipulando sua morfologia também impulsionou a pesquisa de configurações tubulares mais complexas, como NTs núcleo-casca [11, 14, 15]. Nesta seção será apresentado a motivação do trabalho, objetivos e desenvolvimento da tese.

Os materiais em escala nanométrica podem ser classificados com base em suas características referentes à dimensionalidade exibida. Nanomateriais bidimensionais (2D) apresentam uma de suas dimensões na escala nanométrica, como por exemplo os filmes finos. Quando exibem duas dimensões nanométricas são classificados como unidimensionais (1D). Nesta categoria enquadram-se os nanofios e nanotubos. Os materiais classificados como zero-dimensionais (0D), apresentam todas as dimensões em escala nanométrica, como é o caso dos pontos quânticos semicondutores [16].

Os nanotubos magnéticos tem atraindo cada vez mais a atenção para a investigação de suas propriedades magnéticas básicas. Por causa de sua geometria, essas estruturas podem ter diferentes aplicações, como em eletroeletrônica, spintrônica, meios de gravação magnética, e biotecnologia. Estruturas na forma de tubo são caracterizadas geometricamente por um comprimento L , um diâmetro D e espessura de parede t_w .

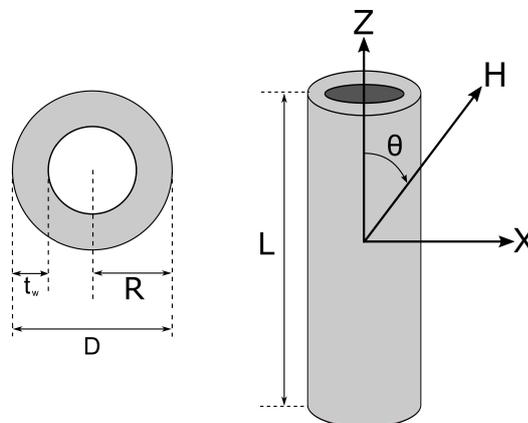


Figura 1.1: Representação da estrutura geométrica de um nanotubo.

Os nanotubos apresentam um grau de liberdade adicional dado pela espessura das paredes do tubo (t_w). Este parâmetro tem sido visto como altamente influenciável nas propriedades magnéticas dessas estruturas. Embora apresente grande potencial tecnológico desenvolvimento de dispositivos aprimorados para tecnologia da informação (memória e processamento de dados) e detecção, diversas propriedades básicas ainda precisam ser entendidas e dominadas.

1.1 Motivação

Nanoestruturas com alta relação de aspecto são potenciais candidatos para aplicações em dispositivos de armazenamento, sensores, chips biomédicos e transportadores de droga magneticamente assistida. Simulações micromagnéticas e alguns trabalhos experimentais têm mostrado que mudanças nas propriedades geométricas de nanotubos influenciam diretamente nas propriedades magnéticas dessas estruturas. As potencialidades dessas estruturas motivou a realização da síntese de nanotubos magnéticos de alta relação de aspecto, utilizando membranas anódicas porosas, produzidas por um único processo de anodização dura. E através da variação dos parâmetros geométricos das amostras investigar as propriedades magnéticas que impulsionam aplicações futuras.

1.2 Objetivo e Desenvolvimento da Tese

Este trabalho tem como objetivo produzir membranas porosas de alumina anódica e utilizá-las como estrutura para sintetizar nanotubos magnéticos através do processo de eletrodeposição, buscando um entendimento detalhado dos processos de fabricação das amostras e as propriedades magnéticas dessas nanoestruturas. As nanoestruturas foram produzidas e caracterizadas no *Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid-ICMM*, no laboratório de *Nanomagnetism and Magnetization Processes* durante a realização do doutorado sanduíche em Madri, Espanha. Além disso, caracterizações adicionais foram realizadas no Laboratório de Magnetismo e Materiais Magnéticos, na Universidade Federal de Santa Maria-UFSM, em Santa Maria-RS, Brasil.

Para melhor entendimento o trabalho está dividido em cinco partes. No capítulo 2 é apresentado uma revisão sobre alumina anódica porosa, que serve de estrutura para o crescimento dos nanotubos. Nesse capítulo é discutido o processo de anodização, responsável pela formação do óxido de alumínio poroso. Além disso, é apresentada uma descrição da estrutura, composição da membrana, estados de anodização e as principais soluções utilizadas para

sintetizar a membrana porosa.

O capítulo 3 faz uma abordagem sobre as propriedades dos materiais ferromagnéticos com ênfase nas propriedades magnéticas dos nanotubos, uma vez que, ao reduzir um material magnético à escala nanométrica novas propriedades emergem. E ao final do capítulo são apresentadas algumas das aplicações de nanotubos magnéticos.

O capítulo 4 aborda o processo de síntese eletroquímica dos nanotubos. Neste capítulo todas as etapas para obtenção das amostras, desde o processo de preparação e limpeza da membrana de alumínio até o processo de obtenção dos nanotubos são descritos em detalhes. Além dos processos de cada etapa, são detalhados os sistemas experimentais e equipamentos utilizados.

O capítulo 5 faz uma abordagem sobre os resultados obtidos nesse trabalho. Na primeira parte é apresentado a caracterização das membranas porosas obtidas através do processo de anodização. Na sequência são apresentados os resultados para os nanotubos de níquel, cobalto, ligas de $FeCo$ e $FeNi$, sintetizados através do processo de eletrodeposição em alumina anódica porosa, com diferentes configurações geométricas (variação do diâmetro, comprimento e espessura da parede).

Por fim, no capítulo 6 são apresentadas as conclusões dessa tese, destacando os pontos fundamentais para o processo de síntese das estruturas na forma de nanotubos e as principais características desses materiais sintetizados. Além disso, são apresentadas as perspectivas futuras para dar continuidades a este trabalho. Ao final do texto são encontrados apêndices e anexos, contendo informações e revisões suplementares.

2 ALUNIMA ANÓDICA POROSA

Os materiais porosos são classificados geralmente em três categorias, de acordo com as dimensões laterais de seus poros, seguindo as sugestões dadas pela União Internacional de Química Pura e Aplicada: microporos (tamanho dos poros <2 nm), mesoporos (tamanho dos poros entre 2 e 50 nm), e macroporos (tamanho de poros >50 nm) [17]. Estes tipos de materiais têm sido amplamente exploradas para a sua utilização numa ampla variedade de aplicações, tais como membranas de separação de gás ou líquido, purificação, catálise, dispositivos e sensores microelectrônicos, ou andaimes para o crescimento guiada de tecidos em Bioengenharia [18].

As membranas porosas de alumina anódica são formadas através do crescimento auto-organizado de óxido de alumínio (Al_2O_3) durante a anodização eletroquímica do Al através de um processo controlado de tensão ou corrente aplicada, temperatura do eletrólito, e o pH. Nas últimas duas décadas, essas estruturas têm sido utilizadas em vários tipos de nano-dispositivos funcionais devido às suas características geométricas (tamanho de poro uniforme, alinhamento, espaçamento entre os poros e profundidade de poro) [19, 20]. Devido ao seu elevado impacto tecnológico, uma grande variedade de métodos para fabricar esses materiais porosos têm sido desenvolvidos. Entre eles, o ataque eletroquímico corrosivo a substratos de alumínio (Al) por um processo de anodização é uma das abordagens convencionais utilizadas na maioria das vezes [21]. Os poros cilíndricos e uniformes são organizados periodicamente em uma matriz hexagonal regular, os quais podem ter diâmetros na ordem de dezenas de nanômetros a várias centenas de nanômetros, com comprimento que varia entre 10 nm e 100 nm, dependendo das condições de anodização.

Além dos parâmetros de rede geometricamente controláveis da estrutura porosa, este materiais devem satisfazer certos requisitos para serem compatíveis com condições de processamento. Desta forma, a membrana modelada deve ser isolante elétrica para ser utilizada em processos de crescimento com molde assistido, através do processo de eletrodeposição. Também deve ser quimicamente e termicamente inerte durante os procedimentos de síntese.

Esse modelo de membrana porosa tem sido empregado com sucesso em uma grande variedade de materiais, incluindo polímeros, cerâmicas, semicondutores e metais. A deposição eletroquímica, habitualmente mais conhecida como electrodeposição, têm sido amplamente explorada, este procedimento ocorre através de uma electrólise resultando na deposição de material sólido sobre um electrodo. Quando o processo de eletrodeposição está confinado no interior

dos poros das membranas que servem de molde, é possível produzir materiais nanocompósitos e, após a remoção da membrana, estruturas independentes são obtidas. Assim, membranas porosas, com tamanhos desejados e arranjo geométrico de nanocanais, são utilizados para o crescimento de materiais metálicos e magnéticos na forma de nanofios (NWs), nanobastões (NRs) ou nanotubos (NTs), utilizando as técnicas de deposição eletroquímica.

Este capítulo faz uma abordagem dos princípios fundamentais de fabricação das membranas porosas de alumina através do processo de anodização que são utilizadas como matriz e molde para a fabricação dos nanotubos magnéticos.

2.1 Tipos de membrana de óxido de alumínio anódico

Membranas de óxido de alumínio anódico (*anodic aluminum oxides - AAO*) podem possuir duas morfologias diferentes (Fig. 2.1): do tipo não porosa e do tipo poroso. Qual será formada depende da natureza química do eletrólito utilizado.

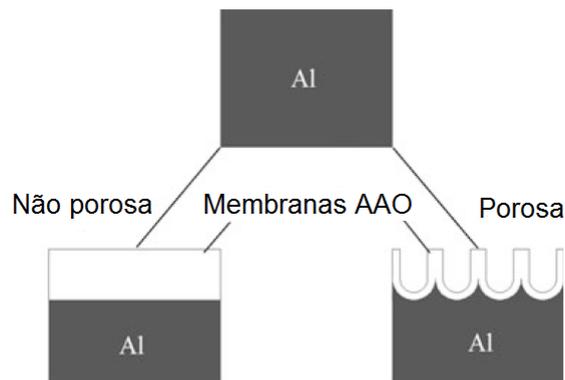


Figura 2.1: Dois tipos de membranas AAO formadas em eletrólitos neutro (não poroso) e ácido (poroso), respectivamente [1].

2.1.1 Membranas AAO não porosas

Membranas AAO não porosas também são chamadas de membranas barreira AAO. Neste caso, a camada de óxido anódico é compacta, amorfa, uniforme em espessura de até várias centenas de nanômetros, e completamente insolúvel nos eletrólitos formados. Durante o processo de crescimento das membranas de AAO não porosas sob potencial constante, a densidade de corrente de anodização (J) diminui exponencialmente com o tempo (t) (Fig. 2.2(a)).

A variável J corresponde a corrente elétrica (J_e) e a corrente iônica (J_i). Num campo elétrico (E) de alta intensidade no óxido, $J = J_e + J_i \approx J_i \cdot J_i$ pode ser descrita pela lei

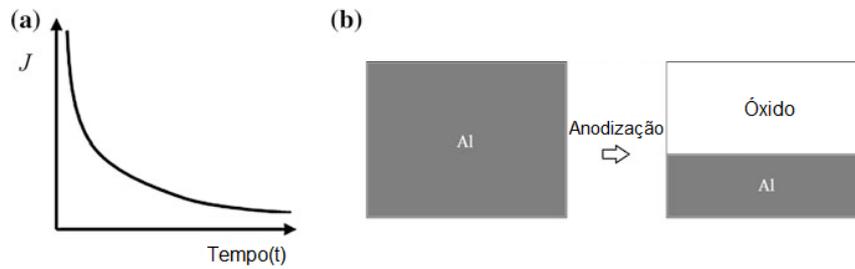


Figura 2.2: Diagramas esquemáticos de membrana AAO não porosa formada sob tensão constante. (a) Transiente J - t . (b) Alterações dimensionais antes e depois do processo de anodização.

exponencial de Guntherschulze e Betz [22] como

$$J_i = J_0 \exp(\beta E), \quad (2.1)$$

onde J_0 e β são constantes do material dependentes da temperatura; E é uma função da tensão de anodização (U), a queda de potencial para o metal/óxido ($U_{m/o}$) e a interface óxido eletrólito ($U_{o/e}$), respectivamente [23].

$$E_{t_b} = U - U_{m/o} - U_{o/e}, \quad (2.2)$$

onde t_b é a espessura da camada de barreira. Em geral, $U_{m/o}$ e $U_{o/e}$ são muito pequenos em comparação com o valor de U . Portanto, E pode ser expressa aproximadamente como [24]

$$E \approx U/t_b. \quad (2.3)$$

As equações (2.1) e (2.3) colocam um limite superior para a espessura da membrana AAO não porosa. Idealmente, o óxido da barreira pode ser formada a 100% de eficiência de corrente (ηJ).

2.1.2 Membranas AAO porosas

Diferente das membranas AAO não porosas, a espessura das membranas AAO porosas é independente da tensão de anodização (U) e pode ser de até várias centenas de micrômetros. De acordo com a constante de U , a curva $J - t$ pode ser dividida em quatro fases (Fig. 2.3(a)).

Após a aplicação de um potencial de anodização (U) constante, a corrente elétrica (J) atingirá um valor elevado rapidamente, o que pode ser atribuído ao processo eletrolítico da água. Imediatamente, uma camada fina e compacta de óxido começa a formar sobre a superfície de alumínio que está em contacto com o eletrólito (Fase I). Nesta fase, a espessura da

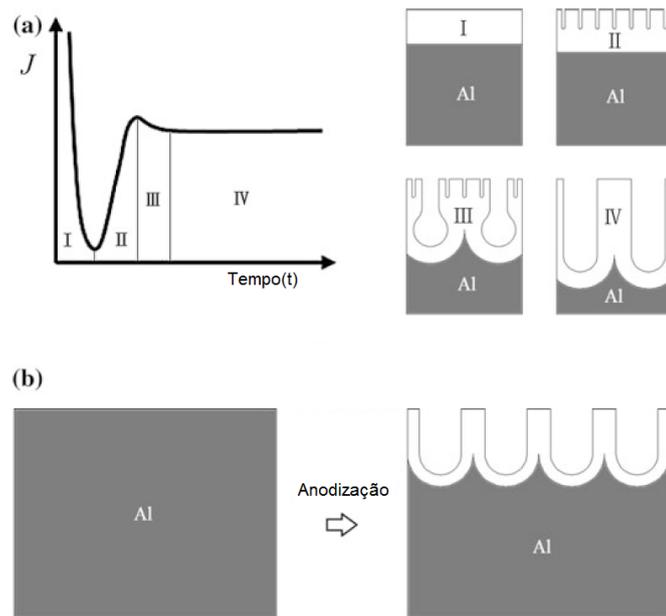


Figura 2.3: Diagramas esquemáticos de membrana AAO porosa formada sob tensão constante. (a) Transiente $J-t$ e a cinética de crescimento de óxido poroso sobre alumínio. (b) Alterações dimensionais antes e depois do processo de anodização.

camada de óxido aumenta rapidamente, o que significa que a resistência total aumentará correspondentemente. Portanto, J irá diminuir abruptamente para alcançar o valor mínimo no modo potencioestático, quando a espessura da camada de barreira aumenta de um certo valor (Fase II) [24, 25]. Neste estágio, Parkhutik sugeriu que caminhos relativamente finos podem ser formados na camada inicial de óxido antes da formação de poros reais [25]. O possível mecanismo de formação dos percursos têm sido investigados e relatado por diversos grupos. O'Sullivan e colaboradores relataram que J concentra-se em defeitos da camada de óxido inicial, o que resulta em uma camada de barreira espessante não-uniforme. As vias e poros reais podem crescer na parte mais fina da camada de barreira [26]. Além disso, Thompson sugeriu que as vias podem ser originadas a partir do local de quebra da camada de barreira de óxido inicial por causa da tensão de tração cumulativa [27]. A Figura 2.4 mostra a imagem da seção transversal da membrana AAO porosa, correspondente ao processo inicial de formação dos poros. Pode ser observado que algumas das vias continuam crescendo, formando assim poros reais, enquanto que outras vias param o seu crescimento.

De acordo com estes resultados, J irá aumentar gradualmente para uma região de valor máximo por causa da diminuição da resistência total, ou seja, caminhos e formação de canais de poros na camada de barreira de óxido inicial (Fase III). À medida que ocorre o processo de ano-

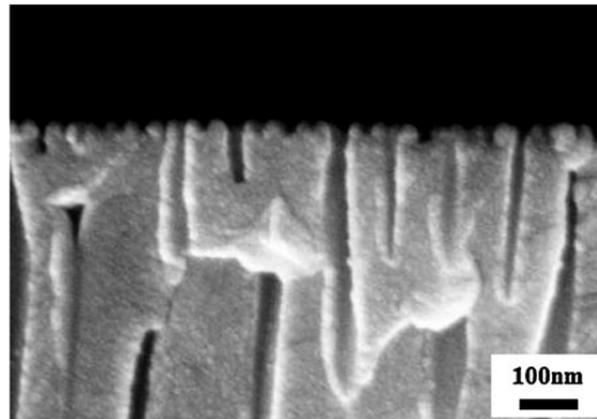


Figura 2.4: Imagem da superfície de fratura de uma membrana AAO porosa, correspondente às fases iniciais do processo de formação de poros (40V, 0,3M de electrólito de ácido oxálico, 5°C)

dização, o tamanho dos poros vai aumentar, por se fundir com os poros vizinhos, o que resulta numa densidade de poros decrescente. Portanto, J diminuirá a partir do valor máximo regional para um valor estável (Estágio IV), devido ao equilíbrio dinâmico da formação e dissolução de AAO [24, 28].

Neste caso, o óxido anódico é ligeiramente solúvel no eletrólito formado. A espessura da membrana porosa AAO é proporcional a integral da densidade de corrente para o tempo,

$$Q = \int J dt \quad (2.4)$$

onde Q é a carga passando durante um tempo Δt , e J é a densidade de corrente no tempo t .

2.2 Estrutura das Membras AAO Porosas

Em 1995 e 1997, Masuda e colaboradores propuseram um processo de anodização de dois passos e um processo de pré-texturização para a fabricação de membranas porosas AAO, respectivamente [29, 30]. Através da formação de dentes no alumínio, um arranjo de poros altamente ordenada era obtida. Membranas AAO porosas são constituídas por numerosas células unitárias hexagonais, formando uma estrutura do tipo favo de mel. A Fig. 2.5 mostra esquematicamente uma estrutura idealizada da membrana porosa, em conjunto com imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) de cada parte de sua estrutura.

A camada de óxido poroso formado no substrato de alumínio contém um grande número de poros que são paralelos entre si. Cada nanoporo cilíndrico e o seu óxido envolvente constituem uma célula hexagonal alinhados em relação à superfície do metal. Cada nanoporo na

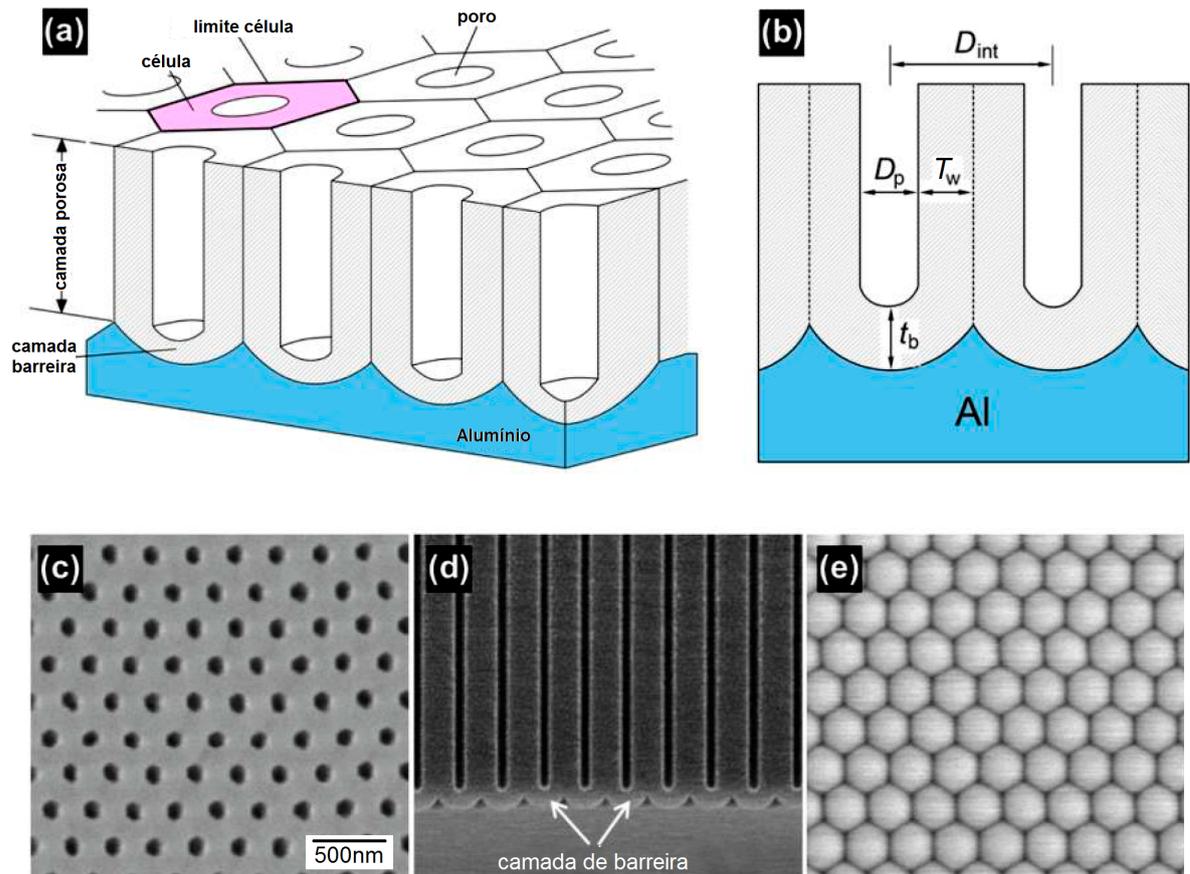


Figura 2.5: Representação de uma (a) membrana porosa de alumínio anódico (AAO) e (b) vista da seção transversal. (c), (d) e (e) imagens de microscopia eletrônica de uma membrana porosa AAO, mostrando superfície superior, camada de barreira, e superfície inferior, respectivamente. Adaptado de [2].

interface metal/óxido é fechada por uma fina camada de óxido de barreira com uma morfologia aproximadamente hemisférica. Sob condições de anodização adequadas, as células de óxido são auto-organizados para formar uma estrutura hexagonal de pacotes fechados, conforme visto na Fig. 2.5(e). Por outro lado, a superfície do alumínio após a remoção completa da camada de óxido poroso é texturizada com matrizes de características côncavas. A espessura da camada porosa AAO no alumínio é proporcional à carga total (Q_C) envolvidas na oxidação eletroquímica. Portanto, a profundidade dos nanoporos de óxido é facilmente ajustável, de algumas dezenas de nanômetros até centenas de micrômetros, controlando o tempo de anodização (t). Em geral, a estrutura porosa AAO auto-ordenada é muitas vezes definida através de vários parâmetros estruturais, tais como a distância entre poros (D_{int}), diâmetro de poro (D_p), a espessura da camada de barreira (t_b), espessura de parede do poro (T_w), a densidade de poro (ρ_p), e a porosidade (P). Para AAO porosa idealmente ordenada, estes parâmetros podem ser obtidos

através de uma análise geométrica simples:

$$D_{int} = D_p + 2t_w, \quad (2.5)$$

$$\rho_p = \left(\frac{2}{\sqrt{3}D_{int}^2} \right) \times 10^{14} \text{ cm}^{-2}, \quad (2.6)$$

$$P(\%) = \left(\frac{\pi}{2\sqrt{3}} \right) \left(\frac{D_p}{D_{int}} \right) \times 100. \quad (2.7)$$

Estes parâmetros são dependentes principalmente do tipo de solução eletrolítica, potencial de anodização (U), densidade de corrente de anodização (J) e da temperatura (T) [1].

2.3 Composição Química da Célula Unitária

Thompson e Wood sugeriram que a composição química da camada interior é relativamente pura e composta por alumina densa, enquanto que a da camada externa é hidróxido de alumínio com contaminação de íon de radical ácido [31]. A relação de espessura do interior das camadas exteriores é determinado pelos tipos de soluções eletrolíticas, na ordem: ácido sulfúrico < ácido oxálico < ácido fosfórico < ácido crômico.

Recentes análises químicas microscópicas feitas por Le Coz revelaram que as membranas AAO porosas são compostas principalmente de hidróxido de alumínio $\text{Al}(\text{OH})_3$, oxi-hidróxido AlOOH e hidreto de alumina Al_2O_3 (Fig. 2.6) [3]. Diferentes partes da célula unitária tem uma composição química heterogênea. Para membranas AAO porosas formadas numa solução electrolítica de ácido fosfórico, as composições químicas são $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot x_1\text{H}_2\text{O}$ para as camadas interiores, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,24\text{AlPO}_4 \cdot x_3\text{H}_2\text{O}$ para a camada externa, e $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 0,018\text{AlPO}_4 \cdot x_2\text{H}_2\text{O}$ para a haste intersticial. De acordo com uma forte irradiação de feixe de elétrons, a camada interior é mais facilmente cristalizado do que a camada exterior.

2.3.1 Camada externa

Uma das características mais importantes de membranas AAO porosas é que o diâmetro do poro (D_p) pode ser controlado precisamente pelo tempo de ataque químico (t_{etch}) e a temperatura [1]. Como mostrado na Fig. 2.7, D_p é linearmente dependente do t_{etch} em uma dada temperatura. Quando a temperatura é elevada, consequentemente, a taxa de ataque química é alta.

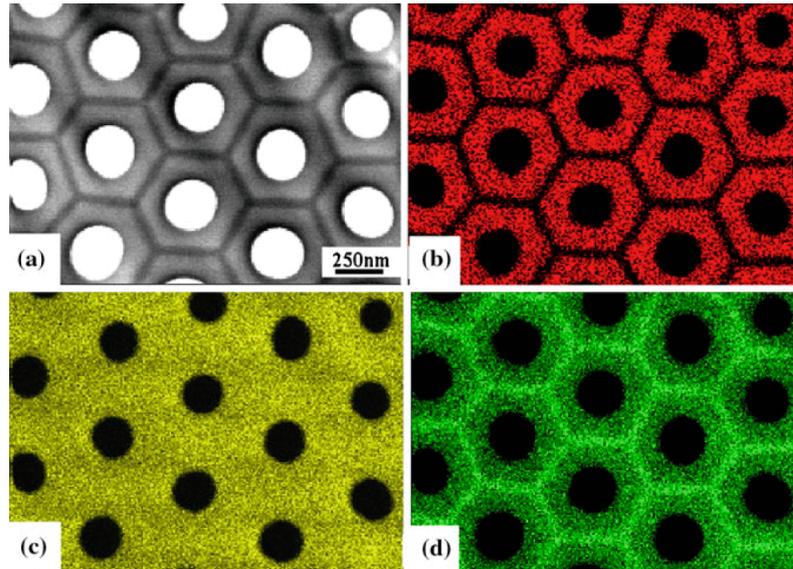


Figura 2.6: Imagem de TEM vista no plano de (a) H_3PO_4 – membrana AAO e mapas de raio-x correspondente aos elementos: (b) fósforo, (c) oxigênio e (d) alumínio. Reproduzido de [3].

A camada exterior pode ser dissolvida para formar o $Al(OH)_3$ durante o processo hidrotérmico. À medida que o $Al(OH)_3$ é muito menos estável, a seguinte reação química pode ocorrer a uma temperatura relativamente baixa:



Portanto, através de um tratamento hidrotérmico simples e, subsequentemente, um ataque químico seletivo da camada interna, podem ser sintetizadas estruturas altamente uniformes de alumínio oxi-hidróxido ($AlOOH$), como nanofibras, nanobastões e nanotubos. As morfologias dos produtos hidrotérmicos são determinadas pelo D_p , pela espessura da camada exterior, e pela temperatura hidrotérmica, simultaneamente.

2.4 Estados de anodização

A morfologia e o arranjo dos poros no interior da membrana AAO porosa são regidas pelas reações químicas ocorridas nas interfaces camada/eletrólito, camada interna/camada exterior e interfaces de camada/metal interior.

Durante o processo de anodização, a dissolução do óxido é sempre acompanhada pela formação de um novo óxido. A taxa de dissolução v_d e da taxa de formação v_f nas interfaces são dependentes da tensão de anodização (U) e a da espessura da camada de barreira (t_b).

O processo de anodização potencioestática (potencial constante) é amplamente aplicado

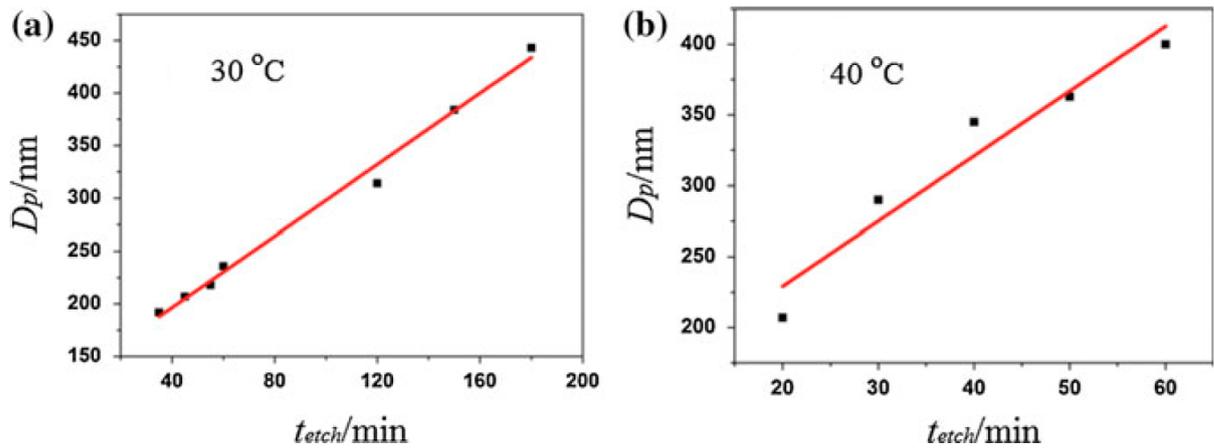


Figura 2.7: Dependência do diâmetro do poro (D_p) em membranas AAO porosas (formadas em uma solução eletrolítica com concentração de 1% de ácido fosfórico em 250V) sobre o tempo de ataque químico (t_{etch}) em 5% de H_3PO_4 a 30°C (a) e 40°C (b).

para a fabricação de membranas AAO porosas, devido ao fácil e preciso controle dos parâmetros estruturais. Além disso, o processo de anodização é ainda dividido em dois tipos: anodização leve (*mild anodization* - MA) e anodização dura (*hard anodization* - HA). Para anodização em estado estacionário, as taxas v_d e v_f vão equilibrar, os poros vão crescer diretamente e ser paralelos um ao outro.

2.4.1 Anodização Leve (*Mild Anodization*)

Membranas AAO fabricadas pelo processo de anodização leve convencional, de um passo, geralmente apresenta poros desordenados na sua superfície, mas ordenamento de células do lado inferior, isto é, a camada de barreira de superfície. Com base neste resultado, Masuda e colaboradores fabricaram estruturas porosas de AAO altamente ordenada em 1995, pela primeira vez, utilizando um processo de MA potencioestática de duas fases [29]. Depois disso, vários processos de MA têm sido investigados e propostos para a fabricação de diversos tipos de AAO poroso, que podem ser usados para uma grande gama de aplicações. Atualmente, há três regimes de crescimento bem conhecidos para processos de MA, com eletrólitos de ácido sulfúrico (H_2SO_4), ácido oxálico ($H_2C_2O_4$) e ácido fosfórico (H_3PO_4), com suas respectivas condições e características apresentadas na tabela a seguir.

As características morfológicas das membranas de alumina porosas podem ser sintonizado escolhendo cuidadosamente as condições utilizadas durante o processo de anodização

Figura 2.8: Parâmetros típicos de condições de anodização e as características morfológicas das membranas nanoporosas de alumina resultantes [1].

Eletrólito	Potencial Anodização(V)	Temperatura (°C)	Diâmetro médio do poro D_p (nm)	Distância média entre poros D_{int} (nm)
Sulfúrico (0,3M)	25	0-1	25	65
Oxálico (0,3M)	40	1-3	35	105
Fosfórico (0,1M)	195	0-1	220	490

de duas etapas. As condições mais comuns utilizadas para a fabricação de membrana porosa altamente ordenadas são apresentados na tabela 2.8, em conjunto com o diâmetro dos poros e distância entre poros resultante. Imagens ilustrativas de microscopia eletrônica de varredura de membranas de alumina obtido por sulfúrico (25 V), oxálico (40 V), e soluções de ácido fosfórico (195 V) são apresentados na Fig. 2.10. Além disso, o ataque químico em solução de H_3PO_4 pode ser utilizado para aumentar de uma forma controlada o diâmetro de poro das membranas, mantendo constante a distância entre poros [32, 33].

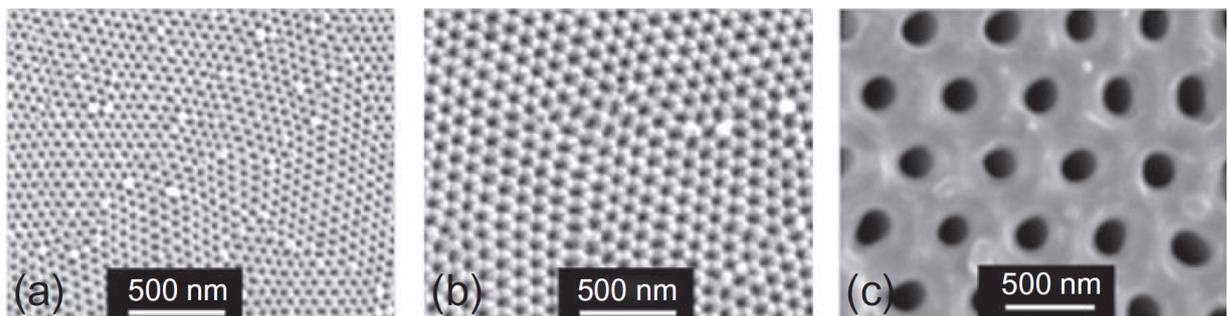


Figura 2.9: Imagens de microscopia eletrônica de varredura de membranas AAO sintetizadas em ácido sulfúrico 0,3 M a 25 V (a); ácido oxálico a 0,3 M a 40 V (b); e 0,1 M de ácido fosfórico a 195 V (C). Adaptado de [4]

Usando como um modelo ou material funcional, os parâmetros estruturais da membrana porosa AAO, especialmente o D_{int} e D_p irão influenciar o seu desempenho diretamente no processo de deposição das nanoestruturas no interior dos poros. O D_p pode ser ajustado por meio de um processo de corrosão ainda mais ácido, o máximo D_p é dependente da D_{int} e o diâmetro entre poros pode ser facilmente ajustado através do potencial U .

Além das condições de fabricação mencionadas anteriormente (utilizando ácido sulfúrico, oxálico, e ácido fosfórico), têm sido relatados muitos outros processos de fabricação das membranas. É importante ressaltar que, para cada solução eletrolítica, há uma janela de

auto-ordenação ótima, onde os processos de anodização obtêm arranjos de poros altamente ordenados. A fim de alargar essa janela, muito trabalhos têm sido realizados, por exemplo, ajustando a concentração de eletrólitos e modificando o eletrólito com aditivos .

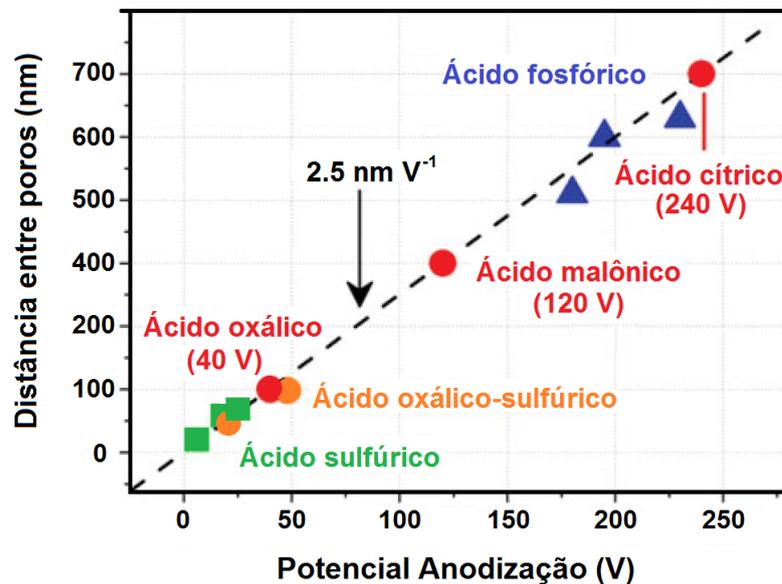


Figura 2.10: Relação da distância entre poros (D_{int}) em função do potencial de anodização para diferentes eletrólitos utilizados no processo de MA. Reproduzido de [1].

2.4.2 Anodização Dura (*Hard Anodization*)

Embora a maior parte das membranas AAO porosas possam ser fabricados por processos de anodização leve, que têm boa reprodutibilidade e confiabilidade, ainda existem alguns problemas: estes processos geralmente requerem um tempo extremamente longo para obter arranjo de poros altamente ordenados, e suas janelas de auto-ordenação são estreitas. Estas desvantagens limitam as suas aplicações práticas em larga escala. Com o objetivo de resolver esses problemas, os processos de anodização têm atraído muita atenção ao longo dos últimos anos [1].

Comparado com processos de anodização leve, as investigações de processos anodização dura (HA), também têm uma história consideravelmente longa devido às exigências para a indústria de acabamento de superfície de alumínio e suas ligas. Os processos de HA típicos, são caracterizados por um maior potencial U , maior J e maior taxa de crescimento AAO. No entanto, embora vários processos HA têm sido investigados pela indústria, a uniformidade das células e a ordenação da membrana porosa resultante têm sido insatisfatória para suas aplicações em nanotecnologia , até o desenvolvimento de novos processos de HA [1]. Em 2005, Chu

e colaboradores [34] relataram processos de HA em eletrólito de ácido sulfúrico, e um potencial U de até $70V$ pode ser obtido, o que é consideravelmente mais elevada do que a tensão de ruptura ($U_b = 27V$). Utilizando um eletrólito pré-anodizado, foram obtidas membranas AAO com poros idealmente ordenados, D_{int} entre 90-100 nm, potencial 40 – 70V e 160 – 200 $mAcm^2$ (0, 1 – 10 °C). A corrente elétrica J é significativamente maior do que a dos processos convencionais de MA, resultando numa taxa de crescimento muito mais rápida da membrana porosa AAO [34].

Utilizando um sistema de eletrólito à base de ácido oxálico, Lee e colaboradores [2] propuseram um novo regime para o processo de anodização dura em membranas de alumínio, aplicando potencias de 100 – 150V, que são três vezes maior do que potenciais de anodização convencionais que utilizam ácido oxálico [29, 35]. Para suprimir os efeitos de degradação e permitir o crescimento de óxido uniforme com alta voltagem ($> 100V$), verificou-se que uma camada de óxido (espessura > 400 nm) deve ser formada sobre a superfície do substrato de alumínio antes de realizar o processo de HA. Esta camada de óxido protetora pode ser gerado por anodização no substrato de alumínio utilizando as mesmas condições de MA, por exemplo, ácido oxálico(0, 3M) em 40V durante 5 – 10 minutos. Subsequentemente, a tensão de anodização é aumentada lentamente para uma voltagem de formação de destino (100 – 150V) para HA a uma velocidade de $0,5 - 0,9Vs^{-1}$ e a HA é continuada sob um potencial constante. A camada de óxido da superfície proporciona sítios de nucleação de poros uniforme na fase inicial de alta tensão de anodização. Esse processo de anodização é acompanhada por uma grande evolução de calor, que deve ser eficazmente removida usando uma instalação eletroquímica adequada. Usando este método, foi possível fabricar membranas porosas AAO com $D_{int}=220-300$ nm sob 110 – 150V e 30 – 250 $mA cm^{-2}$ (1 – 2°C) [2].

Além disso, Li e colaboradores [36] relataram um processo de HA utilizando um sistema de eletrólito à base de ácido fosfórico. Membranas porosas de AAO altamente ordenadas com $D_{int} = 320-380nm$ foram fabricadas aplicando um potencial 195V e com parâmetros de 150–400 $mAcm^{-2}$, –10 – 0°C, pela adição da quantidade apropriada de etanol no electrólito [36]. Usando esses novos processos de HA, membranas porosas deAAO com taxa de crescimento rápido, poros altamente ordenadas, uma nova largura de janela para esse processo pode ser obtida, ampliando suas aplicações práticas em grande medida [1]. A Fig. 2.11 apresenta a relação entre o potencial de anodização U e D_{int} para processos de HA em membranas porosas de AAO com os respectivos sistemas de eletrólitos usados.

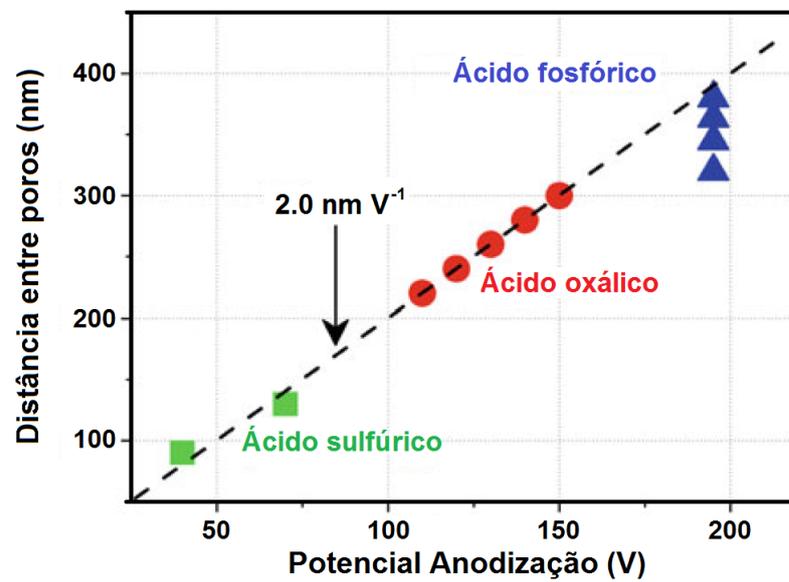


Figura 2.11: Relação da distância entre poros (D_{int}) em função do potencial de anodização para diferentes eletrólitos utilizados no processo de HA. Reproduzido de [1].

3 PROPRIEDADES MAGNÉTICAS DOS NANOTUBOS

Nanoestruturas magnéticas na forma de nanotubos e nanofios estão atraindo muito interesse em conexão com seu impressionante comportamento magnético e sua aplicação em tecnologias avançadas. A funcionalização específica oferece novas oportunidades na energia e desenvolvimentos ambientais (por exemplo, capacitores eletroquímicos ou sistemas magneto-calóricos), bem como tratamentos biomédicos. Atualmente, o crescimento eletroquímico assistido por modelo demonstrou ser um método muito bem-sucedido para a produção de sistemas em nanoescala, com características cilíndricas quase ideais. Mais tipicamente, as membranas de óxido de alumínio anódico (AAO) são empregadas como matrizes para crescer matrizes de nano-objetos colunares com geometria ajustável, graças à sua versatilidade e baixo custo [7, 12, 37].

Este capítulo apresenta uma descrição das propriedades dos materiais ferromagnéticos e faz uma abordagem das principais propriedades magnéticas das estruturas em forma de nanotubos. Por fim, apresenta algumas potencialidades e aplicações dos NTs.

3.1 Materiais Ferromagnéticos

Materiais ferromagnéticos podem ser definidos como os materiais que têm uma magnetização espontânea, mesmo quando não há nenhum campo magnético externo aplicado [5]. Exemplos destes materiais são: ferro, cobalto, níquel, alguns elementos de terras raras (por exemplo, escândio, ítrio gadolínio, neodímio, samário e) e suas ligas. Com estes materiais, a magnetização espontânea máxima e mínima pode ser obtida em zero Kelvin e a temperatura de Curie, respectivamente, enquanto que acima da temperatura de Curie os materiais ferromagnéticos apresentam propriedades paramagnéticas em que os momentos magnéticos são distribuídos aleatoriamente quando não há campo aplicado [7].

Existem diferentes tipos de materiais magnéticos espontâneos que são classificados de acordo com a orientação relativa e magnitude dos momentos magnéticos em relação uns aos outros. A Fig. 3.1 mostra um diagrama esquemático para o arranjo dos momentos magnéticos em materiais ferromagnéticos, antiferromagnéticos e ferrimagnéticos. Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos mais próximos estão alinhados paralelamente em algumas regiões, como mostrado esquematicamente na Fig. 3.1(a). Os momentos magnéticos em materiais antiferromagnéticos estão alinhados anti-paralelos, 3.1(b). Exemplos de materiais anti-

ferromagnéticos incluem cromo, manganês e os óxidos de metais de transição, tais como FeO , CoO , NiO e MnO . Ferrimagnetismo é um caso especial de ferromagnetismo e estes materiais são geralmente referidos aos ferrites, onde os momentos magnéticos em diferentes sítios da rede são alinhados em sentidos opostos e com grandezas diferentes de tal forma como ilustrado na Fig. 3.1(c) [38].

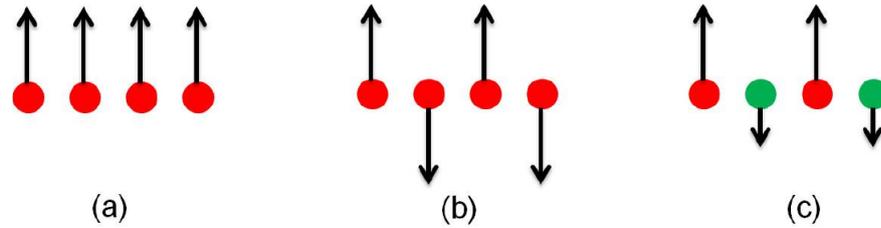


Figura 3.1: Diagramas representativos que mostram o alinhamento dos momentos magnéticos em diferentes tipos de materiais magnéticos. (a) Ferromagnéticos, (b) antiferromagnéticos, e (c) alinhamentos ferrimagnéticos.

Os alinhamentos dos momentos magnéticos em pequenas regiões dentro desses materiais são conhecidos como domínios magnéticos. No estado desmagnetizado, a orientação dos momentos magnéticos varia de domínio para o domínio e a magnetização da rede cristalina é zero, $\sum M = 0$ [5, 39], como mostrado na Fig. (3.2)(a). Quando um campo magnético externo é aplicado, os domínios que alinhados no sentido oposto ao campo são reduzidas e com o aumento do campo todos os momentos magnéticos vão estar orientados para a direção do campo resultante [5]. Se o campo for suficiente para orientar todos os domínios, o material atinge a magnetização de saturação Fig. 3.2(b).

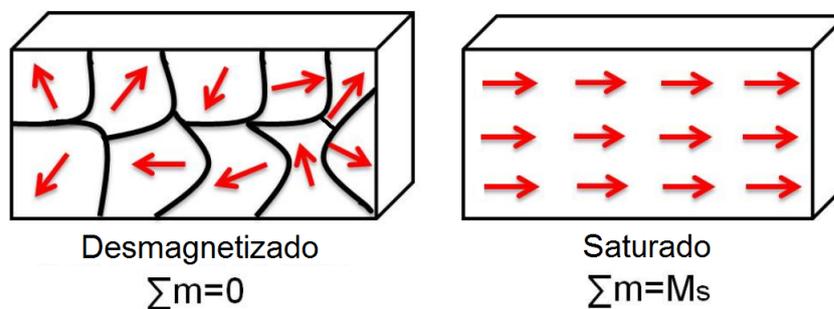


Figura 3.2: Representação dos momentos magnéticos dentro dos domínios em materiais ferromagnéticos. Na esquerda a representação de um estado desmagnetizado, em que os momentos magnéticos variam de domínio a domínio. E na direita o estado saturado, no qual todos os momentos magnéticos estão alinhados paralelamente quando um campo magnético externo suficiente para saturar o material é aplicado [5].

3.2 Anisotropia Magnética

Os momentos magnéticos dentro dos materiais ferromagnéticos preferem alinhar-se em uma certa direção, este fenômeno é conhecido como anisotropia magnética [6]. Existem duas principais fontes de anisotropia magnética em materiais ferromagnéticos em função da sua origem. A primeira é de origem interna devido ao acoplamento spin-órbita e inclui tanto a anisotropia magnetocristalina e anisotropia magnetoelástica. A segunda categoria é denominada magnetostática ou anisotropia de forma, que é a anisotropia mais significativa em nanoestruturas (NWs e NTs) e a sua origem está relacionada com as interações dipolo-dipolo. Estes anisotropias influenciam fortemente o comportamento de magnetização global dos nanomateriais ferromagnéticos e a forma dos laços de histerese [12].

3.2.1 Anisotropia Magnetocristalina

Nos materiais ferromagnéticos, os momentos magnéticos são geralmente orientadas ao longo de um determinado eixo cristalográfico conhecido como o eixo de fácil magnetização. Em contrapartida, a direção ao longo da qual é difícil de alinhar os momentos magnéticos é referido como eixo de difícil magnetização. Este fenômeno é conhecido como anisotropia magnetocristalina. Esta anisotropia é devido ao mecanismo chamado de acoplamento spin-órbita [40].

Como exemplo, as curvas de magnetização à temperatura ambiente de *Fe*, *Ni* e *Co* medidos ao longo de todos os eixos cristalográficos são apresentados na Fig.3.3. *Fe* e *Ni* têm estrutura cristalina cúbica de corpo centrado (CCC) e cúbica de face centrada (CFC), respectivamente [6]. É mais fácil magnetizar o *Fe* até à saturação ao longo do eixo [100] que no eixo [111]. Portanto, o eixo [100] é o eixo de fácil magnetização para o *Fe*. Para o *Ni*, o eixo [111] é o eixo de fácil magnetização e o eixo [100] é a direção de difícil magnetização. Por outro lado, *Co* tem uma estrutura hexagonal de corpo centrado (HCP) e o eixo *c* é o eixo de fácil magnetização, ao passo que todos os outros eixos são difíceis de magnetizar [6].

A energia necessária para superar o acoplamento spin-órbita, de forma a rodar os momentos magnéticos de um material ferromagnético longe de um eixo fácil é conhecida como energia magnetocristalina [6]. Em uma estrutura cúbica, tais como *Fe* e *Ni*, a energia de anisotropia magnetocristalina (E_{mag}), é dada por uma expansão em série em termos dos ângulos entre a direção da magnetização e o eixo cúbico, definidos como α_1 , α_2 , e α_3 , como se segue [6]:

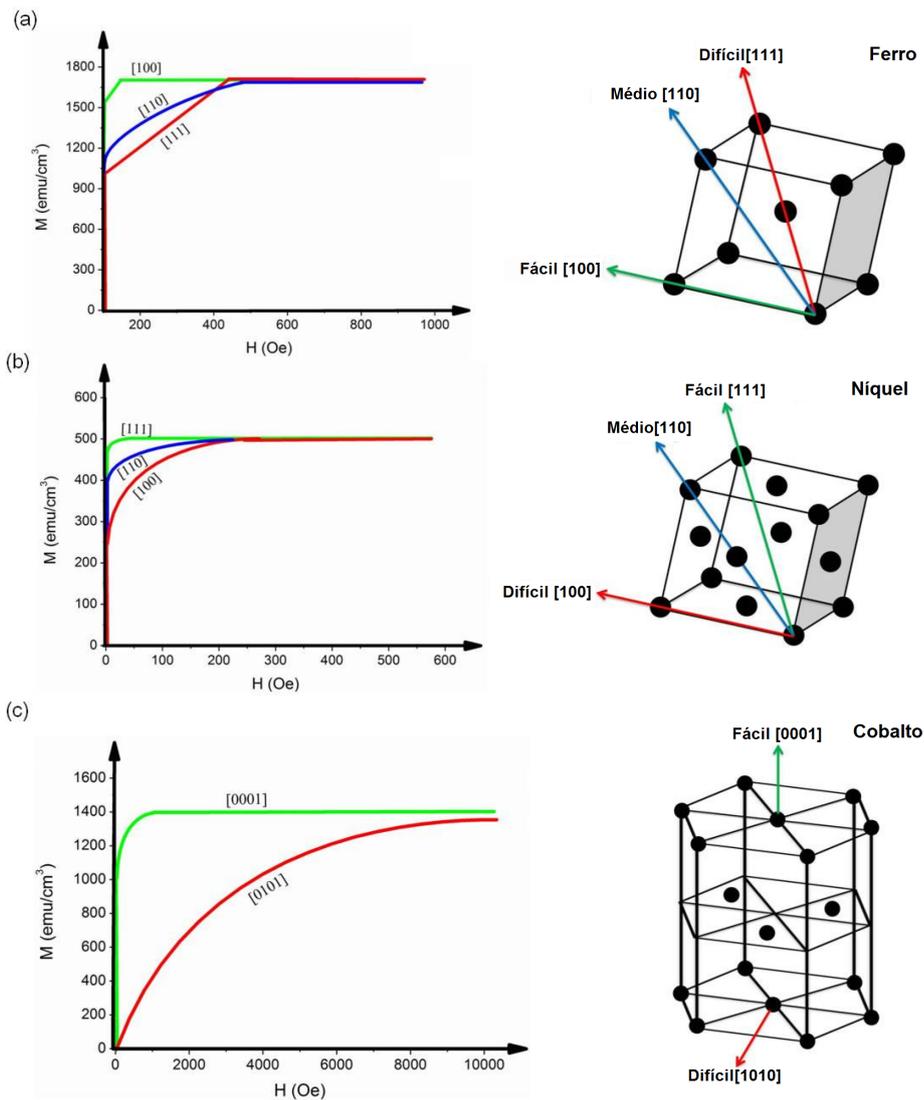


Figura 3.3: Curvas de magnetização para três diferentes estruturas. (a) CCC (Fe); (b) FCC (Ni); (c) HCP (Co). Reproduzido de [6]

$$E_{mag} = K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2 + \alpha_3^2\alpha_1^2) + K_2(\alpha_1^2\alpha_2^2\alpha_3^2) + \dots, \quad (3.1)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são conhecidos como constantes de anisotropia magnetocristalina para um material particular, a uma determinada temperatura. A anisotropia magnetocristalina pode ter um efeito significativo sobre as propriedades magnéticas bem como nos processos de reversão magnetização de nanoestruturas ferromagnéticas.

3.2.2 Anisotropia Magnetoelástica

A anisotropia magnetoelástica está associada com a magnetoestricção, que é a mudança nas dimensões de um material ferromagnético sob a aplicação de um campo magnético externo [6]. A magnetoestricção, λ , é definida como a mudança fracional, $(\Delta l/l)$, em um material de comprimento, l , como resultado da magnetização de um material no seu estado de saturação. A Fig. 3.4 mostra uma representação esquemática da variação do comprimento do material como um resultado da aplicação do campo magnético.

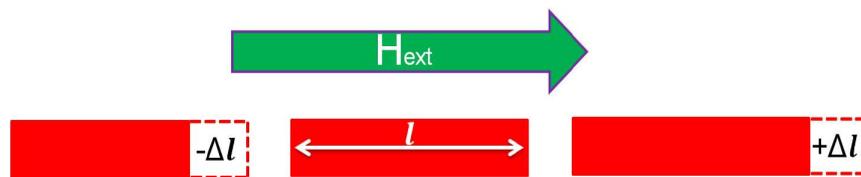


Figura 3.4: Diagrama esquemático demonstrando a alteração no comprimento do material Δl , como um resultado da aplicação de um campo magnético externo H_{ext} , com efeito magnetostriectivo positivo $+\Delta L$ e negativo $-\Delta L$.

A energia de anisotropia magnetoelástica induzida, E_{me} , para estruturas cúbicas pode ser escrita como:

$$E_{me} = \frac{3}{2}(\lambda_s \sigma \sin^2 \theta), \quad (3.2)$$

onde λ_s representa a variação média do comprimento ao longo das duas direções, σ é a tensão longitudinal aplicada no material e θ é o ângulo entre a mudança medida no comprimento e a magnetização de saturação.

3.2.3 Anisotropia de Forma

É igualmente fácil magnetizar um material magnético em forma de esfera ao longo de qualquer sentido na ausência de anisotropia magnetocristalina, enquanto que as formas não esféricas são mais facilmente magnetizadas ao longo dos seus eixo mais longo do que o seu eixo curto [6]. Este fenômeno é conhecido como anisotropia de forma que surge a partir da interação dipolar magnética.

Considerando um ímã uniformemente magnetizado, como mostrado na Fig. 3.5, a densidade do fluxo magnético, B , é contínua. No entanto, a descontinuidade material pode levar à formação de pólos livres nas extremidades. Os pólos criam um campo magnético, H , fora e

dentro do ímã em forma de barra [6]. O campo magnético no interior do ímã atua na direção oposta aos momentos magnéticos e, conseqüentemente, atua para desmagnetizar o ímã. Este campo auto-desmagnetizante é muito importante, uma vez que afeta tanto o campo magnético efetivo como influencia o comportamento de magnetização dos materiais magnéticos.

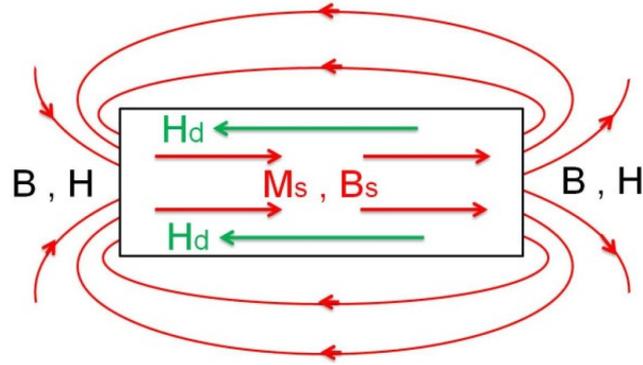


Figura 3.5: Representação esquemática de um campo magnético uniforme mostrando o campo de desmagnetização H_d criado pelos momentos magnéticos não compensados na superfície.

O campo desmagnetizante, H_d , é proporcional a magnetização do material e é dado por [41]:

$$H_d = -N_d M, \quad (3.3)$$

onde, N_d é conhecido como o fator desmagnetizante ou coeficiente desmagnetizante e é fortemente dependente da forma do material e o eixo ao longo do qual se encontra a magnetização. Para uma esfera, os três fatores de desmagnetização são iguais um ao outro [41], enquanto que para as formas não esféricas, o fator de desmagnetização é encontrado sendo maior ao longo do eixo curto e, portanto, um grande campo magnético é necessária para saturar a magnetização, M_s , ao longo dessa direção. A energia magnetostática, E_{mag} , para uma dada direção de magnetização, em unidades *cgs*, pode ser expressa como [41]:

$$E_{mag} = \frac{1}{2} N_d M_s^2. \quad (3.4)$$

3.3 Magnetismo de Nanotubos Ferromagnéticos

Ao reduzir um material magnético à escala nanométrica novas propriedades emergem, além do interior vazio dos NTs, este tipo de estrutura fornece graus de liberdade adicionais, como a espessura da parede, oxidação, funcionalização ou enchimento das paredes do tubo interior, que podem ser sintonizados para obter diferentes comportamentos magnéticos. A

capacidade de variar as propriedades magnéticas de NTs manipulando sua morfologia também impulsionou a pesquisa de configurações tubulares mais complexas, como NTs núcleo-casca [11, 14, 15]. Nesta seção estão resumidas algumas das mais importantes propriedades magnéticas ajustáveis e que são observadas em NTs.

3.4 Ciclos de Histerese

Uma maneira simples de caracterizar o comportamento magnético global das matrizes de NTs é medir as curvas de histerese magnética $[M(H)]$ com o campo magnético externo (H) aplicado paralelo e perpendicular ao eixo longo do NT. O estudo da coercividade e quadratura $[SQ(M_r/M_s)]$ através dos laços de histerese fornece informações valiosas sobre os mecanismos de inversão de magnetização e as interações magnéticas entre os nanoestruturas da matriz.

A característica essencial de qualquer material ferromagnético é a resposta não linear irreversível da magnetização M a um campo magnético H [7]. Materiais magnéticos duros apresentam amplos ciclos de histerese $[M(H)]$, que são adequados para ímãs permanentes porque, uma vez magnetizada pela aplicação de um campo $H \geq M_s$ suficiente para saturar a magnetização, eles permanecem num estado magnetizado quando o campo é removido. Materiais magnéticos macios têm laços muito estreitos. Eles são ímãs temporários, prontamente perdem a sua magnetização logo que o campo é removido. O campo magnético aplicado serve para revelar a ordem ferromagnético espontânea que já existe na escala de domínios microscópicos. Estas estruturas de domínio estão ilustradas esquematicamente no ciclo de histerese da Fig. 3.6 para o estado magnetizado na origem, o estado saturado, onde $M = M_s$, o estado remanescente quando o campo aplicado é zero, onde $M = M_r$ e o estado, $H = H_c$, denominado campo coercitivo, onde M muda de sinal. M_r e H_c são conhecidos como a remanência e a coercividade.

3.5 Mecanismos de Inversão da Magnetização

As principais aplicações dos nanomateriais magnéticos requerem um conhecimento profundo dos mecanismos de magnetização de reversão. O controle preciso das geometrias dos NTs facilita o ajuste do modo de inversão da magnetização por meio de parâmetros externos, tais como a direção do campo magnético aplicado. Três modos principais de inversão da magnetização em geometria tubular têm sido propostos: modo coerente, onde todos os momentos magnéticos giram de forma coerente e em simultâneo; modo transversal, onde os momentos magnéticos giram progressivamente pela nucleação e propagação de uma parede de domínio

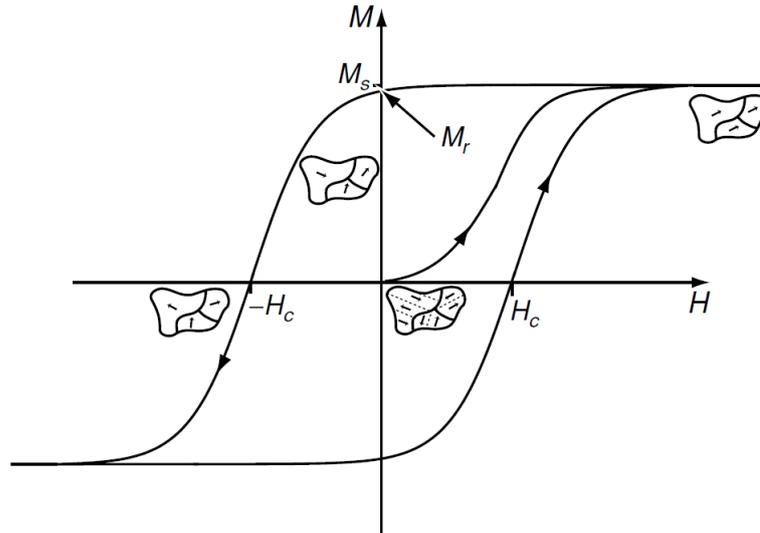


Figura 3.6: Ciclo de histerese para um material ferromagnético [7].

transversal; e modo de vórtex, onde um vórtice nucleia e propaga uma parede de domínio (Fig. 3.7) [8,42].

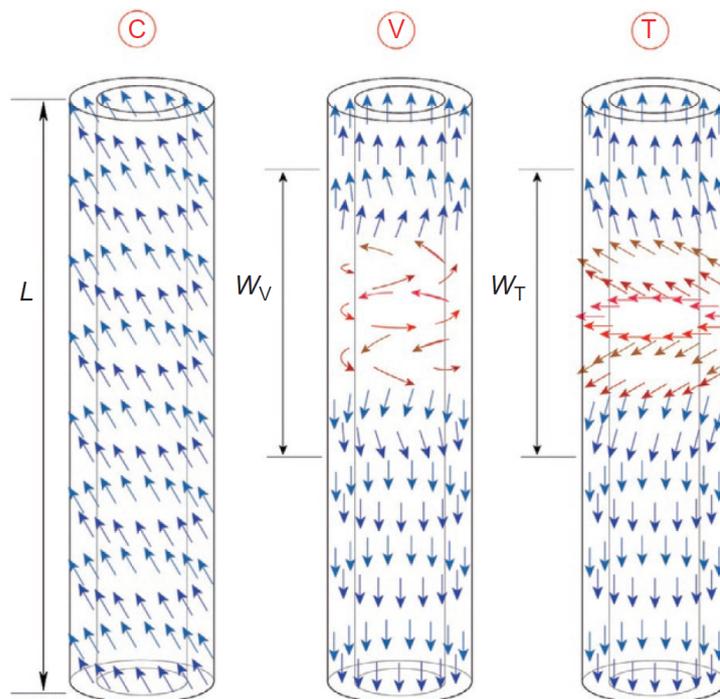


Figura 3.7: Modos de inversão da magnetização: coerente (C), vórtex (V) e transversal (T). L representa o comprimento do NT, w_v e w_T representam a largura de uma parede de domínios de vórtex e transversal, respectivamente. Reproduzido de [8].

A inversão da magnetização coerente só deverá ocorrer para tubos muito curtos (proporções de aspecto comprimento/diâmetro inferior a 1), onde a criação de uma parede de domínio seria energeticamente desfavorável, considerando a troca e contribuições dipolares [43]. Para

NTs com alta razão de aspecto, a inversão da magnetização ocorre pela nucleação e propagação de uma parede de domínio, onde os momentos magnéticos podem geralmente rodar por um modo transversal ou de um vórtice.

3.5.1 Paredes de Domínio Magnéticas

Paredes de domínio em NTs, normalmente, apresentam largura que varia entre 40-100 nm, dependendo da geometria correspondente (diâmetro exterior D , a espessura da parede do tubo (t_w) e o comprimento (L)) [42, 43]. As estruturas de parede de domínio confinados em NTs magnéticas também são altamente dependentes da geometria do tubo. Muitos autores têm estudado a nucleação de um vórtice ou parede transversal em NTs longos (proporção de aspecto $L/D > 10$) como uma função de proporção β entre os diâmetros internos (d) e externo (D) do tubo [44]. Para cada β um diâmetro externo crítico ($D_c(\beta)$) foi encontrado, em que tanto o modo transversal ou de vórtice pode ocorrer [43, 45]. Para $D < D_c(\beta)$, a nucleação transversal de uma parede de domínio é preferencial, ao passo que para $D > D_c(\beta)$ é de esperar que a nucleação de uma parede de domínio se dê por vórtice.

Para NTs magnéticos com uma anisotropia magnética bem definida ao longo da direção axial, se presume que a região do meio do tubo seja uniformemente magnetizada, e, assim, a parede de domínio nucleada no tubo acaba criando estados finais de ondulação [46]. No entanto, para NTs curtos ($L/D < 8$) as paredes de domínio nucleiam em seu centro, criando duas regiões diferentes com quiralidade¹ oposta. Chen e colaboradores [46] calcularam as diferentes estruturas de parede de domínio confinadas em NTs magnéticos. O trabalho mostra que, dependendo da geometria do tubo, quatro diferentes paredes de domínio podem nuclear: vórtex, transversal, forma de ramo e sela de cavalo (Fig. 3.8). Para NTs curtos ($L/D < 8$; $D = 100nm$) e paredes finas ($t_w/L_{ex} < 4$, onde L_{ex} é o comprimento de troca do material) paredes de domínio transversais são estáveis na parte média do tubo. Ao aumentar a espessura da parede do NT, a seção transversal do tubo torna-se suficientemente grande para acomodar uma parede de domínio na forma de vórtice, e a parede transversal não é energeticamente favorável. Se o comprimento do tubo também é reduzido a $L/D < 2,2$, há um aumento drástico da energia magnetostática. Para reduzir a energia total do tubo, a magnetização forma uma configuração de fechamento do fluxo magnético no interior da parede do tubo, criando uma única estrutura de vórtice [46].

Como a estrutura das paredes de domínio é determinada por uma competição entre as

¹ Propriedade que distingue um objeto de sua imagem especular.

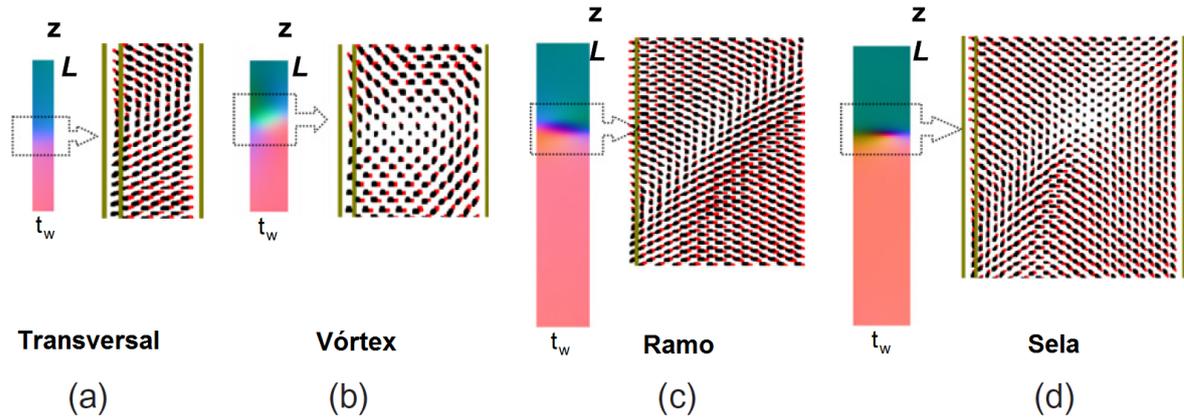


Figura 3.8: Representação esquemática da distribuição da magnetização calculada nas paredes de domínio (transversal, vórtex, ramo e sela) em um corte da seção transversal da parede de um tubo magnético. Reproduzido de [46].

energias de troca, anisotropia e energias magnetostáticas, que, por sua vez é altamente dependente da geometria dos tubos, quando aumenta-se o diâmetro externo novos padrões de paredes de domínio surgem nos NTs [46]. Para NTs com $D = 200\text{nm}$ e relação $1 < L/D < 7$, as quatro estruturas de paredes de domínios apresentadas na figura 3.8 são determinadas. Os NTs com paredes mais finas ($t_w/L_{ex} < 3$) apresentam uma nucleação de parede domínios transversal. Mais uma vez, quando aumenta-se a espessura da parede do tubo, uma parede de domínio por vórtice torna-se energeticamente mais favorável. No entanto, caso mantenha-se constante a espessura da parede do tubo e diminui-se ainda mais L/D , a parede de domínio por vórtice transforma-se em uma parede de domínio de ramo (para $L/D \approx 3,5$ e $t_w/L_{ex} \approx 5$). As estruturas de parede domínio em tubos curtos e grossos são assim encontradas e dependem principalmente dos parâmetros geométricos dos nanotubos. Isto permite adaptar facilmente os perfis das paredes de domínios em NTs, simplesmente ajustando suas geometrias, o que é um parâmetro essencial para a futura aplicação de NTs magnéticos em dispositivos lógicos e de memória em nanoescala.

3.5.2 Dependência Angular da Coercividade

Muitos autores relatam um método simples para estudar os modos de inversão da magnetização em nanotubos através da combinação de medidas experimentais e cálculos analíticos da dependência angular da coercividade [47–49]. Stoner e Wohlfarth [50] descreveram a dependência angular do campo de nucleação para uma inversão de magnetização coerente:

$$H_n^C = -\frac{2[K_{sh}(L) + K_{mc}]}{\mu_0 M_{sat}} \frac{\sqrt{1 - \alpha^2 + \alpha^4}}{1 + \alpha^2}, \quad (3.5)$$

onde $\alpha = \tan^{1/3}(\theta)$, sendo θ o ângulo entre o campo magnético aplicado e o eixo longo do nanotubo, $\mu_0 = 4\pi \times 10^{-7} N/A^2$ é a permeabilidade magnética no vácuo, M_{sat} é a magnetização de saturação do material magnético, K_{mc} é a constante de anisotropia magnetocristalina, e $K_{sh}(L) = \mu_0 M_{sat}^2 [1 - 3N_z(L)]/4$ é a constante de anisotropia de forma com o fator de desmagnetização $N_z(L)$ ao longo do eixo z de um NT de comprimento L . Para NTs, com alta proporção de aspecto, o fator de desmagnetização obtido por Escrig [51] é dada por:

$$N_z(L) = \frac{d}{L(1 - \beta^2)} \int_0^\infty \frac{1 - \exp^{-2yL/d}}{y^2} [J_1(y) - \beta J_1(\beta y)]^2 dy, \quad (3.6)$$

onde J_1 é a função de Bessel de primeira espécie e primeira ordem, e $\beta = d/D$, onde d é o diâmetro interno e D o diâmetro externo dos tubos. De acordo com o modelo de Stoner–Wohlfarth [50], a dependência angular da coercividade pode, então, ser estimado a partir do campo de nucleação [42]:

$$H_c^C(\theta) = \begin{cases} |H_n^C(\theta)| & 0 \leq \theta < \pi/4 \\ 2|H_n^C(\theta = \pi/4)| - |H_n^C(\theta)| & \pi/4 \leq \theta \leq \pi/2 \end{cases} \quad (3.7)$$

Para o modo transversal, a dependência angular da coercividade foi estimado por uma adaptação do modelo Stoner–Wohlfarth proposto por Escrig [45]. Essa aproximação pressupõe que, no caso de um sistema com duas proporções de aspecto altas, onde em um deles a magnetização inverte por uma parede de domínios transversal, e outro com um volume eficaz que inverte pela rotação coerente, ambos terão um campo de nucleação equivalente. Assim, o campo de nucleação para o modo transversal de inversão pode ser aproximada por:

$$H_n^T = -2 \left[\frac{K_{sh}(w_T) + K_{mc}}{\mu_0 M_{sat}} \frac{\sqrt{1 - \alpha^2 + \alpha^4}}{1 + \alpha^2} \right], \quad (3.8)$$

onde w_T é a largura da parede de domínio transversal e é usada como o comprimento da região submetidos a rotação coerente. A dependência angular da coercividade pode novamente ser estimada pela Eq. (3.7).

O campo de nucleação para o modo de vórtice, em um esferóide alongado finito foi obtido pela primeira vez por Aharoni (1997). Recentemente, uma expressão adaptada da dependência angular do campo de nucleação para o modo de vórtice em estruturas tubulares foi

apresentada [8, 52], que consiste de um sistema de equações com as variáveis H_n^V e ϕ (ângulo em que a nucleação começa com relação ao eixo do tubo):

$$\begin{cases} H_n^V \cos(\theta - \phi) = (N_x(L) \sin^2(\phi) + N_z(L) \cos^2(\phi) - \zeta - \zeta[3 \cos^3(\phi) - 1])M_{sat} \\ H_n^V \sin(\theta - \phi) = \left([N_x(L) - N_z(L) + \zeta] \frac{\sin(2\phi)}{2} \right) M_{sat} \end{cases} \quad (3.9)$$

onde $\zeta = 4q^2 L_{ex}^2 / D^2$, $L_{ex}^2 = 2A\mu_0 M_{sat}^2$ é o quadrado do comprimento de troca e A sendo a constante de rigidez magnética, $\zeta = K_m c \mu_0 M_{sat}^2$ e q satisfaz:

$$\frac{qJ_0(q) - J_1(q)}{qY_0(q) - Y_1(q)} = \frac{\beta q J_0(\beta q) - J_1(\beta q)}{\beta q Y_0(\beta q) - Y_1(\beta q)}, \quad (3.10)$$

onde J_p e Y_p correspondem às funções de Bessel do primeiro e segundo tipo, respectivamente, e ordem p . Considerando a simetria do tubo, que tem $N_x = N_y = (1 - N_z)/2$. Como relatado anteriormente [42], no modo de vórtice, a força coerciva é muito próxima do valor absoluto do campo de nucleação, e que pode, portanto, utilizar a aproximação $H_c^V = -H_n^V$, para a estimativa da dependência angular da coercividade.

3.5.3 Interações de NTs

No estudo de uma matriz de NTs (Fig. 3.9), é importante também compreender as interações magnetostáticas dos elementos individuais e como eles irão afetar de forma significativa as propriedades magnéticas da matriz [53, 54].

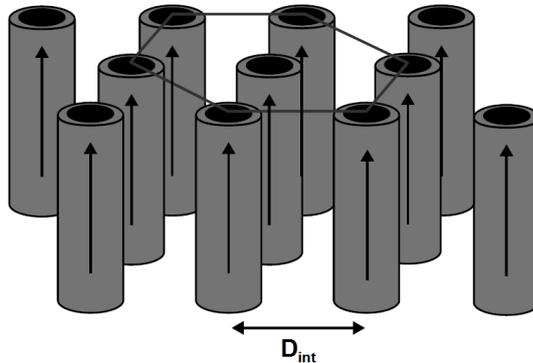


Figura 3.9: Arranjo hexagonal de nanotubos magnéticos separados por uma distância interaxial D_{int} .

Um método simples para a análise das propriedades magnetostáticas de um sistema (coercividade, remanência, interações, etc), consiste em medir grandes laços de histerese mag-

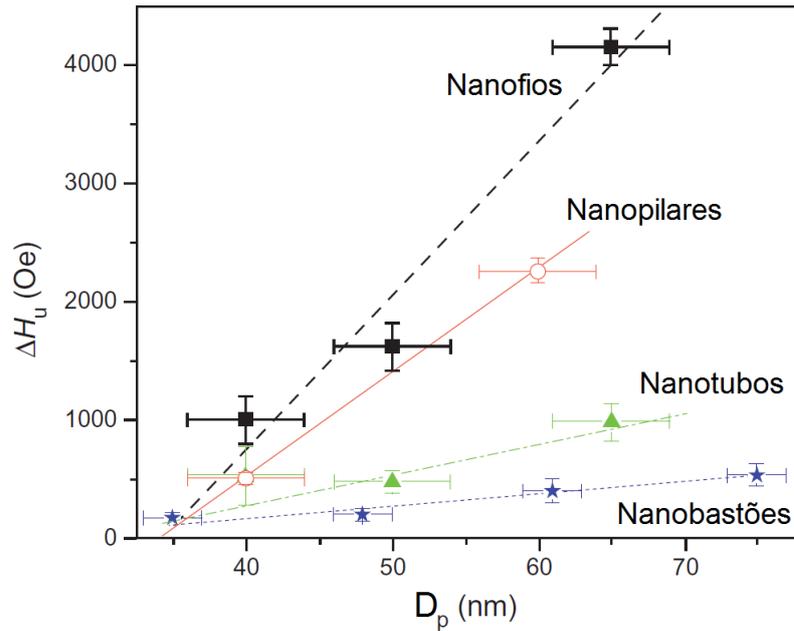


Figura 3.10: Interações magnéticas (δH_u) extraídos a partir de diagramas de FORC em função do diâmetro do poro (D_p). Reproduzido de [9].

nética. No entanto, estas só fornecem informações sobre o comportamento global do sistema magnético. Para obter as propriedades magnetostáticas locais, é necessário uma análise de múltiplos laços de histerese menores, chamado de primeira ordem curvas reversas (FORCs), proposto por Mayergoysz (1985) [55]. Esta técnica provou ser eficaz no estudo de sistemas altamente interatuantes, tais como matrizes de nanopartículas [56] e nanofios [57].

Num arranjo hexagonal-ordenado de nanoestruturas, as interações magnéticas aumentam com o diâmetro exterior devido ao aumento da proximidade entre as paredes (Fig. 3.10). Ao comparar várias matrizes de *Co* nanoestruturados (nanofios, nanotubos, nanopilares de proporção pequena e matrizes de nanobastões), as maiores interações magnetostáticas ocorrem para o caso dos NWs (Fig. 3.10; [9]). Isso foi atribuído ao campo de dispersão criado pelos nanofios (NWs) longos, o que resulta numa interação magnetostática reforçada entre elementos vizinhos.

Por outro lado, devido ao núcleo interno vazio dos NTs, além de um estado uniforme com todos os momentos magnéticos apontando paralelo ao eixo do tubo, uma distribuição de magnetização diferente pode ser criada [43], simulações micromagnéticas mostram que este estado apresenta uma magnetização uniforme ao longo da região média do tubo e perto das superfícies inferiores e superiores a magnetização se desvia da uniformidade, a fim de reduzir campos dispersos ou dipolares (Fig. 3.11).

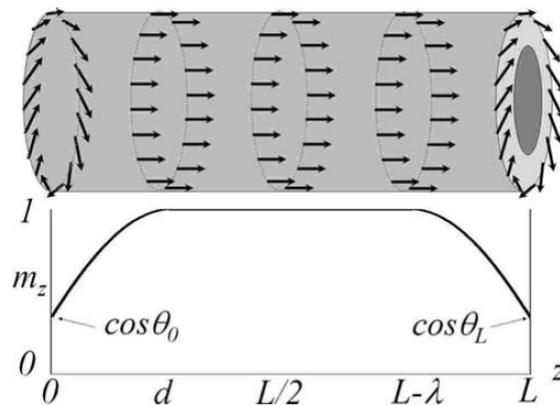


Figura 3.11: Ilustração do estado misto em nanotubos magnéticos. Dentro da região média a magnetização é uniforme, ao passo que nos extremos têm domínios de vórtice incompletos. Reproduzido de [10].

A predominância de um desses estados depende da geometria específica do nanotubo e também sobre o material de que o nanotubo foi sintetizado. A existência de um estado misto está intimamente relacionado com a fenomenologia de nucleação e subsequente processo de inversão da magnetização [10].

3.6 Propriedades Magnéticas Dependentes da Temperatura

Diferentes comportamentos magnéticos de um nanomaterial podem ser encontradas ao ajustar a temperatura. Ahmad e colaboradores [47] mostraram que a diminuição da energia térmica provoca um aumento da coercividade e magnetização de saturação de NTs de Co . Por outro lado, as propriedades magnéticas dependentes da temperatura das matrizes ordenadas de NTs. Manganita mostrou uma diminuição da temperatura de Curie, quando comparado com os seus homólogos em massa, devido ao confinamento geométrico induzida pelas paredes finas do NT [58]. NTs super paramagnéticos de óxido de ferro cobalto, também apresentam propriedades interessantes em baixas temperaturas, tais como as temperaturas de bloqueio ajustáveis que aumentam com o aumento da espessura da parede do tubo [59].

Estudos mais complexos sobre as propriedades magnéticas dependentes da temperatura de estruturas nanotubulares núcleo-casca (*core-shell*), de uma ligação interfacial de materiais ferromagnéticos e antiferromagnéticos (FM-AFM), também têm sido relatados [11, 60]. Em particular, o acoplamento *exchange-bias* entre as camadas FM e AFM inicialmente está prevista para ocorrer após o resfriamento do material AFM com campo aplicado, estando acima de sua temperatura de Néel [61–63].

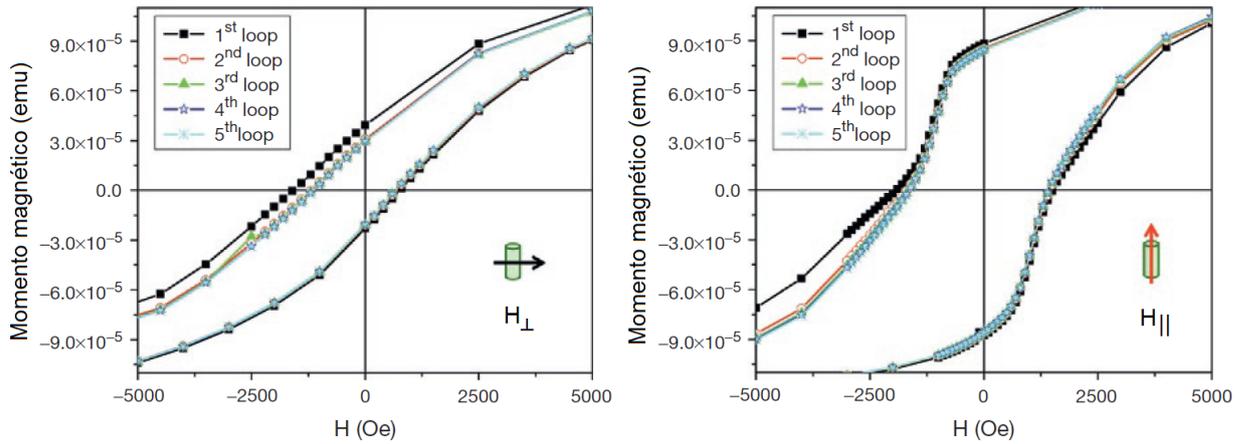


Figura 3.12: Medidas de magnetização para conjunto de NTs de Co/CoO, ilustrando o efeito de exchange bias, com campo aplicado paralelo e perpendicular à estruturas dos nanotubos, com temperatura de 6K [11].

Hsu e colaboradores [60] mediram o efeito de *exchange-bias* em nanobastões com estrutura núcleo-casca, *Ni/NiO*, a temperatura de 50K, aplicando um campo de 30kOe nas amostras. O seu trabalho mostrou que o efeito de *exchange-bias* nas nanoestruturas estudados desaparece em cerca de 100K, o que foi atribuído ao desaparecimento de *NiO*, gerando frustração magnética na interface núcleo-casca. Mais recentemente, Proenca e colaboradores [11] estudaram o *exchange-bias* em conjuntos ordenados de estruturas nano tubular núcleo casca de *Co/CoO*. As medias de dependência da temperatura de *exchange-bias* permitiram estimar uma temperatura de bloqueio máximo de cerca de 220K, que é cerca de 70K abaixo da temperatura Néel para grandes quantidades de *CoO*(293K). O efeito de treinamento ao longo de ambas direções, paralelas e perpendiculares, também foi observado em 6K, com campo aplicado nas amostras de 50kOe (Fig. 3.12). O efeito de treinamento pode ser ajustado utilizando a equação de Binek [64]:

$$H_{ex}^{n+1} - H_{ex}^n = -\gamma (H_{ex}^n - H_{ex}^\infty)^3, \quad (3.11)$$

onde H_{ex}^n (H_{ex}^∞) é o campo de *exchange-bias* para o n-ésimo ciclo (no limite de um número infinito de ciclos) e γ descreve a taxa de decaimento característico do comportamento de formação. O parâmetro físico γ é proporcional ao inverso do quadrado da constante de acoplamento entre as camadas de AFM e FM. Os ajustes deram pequenos valores para a taxa de decaimento característico do comportamento de formação, o que foi interpretado como a existência de um acoplamento mais forte entre a camada de FM/AFM quando moldada em uma estrutura tubular

núcleo-casca [11].

3.7 Aplicações de Nanotubos Magnéticos

Nanopartículas magnéticas com alta proporção de aspecto são potenciais candidatos para aplicações em dispositivos de armazenamento, sensores, chips biomédicas e transportadores de drogas magneticamente assistida [65–67]. A proporção de aspecto e as grandes áreas de superfície, aumentam potencialmente a forma e as anisotropias de superfície de tais materiais, proporcionando a descoberta e manipulação de propriedades físicas únicas, que impulsionam aplicações futuras.

Particularmente, NTs têm um grau adicional de liberdade dado pelo seu tubo vazio, o que influencia definitivamente a inversão da magnetização, conforme descrito anteriormente. NTs magnéticas mostram outras vantagens importantes sobre NWs e NPs esféricos, como seu núcleo interior oco pode ser revestido, funcionalizados, oxidados, ou preenchidos com diferentes materiais, aumentando o potencial de aplicação de tais nanoestruturas e respectivas propriedades magnéticas [12, 68]. Além disso, a combinação possível de estrutura tubular com outras propriedades específicas, além da magnetização, faz NTs magnéticos candidatos multifuncionais para futuras aplicações em dispositivos de armazenamento, fluídos em nanoescala, separação química e biológica, sensoriamento, baterias de lítio-íon, e catalisadores [69–72].

Aplicações recentes de NTs magnéticos foram principalmente focadas no campo biológico. As aplicações típicas biomédicas incluem a entrega de drogas, neurociência, detecção e ressonância magnética [12]. NTs magnéticos formados por NPs de magnetite incorporados em NTs de sílica foram relatados por Son e colaboradores [73, 74], onde essas nanoestruturas servem para acompanhar a entrega da droga controlada por um campo magnético externo e, portanto, dirigida a sítios anatômicos específicos *in vivo* [75]. Outros autores também demonstraram, através da utilização de NTs magnéticos, que essas estruturas atuam como novos agentes de contraste MRI ajustáveis [76, 77], através da carga de droga e as capacidades de liberação dos hematite, maghemite, e NTs magnetite fabricados utilizando um método assistido por molde combinado com a síntese hidrotérmica, bem como a sua biocompatibilidade. NTs de outros materiais como $Fe_{70}Pd_{30}$ obtidos por eletrodeposição sob modelos porosos também foram funcionalizados e testados em ensaios de liberação de drogas [78]. Lee [79] estudou o comportamento de separação e liberação de NTs magnéticos de várias camadas após a sua ativação em soluções ácidas. Os resultados mostraram uma separação bem sucedida (ou remoção)

de uma elevada concentração de moléculas de corante a partir de uma solução utilizando NTs magnéticos. O uso potencial de NTs magnéticos em aplicações de neurociência também foi explorada. Os efeitos de NTs magnéticas sobre o crescimento de neurónios em cultura foram testadas, e os resultados preliminares mostraram promissoras aplicações destes nanoestruturas no tratamento de doenças no sistema nervoso [80, 81]. Além disso, os sensores de NT preparadas pela deposição química de ouro no interior dos poros das membranas de policarbonato foram manipuladas para imobilizar a glucose oxidase [82].

Muitas outras aplicações, tais como baterias de detecção de gás e de íons de lítio, podem também envolver NTs magnéticos [83]. Em particular, Fe_2O_3 tem sido extensivamente estudada para detecção de gás, produção de baterias de lítio-íon, catálise, separação da água, purificação de água e conversão de energia solar. Qu e colaboradores [84] investigaram o efeito catalítico de NTs de Fe_2O_3 por degradação fotossensibilizado. Os seus resultados mostraram que a taxa de degradação foi acelerada na presença de nanotubos de Fe_2O_3 , evidenciando, assim, uma melhor atividade catalítica dos NTs magnéticos do que grandes quantidades correspondentes do material magnético. Por outro lado, a presença de magneto-resistência gigante em matrizes de NT pode oferecer a perspectiva de sensores magnéticos com melhor sinal devido à maior resistência de uma configuração de tubo com paredes finas em comparação com outros nanomateriais 1D de diâmetro semelhante [85].

4 SÍNTESE ELETROQUÍMICA DE NANOTUBOS

A fabricação de nanomateriais é normalmente classificada em duas abordagens diferentes: de cima para baixo (*top-down*) e de baixo para cima (*bottom-up*) (Fig. 4.1). Na primeira, inicia-se com um material *bulk* e, em seguida, o divide em pedaços mais pequenos até que a escala desejada seja atingida. A abordagem *top-down* é comumente baseada em técnicas de nanolitografia [86–88]. Estes ainda são muito caros e têm um baixo volume de produção, dificultando assim, a produção barata de nanodispositivos em grande escala. Como resultado, abordagens de nanofabricação *bottom-up* ganharam maior atenção nos últimos anos, geralmente baseados em técnicas de automontagem, esta técnica é mais barata e promove a produção em larga escala de nanoestruturas [89, 90].

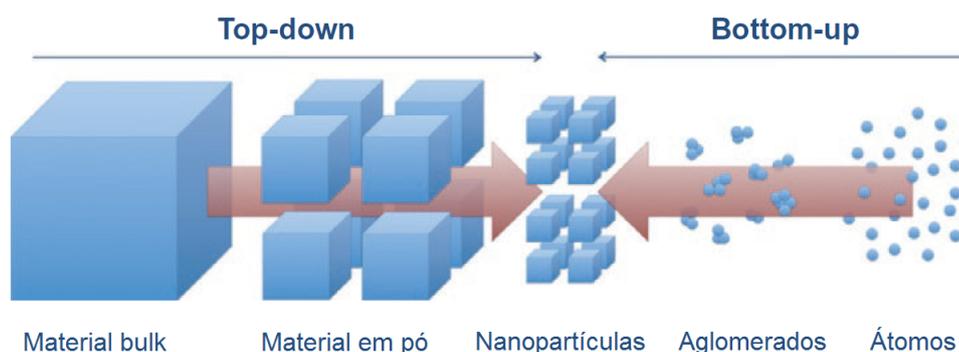


Figura 4.1: Abordagens de nanofabricação *top-down* e *bottom-up*. Reproduzido de [12].

Estruturas nanométricas como nanobastões, nanofios (NWs) e nanotubos (NTs) podem ser fabricados por ambos métodos *top-down* e *bottom-up*. No entanto, para o crescimento de matrizes de nanotubos, a utilização de métodos de modelo assistida provou ser um processo altamente eficiente e de baixo custo de fabricação. Nesta abordagem, uma membrana com poros micro ou nanométricos atua como um molde. Os poros podem ser de ocorrência natural ou podem ser obtidos através de um processo de preparação, conforme relatado no capítulo anterior. Além disso, a utilização de um molde poroso para a deposição eletroquímica de matrizes nanoestruturadas permite facilmente ajustar vários parâmetros geométricos (diâmetro, comprimento, distância dos poros centro para centro) e de crescer matrizes ordenadas de NTs de alta razão de aspecto. No entanto, alguns autores relatam a fabricação de NTs sem o auxílio de um molde [91], mas estes NTs geralmente crescem como matrizes desordenados na parte superior do substrato.

A eletrodeposição é um dos métodos mais relatados para o crescimento de nanoestruturas 1D. O preenchimento das membranas porosas usando este método permite facilmente ajustar a morfologia, composição química e estrutura cristalográfica dos nanomateriais [89]. Para a fabricação de estruturas em forma nanotubular, é preciso garantir um núcleo vazio formado dentro das nanoestruturas 1D, que vai permitir o crescimento de NTs com dimensões ajustáveis da parede.

Muitos trabalhos têm descrito os mecanismos de formação do tubo no interior de moldes porosos usando síntese eletroquímica. Várias teorias têm sido, assim, apresentada para explicar a formação da estrutura nanotubular de metais individuais [13], óxidos de metais e ligas [92].

Apesar de ser um processo de baixo custo e de fácil reprodução, fabricar estruturas metálicas na forma de tubo requer seguir uma série de passos criteriosamente estabelecidos, que vão desde o processo de limpeza da membrana de alumínio, passando pelas etapas de síntese da membrana porosa até o processo de eletrodeposição dos NTs, conforme ilustra a Fig. 4.2.

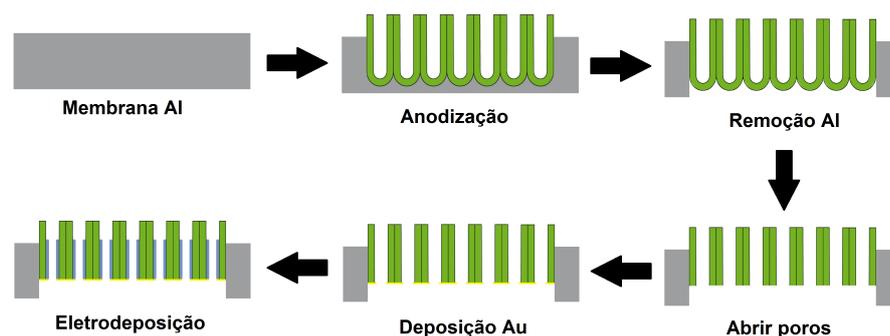


Figura 4.2: Etapas do processo de síntese dos nanotubos na membrana porosa anódica.

Neste capítulo será descrito o processo de síntese eletroquímica de nanotubos utilizando uma membrana anódica com poros nanométricos, atuando como um molde no processo de eletrodeposição, o que permite facilmente ajustar parâmetros geométricos. Além disso, será apresentado a configuração experimental para a fabricação das nanoestruturas, bem como a descrição e particularidades de cada etapa do processo.

4.1 Membrana Porosa Anódica

O processo de obtenção da membrana porosa anódica é um dos mais importantes para a síntese dos nanotubos e o que requer mais cuidado durante cada etapa. Uma vez que a membrana servirá de estrutura para os nanotubos é importante garantir que esta estrutura obedeça rigorosamente todos os critérios estabelecidos durante sua formação.

Para a preparação das membranas porosas anódicas são utilizadas folhas de alumínio de alta pureza (99,999%) com diâmetro de $2,5\text{ cm}$, as etapas do processo são representadas no diagrama a seguir.

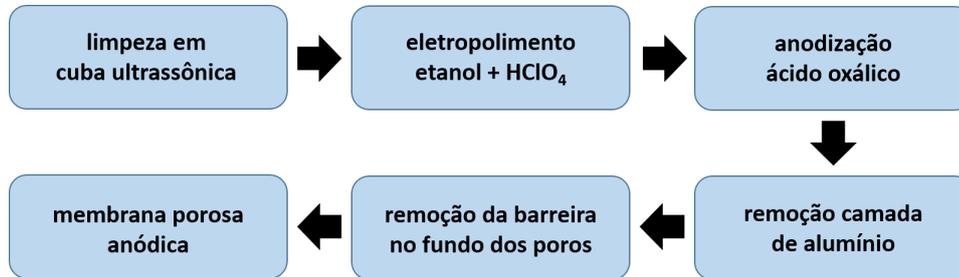


Figura 4.3: Fluxograma representativo das etapas de preparação da membrana porosa anódica.

4.1.1 Preparação do substrato

Para garantir uma superfície completamente plana e limpa é necessário fazer uma preparação prévia do substrato de alumínio, antes do processo de anodização. O primeiro processo consiste em limpar a membrana de alumínio em uma cuba ultrassônica por 10 minutos em um recipiente com acetona, em seguida, novamente na cuba ultrassônica por mais 10 minutos com etanol. Após este primeiro processo de limpeza a membrana é eletropolida para garantir uma superfície completamente plana, reduzindo a rugosidade superficial.

No processo de eletropolimento as membranas são presas por uma pinça e imersas numa solução 75%(mol) de etanol (C_2H_5OH) e 25%(mol) ácido perclórico ($HClO_4$). A membrana é então conectada no polo negativo de uma fonte de tensão contínua (DC), ajustada em $20,0\text{ V}$, e o polo positivo da fonte conectado em um contra eletrodo de platina, que também está imerso na solução, paralelo à membrana (Fig. 4.10).

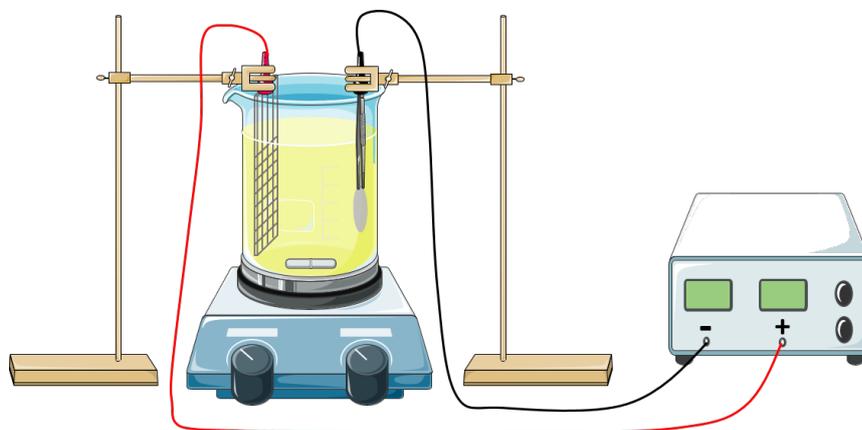


Figura 4.4: Sistema de polimento eletroquímico da membrana de alumínio.

Ao iniciar o processo é estabelecido uma diferença de potencial entre o alumínio e o contra eletrodo por meio da solução, fazendo com que ocorra ionização (dissolução) do alumínio. Um agitador magnético movimenta a solução, fazendo com que a ionização ocorra de forma mais homogênea na membrana. O tempo necessário para fazer o eletropolimento é de 10 minutos para cada membrana e a solução deve ser trocada quando sua temperatura aumenta e a corrente na fonte atinja valores superiores a 1 Ampere, caso contrário a membrana queima, ficando imprópria para fazer a anodização. Após o eletropolimento as membranas são colocadas em solução de etanol, lavadas com água destilada e por fim secas com fluxo contínuo de ar.

4.1.2 Anodização Dura

O processo de fabricação dos poros na membrana de alumínio ocorre através da anodização dura (*hard anodization*), que consiste de um único processo. A membrana é colocada em uma célula eletroquímica, conforme a Fig. 4.5, constituída por uma estrutura de teflon², em forma de cilindro, com uma pequena abertura no fundo.

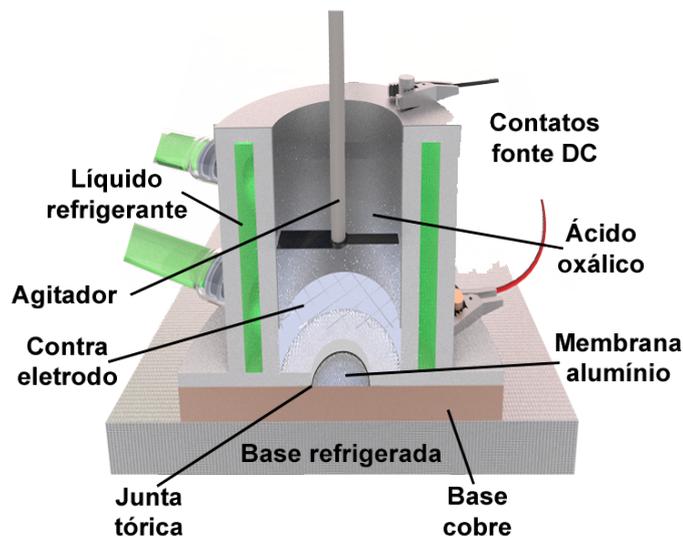


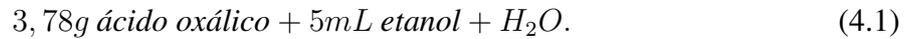
Figura 4.5: Sistema experimental para anodização das membranas de alumínio, utilizando ácido oxálico.

A membrana fica apoiada em uma placa de cobre, posicionada exatamente no centro, uma junta tórica³ sela a ligação entre a membrana e a célula, o fechamento se dá por meio de parafusos. Um potencial é aplicado entre o contra eletrodo, formado por uma rede de platina, e a base de cobre. Um sistema de refrigeração, por onde um líquido refrigerante passa na célula eletroquímica, é responsável por manter a temperatura baixa, na ordem de $0 - 1^{\circ}\text{C}$. A

² Nome comercial para o polímero de politetrafluoretileno (C_2F_4)_n.

³ Junta em formato de anel, é composta por elastômeros, comercialmente chamada de O-ring.

solução utilizada para fazer a anodização é o ácido oxálico, com volume total de 100mL e nas proporções:



O processo de anodização dura à base de ácido oxálico se dá através de quatro estágios, utilizando o regime proposto por Lee e colaboradores [2], que permite o crescimento de óxido uniforme com potencial de anodização alto (> 100V), conforme descrito a seguir.

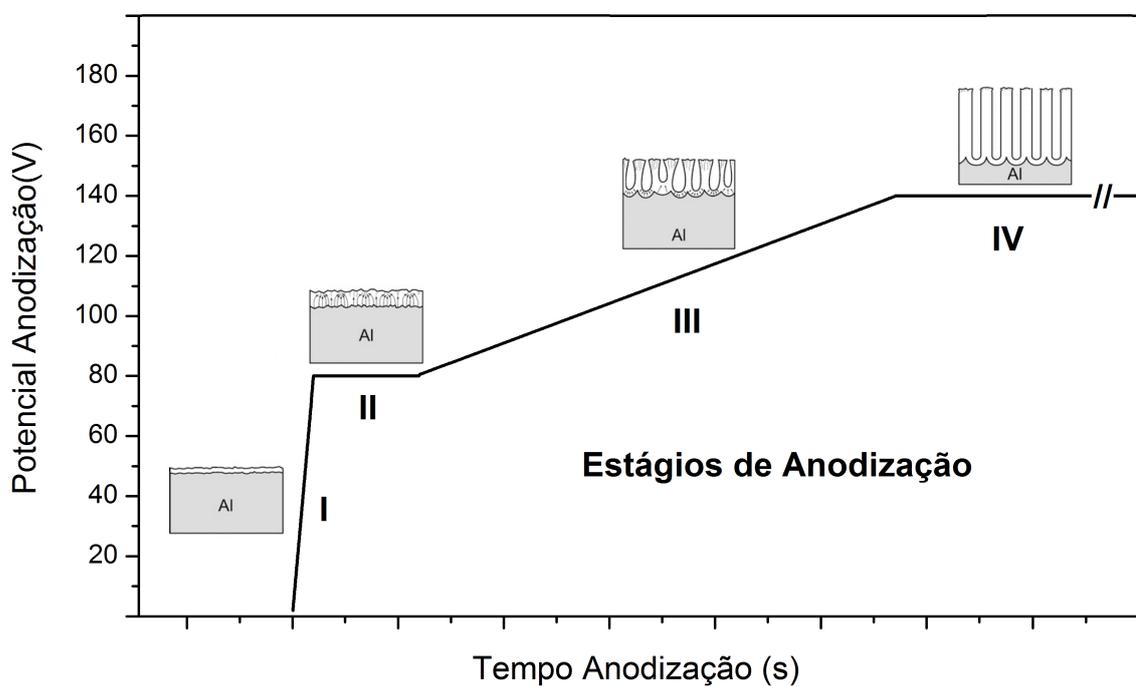


Figura 4.6: Estágios do processo de anodização da membrana de alumínio utilizando ácido oxálico.

- I.** O processo inicia-se utilizando as mesmas condições de anodização leve, aplicando um potencial que aumenta com uma taxa de $2v/s$, durante 40 segundos, até atingir 80V.
- II.** No segundo estágio, o potencial de 80V permanece constante durante 200s. Uma pequena camada de óxido é formada sobre a superfície do substrato de alumínio, antes de realizar a anodização dura .
- III.** Após a formação da camada de óxido protetora, o potencial de anodização é aumentado lentamente, com uma taxa de $0,066V/s$, durante 900s, até atingir o potencial de HA de 140V.

IV. No último estágio, ao atingir o potencial de $140V$, a anodização dura é mantida sob potencial constante durante $3600s$ e assim formando uma membrana porosa de AAO altamente ordenada, com espessura de $60\mu m$ e $D_{int} = 300nm$.

Em consequência do alto potencial aplicado, esse processo de anodização dura é acompanhado de uma grande evolução de calor, que é removido eficazmente pelo sistema de refrigeração da base e pela passagem de líquido refrigerante entre as paredes da célula eletroquímica.

4.1.3 Remoção do Alumínio

Após o processo de anodização a membrana já está com os poros formados, é então necessário remover o alumínio do lado oposto dos poros. A remoção do alumínio se dá por meio de um ataque químico, utilizando uma solução com concentração de 50% de cloreto de cálcio ($CaCl_2$) e ácido clorídrico (HCl) diluídos em água destilada:



Figura 4.7: Representação do processo de remoção da camada de alumínio da membrana porosa.

A membrana é então montada na célula, conforme a Fig. 4.8, com o lado oposto aos poros em contato com a solução. A cada 5 minutos a solução é removida e a membrana limpa com água destilada, este processo é repetido até que toda a camada de alumínio seja removida, quando a membrana torna-se translúcida.

4.1.4 Remoção Camada de Barreira e Abertura dos Poros

Após a remoção do alumínio, a membrana porosa precisa passar por mais um processo que é responsável por remover a camada de barreira. Para realizar este procedimento, a membrana é imersa em solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) com concentração de 5%, onde a solução é mantida com temperatura constante de $35^\circ C$ durante um tempo de 2 horas. Após este procedimento, a membrana é limpa em água destilada e seca com fluxo contínuo de ar.

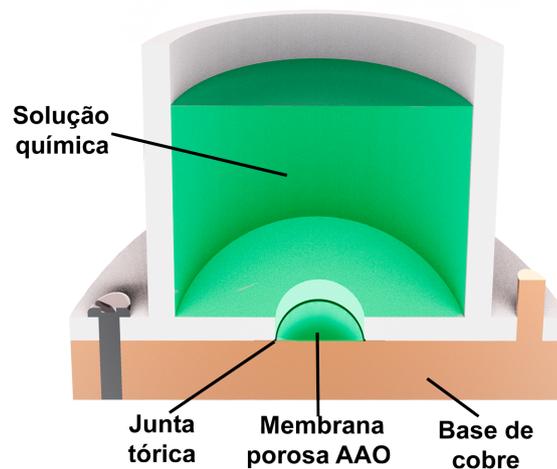


Figura 4.8: Aparato experimental da célula utilizada para remover o alumínio da membrana, utilizando solução química composta por $CaCl_2 + HCl + H_2O$.

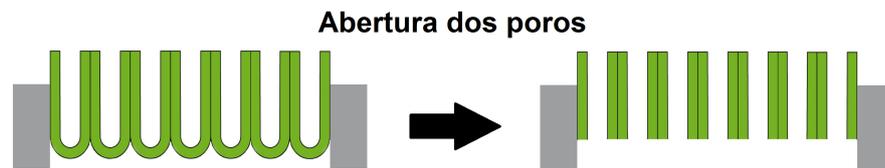


Figura 4.9: Representação da remoção da camada de barreira e abertura dos poros da membrana anódica.

Para verificar se a membrana está realmente com os poros abertos, utiliza-se uma fita indicadora de Ph. Posicionando a membrana sobre a fita e colocando algumas gotas de H_3PO_4 na membrana, caso esteja com os poros totalmente abertos, o ácido irá passar pela membrana e entrará em contato com a fita indicadora de Ph, a qual irá mudar de cor, indicando o contato com a solução ácida.

Além de remover a camada de barreira, este processo é responsável por alargar os poros, mantendo a mesma temperatura e alterando o tempo de exposição ao ácido fosfórico é possível aumentar o diâmetro do poro, dentro do limite da distância entre poros.

4.2 Eletrodeposição

Historicamente, a deposição eletroquímica ou galvanoplastia de material metálico foi amplamente utilizado na indústria para produzir revestimentos com resistência, decorativos e propriedades mecânicas e químicas otimizadas, entre outros. A ampla aplicação deste método na indústria vem do fato de que é uma técnica de baixo custo, uma vez que não requer materiais e equipamentos caros, e ele pode ser um método de síntese em larga escala utilizados para

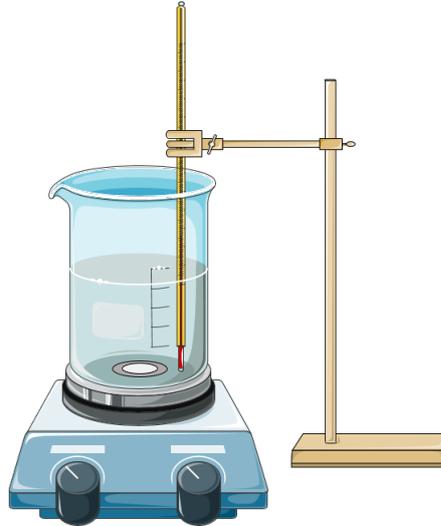


Figura 4.10: Sistema de remoção da camada de barreira utilizando $H_3PO_4(5\%)$ com temperatura controlada de $35^\circ C$.

uma vasta gama de tamanhos e geometrias do material a ser revestido. Com a revolução da nanotecnologia, esta área tem atraído recentemente ainda mais atenção por causa da adequação de técnicas de eletrodeposição na fabricação de diferentes materiais na escala nanométrica.

4.2.1 Conceitos Básicos de Eletrodeposição

A eletrodeposição de metais consiste em um processo eletroquímico pelo qual íons metálicos a partir de um eletrólito são reduzidos de modo a formar um depósito sólido no cátodo de uma célula eletroquímica, de acordo com a equação geral para um metal M em equilíbrio com os íons na solução:



Esta reação eletroquímica reversível é caracterizada por um potencial de equilíbrio E^{eq} , que é dependente das atividades dos íons $a_{M^{n+}}$ e átomos metálicos a_M , de acordo com a equação de Nernst:

$$E^{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \frac{a_{M^{n+}}}{a_M}, \quad (4.4)$$

onde R é a constante de gás ideal ($R = 8,315 J/K mol$), T é a temperatura em Kelvin, z é o número de valência de íons da substância, F é a constante de Faraday ($F = 96485,339 C/mol$), e E^0 é o potencial relativo do eletrodo padrão, medido em condições normalizadas (concentração

de 1 mol ou 1 bar de pressão de gases para a temperatura de 298° K). De acordo com a lei de Faraday da eletrólise:

$$m = \left(\frac{Q}{F}\right) \left(\frac{M_M}{n}\right), \quad (4.5)$$

onde M_M representa a massa molar da substância em gramas por mol e Q é a carga elétrica total, em coulombs, que passou através da substância, a qual pode ser substituída por $Q = it$. Dessa forma, a massa m do material depositado durante um processo de galvanoplastia típico está relacionada com a corrente catódica $i(t)$ que flui através da célula eletroquímica num intervalo de tempo τ , dado por

$$m = \frac{M_M}{nF} \int_0^\tau i(t) dt. \quad (4.6)$$

Considerando que toda a corrente que passa através da célula eletroquímica é causado pela redução de íons de M^{n+} , o processo resultará em uma eficiência de 100%. No entanto, o potencial de deposição desejada é geralmente acompanhada por reações indesejadas, tais como a reação de evolução de hidrogênio



o que é evidenciado pelo intenso borbulhar de hidrogênio gasoso no cátodo. Portanto, a corrente total I_τ é a sobreposição de todas as contribuições das correntes catódicas associados com as diferentes reações que ocorrem simultaneamente no cátodo, e apenas uma fração de I_τ contribui para o crescimento do depósito metálico no cátodo ($I_{M^{n+}/M}$). Assim, a eficiência da reação β é dada por:

$$\beta = \frac{I_{M^{n+}/M}}{I_\tau}. \quad (4.8)$$

Os processos de eletrodeposição são normalmente realizados em uma célula eletroquímica, como esquematizado na Fig. 4.11. A célula eletroquímica simples consiste de um eletrodo de trabalho e um contra-eletrodo, os quais, ambos são bons condutores eletrônicos e resistentes à corrosão, estes eletrodos estão separados por um condutor iônico ou eletrólito. O

eletrodo de trabalho atua como eletrodo catódico, que é revestido pelo depósito metálico durante o processo de electrodeposição. O contra-eleto-rodo é utilizado para completar o circuito elétrico. Muitas vezes, no entanto, uma célula de três eletrodos é usada, sendo este um eletrodo de referência com um potencial estável e bem conhecido. Usando este arranjo, o efeito da polarização ôhmica, causada pela resistência elétrica do eletrólito, bem como as contribuições de ativação e de polarizações de concentração da célula para o potencial medido são reduzidos.

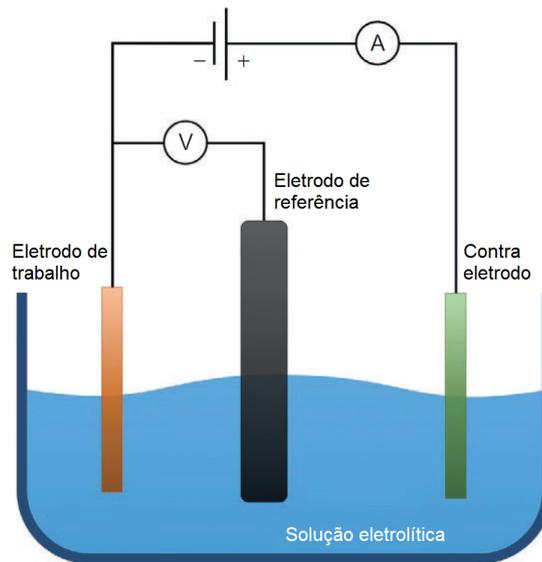


Figura 4.11: Vista esquemática de uma célula eletroquímica de três elétrodos normalmente usados para a electrodeposição de metais e ligas.

Normalmente os eletrodos de referência utilizados são do tipo prata-cloreto de prata, em uma solução saturada de cloreto de potássio, eletrodo saturado de calomelano ou eletrodos do tipo padrão de hidrogênio. O eletrodo de referência desempenha um papel secundário na célula eletroquímica, uma vez que não está envolvido nas reações eletroquímicas, e em alguns processos de deposição a sua utilização pode ser suprimida. No entanto, o eletrodo de referência fornece o controle adequado das condições elétricas, o que torna os processos de electrodeposição mais reproduzíveis e estáveis.

4.2.1.1 Eletrodeposição Potenciostática

A eletrodeposição potenciostática é provavelmente a abordagem mais comum para galvanoplastia de nanoestruturas metálicas na escala de laboratório. Neste método, o potencial do eletrodo de trabalho, medido em relação ao eletrodo de referência, é mantido constante por meio de um potenciostato, a densidade de corrente catódica é medida simultaneamente para contro-

lar o processo. Este método pode permitir o controle preciso da composição do depósito para a galvanoplastia de ligas e as estruturas de várias camadas, considerando os diferentes potenciais normais de eletrodos dos diferentes metais. Além disso, permite que a composição da liga seja controlado ajustando a tensão da eletrodeposição eletivamente, a partir do mesmo banho eletroquímica. Por isso, tem sido amplamente utilizado para síntese de nanofios magnéticos de ferro, cobalto, níquel e suas ligas [93, 94].

4.3 Configuração Experimental Eletrodeposição

O sistema experimental utilizado para eletrodeposição, conforme ilustra a Fig. 4.12, consiste de uma célula eletroquímica, composta por uma estrutura cilíndrica de teflon, com uma pequena abertura na parte inferior onde a membrana AAO é posicionada abaixo dessa estrutura e uma junta tórica garante a vedação entre essas estruturas. Uma base de cobre, em contato com o eletrodo de trabalho da membrana, faz o fechamento da célula unindo as duas partes principais. Além disso, nesse sistema de eletrodeposição são utilizados dois tipos de eletrodo, um eletrodo de trabalho do tipo prata-cloreto de prata e um contra eletrodo de platina, que faz o fechamento do circuito.

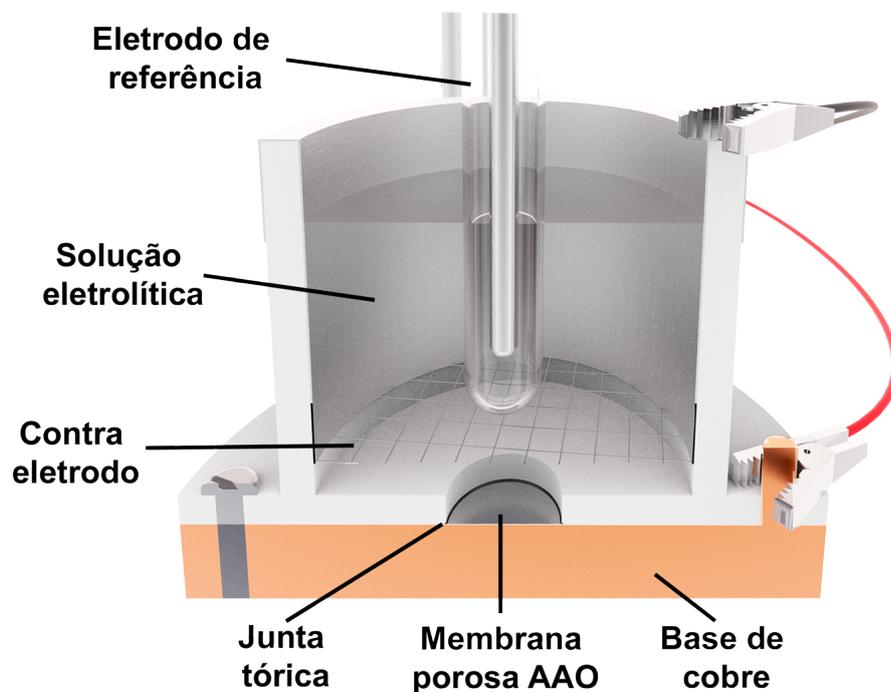


Figura 4.12: Sistema de eletrodeposição dos nanotubos na membrana anódica

4.3.1 Eletrodo de trabalho

O eletrodo de trabalho consiste de uma película metálica condutora de um lado da membrana poroso que é depositada por pulverização catódica. Para a fabricação de NTs, a espessura do contacto metálico é ajustada para apenas alguns nanômetros (dependendo do diâmetro do poro), para deixar o fundo dos poros aberta, formando uma estrutura anelar na base do poro que servirá de molde [95]. Para evitar o vazamento da solução de electrolítica através do fundo dos poros, alguns autores depositam uma película adicional não condutora na parte superior da camada metálica [96], no entanto, para a síntese dos nanotubos desse trabalho esse procedimento não foi necessário.

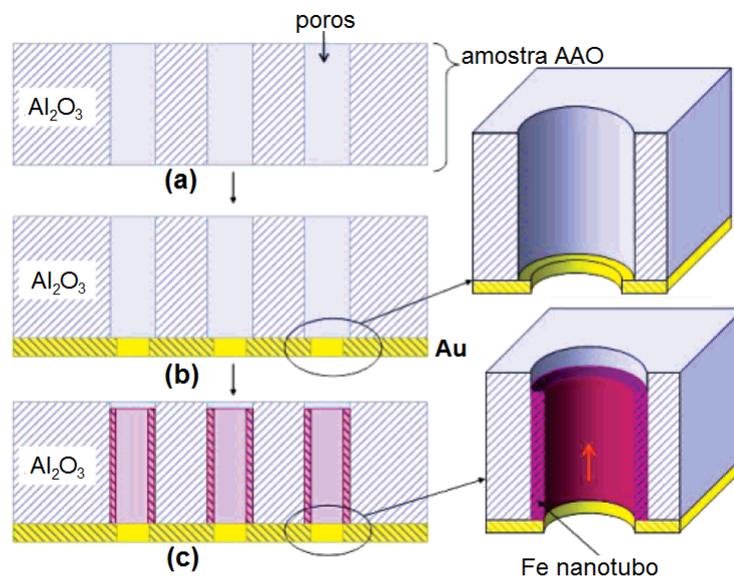


Figura 4.13: Representação esquemática do eletrodo de trabalho depositado de um lado da membrana por pulverização catódica.

Durante o processo de pulverização catódica algumas das partículas metálicas difundem-se para o interior dos nanoporos e depositam-se sobre as paredes laterais (Fig. 4.14(a)) [97]. Devido ao bem conhecido "efeito de pontas", a extremidade afiada do contacto metálico dentro do nanoporo tem uma densidade de cargas mais elevada e, portanto, é mais eletroquimicamente ativa [98]. Portanto, no processo de eletrodeposição no interior dos poros, a redução dos íons metálicos irá ocorrer, preferencialmente, na extremidade superior do eletrodo anelar. O eletrodo de trabalho depositado na parede lateral dos poros irá então atuar como o ponto de partida para o crescimento dos NTs (4.14(b)). Consequentemente, sem a assistência de um eletrodo de base anelar, a formação de estruturas em forma de nanotubos dentro dos nanoporos seria mais difícil de alcançar [98, 99].

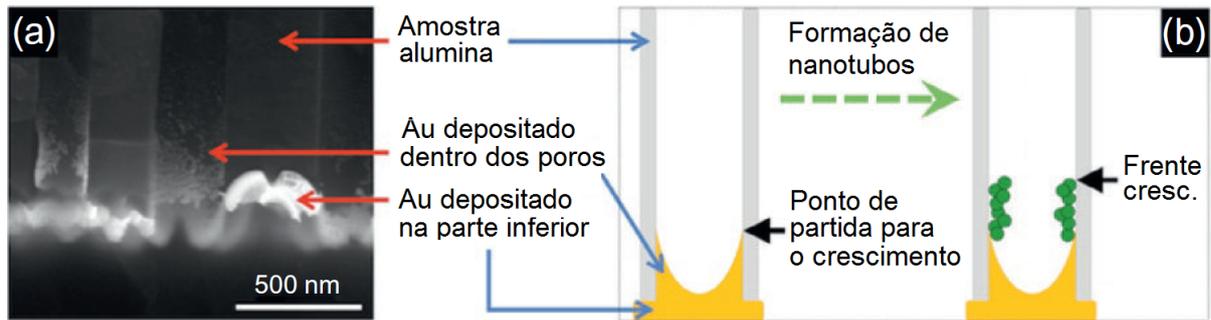


Figura 4.14: (a) Imagem de MEV de uma membrana de alumina porosa ilustrando a camada de ouro depositada nas paredes laterais dos poros. (b) Representação esquemática de um contacto metálico depositado na parte inferior de um poro, formando arestas nas paredes laterais que servem como pontos de nucleação para o crescimento de NTs. Adaptado de [12].

No entanto, alguns autores afirmam que o contacto metálico na parte inferior dos poros pode ser uma película plana e não precisa necessariamente ter uma forma anelar [100]. Como mostrado por Oldham [101] e Amatore [102] onde descrevem que a resistência de um disco metálico incorporado em um isolador diminui a partir do centro para o diâmetro exterior, resultando numa densidade de corrente mais elevada na borda. Isto, então, leva a um aumento da nucleação nas arestas do eletrodo de trabalho, formando assim estruturas em forma nanotubular ao longo das paredes dos poros. Em muitos outros casos, a formação de forma tubular surge a partir do controlo de parâmetros de deposição adicionais, tal como será descrito nas subsecções seguintes.

4.3.2 Solução eletrolítica

A escolha da solução eletrolítica é um dos parâmetros importantes para a síntese eletroquímica de NTs metálicos. Em primeiro lugar, a solução eletrolítica precisa conter os íons metálicos de um material o qual se deseja depositar. Existem vários parâmetros que podem ser alterados na solução, que podem ser: sua composição, a concentração dos precursores e aditivos, o pH e a temperatura. Estes parâmetros, já estabelecidos, podem influenciar não só a composição química [103] e a estrutura cristalográfica [104] dos depósitos, mas também a formação de nanoestruturas em forma tubular [97].

Recentemente, Graham e colaboradores [100] propuseram o uso de ácido bórico (H_3BO_3), como um aditivo para promover a formação de nanotubos de Ni em moldes de alumina nanoporosas. Quando misturado com os íons de Ni^{2+} na solução aquosa o ácido bórico forma o complexo de níquel-borato. Estes complexos podem então ligar-se facilmente com as frações

hidroxilo presentes nas paredes dos poros do molde de alumina, modificando a concentração local dos íons de Ni^{2+} na proximidade das paredes dos poros. A formação de NTs é então favorecida pela presença de ácido bórico na solução eletrolítica. No entanto, este método é fortemente dependente da química das paredes dos poros e não pode ser utilizado em membranas porosas de policarbonato, devido à ausência de porções de hidroxilo na superfície.

Para fazer a síntese de NTs a escolha das soluções eletrolíticas foi baseada em trabalhos que utilizam membranas anódicas de alumínio, principalmente para o crescimento de NWs, utilizando eletrólitos a base de sulfato, fazendo a eletrodeposição em temperatura ambiente, com potencial *DC*. A tabela 4.1 apresenta as quantidades necessária de cada elemento químico para a fabricação das soluções eletrolíticas de níquel [105], cobalto [106], *FeCo* [107] e *FeNi* [108], que são diluídos em água destilada formando o eletrólito com volume total de $100mL$ e o potencial de eletrodeposição para cada solução.

Tabela 4.1: Quantidades de cada elemento necessário para fazer as soluções eletrolíticas a base de sulfato diluídos em um volume de $100mL$ de água destilada.

Estrutura	Composição da Solução Eletrolítica	Volume	Potencial
Níquel	$20gNiSO_4 + 4gNiCl_2 + 4gH_3BO_3$	$100mL$	1,0V
Cobalto	$20gCoSO_4 + 1gH_3BO_3 + 1gC_6H_8O_6$	$100mL$	1,5V
FeCo	$3,5gCoSO_4 + 1gH_3BO_3 + 1,5gFeSO_4 + 1gC_6H_8O_6$	$100mL$	1,8V
FeNi	$26gNiSO_4 + 1gH_3BO_3 + 2gFeSO_4 + 0,15gC_7H_5NO_3S$	$100mL$	1,2V

Os aditivos presentes nas soluções eletrolíticas desempenham papel fundamental na formação das estruturas depositadas. O ácido bórico (H_3BO_3), aditivo presente em todas as soluções eletrolíticas, favorece a formação de NTs através da formação de hidróxido e contribui para que não ocorra alteração do pH, além disso, sua adição melhora as características das nanoestruturas, formando uma estrutura lisa, compacta e contínua [109]. O ácido ascórbico ($C_6H_8O_6$) melhora a cinética e eficiência da eletrodeposição, além de minimizar a oxidação [110]. A sacarina ($C_7H_5NO_3S$), como um aditivo orgânico, atua na redução das tensões internas dos depósitos, refina a estrutura de grãos, melhorando a qualidade da nanoestrutura [111].

4.3.3 Tempo de deposição

Embora o tempo de deposição não seja o fator fundamental para a formação de NTs, e, por vezes contraditório com os parâmetros aqui discutidos, alguns trabalhos relatam o tempo do processo de deposição como o fator principal para a síntese electroquímica de NTs. Tourillon e Pontonnier [112] relataram a fabricação de NWs e NTs de Co e Fe em modelos de policarbonato com diâmetros de poros de cerca de 30nm. Eles observaram a formação de NTs apenas para tempos de deposição pequenas (6-8 min). Quando a deposição durou mais do que 10 minutos, pequenos agrupamentos foram formados, e após 20-22 min, estes se aglutinam no interior dos tubos e produzem NWs.

O tempo de deposição será responsável por limitar o tamanho dos NTs. Esse tempo por sua vez, pode ser controlado através da Lei de Faraday para a eletrodeposição (equação (4.5)), estabelecendo um valor para a carga elétrica (Q) durante a formação da estrutura. Como a massa do material depositado é proporcional a carga elétrica total e durante a formação da estrutura tubular a corrente (i) permanece constante, o tempo de deposição vai ser dado por $t = Q/i$. Dessa forma, o comprimento do NTs é sempre limitado a apenas alguns micrômetros, uma vez que com o aumento do tempo de deposição, mais nanopartículas são empilhadas aleatoriamente dentro do NTs, ocasionando a formação de nanofios [99, 113–115].

4.3.4 Ajustando o Potencial Aplicado

O método mais relatados para o controle preciso da síntese electroquímica de NTs é o controle do potencial aplicado durante o processo de deposição [116]. É importante observar que muitos parâmetros influenciam a morfologia do material depositado, de modo que o ajuste correto do potencial aplicado é também afetado pela escolha dos parâmetros de deposição adicionais, tais como a concentração e o pH da solução eletrolítica, eletrodo de trabalho e o diâmetro dos poros da membrana. Zhang [104] e Ponrouch [117] relataram a existência de um potencial crítico para a fabricação de nanoestruturas de Ru , Pt , $PtRu$, $NiFe$, e ligas $CoNi$, abaixo do qual NTs podem ser formados, mas acima desse potencial somente NWs são obtidos. Este potencial crítico foi encontrado para variar de acordo com os parâmetros de eletrodeposição, tais como temperatura, concentração, e constituinte, em um dado sistema.

Ao realizar a deposição electroquímica a um potencial aplicado constante, é importante controlar os transientes de corrente durante o processo de deposição, que fornecem informações importantes sobre a evolução do metal depositado [113]. Proenca [118] demonstra que ao fazer

o monitoramento dos transientes de corrente durante o processo de deposição de NTs de *Ni* e *CoPt*, foi possível distinguir entre os regimes de formação de NT ou NW (Fig. 4.15). Além disso Motoyama [119] também mostra que a eficiência de corrente no processo de eletrodeposição para NTs cai quando comparado com NWs.

A Fig. 4.15 faz a comparação entre a eletrodeposição de NTs e NWs com potencial constante. Durante o processo de eletrodeposição a corrente fornece informações sobre o processo. Na Fig. 4.15(a), durante o estágio 1, início do processo de eletrodeposição, ocorre uma diminuição da corrente até atingir um valor mínimo onde irá permanecer constante, é nesse pequeno intervalo de tempo, estágio 2, onde os NTs são formados, a partir disso, no estágio 3, nanopartículas são empilhadas aleatoriamente ocasionando o fechamento do tubo, em consequência disso ocorre o aumento da corrente. Na Fig. 4.15(b), no processo de eletrodeposição de NWs, a corrente em comparação com com os NTs é representado a evolução da corrente elétrica durante a eletrodeposição de NWs, onde todo o interior da membrana é preenchida a corrente aumenta com o tempo de deposição.

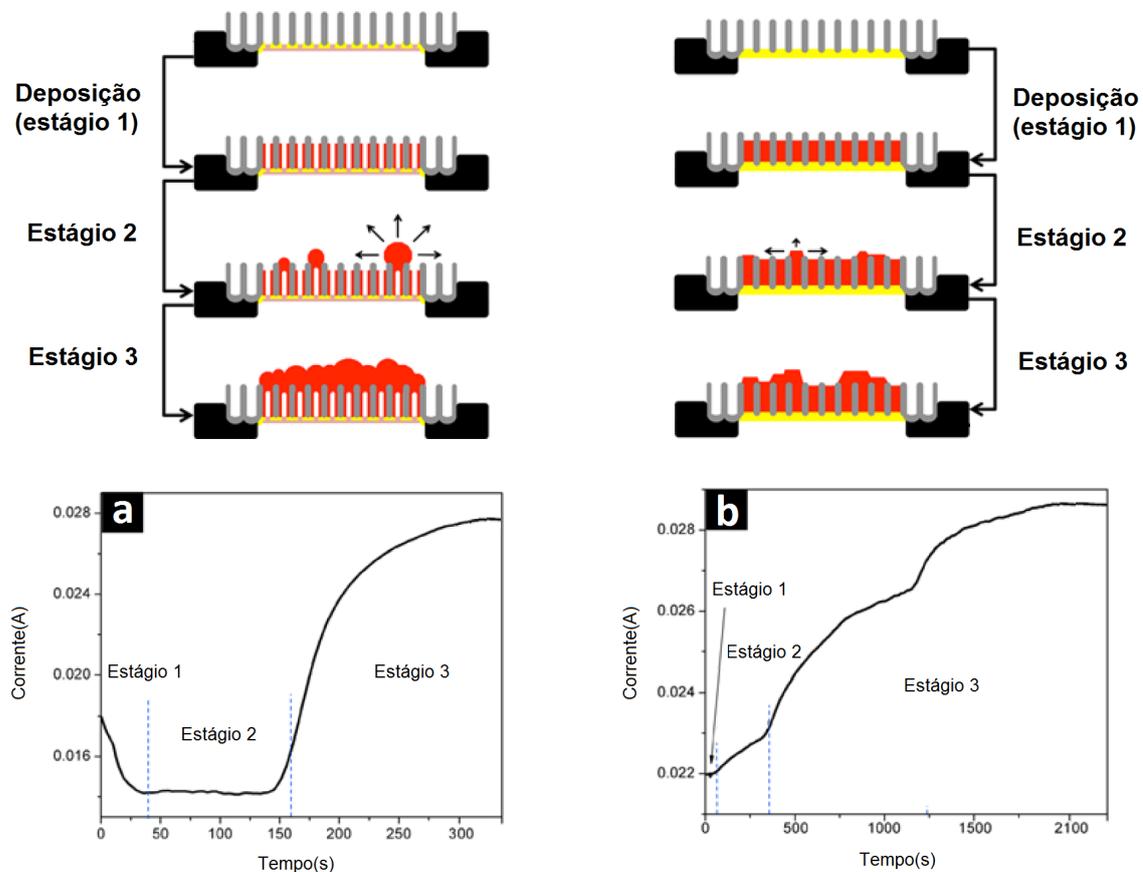


Figura 4.15: Comparação dos estágios de eletrodeposição de NTs(a) e NWs(b) com potencial constante e representação do transiente de corrente durante o processo.

Outro fator importante para a formação de NTs é a taxa de eletrodeposição, que é normalmente controlada pela densidade de corrente aplicada ou potencial. No entanto, entre os vários estudos em relação a densidades de corrente de deposição, alguns afirmam que NTs só são formadas em correntes elevadas de deposição [98, 120, 121], outros relataram a utilização de correntes baixas que melhor contribuem para o crescimento de estruturas nanotubulares [76, 122, 123]. Graham [100] descobriu que a corrente de deposição desempenha um papel menos importante na síntese de NTs de Ni quando usado eletrodos de topo plano (tais como em NWs), em que o efeito de ponta anular representado na Fig. 4.14 está ausente. A utilização de densidades de corrente elevada aumenta a taxa de deposição, o que, devido ao efeito de ponta do eletrodo anelar, irá aumentar a deposição ao longo das paredes dos poros, promovendo o crescimento de NTs

Além disso, a densidades de corrente mais elevadas, há uma maior liberação de gás, o que pode facilitar o crescimento do material sobre as paredes dos poros, como seu núcleo interno está sendo bloqueado por bolhas de hidrogênio [124]. Por outro lado, Li e colaboradores [125] mostraram que para obter estruturas tubulares, a densidade de corrente aplicada deve ser menor do que a energia de absorção da superfície, depositando, assim, as partículas de metal sobre as paredes dos poros. No entanto, enquanto os NTs estão sendo formados, a absorção de energia de superfície dos nanocanais diminui [119, 125]. Quando a densidade de corrente torna-se mais elevada do que a energia de absorção da superfície das paredes dos poros internos, as partículas metálicas começam a pilha no interior dos tubos, formando NWs.

4.3.5 Diferentes Taxas de Crescimento

O ajuste do potencial aplicado durante a síntese eletroquímica de um material irá influenciar a taxa de crescimento que irá dominar o processo de deposição [116, 120].

Para metais com estruturas cristalográficas de empacotamento compacto⁴, a taxa de crescimento pode ser determinada pela taxa de nucleação (v_n) 2D, ou pela taxa de propagação de passos monoatômicos (v_p), quando é cineticamente dominado. Zhang e colaboradores [126] mostraram que, se o potencial aplicado é superior a um valor crítico, o processo vai ser termodinamicamente dominado, com $v_n \gg v_p$ de modo a que o cristal vai crescer no modo de crescimento plano 2D, formando NWs dentro dos poros. Ao diminuir o potencial aplicado abaixo de um certo valor crítico, o processo torna-se cineticamente dominado (com $v_p \gg v_m$),

⁴ Refere-se à composição das estruturas cristalinas com espaço eficiente, onde os átomos estão dispostos o mais próximo possível uns dos outros.

e o plano 2D inclinado torna-se o modo de crescimento principal, conduzindo à formação de NTs [126].

A formação dos NTs também pode ser entendida em termos das velocidades relativas de deposição e a taxa de difusão dos íons metálicos em solução [117]. De acordo com Rozman [127, 128], a taxa de difusão lenta dos íons metálicos irá ajudar na formação de NTs no interior dos poros. Devido ao efeito de ponta no eletrodo anelar ativo, o metal preferencialmente irá começar a depositar-se ao longo das paredes dos poros [13]. Durante o processo de crescimento, a deposição de metal na extremidade do tubo irá esgotar a concentração de íons, diminuindo abaixo da ponta anular e no interior do NT. Uma vez que a taxa de difusão de íons é muito lenta, o processo de crescimento continuará a ocorrer apenas nas extremidades das pontas anulares, crescendo NTs mais longos com o tempo.

Muitos trabalhos indicam que a formação de NTs é o resultado das taxas de deposição que competem entre a direção de crescimento paralela (v_{\parallel}) e a direção perpendicular (v_{\perp}) [122, 129]. Para obter tubos ocos no interior dos poros, deve-se ter uma taxa de crescimento muito mais rápida ao longo da direção paralela, $v_{\parallel} > v_{\perp}$ [130, 131]. Cao [121] e Liu [98] mostraram que, quando densidades de corrente elevadas são aplicadas, tem-se um $v_{\parallel} \gg v_{\perp}$, o que significa que a direção de crescimento preferencial é paralela à direção da corrente, gerando assim estruturas tubulares.

4.3.6 Formação de Bolhas de Hidrogênio

O mecanismo de crescimento de estruturas tubulares dentro dos nanoporos em elevados potenciais catódicos pode ser explicado pela nucleação e evolução de bolhas de gás de hidrogênio durante o processo de deposição do metal. Muitos autores afirmam que o aparecimento de bolhas de gás nas regiões centrais dos poros durante o processo de deposição promove o crescimento de material ao longo das paredes dos poros, criando estruturas em forma tubular [13, 97, 132].

Quando a membrana porosa é posicionada na horizontal, as bolhas de hidrogênio formado no eletrodo de fundo geralmente encontram um caminho através do centro do poro em direção a boca dos poros, impedindo a deposição no seu caminho, que protege a porção central do poro [97]. Fukunaka [13] explica o mecanismo de formação de bolhas de hidrogênio, tendo em conta a pressão parcial necessário para a nucleação de bolhas de gás nanométricos e o eventual crescimento ou dissolução de tais bolhas dentro do electrólito.

Nas fases iniciais de deposição, os íons de H^+ são reduzidos a moléculas de hidrogênio que se dissolvem no eletrólito, simultaneamente, os íons de metal são reduzidos ao metal depositado no eletrodo de trabalho. Como existe um fluxo de corrente, a concentração de hidrogênio gasoso dissolvido aumenta progressivamente, até atingir um grau significativo de sobressaturação, e a pressão de hidrogênio virtual excede o valor crítico para nuclear uma bolha de gás hidrogênio nanoparticulado na parte inferior da poro [13]. Quando ocorre a nucleação, uma bolha pressurizada é formada e começa a crescer, enchendo parcialmente a secção transversal do poro (Fig. 4.16). Se o diâmetro dos poros é pequeno o suficiente, as bolhas nucleadas podem bloquear todo o poro, parando, assim, ainda mais a deposição de metal dentro da membrana [96]. Para evitar este efeito indesejável, a fabricação de NTs é geralmente realizada dentro de poros com diâmetros grandes ($\geq 100nm$) [113]. À medida que o processo de deposição continua, as bolhas de gás de hidrogênio estão sendo constantemente geradas na extremidade periférica do tubo de metal [119]. Devido à elevada hidrofiliidade das paredes de membrana, as bolhas de hidrogênio nucleadas têm preferência em mover-se para as paredes internas do NT metálico formando uma bolha de gás maior no núcleo interior (Fig. 4.16). Um equilíbrio entre as taxas de evolução e de dissolução de hidrogênio no eletrólito é então alcançado, mantendo uma bolha de hidrogênio preso no centro e extremidade frontal do NT, e, assim, a manutenção de um crescimento tubular com um núcleo oco ao longo de todo o processo de deposição [13].

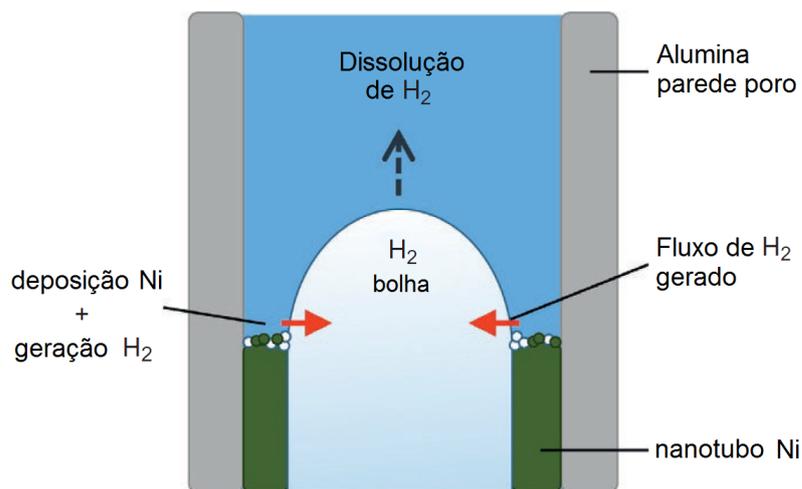


Figura 4.16: Representação do modelo proposto por Fukunaka [13]. Adaptado [12].

4.3.7 Controlando a Espessura da Parede do Tubo

Uma das principais vantagens da utilização de métodos de enchimento do molde para a fabricação de nanoestruturas 1D é a capacidade de controlar facilmente a morfologia do tubo, ajustando simplesmente as dimensões e a forma do poro.

O diâmetro exterior dos tubos é controlada pelo tamanho dos poros da membrana, ao passo que o diâmetro interno pode ser ajustado através das condições de deposição [36]. Como está sendo descrito nesse capítulo, a formação de uma morfologia tubular é altamente dependente de uma ampla variedade de parâmetros de deposição. Em seguida será descrito mais detalhadamente como alguns desses parâmetros podem ser ajustados para resultar em diferentes espessuras de parede do NT.

4.3.7.1 Tempo de Deposição

Conforme apresentado anteriormente, a duração do processo eletroquímico pode influenciar na morfologia do material depositado. Da mesma forma, o tempo de deposição também pode influenciar na espessura da parede do tubo [133]. Embora alguns autores afirmam que o tempo de deposição (e outros parâmetros) não tem qualquer influência sobre a espessura da parede do NTs [134], a maioria dos estudos ilustram um aumento na espessura da parede do tubo com o aumento do tempo de deposição (Fig. 4.17) [119, 135, 136].

A figura a seguir, obtida através de microscopia eletrônica, mostra NTs de ouro eletrodepositados dentro de uma membrana de alumina porosa, com corrente constante para (a) 90 segundos e (b) 50 segundos, que ilustra as diferentes espessuras de parede do tubo.

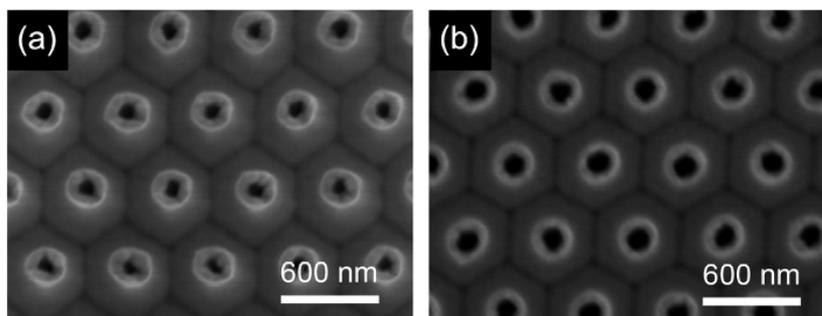


Figura 4.17: Nanotubos de ouro com diferentes espessuras. Tempo de eletrodeposição de (a) 90 segundos e (b) 50 segundos. Reproduzido de [12].

4.3.7.2 Espessura do Eletrodo de Trabalho

Um dos parâmetros mais intuitivos para mudar, quando se aponta para ajustar a espessura da parede do tubo, é o tamanho do eletrodo ativo anelar no fundo dos poros.

Uma vez que o eletrodo de trabalho é normalmente uma camada metálica depositada por pulverização catódica em um lado do molde, o equilíbrio entre a sua espessura e o respectivo diâmetro de poro permite ajustar as condições de formação do NT, bem como a espessura da parede do tubo [137]. Muitos autores têm mostrado que, quando se aumenta a espessura da camada metálica no fundo dos poros, se aumenta a espessura da parede dos NTs depositados [127, 138].

4.3.7.3 Potencial Aplicado

Outra maneira de ajustar as dimensões da parede do tubo durante o processo de deposição é, ajustando a corrente ou potencial aplicado. Tao [136] e Pinisetty [132] mostraram que a espessura da parede de NTs de *BiTe* e *Ni* aumenta quando se utilizam potenciais mais catódicos ou densidades de corrente mais elevadas durante o processo de deposição. Por outro lado, Ponrouch [117] obteve o resultado oposto ao depositar NTs de *Ru*, *Pt* e *PtRu* com potenciais aplicados constantes. As discrepâncias encontradas podem ser explicadas pelos trabalhos de Fukunaka [13], Philippe [139], e Motoyama [119], que demonstraram que o ajuste da espessura de parede do tubo depende altamente da formação de hidrogênio. Esta por sua vez é afetada pelo ajuste simultâneo do potencial de deposição aplicada e o pH da solução electrolítica. No entanto, tendências contraditórias ainda podem ser encontrado, uma vez que, materiais diferentes estão sendo depositados, como também se deve considerar as diferentes soluções eletrolíticas utilizadas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo, inicialmente serão apresentados os resultados obtidos para o processo de fabricação das membranas anódicas porosas, obtidas através de um único processo de anodização dura. E a influência do eletrodo de trabalho nos parâmetros geométricos dos nanotubos eletrodepositados.

Serão apresentados os resultados obtidos para os nanotubos magnéticos sintetizados por eletrodeposição em alumina anódica porosa, que foram produzidos utilizando quatro composições diferentes: níquel, cobalto, ligas de $FeCo$ e $FeNi$. As amostras na forma tubular apresentam a facilidade de modular suas propriedades geométricas. Dessa forma, para cada composição química foram produzidas amostras com diferentes parâmetros geométricos e suas propriedades magnéticas investigadas. Além disso, algumas amostras foram submetidas a tratamento térmico, com o objetivo de modificar as propriedades dos NTs.

Uma maneira simples de caracterizar o comportamento magnético das matrizes de NTs de alta proporção é através das medidas de curvas de histerese magnética $[M(H)]$, com o campo magnético externo (H) aplicado paralelo e perpendicular ao eixo longo dos NTs. O estudo da coercitividade e da quadratura através dos laços de histerese fornece informações valiosas sobre os mecanismos de inversão da magnetização e as interações magnéticas entre os elementos da matriz.

Para determinar a estrutura e morfologia das amostras foram realizadas medidas de difração de raio-X, microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de raios-X por dispersão em energia. A caracterização magnética foi obtida através de medidas de magnetização, utilizando dois tipos de magnetômetros, magnetômetro de amostra vibrante (VSM) e magnetômetro de gradiente de campo alternado (AFGM).

5.1 Membrana de Alumina Anódica Porosa

As membranas anódicas porosas, que servem de molde para os NTs, foram obtidas pelo método proposto por Lee [2], através do processo de anodização dura, utilizando ácido oxálico. Este único processo de anodização otimiza a síntese dos NTs, uma vez que o processo de obtenção da membrana porosa é o que demanda mais tempo, assim, a membrana é obtida em um intervalo de tempo menor, comparado com os processos de anodização leve.

Todas as membranas utilizadas como estrutura para eletrodeposição dos NTs foram ob-

tidas com as mesmas configurações de anodização, conforme descrito em detalhes na seção 4.1.2. A membrana anódica porosa possui espessura total da ordem de $60\mu\text{m}$, com poros uniformes, alinhados e regulares, como pode ser observado nas imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da membrana (Fig. 5.1). Os poros estão dispostos perpendicularmente em relação ao plano da membrana.

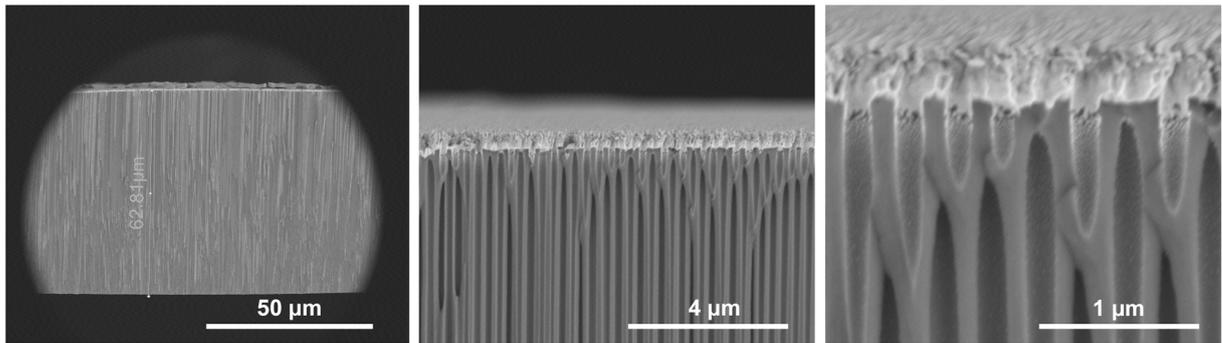


Figura 5.1: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da seção transversal da membrana anódica porosa de alumínio.

Na Fig. 5.3 é possível observar imagens de microscopia eletrônica de varredura da parte superior da membrana anódica porosa. Através do processo de anodização dura, utilizando ácido oxálico e potencial final de 140V , obtém-se uma estrutura porosa altamente ordenada, em uma matriz exagonal, com distância entre poros $D_{int}=300\text{ nm}$, densidade média de $14\text{ poros}/\mu\text{m}^2$ e uma área efetiva de $1,13\text{cm}^2$ de membrana porosa que é utilizada para a eletrodeposição das amostras.

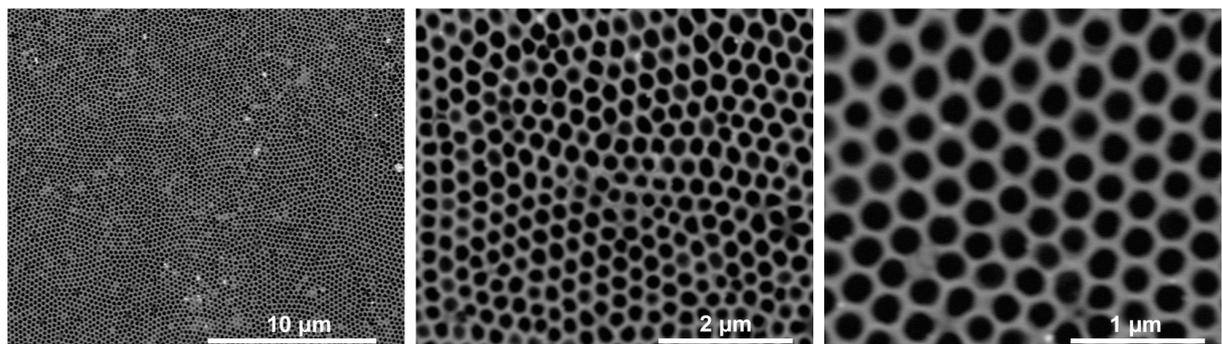


Figura 5.2: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana anódica porosa.

5.2 Eletrodo de Trabalho

Para fazer a eletrodeposição dos nanotubos é necessário um eletrodo de trabalho, que consiste de uma película metálica condutora depositada por pulverização catódica em um dos lados da membrana porosa. O metal escolhido para funcionar como eletrodo de trabalho é o ouro, por ser um elemento químico que não reage com a maioria dos produtos químicos.

O tempo de deposição do ouro deve ser ajustado de modo que seja suficiente para formar uma estrutura anelar na base do poro, a qual servirá de molde para o crescimento dos NTs, deixando o fundo dos poros aberto, sendo que a taxa média de deposição do ouro na superfície da membrana é de $0,6 \text{ nm/s}$. A Fig. 5.3(a) mostra uma imagem de MEV da superfície de uma membrana porosa ($D_{int}=300 \text{ nm}$, $D = 220 \text{ nm}$) após o processo de deposição da camada de ouro, durante um intervalo de tempo de 360 segundos e a Fig. 5.3(b) mostra a seção transversal da membrana, onde é possível observar a camada de ouro depositada no interior dos poros.

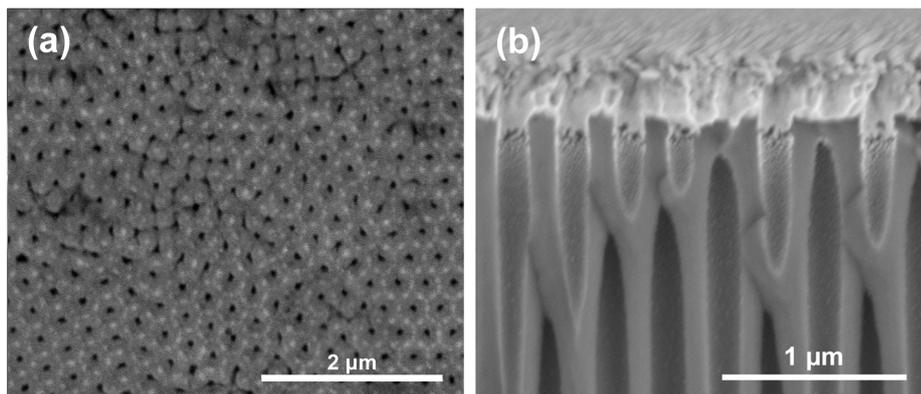


Figura 5.3: Imagens de microscopia eletrônica de varredura da superfície da membrana porosa anódica de alumínio com o eletrodo de trabalho de ouro.

A parte superior do poro encontra-se mais fechada, uma vez que a quantidade de ouro depositado na superfície da membrana difere da quantidade depositada no interior do poro, como pode ser observado na Fig. 5.3. A espessura da parede dos NTs vai ser proporcional a quantidade de ouro dentro do poro, sendo assim, para ter um controle preciso desse parâmetro geométrico é necessário determinar uma relação do tempo de deposição do ouro com a espessura de parede dos NTs.

Para determinar a espessura da parede do nanotubo foram sintetizadas amostras com mesmo diâmetro ($D=220 \text{ nm}$) e com distintos tempos de deposição da camada de ouro. Depois de eletrodepositar o material magnético, utilizou-se uma solução de cromo para remover o ouro depositado, após este procedimento a amostra é exposta a uma solução de trióxido de cromo e

ácido fosfórico, na proporção (1:1),



com temperatura de $60^\circ C$ durante um intervalo de tempo de 8 minutos. Este procedimento faz com que a membrana de alumina seja parcialmente diluída, fazendo com que os nanotubos fiquem expostos, conforme Fig. 5.4. Com isso, através de uma imagem de MEV é possível determinar a espessura da parede dos tubos.

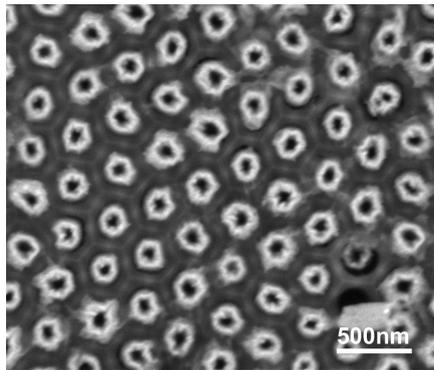


Figura 5.4: Imagem de MEV da superfície da membrana com os nanotubos após a remoção do ouro.

Por meio dessa análise, foi possível verificar que a quantidade de ouro depositada dentro do poro está relacionada com a espessura da parede dos NTs. A Fig. 5.5 apresenta a relação da espessura da parede do tubo em função do tempo de deposição do ouro, para membranas com diâmetro $D_p = 220$ nm. Por meio desse resultado é possível ter o controle preciso desse parâmetro geométrico durante o processo de síntese das amostras.

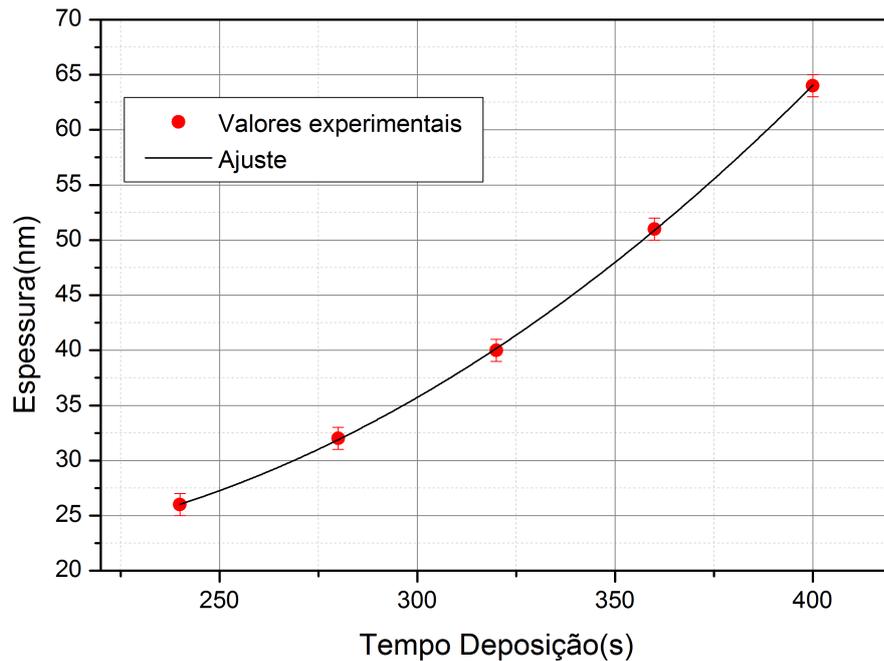


Figura 5.5: Espessura de parede dos NTs em função do tempo de deposição do eletrodo de trabalho.

5.3 Nanotubos com Diferentes Diâmetros

A partir do processo de anodização dura foram obtidas membranas com diâmetro de poro $D_p = 50$ nm e diâmetro entre poros $D_{int} = 300$ nm . Antes de ser realizada a síntese das amostras as membranas passam por um processo responsável por remover a camada barreira, que ao mesmo tempo faz com que o diâmetro interno do poro seja alargado.

Para sintetizar nanotubos com diferentes diâmetros as membranas foram imersas em solução de ácido fosfórico (H_3PO_4) com concentração de 5% e temperatura constante de $35^\circ C$, o tamanho do poro vai ser proporcional ao tempo de contato da membrana com a solução. Neste caso, as membranas foram expostas ao ataque químico durante três tempos diferentes, conforme tabela a seguir:

Tabela 5.1: Relação do diâmetro dos poros (D_p) com o tempo de contato com a solução de ácido fosfórico.

	Tempo	Temperatura	Diâmetro
D1	80 minutos	$35^\circ C$	140 nm
D2	100 minutos	$35^\circ C$	180 nm
D3	120 minutos	$35^\circ C$	220 nm

Foram obtidas matrizes de alumina com diâmetros de poros: $D_p = 140$ nm, $D_p = 180$ nm e $D_p = 220$ nm, mantendo constante a distância entre os centros dos poros $D_{int} = 300$ nm. Após este processo as membranas receberam o eletrodo de trabalho através da pulverização catódica de ouro, com tempo de exposição médio de 360 segundos. E assim, com essas configurações, as membranas foram utilizadas para eletrodepositar nanotubos magnéticos com diferentes composições, conforme serão apresentados a seguir.

5.3.1 Nanotubos de Níquel

Utilizando membranas com diferentes diâmetros de poros, conforme descrito anteriormente, foram obtidos nanotubos níquel através do processo de eletrodeposição, aplicando um potencial de 1,0V, utilizando a seguinte solução eletrolítica:



5.3.1.1 Estrutura e Morfologia NTs de Níquel

Para determinar a morfologia dos nanotubos sintetizados foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura, a Fig. 5.6 mostra uma medida da seção transversal da membrana porosa contendo as amostras de níquel com diferentes diâmetros. Foram obtidos nanotubos homogêneos, regulares, com alta razão de aspecto (L/D), com comprimento médio de $4\mu m$ para os diâmetros $D = 220$ nm e $D = 180$ nm. Para a amostra de menor diâmetro, $D = 140$ nm, o comprimento médio é $1 - 2\mu m$. Essa diferença nos comprimentos dos tubos é em decorrência da diferença do tempo de eletrodeposição das amostras.

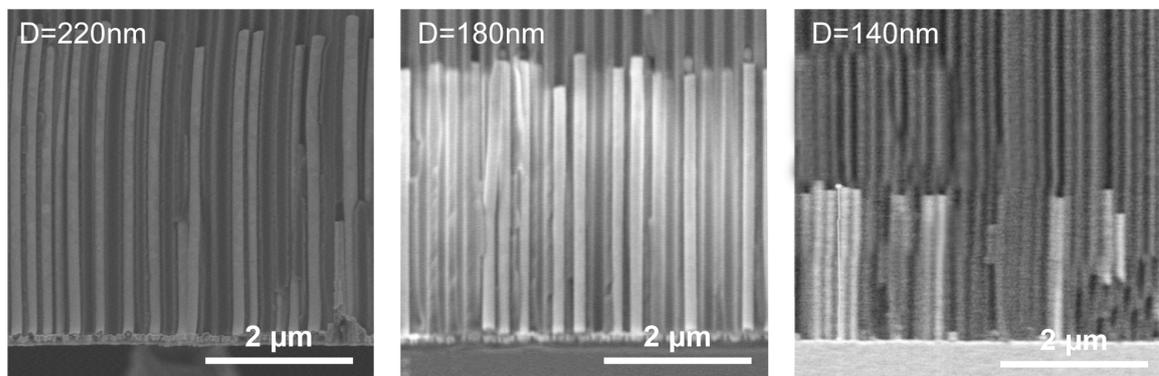


Figura 5.6: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para nanotubos de níquel com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.

Medidas de difração de raio-x foram realizadas para confirmar a composição e principalmente para determinar a estrutura cristalina formada em cada amostra. A Fig. 5.7 apresenta o difratograma para as amostras eletrodepositadas com diferentes diâmetros.

As amostras apresentam estrutura policristalina, todas as posições dos picos estão em boa concordância com os dos picos de difração padrão do *Ni*, indicando que a amostra é de estrutura cúbica de face centrada [140], com orientação preferencial (111), (200) e (220) para as amostras com diâmetro maior. Para a amostra de menor diâmetro a estrutura cristalina apresenta apenas as direções preferenciais (111) e (200), as dimensões menores não favoreceram o crescimento da estrutura na direção (200). Os picos de ouro em todas as medidas são referentes ao eletrodo de trabalho.

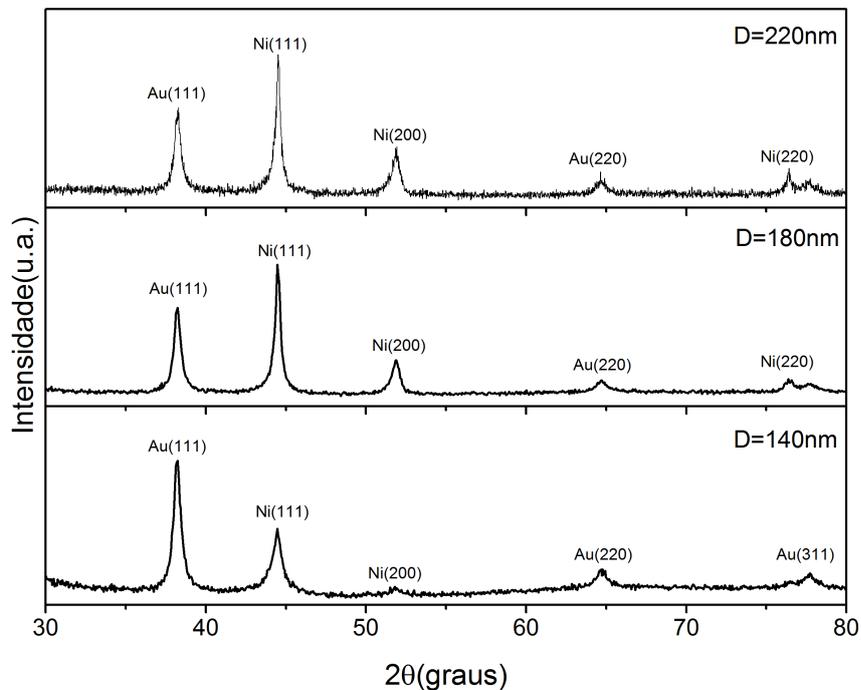


Figura 5.7: Medida de difratometria de raio-x para nanotubos de níquel com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.

5.3.1.2 Caracterização Magnética NTs de Níquel

A caracterização magnética dos NTs foi feita através de medidas de magnetização em temperatura ambiente, com campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao eixo principal dos nanotubos. A partir dos ciclos de histerese, Fig. 5.8, é possível observar o comportamento magnético das amostras com diferentes parâmetros geométricos. Para um conjunto de nanotubos a anisotropia global da matriz é o resultado de uma competição entre as interações

magnetostáticas, anisotropia magnetocristalina e anisotropia de forma [49, 141].

A amostra de menor diâmetro, $D = 180$ nm, como pode ser observado, possui o eixo de fácil magnetização perpendicular ao eixo principal do NT. Em função de seu menor comprimento, a energia de forma é minimizada, contribuições das interações magnetostáticas e da anisotropia magnetocristalina fazem com que o eixo de fácil magnetização seja nessa direção.

Ao aumentar o diâmetro, $D = 180$ nm, além dos NTs estarem mais próximos uns dos outros, existe uma competição entre a anisotropia de forma e a anisotropia magnetocristalina. Quando o diâmetro passa para $D = 220$ nm, a proximidade entre os tubos é maior, favorecendo assim a interação entre os elementos vizinhos [140], isso faz com que o eixo de fácil magnetização seja na direção perpendicular.

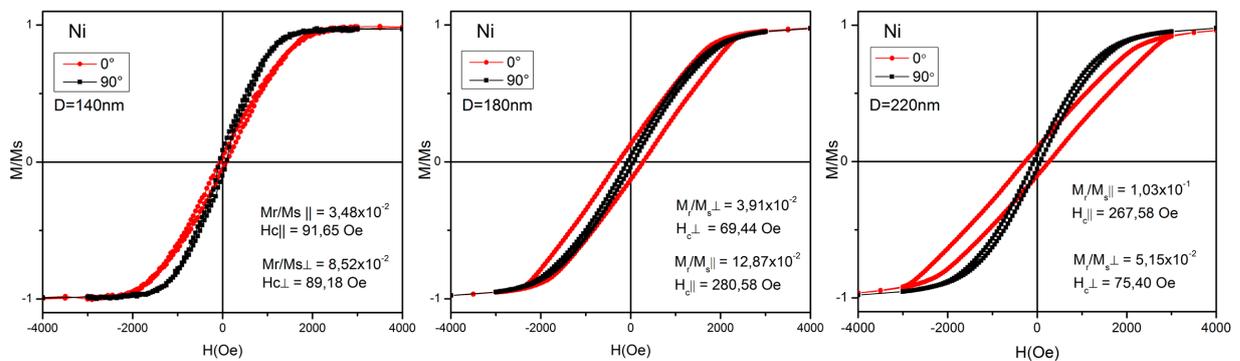


Figura 5.8: Ciclos de histerese de nanotubos de níquel com diâmetros de 140 nm, 180 nm e 220 nm. Em vermelho(●) campo magnético aplicado paralelo aos nanotubos e em preto(■) campo magnético perpendicular aos nanotubos.

Através da Fig. 5.9 podemos observar o comportamento do campo coercivo (H_c) e a remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro do nanotubo. O menor valor do campo coercivo na direção paralela da amostra $D = 140$ nm é em função do menor comprimento e menor relação de aspecto em comparação com as outras amostras. Para os diâmetros maiores, tanto o campo coercivo quanto a remanência diminuem na direção paralela.

O arranjo espacial dos nanotubos afeta o comportamento magnético global de todos os nanotubos, as interações aumentam com o aumento do diâmetro, e assim, a magnetização de saturação também aumenta, da mesma forma como observado em matrizes de nanofios de Ni [142].

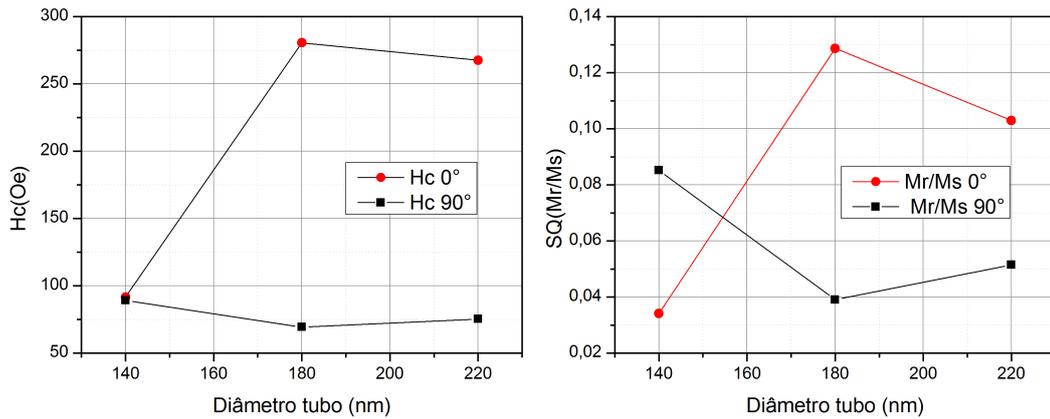


Figura 5.9: Evolução do campo coercivo (H_c) e remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de níquel.

5.3.2 Nanotubos de Cobalto

Os nanotubos de cobalto foram depositados com potencial de 1,5V, utilizando a solução eletrolítica com a seguinte composição:



5.3.2.1 Estrutura e Morfologia dos NTs de Cobalto

As medidas de MEV Fig. 5.10 da seção transversal das membranas mostram os NTs de cobalto obtidos, os quais apresentam alta relação de aspecto (L/D), são homogêneos e contínuos, com comprimento médio da ordem de $3,5\mu m$ para os diâmetros maiores e $2\mu m$ para os nanotubos de diâmetro menor. Esta pequena discrepância entre as alturas pelo fato de que os nanotubos com diâmetro menor tiveram um tempo menor durante o processo de eletrodeposição.

A Fig. 5.11 apresenta o difratograma das amostras de cobalto. As amostras com diâmetro maior os NTs apresentam estrutura policristalina, com orientação preferencial (111) e (110). Enquanto que a amostra com diâmetro menor apresenta estrutura monocristalina, com orientação preferencial apenas na direção (111). As dimensões menores não favoreceram o surgimento da estrutura cristalina na direção (110) durante o processo de eletrodeposição.

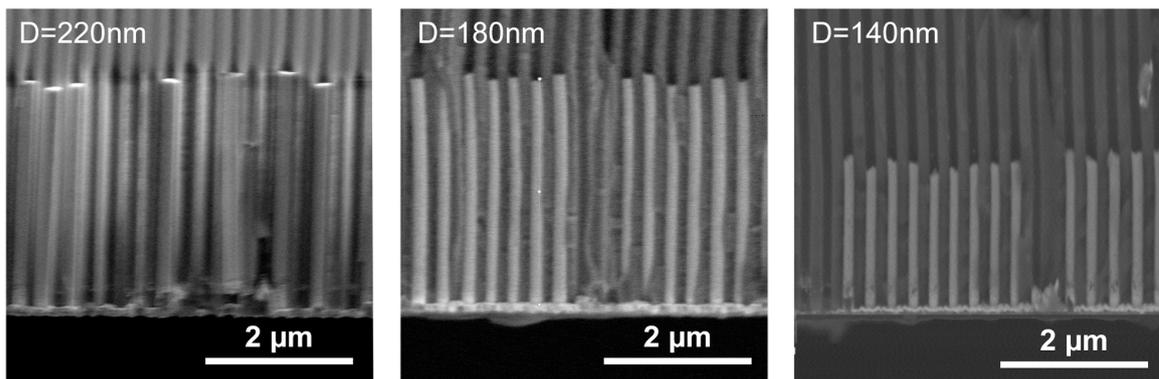


Figura 5.10: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para nanotubos de cobalto com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.

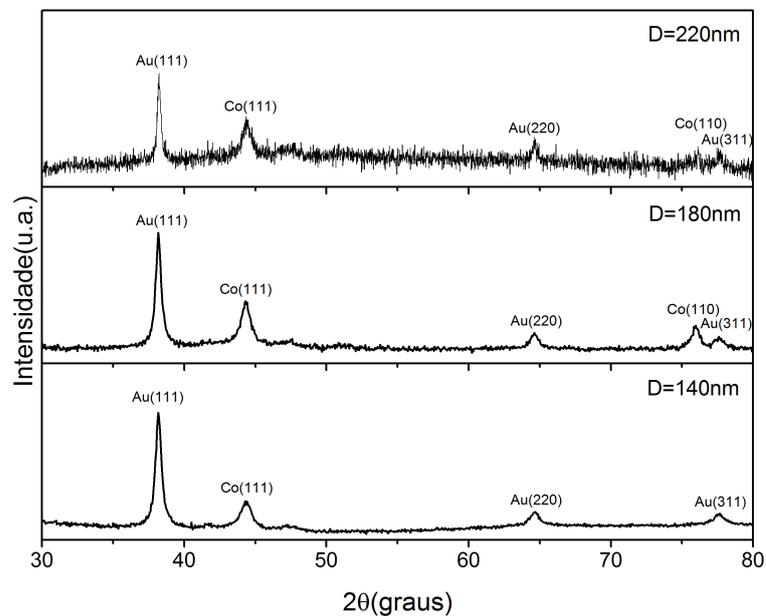


Figura 5.11: Medida de difratometria de raio-x para nanotubos de cobalto com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.

5.3.2.2 Caracterização Magnética dos NTs de Cobalto

A Fig. 5.12 apresenta as curvas de magnetização para os nanotubos de cobalto, realizadas em temperatura ambiente.

Para as amostras com diâmetros menores prevalece a anisotropia de forma, fazendo com que o eixo de fácil magnetização seja paralelo ao eixo principal do NT. Além disso, a fase (111) da estrutura cristalina do cobalto, que possui direção paralela ao eixo principal, contribui para promover um eixo de fácil magnetização preferencialmente paralelo ao eixo do tubo, reforçando a anisotropia de forma [143].

A relação de aspecto (L/D) influencia diretamente nos valores correspondentes a coerci-

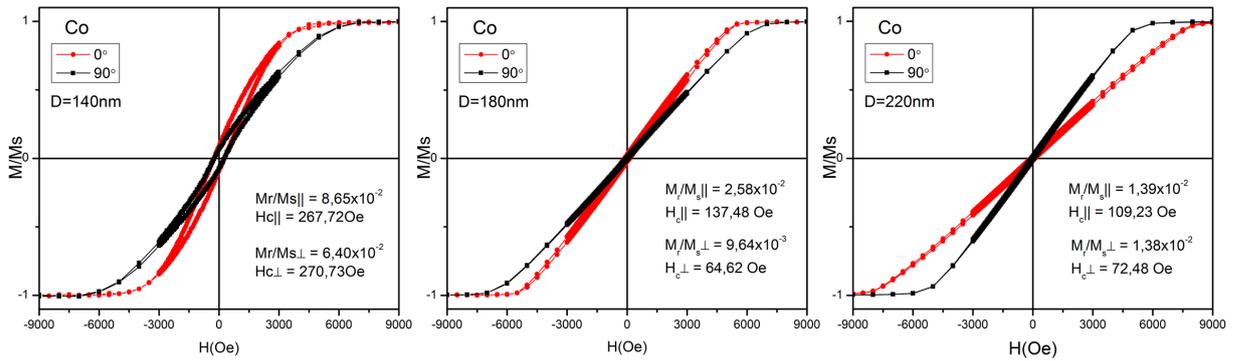


Figura 5.12: Ciclos de histerese de nanotubos de cobalto com diâmetros de 140nm, 180nm e 220nm. Em vermelho(●) campo magnético aplicado paralelo aos nanotubos e em preto(■) campo magnético perpendicular aos nanotubos.

vidade, remanência e magnetização de saturação. As interações magnéticas entre os nanotubos aumentam com o aumento do diâmetro, influenciando nas características da estrutura, como é possível observar para amostra com diâmetro maior, $D = 220$ nm, com a direção de fácil magnetização perpendicular ao eixo do NT e o aumento da magnetização de saturação [53].

Na Fig. 5.13 é apresentado o campo coercivo (H_c) e a remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de cobalto. Quando o diâmetro externo aumenta, mantendo constante as distâncias entre os centros, tanto a coercividade como a quadratura decrescem. O primeiro é associado com a diminuição do fator de anisotropia de forma, enquanto que no segundo é função das interações magnéticas devido a proximidade entre os elementos vizinhos [68].

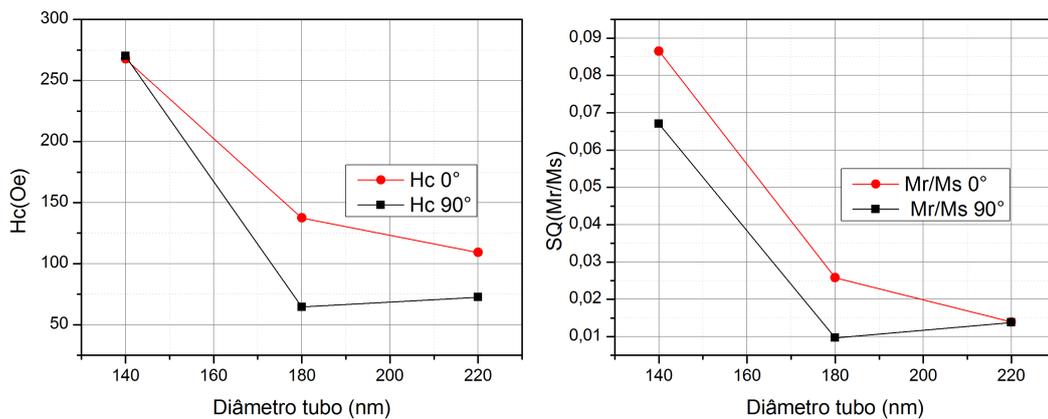


Figura 5.13: Evolução do campo coercivo (H_c) e remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de cobalto.

5.3.3 Nanotubos de *FeCo*

Com o objetivo de sintetizar estruturas magnéticas de ligas metálicas de *FeCo*, foram produzidos NTs aplicando um potencial de 1,8V para seguinte solução eletrolítica



Nestas configurações, as quantidades esperadas dos elementos de ferro e cobalto na liga metálica deve ser na proporção de 30% de ferro e 70% de cobalto, conforme citado por Bran [107], onde esta configuração é utilizada para eletrodeposição de nanofios.

5.3.3.1 Estrutura e Morfologia dos NTs de FeCo

A Fig. 5.14 apresenta as imagens de MEV para as amostras de ligas metálicas de FeCo para diferentes diâmetros de NTs. Todas as amostras apresentam alta relação de aspecto (L/D), com nanotubos longos e homogêneos, o comprimento médios é da ordem de 2 – 3 μ m para todos os diâmetros.

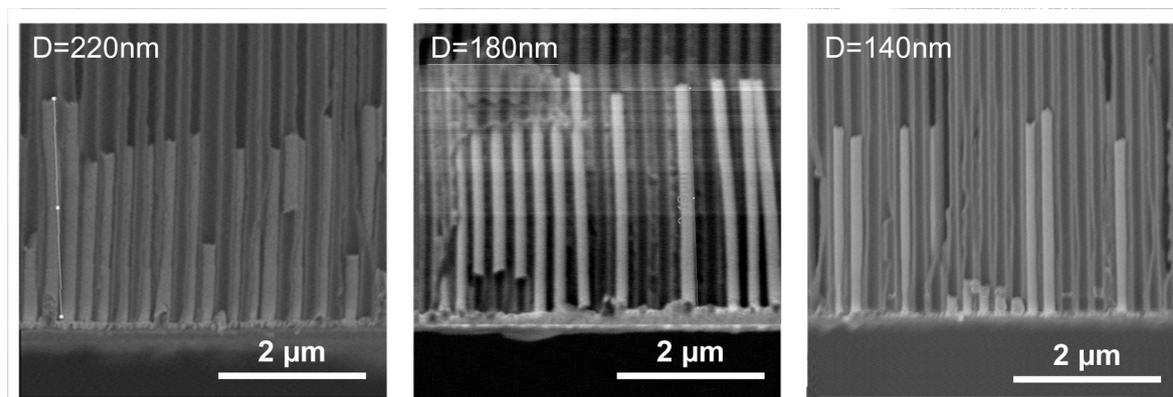


Figura 5.14: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para nanotubos de *FeCo* com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.

Para verificar as proporções de material depositado de ferro e cobalto foi realizado uma medida de espectroscopia de raio-x por dispersão (EDS), como mostrado na Fig. 5.15. Através do resultado EDS foi verificado que os nanotubos da liga metálica de *FeCo* não apresentam as proporções esperadas. Com essa configuração de solução eletrolítica e potencial aplicado foram obtidos nanotubos com proporções da ordem de 98% de ferro e 8% de cobalto.

Essa variação das proporções pode ser em consequência das reações indesejadas durante o processo de eletrodeposição, além disso, os parâmetros utilizados podem ser insuficientes para formar nanotubos longos mantendo as mesmas proporções durante todo o processo de

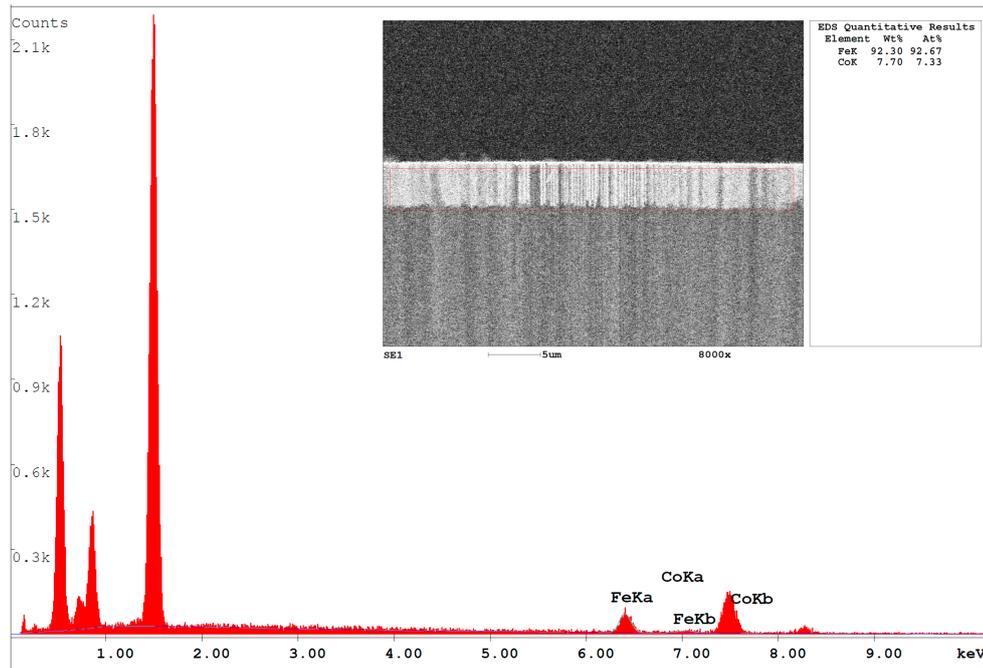


Figura 5.15: Medida de espectroscopia de raio-X por dispersão em energia para nanotubos de FeCo.

eletrodeposição. Dessa forma, é necessário uma investigação mais detalhada no processo de síntese dos NTs com composição química de $FeCo$.

Através das medidas de raio-x, as amostras foram caracterizadas em relação a sua estrutura cristalina, conforme Fig. 5.16, todas as amostras, independente do diâmetro, apresentam estrutura monocristalina, indicando que as amostras são de estrutura cúbica de corpo centrado, com direção preferencial (110). Resultados semelhantes para NWs de $FeCo$ mostram que para essas proporções de ferro e cobalto, independente do diâmetro, apenas a direção (110) é formada durante o processo de eletrodeposição [144].

5.3.3.2 Caracterização Magnética dos NTs de FeCo

As medidas de magnetização para os NTs de $FeCo$ foram realizadas em temperatura ambiente, conforme Fig. 5.17. Como pode ser observado, a mudança dos parâmetros geométricos influenciam diretamente nas propriedades magnéticas das amostras.

As amostras de $FeCo$ apresentam estrutura cristalina apenas na direção preferencial (110), que corresponde ao eixo principal dos NTs [145]. Dessa forma, tanto a anisotropia magneto cristalina, como a anisotropia de forma favorecem o eixo de fácil magnetização ao longo do eixo principal dos nanotubos.

Para o diâmetro $D = 180$ nm e $D = 180$ nm não fica tão evidente o eixo de fácil mag-

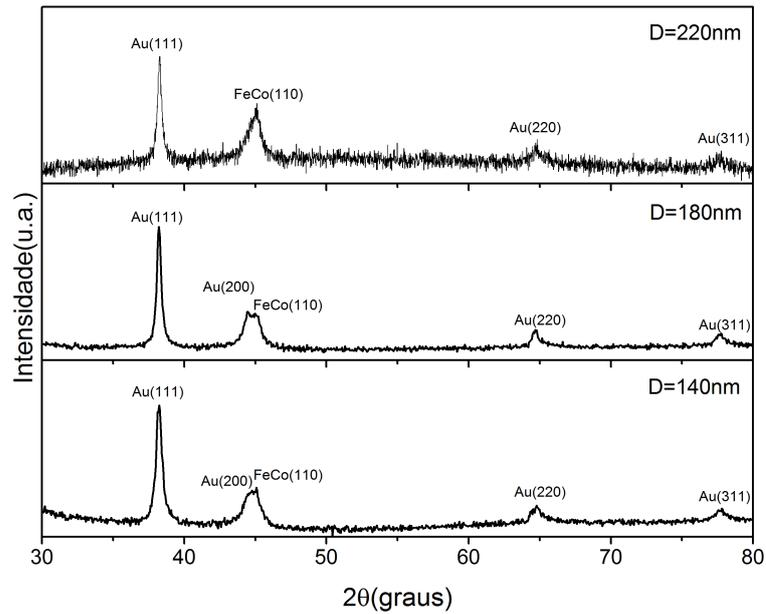


Figura 5.16: Medidas de difratometria de raio-x para nanotubos de $FeCo$ com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.

netização. Nesta configuração, as interação magnetostáticas tendem a alinhar o eixo de fácil na direção perpendicular, enquanto que a anisotropia magnetocristalina e anisotropia de forma contribuem para alinhar o eixo de fácil magnetização paralelo ao eixo principal. Esse equilíbrio de energia faz com que os NTs de $FeCo$ sejam praticamente isotrópicos.

Como é esperado, o aumento do diâmetro dos poros faz com que os nanotubos estejam mais próximos, favorecendo as interações magnéticas entre nanotubos, e conseqüentemente, o eixo de fácil magnetização é na direção perpendicular ao eixo principal, como pode ser observado para a amostra $D = 220$ nm.

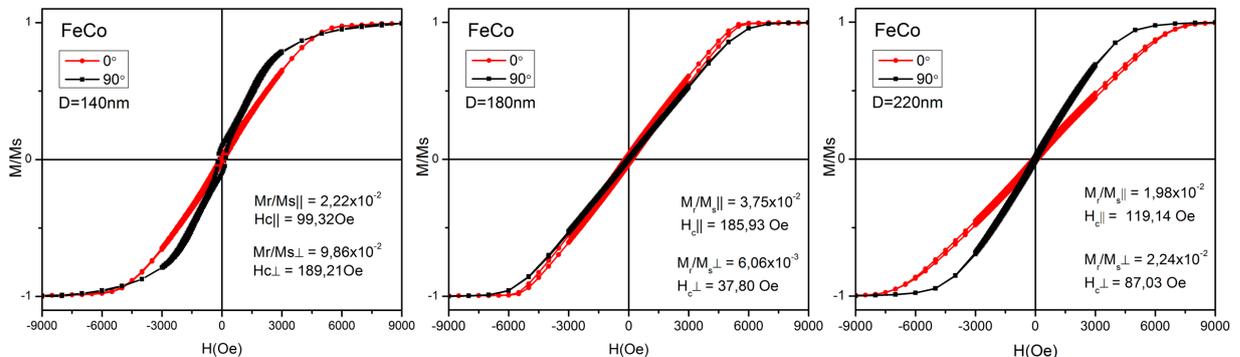


Figura 5.17: Ciclos de histerese de nanotubos de $FeCo$ com diâmetros de 140nm, 180nm e 220nm. Em vermelho(●) campo magnético aplicado paralelo aos nanotubos e em preto(■) campo magnético perpendicular aos nanotubos.

A Fig. 5.18 apresenta os valores de campo coercivo e quadratura das amostras em função de seus diâmetros. Tanto o campo coercivo quanto a remanência diminuem quando o diâmetro passa de 180 nm para 220 nm, como é esperado, em função da diminuição da anisotropia de forma e o aumento das interações. Da mesma forma como observado em simulações micromagnéticas para NWs de $FeCo$ [146].

No entanto, para o diâmetro $D = 180$ nm o campo coercivo na direção paralela apresenta um menor valor. Este comportamento dual foi relatado para NWs de $FeCo$, quando apresentam concentrações de cobalto menor que 30% [144]. Uma redução considerável da coercitividade com diminuição do diâmetro é uma indicação de uma maior consistência do modelo de vórtice com o comportamento magnético de estas ligas [147]. Para uma análise mais completa desse comportamento nos NTs é necessário uma maior quantidade de amostras, com diferentes diâmetros e composições.

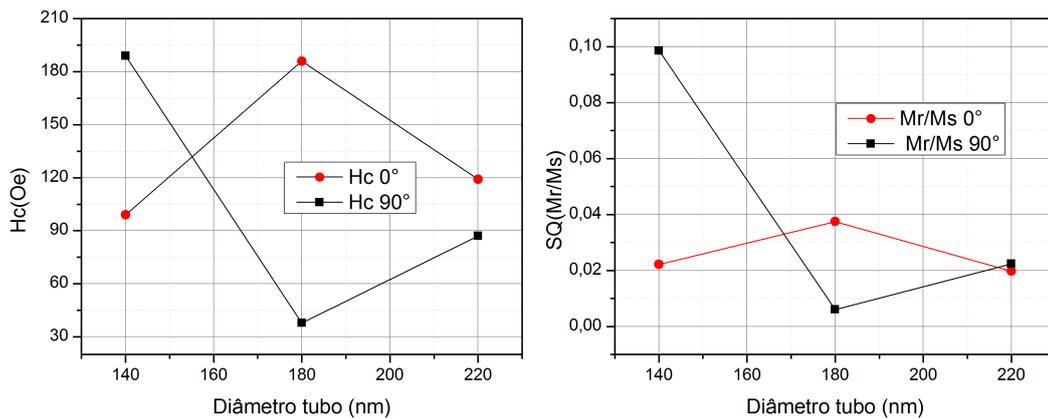
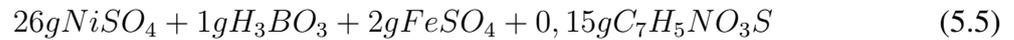


Figura 5.18: Evolução do campo coercivo (H_c) e remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de $FeCo$.

5.3.4 Nanotubos de *FeNi*

Nanotubos compostos da liga metálica de *FeNi* foram eletrodepositados utilizando potencial de 1, 2V e a seguinte solução eletrolítica



As proporções estão de acordo com o trabalho de Wang [108], que utiliza estas configurações da solução eletrolítica e potencial para eletrodepositar nanofios de *permalloy*⁵.

5.3.4.1 Estrutura e Morfologia dos NTs de *FeNi*

A Fig. 5.19 apresenta as imagens de MEV para os nanotubos da liga metálica de *FeNi*. Todas as amostras apresentam alta relação de aspecto (L/D), com estrutura homogênea e contínua, o comprimento médio é da ordem de 3 – 4 μm para todos os diâmetros.

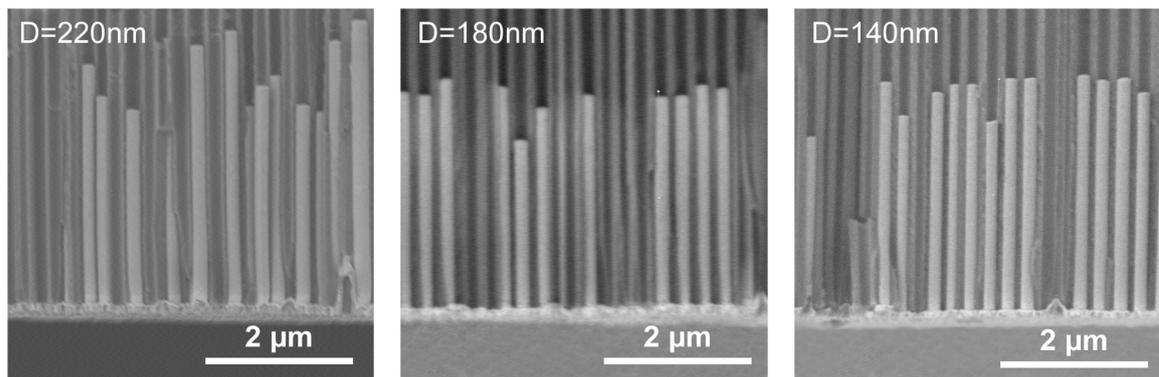


Figura 5.19: Imagens de microscopia eletrônica de varredura para nanotubos de *FeNi* com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.

As proporções de cada material da liga metálica foram verificadas através de uma medida de espectroscopia de raio-x por dispersão (EDS), como mostrado na Fig. 5.20.

Os nanotubos apresentam em sua composição 16% de ferros e 84% de níquel. Esta proporção corresponde as quantidades referentes às ligas metálicas conhecidas como *permalloy*.

Medidas de raio-x foram realizadas para verificar a estrutura cristalina das amostras. Conforme Fig. 5.21, os NTs apresentam estrutura policristalina para diâmetros $D = 220$ nm e $D = 140$ nm, com orientação preferencial (110) e (200), enquanto que para a amostra de diâmetro menor, $D = 140$ nm, temos uma estrutura monocristalina, com orientação preferencial

⁵ *Permalloy* é uma família de ligas metálicas com 70% – 90%Ni (Níquel) e o restante principalmente de Fe (Ferro)

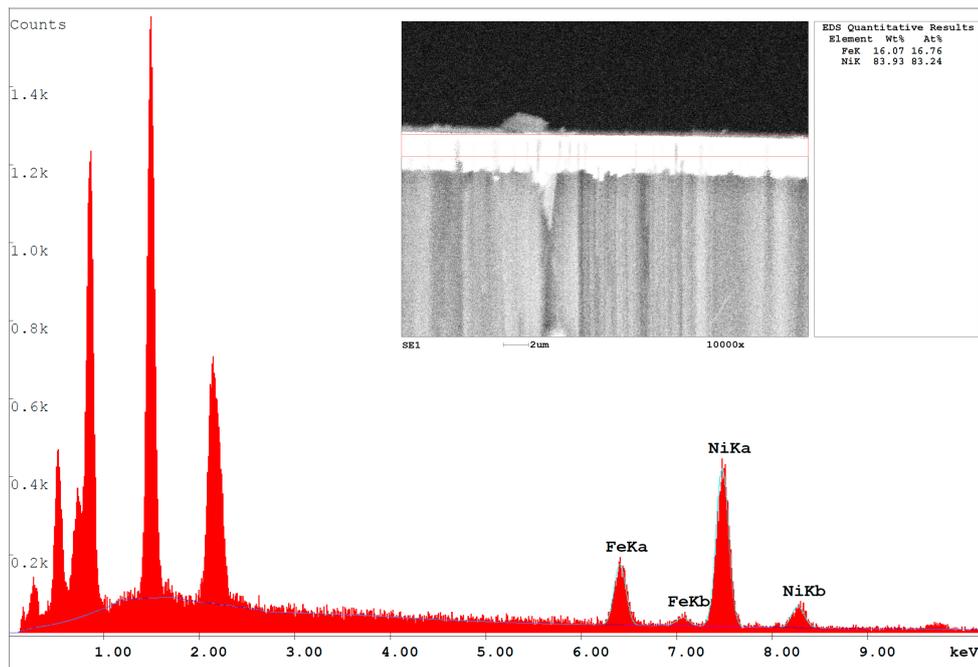


Figura 5.20: Medida de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia para nanotubos de FeNi.

apenas na direção (110). Para os NTs com diâmetro menor a estrutura cristalina na direção (200) não é favorecida durante o processo de eletrodeposição.

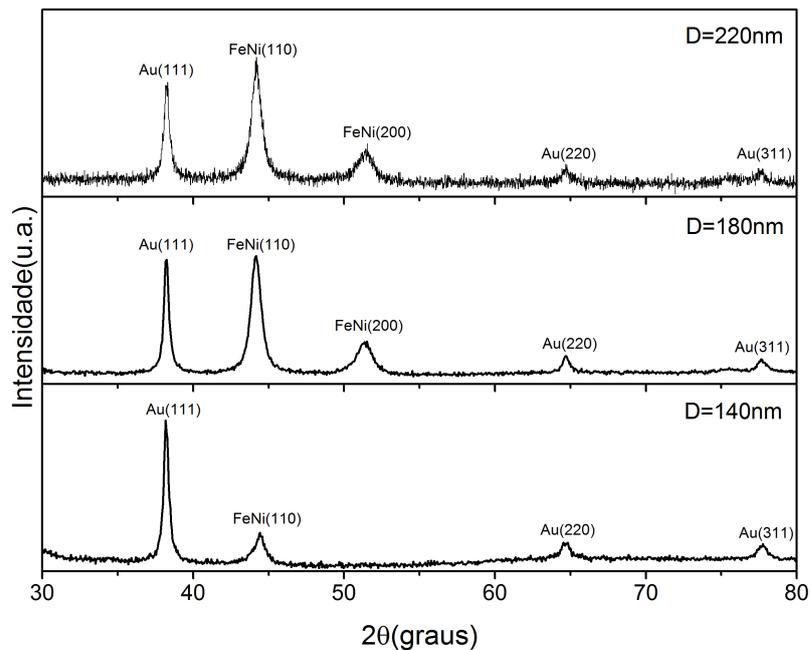


Figura 5.21: Medida de difratometria de raio-x para nanotubos de *FeNi* com diâmetros de 220 nm, 180 nm e 140 nm.

5.3.4.2 Caracterização Magnética dos NTs de *FeNi*

As medidas de magnetização, Fig. 5.22, foram realizadas em temperatura ambiente, com campo magnético aplicado paralelo e perpendicular ao eixo dos NTs. Da mesma forma que as amostras anteriores, as propriedades magnéticas são influenciadas pelos parâmetros geométricos das amostras.

Na amostra $D = 140$ nm, prevalece a anisotropia de forma, fazendo com que o eixo de fácil magnetização seja paralelo ao eixo dos NTs [143]. O mesmo ocorre para a amostra $D = 180$ nm, que nessa configuração apresenta duas contribuições de anisotropia magnetocristalina, na direção (110) e (200).

Para a amostra com diâmetro maior, em consequência da proximidade com os outros nanotubos da rede, prevalece as interações magnéticas, fazendo com que o eixo de fácil magnetização seja perpendicular ao eixo principal da amostra [104].

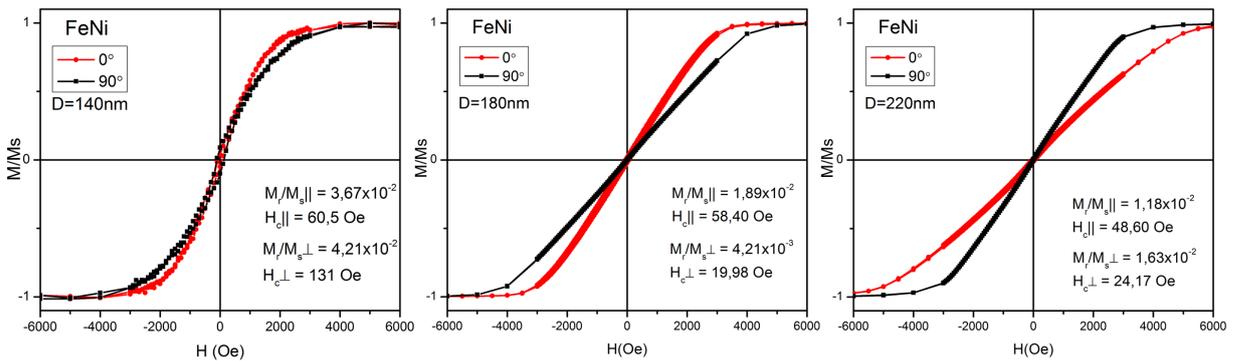


Figura 5.22: Ciclos de histerese de nanotubos de *FeNi* com diâmetros de 140nm, 180nm e 220nm. Em vermelho(●) campo magnético aplicado paralelo aos nanotubos e em preto(■) campo magnético perpendicular aos nanotubos.

A Fig. 5.23 apresenta o comportamento do campo coercivo e a quadratura em função do aumento do diâmetro das amostras de *FeNi*. O aumento do diâmetro e a proximidade dos nanotubos, faz com que as interações magnéticas entre as estruturas seja maior, consequentemente promove a redução do campo coercivo e da remanência na direção axial. Além disso, o aumento das interações magnéticas faz com que a magnetização de saturação aumente, da mesma forma como observado em matrizes de nanofios de *FeNi* [148].

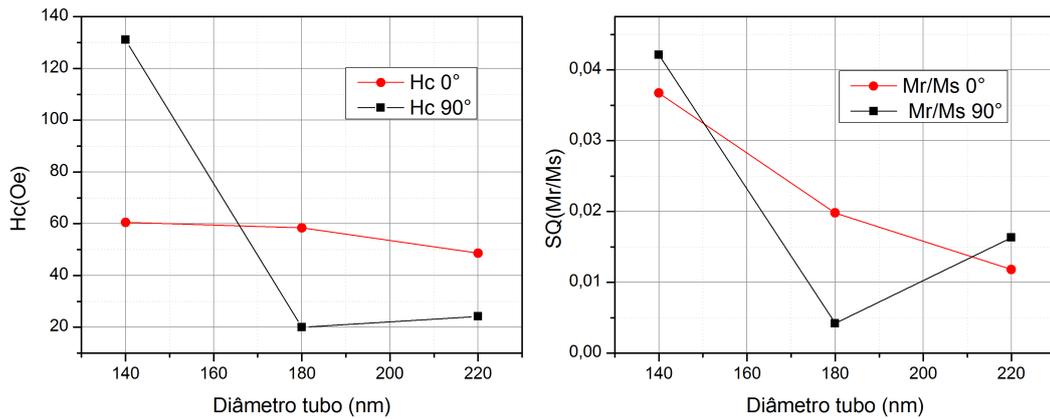


Figura 5.23: Evolução do campo coercivo (H_c) e remanência (M_r/M_s) em função do diâmetro dos NTs de $FeNi$.

5.4 Nanotubos com Diferentes Espessuras de Parede

Os nanotubos apresentam um grau de liberdade adicional dado pela espessura das paredes do tubo, este parâmetro tem sido visto como altamente influenciável nas propriedades magnéticas [149]. Para investigar essa influência nas propriedades magnéticas, nanotubos com diferentes espessuras de parede (t_w) foram sintetizados, mantendo o diâmetro externo constante, obedecendo assim as mesmas relações de aspecto (L/D) para todas as amostras, que apresentam comprimento médio da ordem de $3\mu m$.

Para obtenção das estruturas foram utilizadas membranas porosas de alumina com diâmetro de poro $D = 220nm$ e distância média entre poros $D_{int} = 300nm$. Nessas configurações os nanotubos estão separados por uma distância média de 80 nm, valor menor que seu diâmetro externo. Essa escolha foi determinada em função de que esse diâmetro apresenta um maior grau de liberdade em relação à espessura de parede, além disso, por não existirem trabalhos que relatam a influência desse parâmetro nas propriedades magnéticas de nanotubos com essas proporções.

Nessa investigação foram produzidos nanotubos de níquel, cobalto, ligas de $FeCo$ e $FeNi$ com cinco espessuras de parede (24 nm, 32 nm, 40 nm, 51 nm e 63 nm). A espessura da parede foi determinada a partir da quantidade de ouro depositado como eletrodo de trabalho, conforme descrito na seção 5.2. A caracterização estrutural das amostras produzidas foi realizada através de medidas de raio-x e a caracterização magnética através de medidas de magnetização em função do ângulo do campo aplicado.

A coercividade é uma das propriedades mais importantes de nanoestruturas magnéticas

a partir do ponto de vista das suas aplicações, e uma compreensão desse mecanismo é um desafio constante para os investigadores. As medidas da dependência angular da coercividade, para as nanoestruturas, fornecem informações sobre os mecanismos subjacentes da inversão da magnetização [43]. Além disso, os mecanismos de inversão da magnetização são muito sensíveis com a morfologia das nanoestruturas, esses diferentes modos podem ser induzidos simplesmente por mudanças nos parâmetros geométricos [46].

5.4.1 Nanotubos de Níquel

5.4.1.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural dos NTs com diferentes espessuras de parede foram realizadas através de medidas de difratometria de raio-x. A Fig. 5.24 apresenta os resultados comparando as medidas de cada amostra.

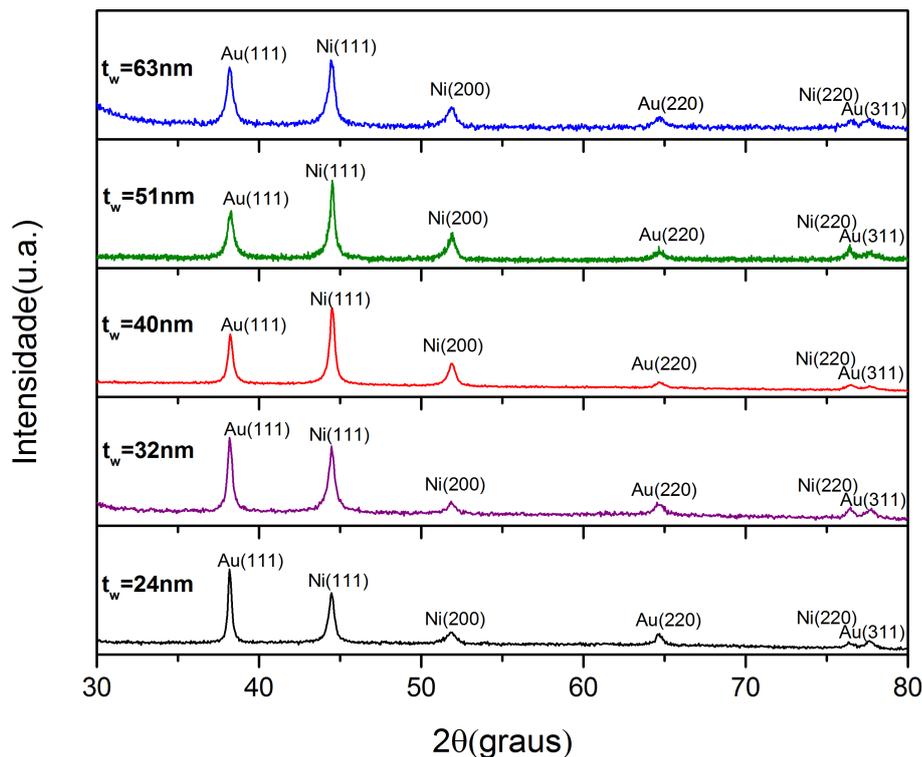


Figura 5.24: Difratogramas de raio-x para nanotubos de níquel com diferentes espessuras de parede.

Os nanotubos de níquel apresentam estrutura policristalina, com orientação preferencial nas direções (111), (200) e (220). Como pode ser observado, para NTs com mesmo diâmetro externo, a variação na espessura da parede interna não influencia na estrutura cristalina das

amostras.

5.4.1.2 Caracterização Magnética

A Fig. 5.25 apresenta as curvas de magnetização para os NTs de níquel com diferentes espessuras de parede (t_w). As medidas foram realizadas em temperatura ambiente, aplicando campo perpendicular e paralelo ao eixo principal dos NTs.

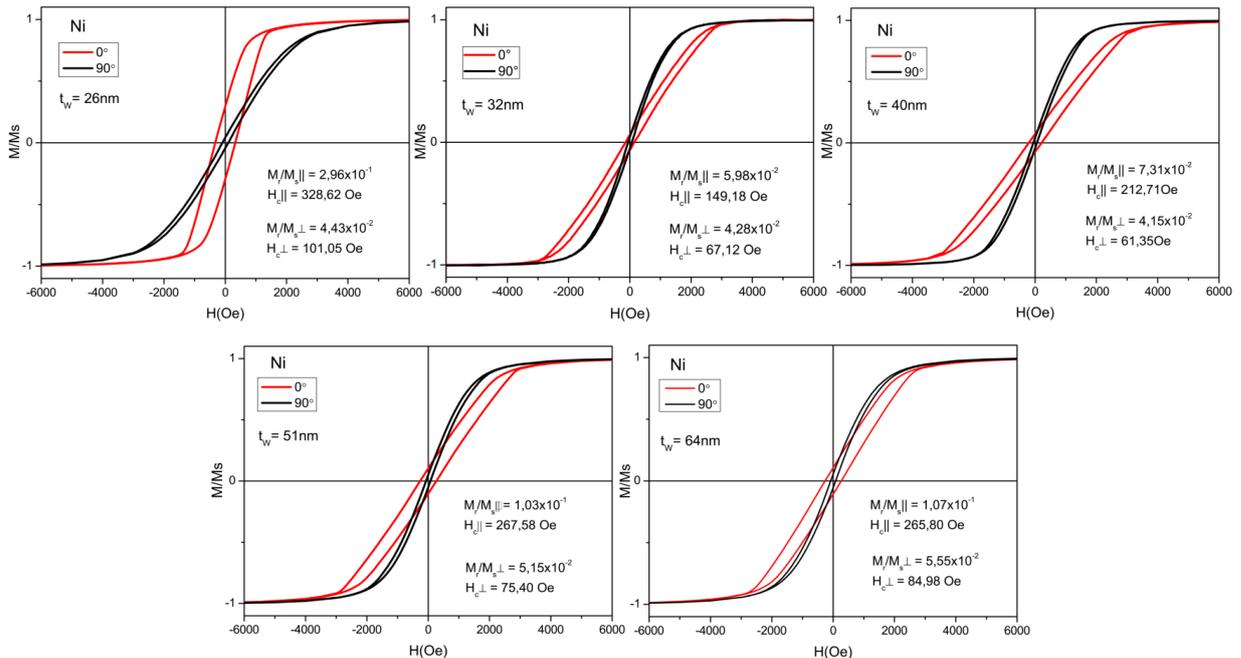


Figura 5.25: Curvas de magnetização para NTs com diferentes espessuras de parede.

Através das medidas de magnetização é possível observar claramente a mudança do eixo de fácil magnetização em função da espessura de parede. Todas as amostras possuem as mesmas estruturas cristalinas, mesmo diâmetro externo e mesmo comprimento. Em função da proximidade das estruturas é esperado que o eixo de fácil magnetização seja na direção perpendicular ao eixo principal do nanotubo, em consequência da interação magnética entre as estruturas próximas. No entanto, para espessura de parede $t_w = 24$ nm o eixo de fácil magnetização é na direção longitudinal da estrutura, prevalecendo a anisotropia de forma, junto com as contribuições das anisotropias magnetocristalinas. Ao aumentar a espessura da parede do tubo observa-se uma mudança no eixo de fácil magnetização, passando a ser na direção perpendicular ao nanotubo.

Como os nanotubos estão muito próximos, com uma distância média de 80 nm, quando a espessura da parede do tubo passa a ser $t_w = 32$ nm as interações magnéticas prevalecem em relação a anisotropia de forma e a anisotropia magnetocristalina, fazendo com que o eixo de

fácil magnetização seja na direção perpendicular ao eixo principal dos nanotubos. No entanto, com o aumento da espessura de parede, a diferença entre o eixo fácil e difícil magnetização torna-se menor. Devido ao núcleo interno vazio dos NTs uma distribuição de magnetização diferente é criada, ocasionando uma inclinação dos momentos magnéticos nas extremidades de cada tubo (Fig. 3.11), este efeito favorece interações locais dentro de cada tubo, em vez de interações entre os tubos vizinhos [9].

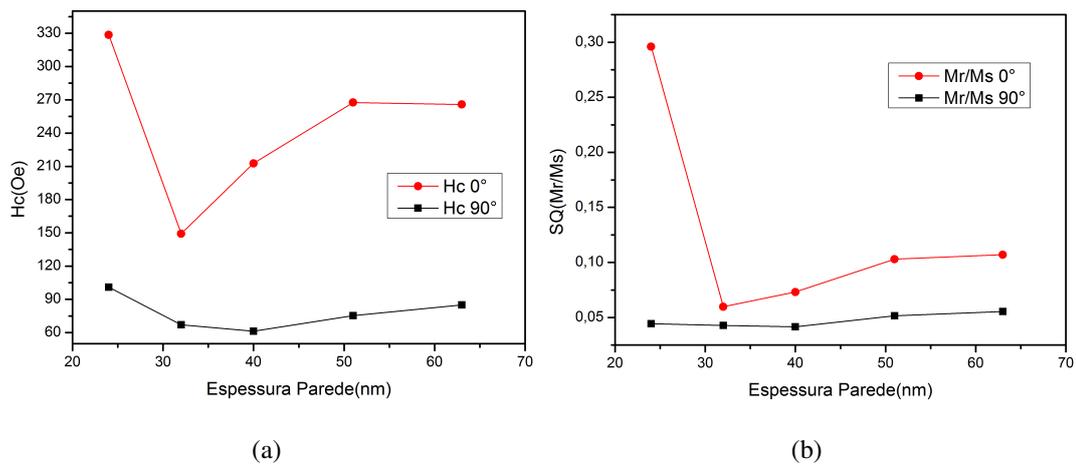


Figura 5.26: Evolução do campo coercivo(a) e da remanência(b) para os nanotubos de níquel com diferentes espessuras de parede.

O comportamento da coercividade e da remanência dos nanotubos de níquel com diferentes espessuras é apresentado na Fig. 5.27. Para $t_w = 24$ nm tanto o campo coercivo quanto a remanência apresentam valores altos na direção paralela ao NT, em consequência da anisotropia de forma, sendo esse o eixo de fácil magnetização. Quando a espessura aumenta para $t_w = 32$ nm, as interações magnetostáticas prevalecem e o eixo de fácil magnetização passa a ser perpendicular ao eixo do tubo, ocasionando uma variação abrupta no campo coercivo. No entanto, com o aumento da espessura do tubo, é observado um aumento do campo coercivo, esse efeito pode estar relacionado com o aumento das interações internas dentro de cada tubo. O mesmo efeito foi verificado para nanotubos de óxido de ferro de baixa proporção de aspecto [149].

Medidas de magnetização em função do ângulo do campo aplicado compreendem uma importante ferramenta para caracterizar as estruturas de nanotubos e investigar os processos de inversão da magnetização [137]. A Fig. 5.27 apresenta a dependência da coercividade e da remanência em função do campo aplicado, para os NTs de níquel com diferentes espessuras de parede. Na direção perpendicular aos nanotubos, tanto o campo coercivo quanto a remanência,

são pouco influenciáveis pelas mudanças na espessura das paredes.

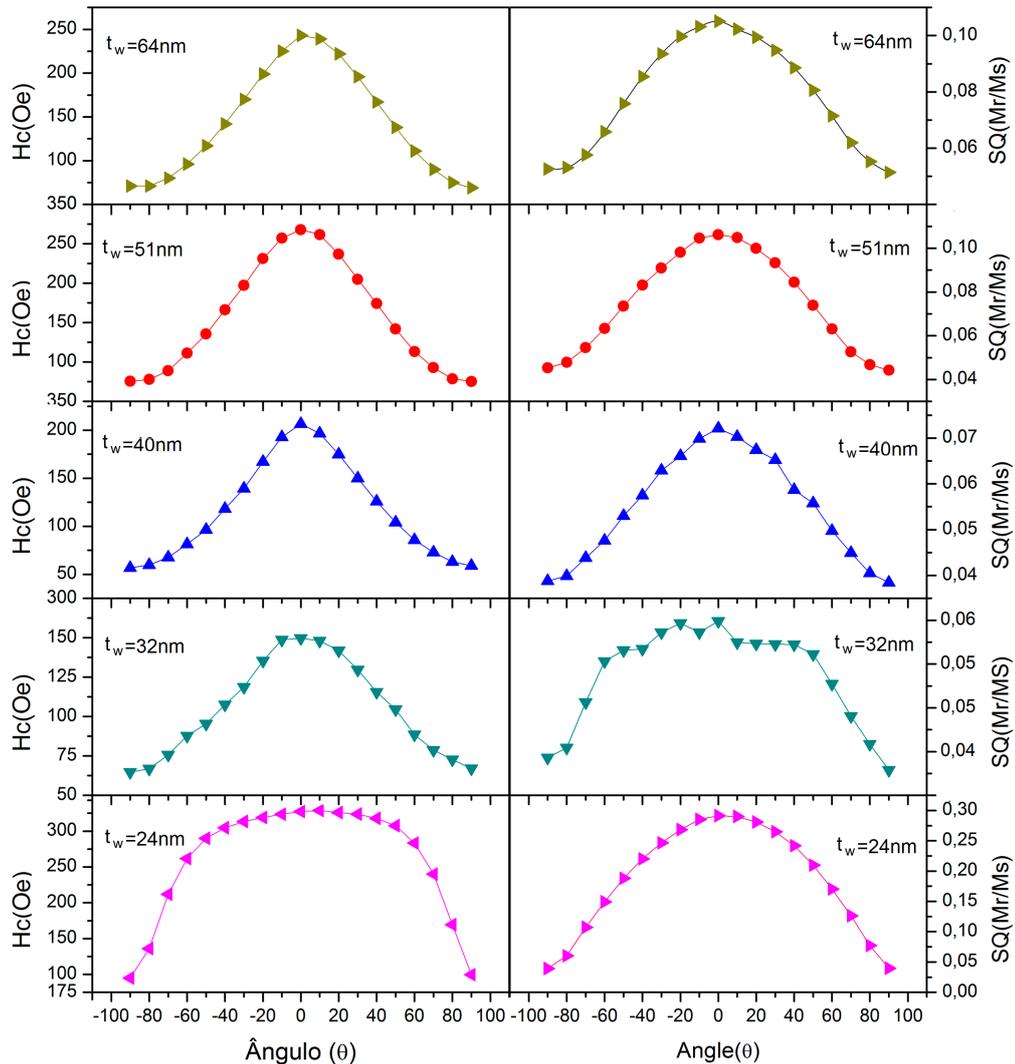


Figura 5.27: Dependência da coercividade com o ângulo do campo aplicado(esquerda) e dependência da remanência em função do campo aplicado(direita).

Como se tratam de nanotubos longos, com alta proporção de aspecto, é esperado que o modo de inversão da magnetização ocorra através de um modo transversal ou de vórtice. As medidas mostram que o campo coercivo apresenta o mesmo comportamento independente da espessura de parede do tubo, com valores máximos no ângulo de 0° e mínimos em $\pm 90^\circ$. Esse comportamento é característico de um modo transversal [45], onde a inversão da magnetização ocorre pela nucleação e propagação de uma parede de domínio através de um modo transversal [150]. A remanência obedece o mesmo comportamento da coercividade, com máximos no ângulo de 0° e mínimos em $\pm 90^\circ$.

5.4.2 Nanotubos de Cobalto

5.4.2.1 Caracterização Estrutural

A estrutura cristalina de nanotubos de cobalto com diferentes espessuras de parede foi realizada através de medidas de difratometria de raio-x, Fig. 5.28. Como pode ser observado, todas as amostras apresentam a mesma estrutura policristalina, com direções preferenciais (111) e (110), independente da espessura de parede.

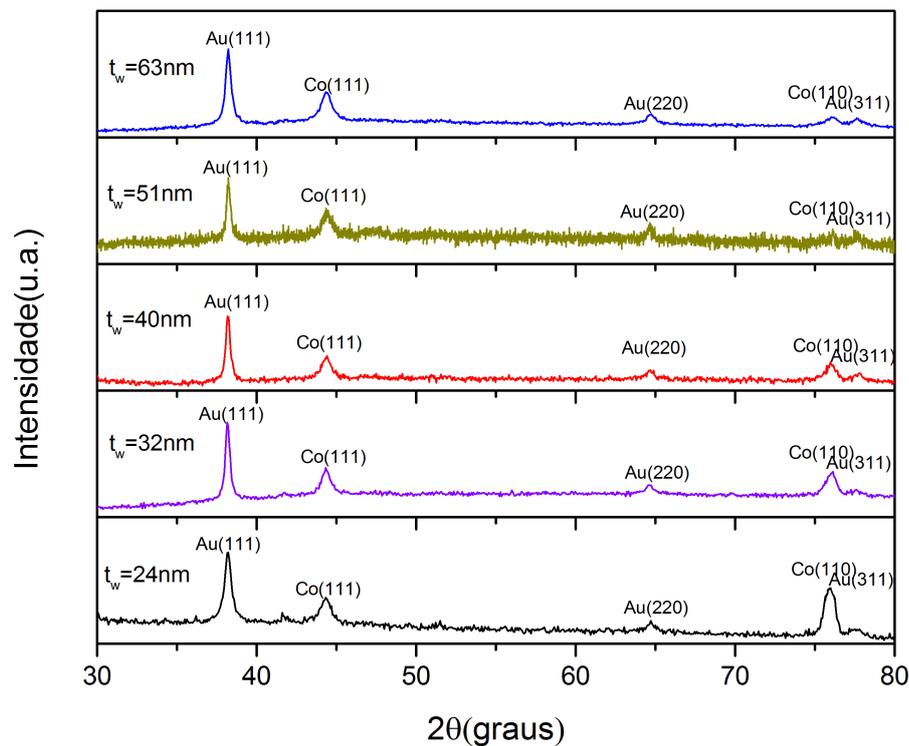


Figura 5.28: Difratogramas de raio-x para nanotubos de cobalto com diferentes espessuras de parede.

5.4.2.2 Caracterização Magnética

Medidas de magnetização para cada amostra de cobalto são apresentadas na Fig. 5.29. Para as amostras com $t_w = 24$ nm e $t_w = 32$ nm o eixo de fácil magnetização é na direção paralela ao eixo principal do nanotubo, nessas condições, prevalece as contribuições da anisotropia de forma e da anisotropia magneto cristalina.

Quando a espessura da parede assume o valor de $t_w = 40$ nm, a amostra apresenta um comportamento praticamente isotrópico. Isso ocorre em função de que as contribuições das interações magnéticas entre os tubos são equivalentes a soma das energias de anisotropia magneto

crystalina e de forma. Para valores superiores de $t_w = 51$ nm as interações magnéticas prevalecem, fazendo com que o eixo de fácil magnetização seja na direção perpendicular ao eixo principal do nanotubo.

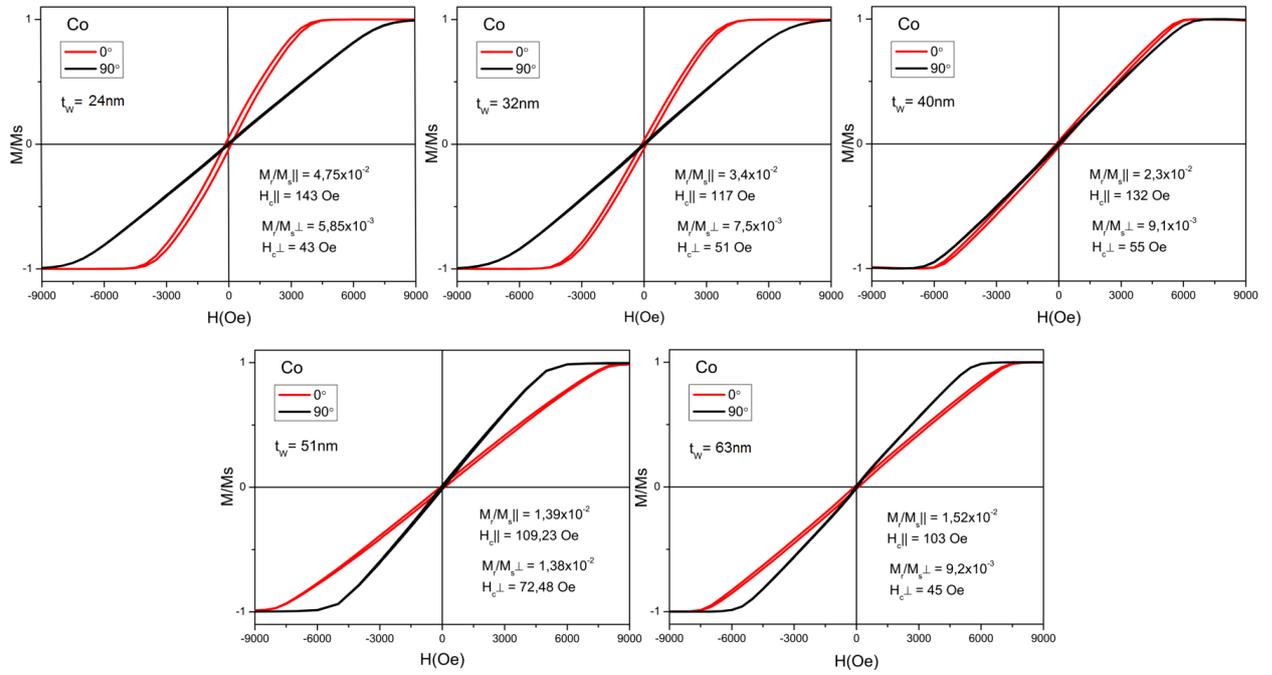


Figura 5.29: Curvas de magnetização para NTs com diferentes espessuras de parede.

A Fig. 5.30 apresenta o comportamento do campo coercivo e da remanência em função do ângulo. Na direção paralela ao NT, tanto a coercividade quanto a remanência diminuem em função da espessura, conforme aumentam as interações magnéticas entre os nanotubos. Na direção perpendicular tanto a coercividade e a remanência aumentam até a espessura de parede $t_w = 51$ nm e após esse valor diminuem. Esse comportamento pode estar associado ao aumento das interações internas do nanotubo e com o processo diferente de inversão de magnetização, no entanto, somente através das curvas de magnetização não se pode confirmar esse comportamento.

O comportamento da inversão da magnetização pode ser observado através das medidas da coercividade em função do ângulo do campo aplicado, Fig. 5.31. O campo coercivo apresenta o mesmo comportamento independente da espessura de parede do tubo, com valores máximos no ângulo de 0° e mínimos em $\pm 90^\circ$. Da mesma forma que as estruturas de níquel, esse comportamento é característico de um modo transversal [45], onde a inversão da magnetização ocorre pela nucleação e propagação de uma parede de domínio através de um modo

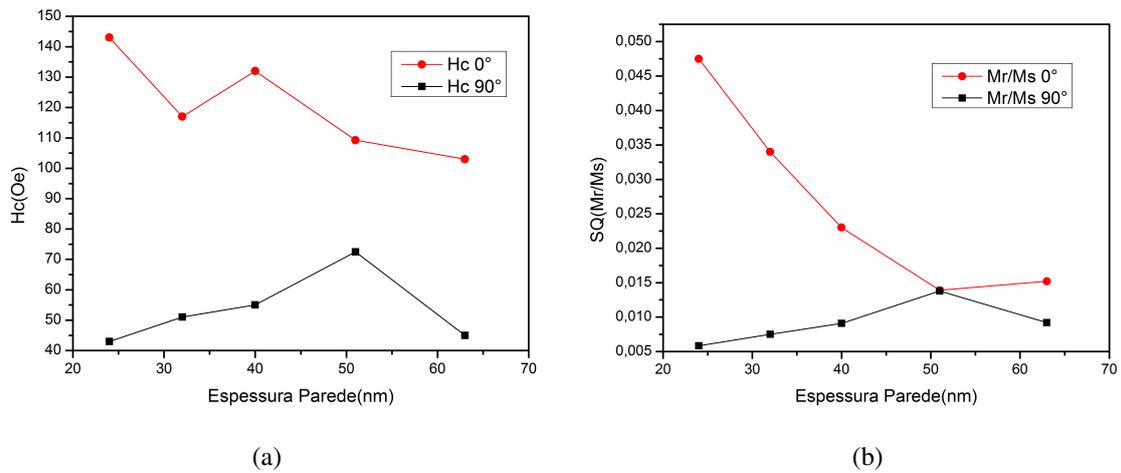


Figura 5.30: Evolução do campo coercivo(a) e da remanência(b) para os nanotubos de cobalto com diferentes espessuras de parede.

transversal [150]. No entanto, ao observar o comportamento da amostra com espessura de parede $t_w = 51\text{nm}$, tanto a coercividade quanto a remanência indicam um processo de inversão de magnetização que tende a ser através de vórtice na região próxima a 0° , no entanto essa inversão não é energeticamente favorável e o processo se dá por meio da propagação de uma parede de domínio transversal.

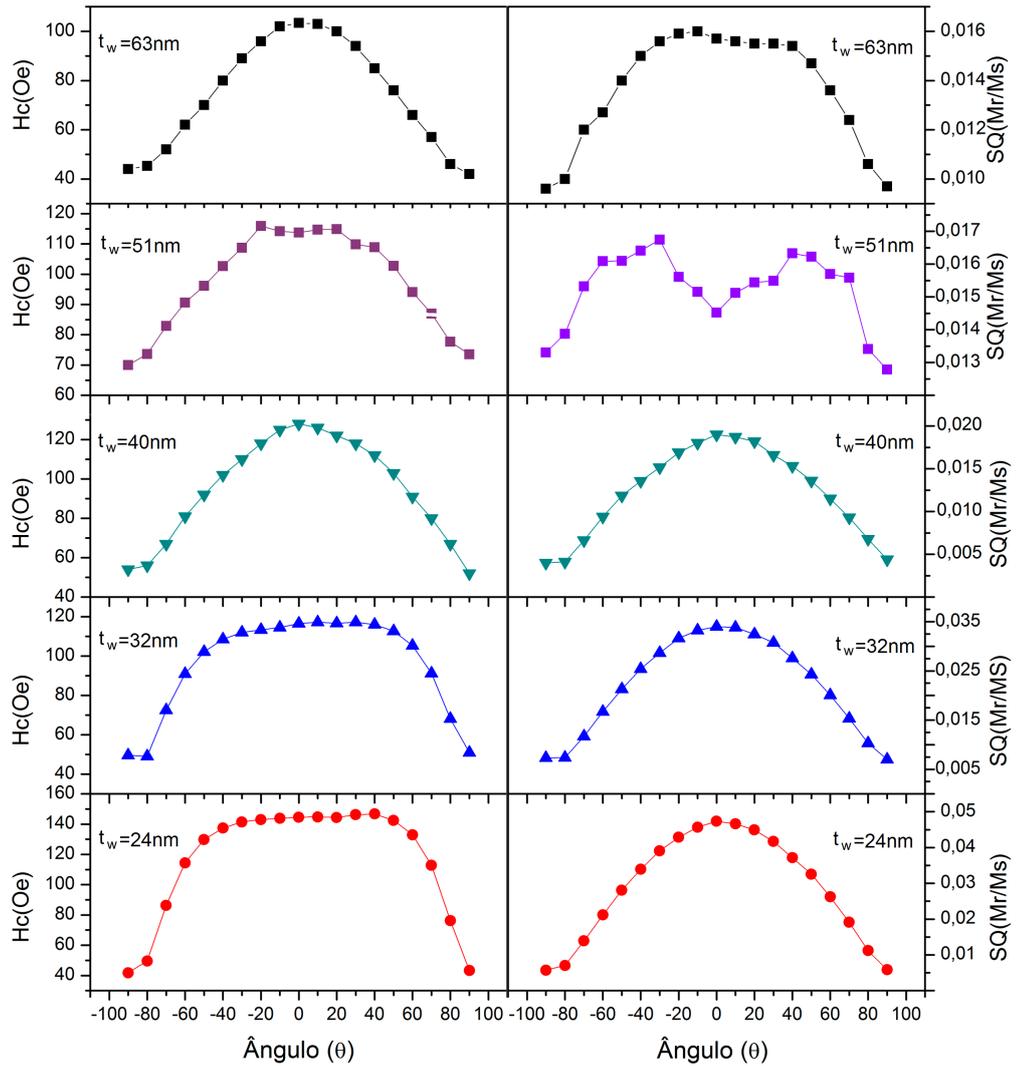


Figura 5.31: Dependência da coercividade com o ângulo do campo aplicado(esquerda) e dependência da remanência em função do campo aplicado(direita).

5.4.3 Nanotubos de *FeCo*

5.4.3.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural dos NTs de *FeCo* foram realizadas através de medidas de difratometria de raio-x. Conforme observado na Fig. 5.32.

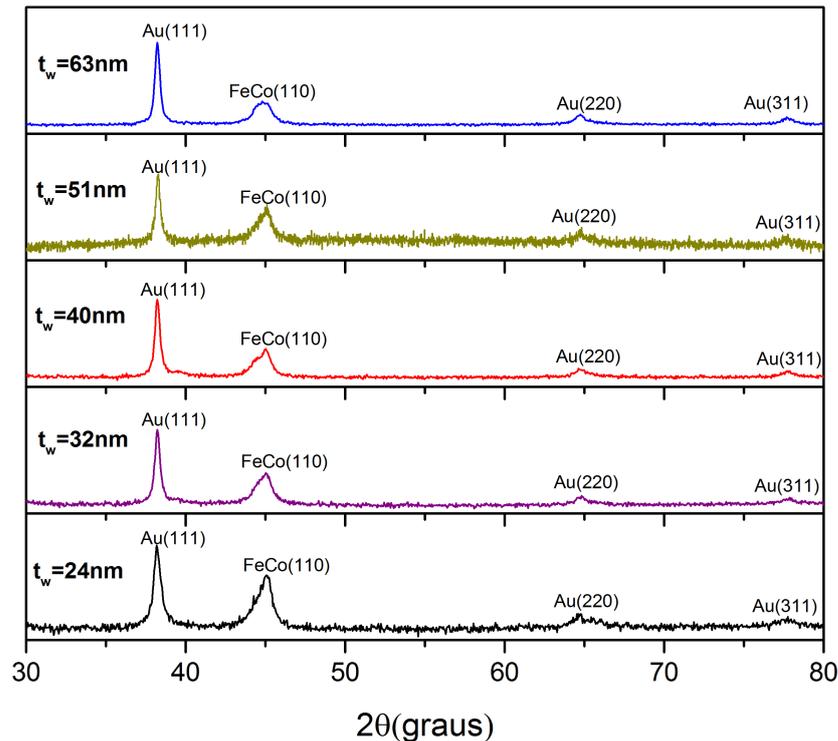


Figura 5.32: Difratogramas de raio-x para nanotubos de *FeCo* com diferentes espessuras de parede.

Os NTs de *FeCo* apresentam estrutura monocristalina, com direção preferencial em (110). A mesma estrutura foi obtida para todas as amostras, independente da espessura de parede do tubo.

5.4.3.2 Caracterização Magnética

Medidas de magnetização para cada amostra de *FeCo* são apresentadas na Fig. 5.33. Como pode ser visto, para esta composição o comportamento magnético não é o mesmo observado para as estruturas de *Ni* e *Co*. Para a amostra com $t_w = 24\text{nm}$ existe uma competição entre a anisotropia de forma e as interações magnéticas entre os tubos, prevalecendo a última, em consequência disso o eixo de fácil magnetização é na direção perpendicular ao NT.

Quando a espessura do tubo passa a ser $t_w = 32\text{ nm}$, a anisotropia de forma diminui,

prevalece a as interações magnéticas, uma maior diferença entre o eixo de fácil e difícil magnetização é observado. No entanto, quando a espessura aumenta para $t_w = 40$ nm e $t_w = 51$ nm, o comportamento da amostra é praticamente isotrópico. Devido ao núcleo interno vazio, com o aumento da espessura da parede as interações locais dentro de cada tubo são favorecidas [9], no análise global da matriz de NTs através da curva de magnetização a amostra apresenta comportamento isotrópico nessa configuração, em consequência das interações locais e com os nanotubos próximos.

Para $t_w = 63$ nm é esperado uma diminuição da anisotropia de forma e consequentemente o eixo de fácil magnetização da direção perpendicular do NT. No entanto, o eixo de fácil magnetização é na direção paralela ao eixo principal do NT. Isso evidencia que com o aumento da espessura da parede, aumentam as interações internas dentro de cada tubo, diminuindo as interações entre os nanotubos, favorecendo o eixo de fácil magnetização na direção paralela ao eixo principal do NT.

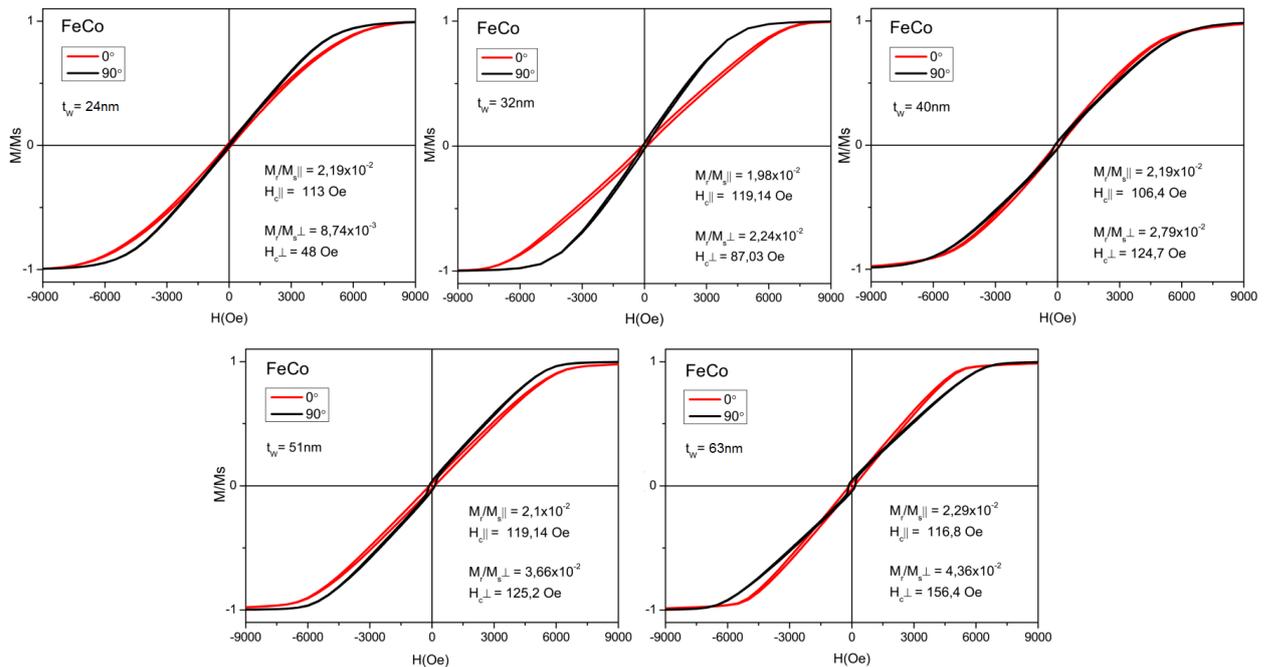


Figura 5.33: Curvas de magnetização para NTs com diferentes espessuras de parede.

Através da Fig. 5.34, é possível observar que tanto o campo coercivo como a remanência praticamente não mudam com a variação da espessura de parede dos NTs na direção paralela. No entanto, na direção perpendicular ao NT, tanto a remanência, quanto o campo coercivo são altamente modificados pela mudança da espessura de parede.

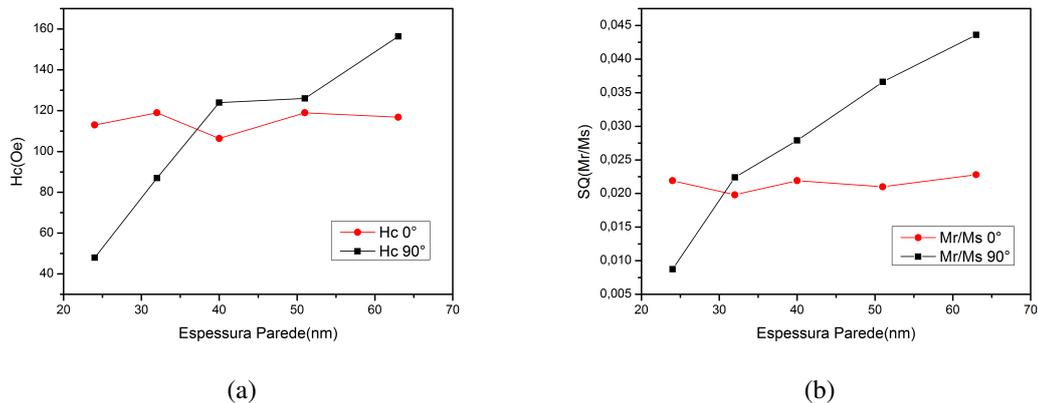


Figura 5.34: Evolução do campo coercivo(a) e da remanência(b) para os nanotubos de $FeCo$ com diferentes espessuras de parede.

A Fig. 5.35 apresenta o comportamento do campo coercivo e da remanência em função do campo aplicado, para as amostras com diferentes espessuras de parede. Como pode ser observado, para $t_w = 24$ nm, a inversão da magnetização ocorre pela nucleação e propagação de uma parede de domínio através de um modo transversal [150], com valores máximos no ângulo de 0° e mínimos em $\pm 90^\circ$. Quando a espessura aumenta para $t_w = 32$ nm, ocorre uma pequena variação da curva, no entanto, a inversão da magnetização continua sendo pelo modo transversal.

Para a amostra com $t_w = 40$ nm ocorre uma mudança no comportamento da curva de coercividade, apresentando valor mínimo para o ângulo de 0° e máximo para $\pm 40^\circ$. Esse comportamento é caracterizado por dois tipos de inversão de magnetização, de 0° até $\pm 40^\circ$ quando ocorre o aumento do campo coercivo, a inversão da magnetização ocorre pela nucleação e propagação de uma parede de domínio de vórtice. Na região que compreende entre $\pm 40^\circ$ e $\pm 90^\circ$, quando o campo coercivo decresce, a inversão de magnetização se dá pela nucleação e propagação de uma parede de domínio transversal [49].

O mesmo comportamento ocorre para nanotubos com $t_w = 51$ nm e $t_w = 64$ nm. É a energia da parede de domínios que determina o processo de inversão da magnetização, que ocorre para o processo que custa menos energia [43].

Como descreve o modelo teórico de Escrib, existe uma região crítica, em função da espessura da parede, que ambas as barreiras de energia são iguais, tanto para o modo transversal quanto para vórtice, nesse caso ocorre os dois processos de inversão da magnetização [51]. Para as amostras de $FeCo$ essa região crítica em função da parede compreende espessuras

$t_w > 32$ nm. Além disso, a remanência é fortemente influenciada pelos processos de inversão de magnetização.

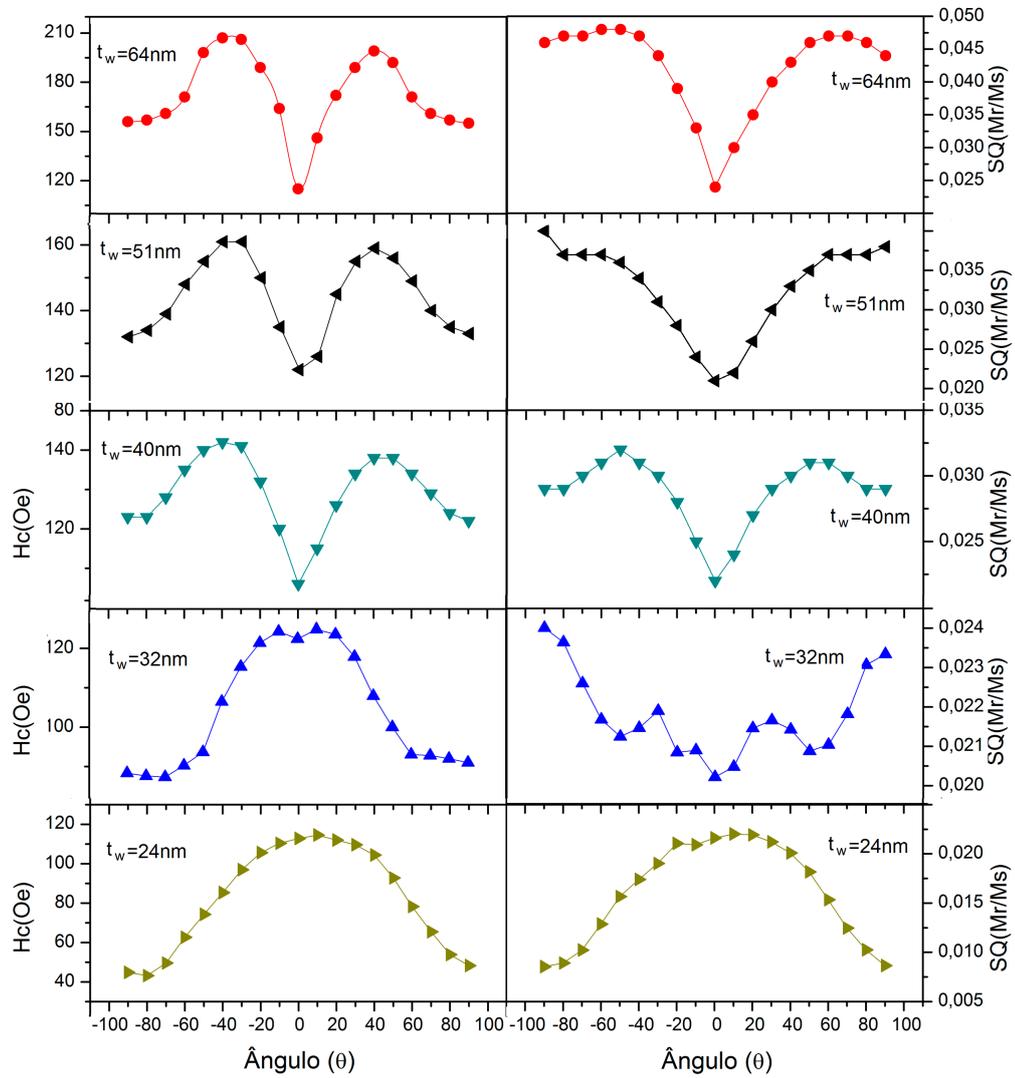


Figura 5.35: Dependência da coercividade com o ângulo do campo aplicado(esquerda) e dependência da remanência em função do campo aplicado(direita).

5.4.4 Nanotubos de *FeNi*

5.4.4.1 Caracterização Estrutural

A caracterização estrutural dos nanotubos com diferentes espessuras de parede foi realizada através de medidas de difratometria de raio-x, conforme apresentadas na Fig. 5.36. A amostra com $t_w = 24$ nm difere das demais, apresenta estrutura policristalina com direção preferencial apenas na direção (110) e (200), enquanto que as demais amostras apresentam orientação preferencial nas direções (110), (200) e (220). Em consequência da menor espessura, a estrutura cristalina na direção (220) não foi favorecida durante o processo de eletrodeposição.

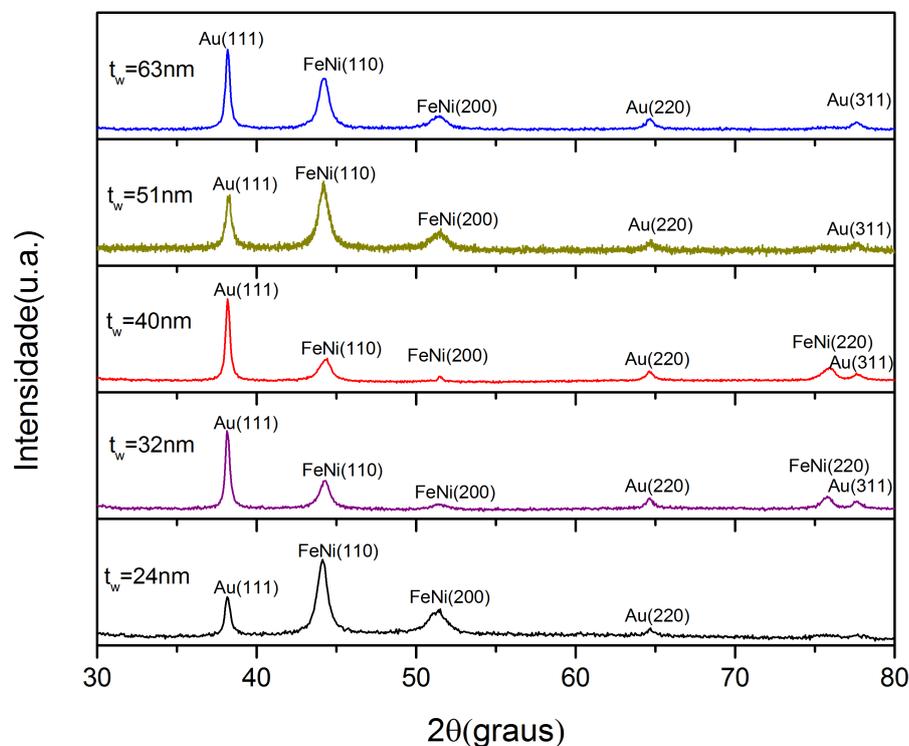


Figura 5.36: Difratogramas de raio-x para nanotubos de *FeNi* com diferentes espessuras de parede.

As medidas de magnetização para cada amostra de *FeNi* são apresentadas na Fig. 5.37. Para a amostra $t_w = 24$ nm o eixo de fácil magnetização é na direção perpendicular ao eixo principal do nanotubo, isso indica que a interação magnética entre os nanotubos prevalece em relação a anisotropia de forma e magneto cristalina.

A amostra $t_w = 32$ nm apresenta um comportamento praticamente isotrópico, em consequência do equilíbrio de energias, oriundas das interações magnetostáticas, da anisotropia de forma e anisotropia magneto cristalina. Ao aumentar a espessura da parede, $t_w > 32$ nm,

prevalece as interações magnetostáticas entre os nanotubos, fazendo com que o eixo de fácil magnetização seja na direção perpendicular ao tubo.

5.4.4.2 Caracterização Magnética

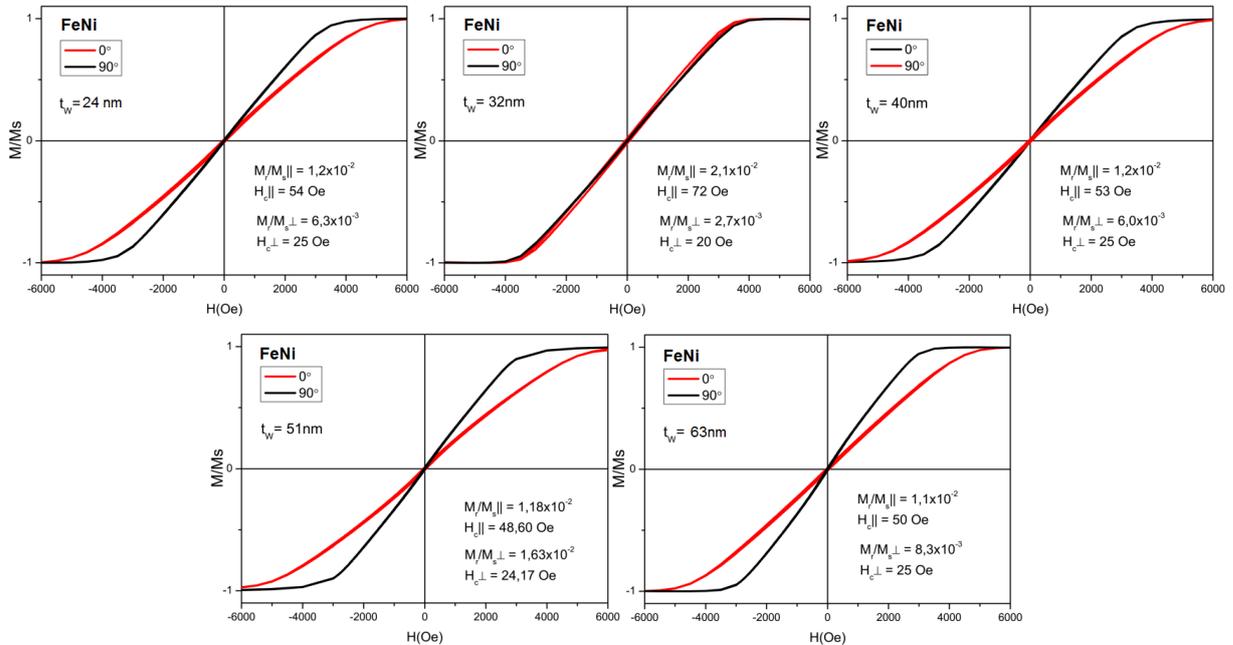


Figura 5.37: Curvas de magnetização para NTs de *FeNi* com diferentes espessuras de parede.

A Fig. 5.38 apresenta a relação da coercividade e remanência com a espessura da parede. O menor valor da coercividade para $t_w = 24$ nm, na direção paralela, é em consequência da diferença na estrutura cristalina em relação às demais amostras. Para as amostras com mesma estrutura cristalina o campo coercivo diminui na medida em que aumenta a espessura de parede e aumentam as interações magnéticas entre os tubos. O campo coercivo na direção perpendicular praticamente não sofre alterações em função da espessura de parede, ao contrário da remanência, onde ocorrem variações abruptas, que indicam mudanças no processo de inversão da magnetização.

O comportamento da inversão da magnetização em função do campo aplicado pode ser observado na Fig.5.39. O campo coercivo e a remanência apresentam o mesmo comportamento para as amostras com $t_w = 24$ nm, $t_w = 32$ nm e $t_w = 40$ nm, com valores máximos no ângulo 0° e mínimos em $\mp 90^\circ$. Este comportamento indica que a inversão da magnetização ocorre pela nucleação e propagação de parede de domínio através de um modo transversal [45, 150]. Quando a espessura da parede assume os valores $t_w = 51$ nm e $t_w = 63$ nm, a coercividade e

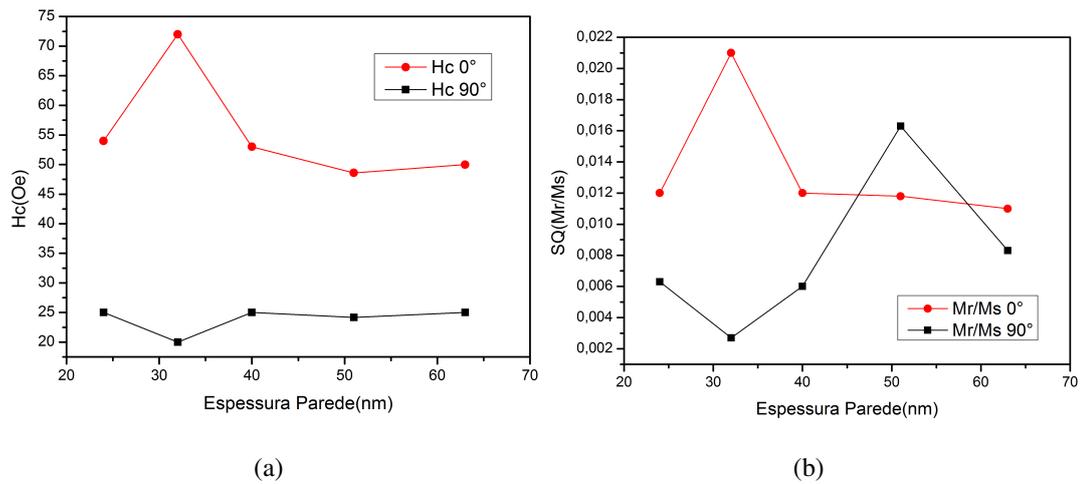


Figura 5.38: Evolução do campo coercivo(a) e da remanência(b) para os nanotubos de $FeNi$ com diferentes espessuras de parede.

remanência indicam uma inversão da magnetização por meio de um vórtice na região próxima a 0° . No entanto este comportamento pode ser em consequência do desvio da magnetização nas extremidades dos NTs, a inversão da magnetização não é favorecido para um modo de vórtice, ocorrendo através da nucleação e propagação de uma parede de domínios transversal.

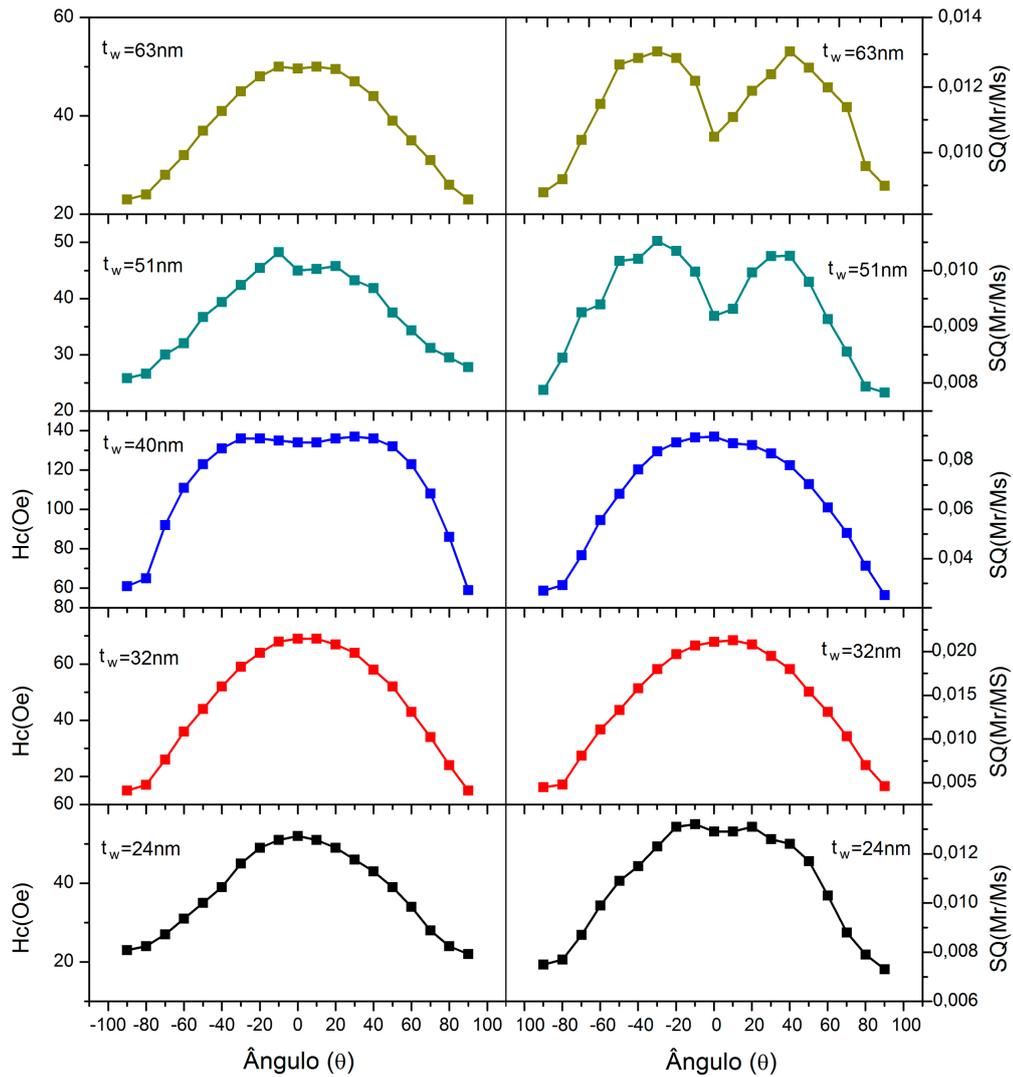


Figura 5.39: Dependência da coercividade com o ângulo do campo aplicado(esquerda) e dependência da remanência em função do campo aplicado(direita) para NTs de *FeNi*.

5.5 Tratamento Térmico de NTs

Além da investigação das propriedades dos nanotubos com diferentes configurações geométricas, foi realizado tratamento térmico por recozimento nas amostras de níquel e cobalto, que foram submetidas a temperaturas de 200, 400, 600, 800 e 1000°C, em atmosfera ambiente, durante o intervalo de tempo de uma hora.

A membrana porosa onde estão os NTs é composta de óxido de alumínio (Al_2O_3), a qual apresenta ponto de fusão de 2072°C, isso garante que a estrutura não seja fundida durante o processo de recozimento. Além disso, os nanotubos apresentam ponto de fusão de 1455°C para o níquel e 1495°C para o cobalto.

Por estarem em atmosfera ambiente, o tratamento térmico junto com oxigênio faz com que ocorra a oxidação das amostras, por se tratarem de tubos confinados dentro de uma membrana e possuírem um núcleo interno vazio, uma camada de óxido em seu interior é formada, conforme Fig. 5.40. [11]. O acoplamento *exchange-bias* entre as camadas FM e AFM está previsto para ocorrer após a refrigeração do material AFM com campo aplicado, estando este acima de sua temperatura de Néel [61–63].

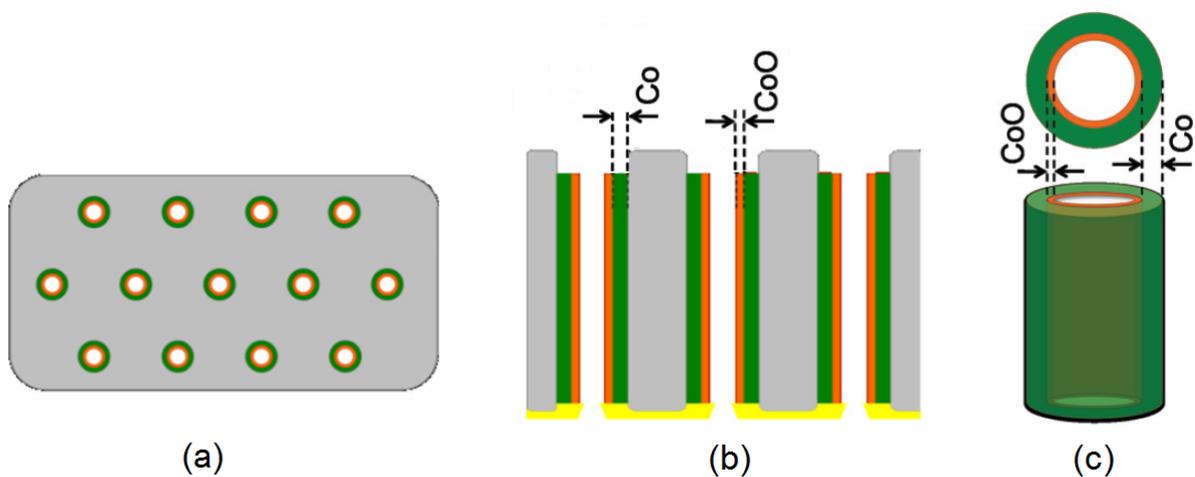


Figura 5.40: Representação de NTs de cobalto com a camada de óxido. (a)Vista superior da membrana; (b)seção transversal e (c)estrutura NT. Adaptado de [11].

Para verificar a estrutura morfológica dos nanotubos, após o tratamento térmico foram realizadas medidas de microscopia eletrônica de varredura, para as amostras submetidas a altas temperaturas (600, 800 e 1000°C), conforme Fig. 5.41. Como pode ser observado, depois do tratamento térmico para a temperatura de 600°C as estruturas mantêm o aspecto de tubo. No

entanto, a partir de 800°C ocorre uma degradação da amostra, deixando de ter a estrutura em forma de nanotubos. O mesmo ocorre quando a amostra é submetida a temperatura de 1000°C .

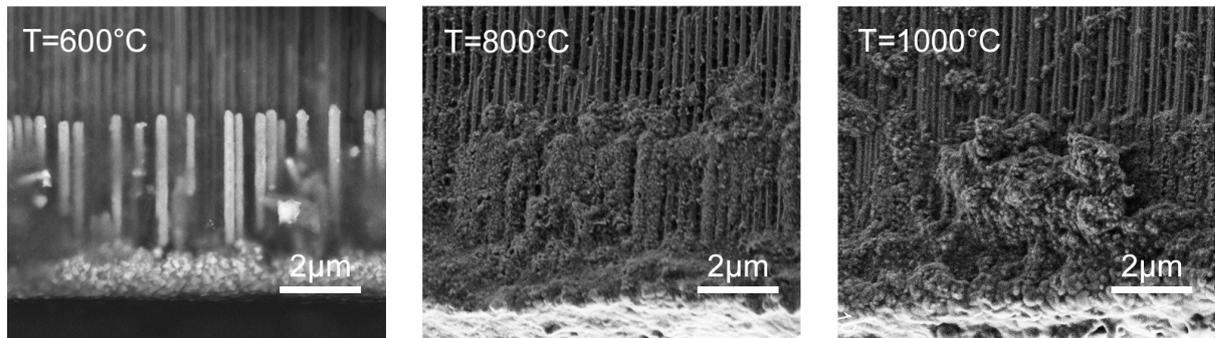


Figura 5.41: Microscopia eletrônica de varredura de NTs de níquel com tratamento térmico ($T=600^{\circ}\text{C}$, $T=800^{\circ}\text{C}$, $T=1000^{\circ}\text{C}$) durante uma hora.

Os efeitos do tratamento foram investigados através de medidas de difratometria de raio-x e medidas de magnetização para cada uma das amostras de Ni e Co com diferentes temperaturas, conforme será descrito a seguir.

5.5.1 Nanotubos de Níquel

A amostra de níquel corresponde aos NTs com diâmetro $D = 220\text{nm}$ e espessura de parede $t_w = 40\text{nm}$, conforme descritos anteriormente.

5.5.1.1 Caracterização Estrutural

Através das medidas de difratometria de raio-x (Fig.5.42) é possível observar a influência do tratamento térmico na estrutura cristalina dos NTs, comparando com a amostra sem tratamento. Para temperatura de 200°C não ocorre modificações significativas na estrutura em comparação com a amostra sem tratamento. A partir de 400°C começam ocorrer mudanças relevantes na amostra, aparecendo picos referentes ao óxido de níquel e óxido de alumínio. Em 800°C e 1000°C ocorre a degradação da estrutura cristalina de níquel na direção (200) e (220), restando apenas na direção (111), as demais estruturas são referentes aos óxidos formados e a cristalização da membrana. A degradação das estruturas cristalinas ocorre depois do recozimento a temperaturas mais elevadas, onde a membrana e nanofios também sofrem flexão [107].

5.5.1.2 Caracterização Magnética

Medidas de magnetização em temperatura ambiente foram realizadas para cada uma das amostras, aplicando campo na direção paralela e perpendicular ao eixo principal dos NTs,

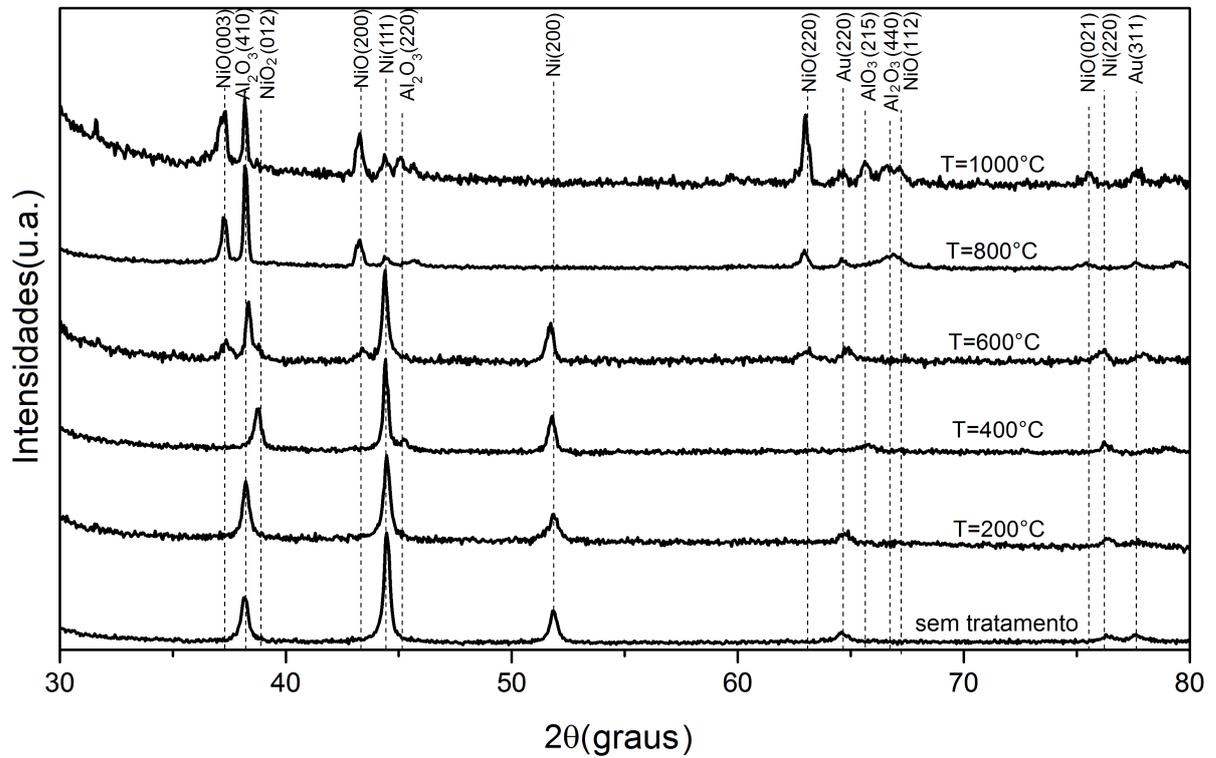


Figura 5.42: Difratoimetria de raio-x para nanotubos de níquel com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

conforme Fig. 5.47, comparando a amostra sem tratamento com as demais.

Nos ciclos de histerese para temperaturas de $T=200^{\circ}\text{C}$ e $T=400^{\circ}\text{C}$ é possível observar uma mudança na anisotropia em relação à amostra sem tratamento térmico, isso ocorre em função de que os nanotubos reagem com oxigênio presente na atmosfera, ocasionando a diminuição da anisotropia ao longo do eixo do NT [151]. Para a temperatura $T=600^{\circ}\text{C}$ fica evidente o aumento da coercividade, além do mais, na direção do campo perpendicular aos NTs, é possível observar duas fases no ciclo de histerese, da mesma forma como observado para microfios com estrutura núcleo-casca [12]. Em temperaturas mais elevadas, $T=800^{\circ}\text{C}$ e $T=1000^{\circ}\text{C}$ as estruturas apresentam comportamento isotrópico, isso se deve ao fato que para estas estruturas ocorre a degradação dos NTs, restando apenas aglomerados de níquel e óxido de níquel no interior das membranas, conforme visto na Fig. 5.40.

O aumento da coercividade e quadratura nos nanotubos, após o recozimento, é em consequência de uma redução das tensões internas na amostra. Quando as amostras são aquecidas, as tensões internas acumuladas durante o processo de eletrodeposição diminuem e os átomos

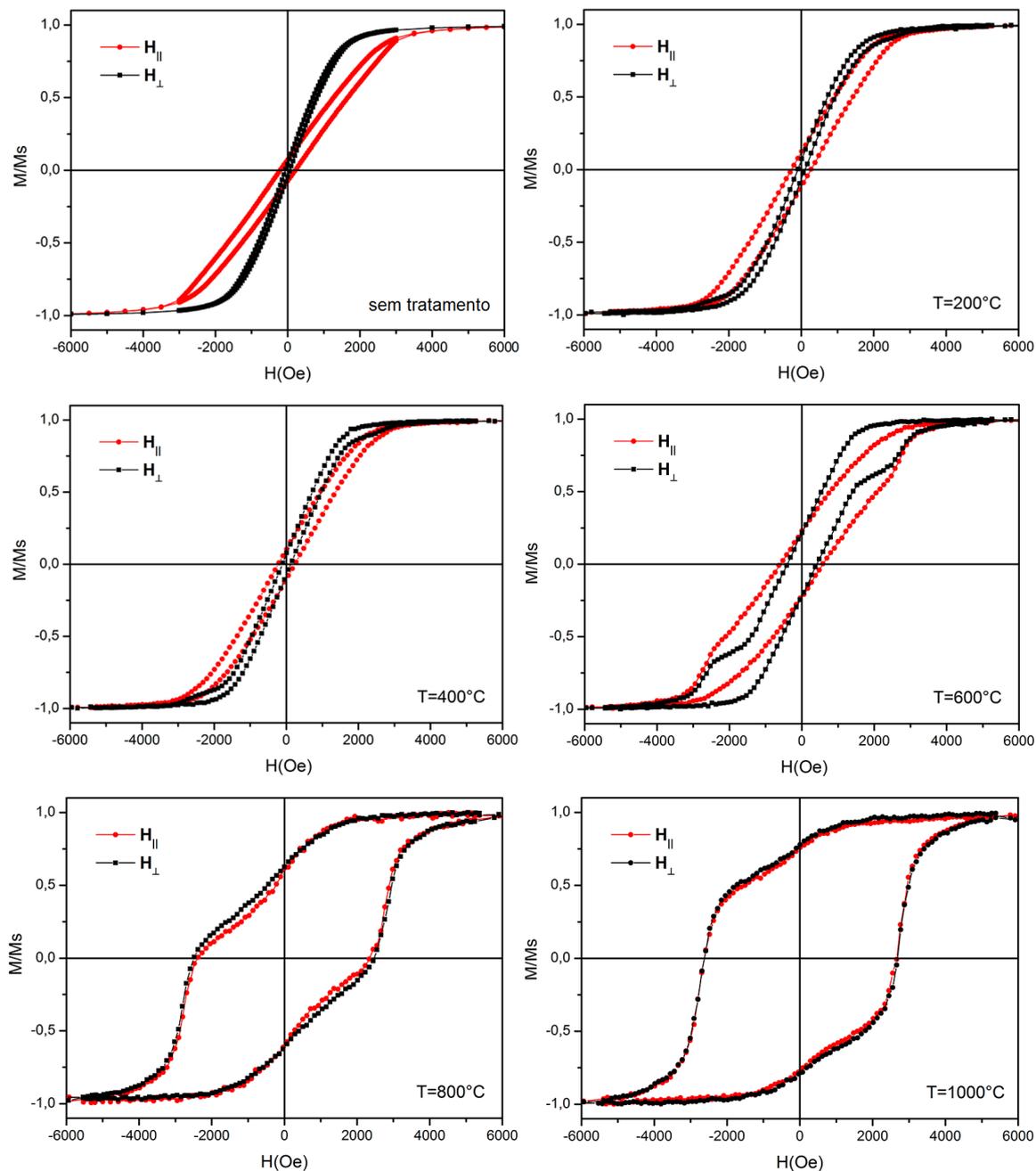


Figura 5.43: Medidas de magnetização para nanotubos de níquel com diferentes tratamentos térmicos.

tendem a recombinar-se para alcançar um estado mais estável. Conseqüentemente, é obtido um maior grau de cristalinidade. O recozimento em uma alta temperatura resulta em um aumento nos tamanhos dos cristais, bem como uma redução de defeitos na amostra [151, 152].

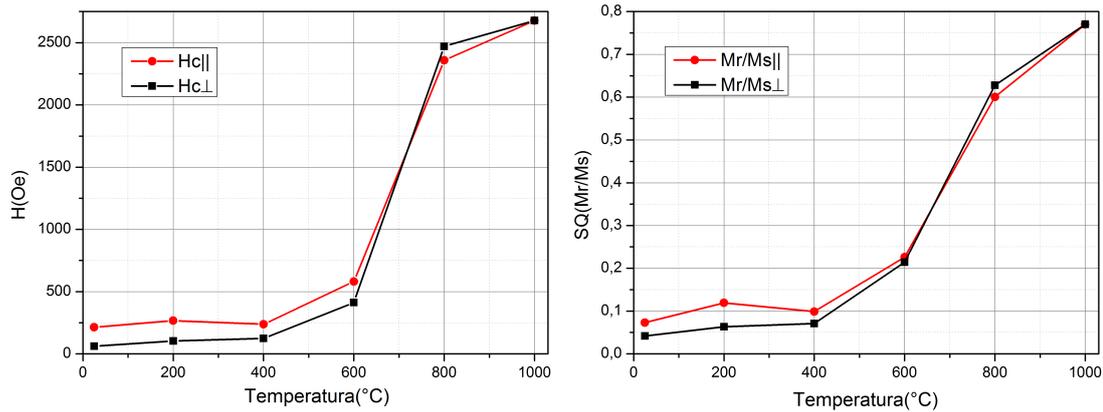


Figura 5.44: Evolução da coercividade e remanência para nanotubos de níquel em função da temperatura.

5.5.2 Nanotubos de Cobalto

O tratamento térmico foi realizado em uma das amostras de NTs de cobalto apresentadas anteriormente. Neste caso corresponde a amostra com $D = 220\text{nm}$ e espessura de parede $t_w = 40\text{nm}$.

5.5.2.1 Caracterização Estrutural

Medidas de difratometria de raio-x (Fig. 5.45) foram realizadas para observar a influência do tratamento térmico na estrutura cristalina dos NTs de cobalto, comparando com a amostra sem tratamento. Da mesma forma que nas amostras de níquel, o tratamento térmico altera a estrutura cristalina das amostras, a partir de 400°C começam ocorrer mudanças relevantes na estrutura cristalina, aparecendo picos referentes ao óxido de cobalto. Em 800°C e 1000°C ocorre a degradação da estrutura cristalina de cobalto na direção (110), restando apenas na direção (111), as demais estruturas são referentes aos óxidos formados.

5.5.2.2 Caracterização Magnética

Medidas de magnetização em temperatura ambiente foram realizadas para cada uma das amostras, aplicando campo na direção paralela e perpendicular ao eixo principal dos NTs, conforme Fig. 5.47, comparando a amostra sem tratamento com as demais.

Para tratamento térmico em temperatura $T=200^\circ\text{C}$ ocorre uma pequena variação no ciclo de histerese, com uma diminuição na magnetização de saturação. Em temperaturas $T=400^\circ\text{C}$ e $T=600^\circ\text{C}$ as mudanças ficam mais evidentes, em função da reação dos nanotubos com o oxigênio ocorre a diminuição da anisotropia na direção paralela aos NTs [151]. Com o aumento da temperatura de recozimento, ocasionando o aumento da cristalinidade, ocorre uma variação

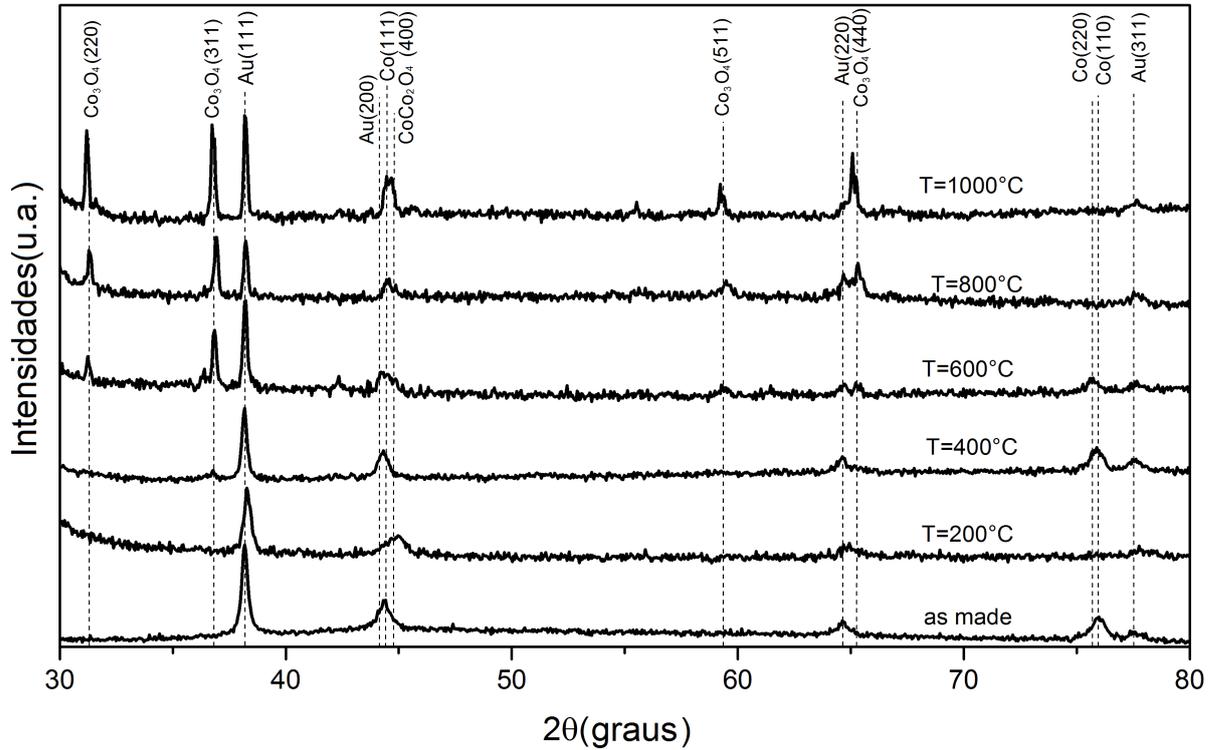


Figura 5.45: Difractometria de raio-x para nanotubos de cobalto com diferentes temperaturas de tratamento térmico.

significativa na magnetização de saturação em relação ao eixo paralelo aos NTs, além de um aumento da coercividade. No caso de temperaturas mais elevadas, $T=800^{\circ}\text{C}$ e $T=1000^{\circ}\text{C}$, da mesma forma que para os nanotubos de níquel, as estruturas apresentam comportamento isotrópico, em consequência da degradação dos NTs após o recozimento.

O recozimento ocasiona um aumento da coercividade e quadratura dos NTs, da mesma forma como observado anteriormente, em consequência de uma redução das tensões internas na amostra.

Quando as amostras são aquecidas, as tensões internas acumuladas durante o processo de eletrodeposição diminuem e os átomos tendem a recombinar-se para alcançar um estado mais estável. O recozimento resulta em um aumento nos tamanhos dos cristalitos, bem como uma redução de defeitos na amostra [151, 152]. Todos estes resultados indicam que as propriedades estruturais e magnéticas, após recozimento, são significativamente dependentes das tensões efetivas e o grau de oxidação eficaz induzido nos nanotubos [107].

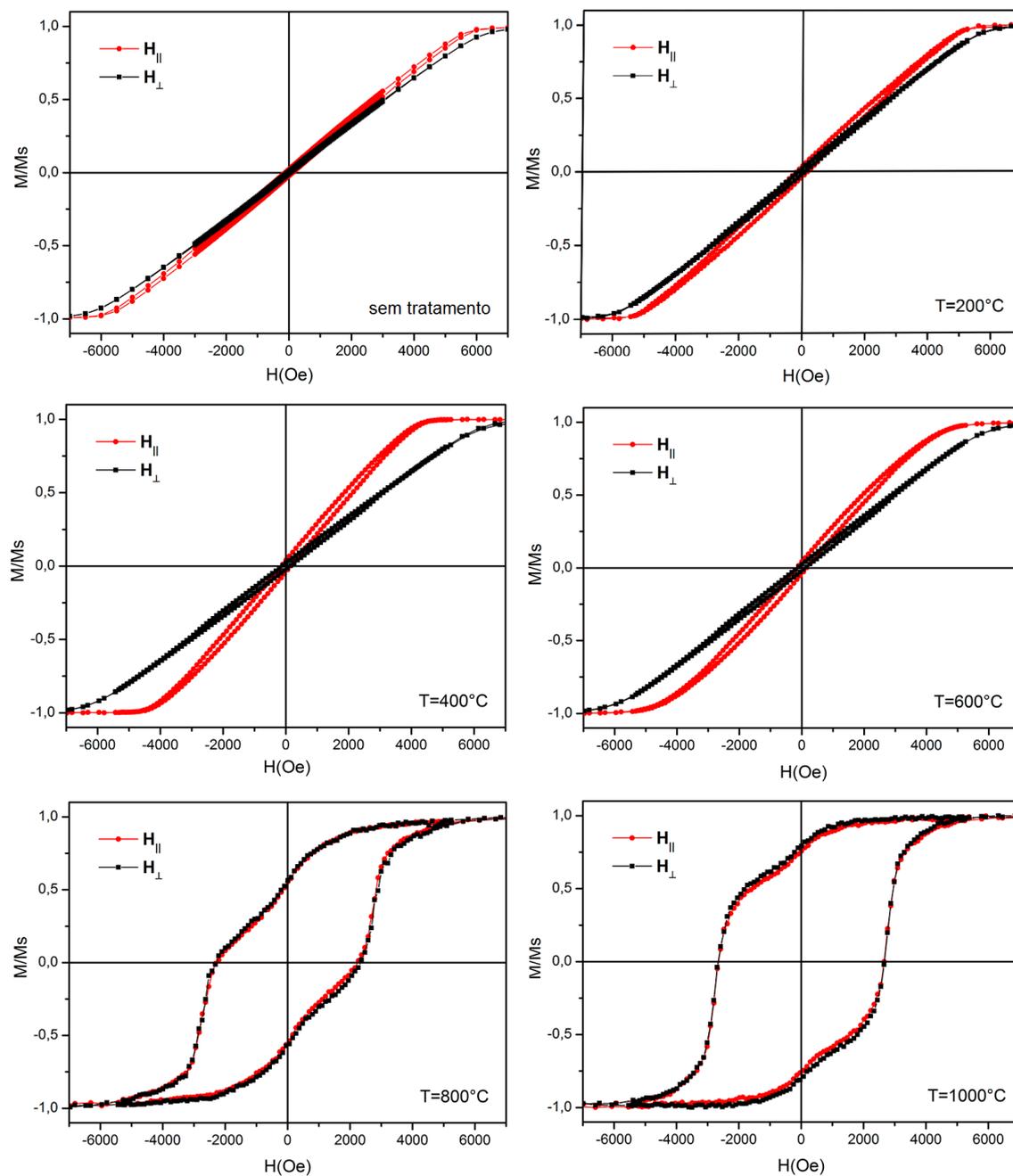


Figura 5.46: Medidas de magnetização para nanotubos de cobalto com diferentes tratamentos térmicos.

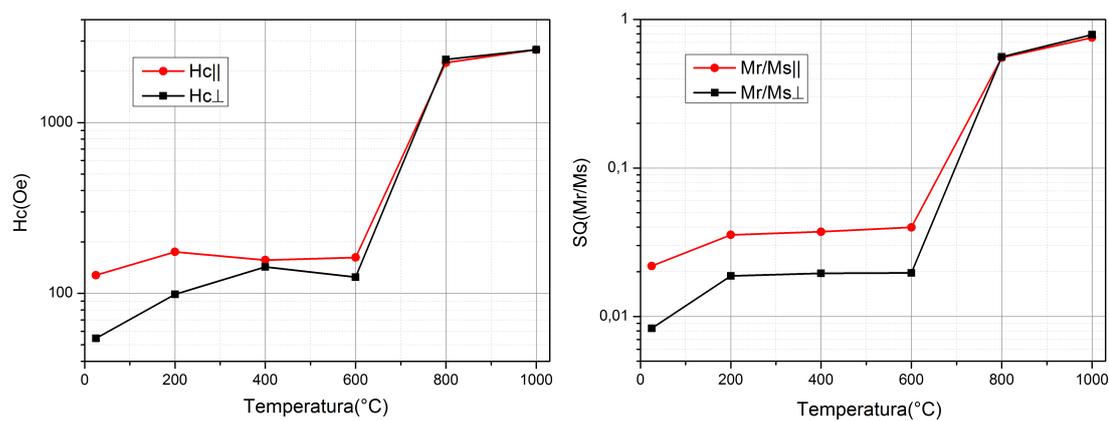


Figura 5.47: Evolução da coercividade e remanência para nanotubos de cobalto em função da temperatura.

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

A fabricação de nanotubos magnéticos por eletrodeposição em alumina porosa anódica mostrou ser altamente viável para a fabricação dessas estruturas, tanto para um único material quanto para ligas metálicas. Também, é possível controlar todos os parâmetros das amostras sintetizadas, mostrando ser uma alternativa a métodos mais caros e sofisticados de nanofabricação.

O processo de fabricação das membranas porosas de alumina, por meio de um único processo de anodização, provou ser eficiente para a produção de membranas com distância entre poros de $300nm$. Esse processo oferece vantagens substanciais em relação aos processos convencionais de anodização em termos de processamento, o que permite um crescimento mais rápido do óxido com um melhor ordenamento e uma alta razão de aspecto dos poros.

Por meio da caracterização do eletrodo de trabalho foi possível determinar a influência na espessura de parede do tubo, podendo assim, ter um controle mais preciso sobre os parâmetros geométricos das amostras produzidas. Com isso, foi observado sintetizar nanotubos com diferentes espessuras de parede, mantendo seu diâmetro constante. E a partir da caracterização dessas estruturas foi observado que para nanotubos próximos, com distâncias menores que seu diâmetro, a espessura da parede apresenta forte influencia nas propriedades magnéticas e nas interações entre os tubos.

As propriedades geométricas são altamente influenciáveis nas características magnéticas dessas estruturas. Por meio de nanotubos com diferentes diâmetros foi possível observar que a anisotropia global da matriz é o resultado da competição entre as interações magnetostáticas, anisotropia magnetocristalina e anisotropia de forma. Além disso, foi observado que, com o aumento do diâmetro dos NTs e da diminuição da distância entre eles as interações magnetostáticas prevalecem e ocorre um aumento da magnetização de saturação.

Os processos de inversão de magnetização para NTs com diferentes espessuras de parede foram investigados por meio da análise do campo coercivo em função do campo aplicado. Essa análise mostrou que a mesma estrutura, no caso de NTs de $FeCo$, pode apresentar dois tipos de inversão de magnetização, o modo transversal e vórtice, e que esta inversão pode ser determinada por meio do ajuste da espessura de parede do NT.

O estudo comparativo de nanotubos magnéticos de alta razão de aspecto com diferentes composições químicas, sem alterar as configurações, revelou que as propriedades magnéticas,

além de serem relacionadas com a composição das amostras, são fortemente correlacionadas com os parâmetros geométricos. Os resultados obtidos oferecem uma maneira de projetar essas estruturas nanométricas com propriedades magnéticas específicas e de controlar os parâmetros geométricos dos nanotubos.

As propriedades magnéticas e estruturais são modificadas com o recozimento dos nanotubos, o que ocasiona um aumento da coercividade e da remanência, bem como mudanças na anisotropia e na magnetização de saturação em consequência da redução das tensões internas e do aumento da cristalinidade. Também, o tratamento térmico em atmosfera ambiente permite a oxidação interna dos nanotubos, o que forma uma estrutura constituída de duas fases, com uma estrutura interna antiferromagnética e com uma estrutura externa ferromagnética.

Ao final desse trabalho alguns comportamentos de interação magnética não puderam ser determinados com tanta clareza em função das análises realizadas. Outras medidas, como curvas de inversão da primeira ordem (FORC), são necessárias para um melhor entendimento do comportamento dessas estruturas. Além disso, por se tratar de estruturas relativamente novas, os modelos teóricos e simulações micromagnéticas são limitados às configurações específicas e não levam em consideração todos os fenômenos envolvidos nessas estruturas nanométricas.

6.1 Perspectivas e Trabalhos Futuros

Algumas propriedades não puderam ser estudadas durante o decorrer da tese em função de limitações técnicas. O prosseguimento desse trabalho tem como objetivo utilizar outras técnicas e medidas para caracterizar as estruturas já obtidas.

Outro objetivo, é produzir matrizes de nanotubos magnéticos com geometria multisegmentada, com diferentes composições e características geométricas, como o diâmetro e espessura de parede (t_w). Os parâmetros de deposição serão analisados de forma a melhorar as suas propriedades magnéticas, com foco principal no estudo em torno do processo de inversão da magnetização e sua dinâmica.

REFERÊNCIAS

- [1] “Nanoporous Alumina - Fabrication, Structure, Properties and Applications,” 2015.
- [2] W. Lee, R. Ji, U. Gösele, and K. Nielsch, “Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization,” *Nat. Mater.*, vol. 5, no. 9, pp. 741–747, 2006.
- [3] F. Le Coz, L. Arurault, and L. Datas, “Chemical analysis of a single basic cell of porous anodic aluminium oxide templates,” *Mater. Charact.*, vol. 61, no. 3, pp. 283–288, 2010.
- [4] V. Romero, V. Vega, J. García, V. M. Prida, B. Hernando, and J. Benavente, “Ionic transport across tailored nanoporous anodic alumina membranes,” *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 376, no. 1, pp. 40–46, 2012.
- [5] D. Jiles, “Introduction to magnetism and magnetic materials,” 1998.
- [6] B. D. & G. Cullity, “Introduction to magnetic materials,” 2009.
- [7] J. M. Coey, “Magnetism and magnetic materials,” 2010.
- [8] O. Albrecht, R. Zierold, S. Allende, J. Escrig, C. Patzig, B. Rauschenbach, K. Nielsch, and D. Görlitz, “Experimental evidence for an angular dependent transition of magnetization reversal modes in magnetic nanotubes,” *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 9, 2011.
- [9] M. P. Proenca, K. J. Merazzo, L. G. Vivas, D. C. Leitao, C. T. Sousa, J. Ventura, J. P. Araujo, and M. Vazquez, “Co nanostructures in ordered templates: comparative FORC analysis,” *Nanotechnology*, vol. 24, no. 47, p. 475703, 2013.
- [10] P. Landeros, O. J. Suarez, A. Cuchillo, and P. Vargas, “Equilibrium states and vortex domain wall nucleation in ferromagnetic nanotubes,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 79, no. 2, pp. 1–10, 2009.
- [11] M. P. Proenca, J. Ventura, C. T. Sousa, M. Vazquez, and J. P. Araujo, “Exchange bias, training effect, and bimodal distribution of blocking temperatures in electrodeposited core-shell nanotubes,” *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 87, no. 13, pp. 1–7, 2013.
- [12] M. Vázquez, *Magnetic Nano-and Microwires*, vol. 1. Woodhead & Elsevier, 2015.
- [13] Y. Fukunaka, M. Motoyama, Y. Konishi, and R. Ishii, “Producing Shape-Controlled Metal Nanowires and Nanotubes by an Electrochemical Method,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 3, pp. C62–C64, 2006.
- [14] Y. T. Chong, D. Görlitz, S. Martens, M. Y. E. Yau, S. Allende, J. Bachmann, and K. Nielsch, “Multilayered core/shell nanowires displaying two distinct magnetic switching events,” *Adv. Mater.*, vol. 22, pp. 2435–2439, jun 2010.
- [15] K. Pitzschel, J. Bachmann, J. M. Montero-Moreno, J. Escrig, D. Görlitz, and K. Nielsch, “Reversal modes and magnetostatic interactions in $Fe_3O_4/ZrO_2/Fe_3O_4$ multilayer nanotubes,” *Nanotechnology*, vol. 23, no. 49, p. 495718, 2012.
- [16] G. A. Ozin, A. Arsenault, and L. Cademartiri, *Nanochemistry*. ozin: The Royal Society of Chemistry, 2008.

- [17] G. Q. Lu, "Chapter 1 NANOPOROUS MATERIALS - AN OVERVIEW," *Nanoporous Mater. Proc. 5th Int. Symp. Vancouver, Canada, 25-28 May 2008*, 2008.
- [18] Y. Xia, Y. Lu, K. Kamata, B. Gates, and Y. Yin, "Macroporous materials containing three-dimensionally periodic structures," in *Chem. Nanostructured Mater.*, vol. 1, pp. 69–100, 2003.
- [19] S. Kawai and R. Ueda, "Magnetic Properties of Anodic Oxide Coatings on Aluminum Containing Electrodeposited Co and Co-Ni," *J. Electrochem. Soc.*, no. 122, pp. 32–36, 1975.
- [20] C. A. Huber, T. E. Huber, and M. J. A. L. S. M. C. B. Prater, "Nanowire Array Composites," *Science (80-.)*, vol. 263, no. February, 1994.
- [21] H. Masuda and K. Nishio, "Synthesis and Applications of Highly Ordered Anodic Porous Alumina," *Self-Organized Nanoscale Mater.*, pp. 296–312, 2006.
- [22] A. Güntherschulze and H. Betz, "Die Bewegung der Ionengitter von Isolatoren bei extremen elektrischen Feldstärken," *Zeitschrift für Phys.*, vol. 92, no. 5-6, pp. 367–374, 1934.
- [23] C. A. Olsson, D. Hamm, and D. Landolt, "Evaluation of Passive Film Growth Models with the Electrochemical Quartz Crystal Microbalance on PVD Deposited Cr," vol. 147, no. 11, pp. 4093–4102, 2000.
- [24] W. Lee and S.-J. Park, "Porous Anodic Aluminum Oxide: Anodization and Templated Synthesis of Functional Nanostructures," *Chem. Rev.*, p. 140613162433003, 2014.
- [25] V. P. Parkhutik and V. I. Shershulskii, "The modelling of DC conductivity of thin disorder dielectrics," *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 19, no. 4, p. 623, 1986.
- [26] J. P. O'Sullivan and G. C. Wood, "The Morphology and Mechanism of Formation of Porous Anodic Films on Aluminium," *Proc. R. Soc. London A Math. Phys. Eng. Sci.*, vol. 317, no. 1531, pp. 511–543, 1970.
- [27] G. Thompson, Y. Xu, and P. Skeldon, "Anodic oxidation of aluminium," *Philos. Mag. Part B*, vol. 55, no. 6, pp. 651–667, 1987.
- [28] L. Yi, L. Zhiyuan, H. Xing, L. Yisen, and C. Yi, "Investigation of intrinsic mechanisms of aluminium anodization processes by analyzing the current density," *RSC Adv.*, vol. 2, no. 12, p. 5164, 2012.
- [29] H. Masuda and K. Fukuda, "Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb str ...," vol. 268, no. June, 1995.
- [30] H. Masuda, H. Yamada, M. Satoh, H. Asoh, M. Nakao, and T. Tamamura, "Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 71, no. 19, p. 2770, 1997.
- [31] Thompson and Wood, "Porous anodic film formation on aluminium," 1981.

- [32] M. Vázquez, K. Pirola, M. Hernández-Vélez, V. M. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallán, and J. Velázquez, "Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter," *J. Appl. Phys.*, vol. 95, no. 11 II, pp. 6642–6644, 2004.
- [33] M. Rahman, E. Garcia-Caurel, A. Santos, L. F. Marsal, J. Pallarès, and J. Ferré-Borrull, "Effect of the anodization voltage on the pore-widening rate of nanoporous anodic alumina," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 474, 2012.
- [34] S. Z. Chu, K. Wada, S. Inoue, M. Isogai, and A. Yasumori, "Fabrication of ideally ordered nanoporous alumina films and integrated alumina nanotubule arrays by high-field anodization," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 17, pp. 2115–2119, 2005.
- [35] F. Li, L. Zhang, and R. Metzger, "On the growth of highly ordered pores in anodized aluminum oxide," *Chem. Mater.*, vol. 10, no. 9, pp. 2470–2480, 1998.
- [36] Y. Li, M. Zheng, L. Ma, and W. Shen, "Fabrication of highly ordered nanoporous alumina films by stable high-field anodization," *Nanotechnology*, vol. 17, no. 20, pp. 5101–5105, 2006.
- [37] A. P. Guimarães, "Principles of nanomagnetism," 2009.
- [38] A. Aharoni, "Introduction to the theory of ferromagnetism," 1998.
- [39] R. S. Tebble, "Magnetic Domains," 1969.
- [40] C. D. Chikazumi, Soshin and Graham, "Physics of Ferromagnetism," 2009.
- [41] L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien, and P. C. Searson, "Tuning the properties of magnetic nanowires," *IBM J. Res. Dev.*, vol. 49, no. 1, pp. 79–102, 2005.
- [42] S. Allende, J. Escrig, D. Altbir, E. Salcedo, and M. Bahiana, "Angular dependence of the transverse and vortex modes in magnetic nanotubes," *Eur. Phys. J. B*, vol. 66, no. 1, pp. 37–40, 2008.
- [43] P. Landeros, S. Allende, J. Escrig, E. Salcedo, D. Altbir, and E. E. Vogel, "Reversal modes in magnetic nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 90, no. 10, pp. 1–4, 2007.
- [44] J. Y. Chen, N. Ahmad, D. W. Shi, W. P. Zhou, and X. F. Han, "Synthesis and magnetic characterization of Co-NiO-Ni core-shell nanotube arrays," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 7, 2011.
- [45] J. Escrig, J. Bachmann, J. Jing, M. Daub, D. Altbir, and K. Nielsch, "Crossover between two different magnetization reversal modes in arrays of iron oxide nanotubes," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 77, no. 21, pp. 1–7, 2008.
- [46] A. P. Chen, J. Gonzalez, and K. Y. Guslienko, "Domain walls confined in magnetic nanotubes with uniaxial anisotropy," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 22, pp. 3912–3917, 2012.
- [47] N. Ahmad, J. Y. Chen, J. Iqbal, W. X. Wang, W. P. Zhou, and X. F. Han, "Temperature dependent magnetic properties of Co nanowires and nanotubes prepared by electrodeposition method," *J. Appl. Phys.*, vol. 109, no. 7, pp. 2013–2016, 2011.

- [48] J. Y. Chen, D. W. Shi, N. Ahmad, D. P. Liu, W. P. Zhou, and X. F. Han, "Fabrication and magnetic properties of La-X (X = Co, Ni, and Fe) nanotube arrays prepared by electrodeposition methods," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 5, pp. 1–7, 2013.
- [49] S. Shamaila, D. P. Liu, R. Sharif, J. Y. Chen, H. R. Liu, and X. F. Han, "Electrochemical fabrication and magnetization properties of CoCrPt nanowires and nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 20, pp. 18–21, 2009.
- [50] E. C. Stoner and E. P. Wohlfarth, "A Mechanism of Magnetic Hysteresis in Heterogeneous Alloys," *Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Math. Phys. Sci.*, vol. 240, no. 826, pp. 599–642, 1948.
- [51] J. Escrig, P. Landeros, D. Altbir, E. Vogel, and P. Vargas, "Phase diagrams of magnetic nanotubes," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 308, pp. 233–237, jan 2007.
- [52] L. G. Vivas, M. Vazquez, J. Escrig, S. Allende, D. Altbir, D. C. Leitao, and J. P. Araujo, "Magnetic anisotropy in CoNi nanowire arrays: Analytical calculations and experiments," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 3, pp. 1–8, 2012.
- [53] A. Rotaru, J. H. Lim, D. Lenormand, A. Diaconu, J. B. Wiley, P. Postolache, A. Stancu, and L. Spinu, "Interactions and reversal-field memory in complex magnetic nanowire arrays," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 84, no. 13, pp. 1–9, 2011.
- [54] J. Topp, D. Heitmann, and D. Grundler, "Interaction effects on microwave-assisted switching of Ni₈₀Fe₂₀ nanowires in densely packed arrays," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 80, no. 17, pp. 1–8, 2009.
- [55] I. D. Mayergoyz, "Hysteresis models from the mathematical and control theory points of view," *J. Appl. Phys.*, vol. 57, no. 8, pp. 3803–3805, 1985.
- [56] R. Lavin, C. Farias, and J. C. Denardin, "FORC analysis of Ni(SiO₂) nanogranular film in the blocked regime," 2012.
- [57] C. I. Dobrota and A. Stancu, "What does a first-order reversal curve diagram really mean? A study case: Array of ferromagnetic nanowires," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 4, 2013.
- [58] C. T. Sousa, a. M. L. Lopes, M. P. Proença, D. C. Leitão, J. G. Correia, and J. P. Araújo, "Rapid synthesis of ordered manganite nanotubes by microwave irradiation in alumina templates," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 10, pp. 6084–6088, 2009.
- [59] Y. T. Chong, M. Y. E. Yau, Y. Yang, M. Zacharias, D. Grlitz, K. Nielsch, and J. Bachmann, "Superparamagnetic behavior in cobalt iron oxide nanotube arrays by atomic layer deposition," *J. Appl. Phys.*, vol. 110, no. 4, 2011.
- [60] H. C. Hsu, C. C. Lo, and Y. C. Tseng, "Competing magnetic interactions and interfacial frozen-spins in Ni-NiO core-shell nano-rods," *J. Appl. Phys.*, vol. 111, no. 6, 2012.
- [61] J. Nogués and I. K. Schuller, "Exchange bias," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 192, no. 2, pp. 203–232, 1999.
- [62] S. Brems, D. Buntinx, K. Temst, C. Van Haesendonck, F. Radu, and H. Zabel, "Reversing the training effect in exchange biased CoO/Co bilayers," *Phys. Rev. Lett.*, vol. 95, no. 15, pp. 1–4, 2005.

- [63] S. R. Ali, M. R. Ghadimi, M. Fecioru-Morariu, B. Beschoten, and G. Güntherodt, "Training effect of the exchange bias in Co/CoO bilayers originates from the irreversible thermoremanent magnetization of the magnetically diluted antiferromagnet," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 85, no. 1, pp. 1–4, 2012.
- [64] C. Binek, "Training of the exchange-bias effect: A simple analytic approach," *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.*, vol. 70, no. 1, pp. 1–5, 2004.
- [65] A. Prina-Mello, Z. Diao, and J. M. D. Coey, "Internalization of ferromagnetic nanowires by different living cells," *J. Nanobiotechnology*, vol. 4, p. 9, 2006.
- [66] L. Zhang, T. Petit, K. E. Peyer, and B. J. Nelson, "Targeted cargo delivery using a rotating nickel nanowire," *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.*, vol. 8, no. 7, pp. 1074–1080, 2012.
- [67] X. Kou, X. Fan, R. K. Dumas, Q. Lu, Y. Zhang, H. Zhu, X. Zhang, K. Liu, and J. Q. Xiao, "Memory effect in magnetic nanowire arrays," *Adv. Mater.*, vol. 23, no. 11, pp. 1393–1397, 2011.
- [68] Y. Ye and B. Geng, "Magnetic Nanotubes: Synthesis, Properties, and Applications," *Crit. Rev. Solid State Mater. Sci.*, vol. 37, no. 2, pp. 75–93, 2012.
- [69] E. Konstantinova, "Theoretical simulations of magnetic nanotubes using Monte Carlo method," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 320, no. 21, pp. 2721–2729, 2008.
- [70] X. Li, F. Cheng, B. Guo, and J. Chen, "Template-synthesized LiCoO₂, LiMn₂O₄, and LiNi_{0.8}Co_{0.2}O₂ nanotubes as the cathode materials of lithium ion batteries," *J. Phys. Chem. B*, vol. 109, no. 29, pp. 14017–14024, 2005.
- [71] H. L. Su, S. L. Tang, N. J. Tang, R. L. Wang, M. Lu, and Y. W. Du, "Chemical synthesis and magnetic properties of well-coupled FePt/Fe composite nanotubes," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 10, pp. 2124–2128, 2005.
- [72] H. Y. Wu, Y. Zhao, and Q. Z. Jiao, "Nanotube arrays of Zn/Co/Fe composite oxides assembled in porous anodic alumina and their magnetic properties," *J. Alloys Compd.*, vol. 487, no. 1-2, pp. 591–594, 2009.
- [73] S. J. Son, J. Reichel, B. He, M. Schuchman, and S. B. Lee, "Supporting Information for : Magnetic Nanotubes for Magnetic-Field-Assisted Bioseparation , Biointeraction , and," pp. 1–4, 2005.
- [74] S. J. Son, X. Bai, A. Nan, H. Ghandehari, and S. B. Lee, "Template synthesis of multifunctional nanotubes for controlled release," *J. Control. Release*, vol. 114, no. 2, pp. 143–152, 2006.
- [75] David T. Mitchell, Sang Bok Lee, Lacramioara Trofin, Naichao Li, Tarja K. Nevanen, Hans Soderlund and C. R. Martin, "Smart Nanotubes for Biotechnology and Biocatalysis," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, pp. 11864–11865, 2002.
- [76] J. Bao, Z. Xu, J. Hong, X. Ma, and Z. Lu, "Fabrication of cobalt nanostructures with different shapes in alumina template," *Scr. Mater.*, vol. 50, no. 1, pp. 19–23, 2004.

- [77] G. Zabow, S. J. Dodd, J. Moreland, and a. P. Koretsky, "The fabrication of uniform cylindrical nanoshells and their use as spectrally tunable MRI contrast agents.," *Nanotechnology*, vol. 20, no. 38, p. 385301, 2009.
- [78] Rozman, K.Z., Pecko, D., Sturm, S., Maver, U., Nadrah, P., Bele, M., Kobe, "Electrochemical synthesis and characterization of Fe 70Pd 30 nanotubes for drug-delivery applications," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 133, no. 1, pp. 218–224, 2012.
- [79] D. Lee, R. E. Cohen, and M. F. Rubner, "Heterostructured magnetic nanotubes," *Langmuir*, vol. 23, no. 1, pp. 123–129, 2007.
- [80] L. Chen, J. Xie, K. R. Aatre, J. Yancey, M. Srivatsan, and V. K. Varadan, "Synthesis of iron oxide nanotubes and their applications in neuroscience and drug delivery," *SPIE Nanosyst. Eng. + Med.*, vol. 8548, no. 3, p. 854867, 2012.
- [81] J. Xie, L. Chen, V. K. Varadan, S. Chetan, and M. Srivatsan, "Magnetic Nanotubes Influence the Response of Dorsal Root Ganglion Neurons to Alternating Magnetic Fields," *J. Nanotechnol. Eng. Med.*, vol. 2, no. 3, p. 031009, 2011.
- [82] M. Delvaux and S. Demoustier-Champagne, "Immobilisation of glucose oxidase within metallic nanotubes arrays for application to enzyme biosensors," *Biosens. Bioelectron.*, vol. 18, no. 7, pp. 943–951, 2003.
- [83] Z. Sun, H. Yuan, Z. Liu, B. Han, and X. Zhang, "A highly efficient chemical sensor material for H₂S: ??-Fe₂O₃ nanotubes fabricated using carbon nanotube templates," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 24, pp. 2993–2997, 2005.
- [84] X. Qu, N. Kobayashi, and T. Komatsu, "Solid nanotubes comprising ??-Fe₂O₃ nanoparticles prepared from ferritin protein," *ACS Nano*, vol. 4, no. 3, pp. 1732–1738, 2010.
- [85] D. M. Davis, M. Moldovan, D. P. Young, M. Henk, X. Xie, and E. J. Podlaha, "Magnetoresistance in Electrodeposited CoNiFeCu Multilayered Nanotubes," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 9, no. 9, p. C153, 2006.
- [86] S. Khizroev, M. H. Kryder, D. Litvinov, and D. A. Thompson, "Direct observation of magnetization switching in focused-ion-beam- fabricated magnetic nanotubes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 12, pp. 2256–2257, 2002.
- [87] C. A. Ross, "Patterned magnetic recording media," *Annu. Rev. Mater. Res.*, vol. 31, no. 1, pp. 203–235, 2003.
- [88] A. Biswas, I. S. Bayer, A. S. Biris, T. Wang, E. Dervishi, and F. Faupel, "Advances in top-down and bottom-up surface nanofabrication: Techniques, applications & future prospects," 2012.
- [89] G. Cao and D. Liu, "Template-based synthesis of nanorod, nanowire, and nanotube arrays," *Adv. Colloid Interface Sci.*, vol. 136, no. 1-2, pp. 45–64, 2008.
- [90] H. M. Chen and R. S. Liu, "Architecture of metallic nanostructures: Synthesis strategy and specific applications," *J. Phys. Chem. C*, vol. 115, no. 9, pp. 3513–3527, 2011.
- [91] J. Elias, R. Tena-Zaera, G. Y. Wang, and C. Lévy-Clément, "Conversion of ZnO nanowires into nanotubes with tailored dimensions," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 6633–6637, 2008.

- [92] X. Z. Li, X. W. Wei, and Y. Ye, "Template electrodeposition to cobalt-based alloys nanotube arrays," *Mater. Lett.*, vol. 63, no. 5, pp. 578–580, 2009.
- [93] F. E. Atalay, H. Kaya, S. Atalay, and S. Tari, "Influences of deposition time and pH on magnetic NiFe nanowires fabrication," *J. Alloys Compd.*, vol. 469, no. 1-2, pp. 458–463, 2009.
- [94] V. Vega, J. García, W. O. Rosa, L. G. Vivas, V. M. Prida, B. Hernando, and M. Vázquez, "Magnetic Properties of (Fe, Co)–Pd Nanowire Arrays," *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 12, no. 9, pp. 7501–7504, 2012.
- [95] X. J. Xu, S. F. Yu, S. P. Lau, L. Li, and B. C. Zhao, "Magnetic and thermal expansion properties of vertically aligned Fe nanotubes fabricated by electrochemical method," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 11, pp. 4168–4171, 2008.
- [96] M. P. Proenca, C. T. Sousa, J. Ventura, M. Vazquez, and J. P. Araujo, "Distinguishing nanowire and nanotube formation by the deposition current transients.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, p. 280, jan 2012.
- [97] D. M. Davis and E. J. Podlaha, "CoNiCu and Cu Nanotube Electrodeposition," *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 8, no. 2, p. D1, 2005.
- [98] L. Liu, W. Zhou, S. Xie, L. Song, S. Luo, D. Liu, J. Shen, Z. Zhang, Y. Xiang, M. Wenjun, Y. Ren, C. Wang, and G. Wang, "Highly efficient direct electrodeposition of Co-Cu alloy nanotubes in an anodic alumina template," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 7, pp. 2256–2261, 2008.
- [99] M. S. Arshad, D. Pe, S. Šturm, J. Escrig, M. Komelj, and P. J. McGuinness, "Angular dependence of the coercivity in electrodeposited Co - Pt nanostructures with a tube - wire morphology," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 02, no. 11, pp. 3–6, 2014.
- [100] L. M. Graham, S. Cho, S. K. Kim, M. Noked, and S. B. Lee, "Role of boric acid in nickel nanotube electrodeposition: a surface-directed growth mechanism.," *Chem. Commun. (Camb)*, vol. 50, no. 5, pp. 527–9, 2014.
- [101] K. B. Oldham, "The RC time "constant" at a disk electrode," *Electrochem. commun.*, vol. 6, no. 2, pp. 210–214, 2004.
- [102] C. Amatore, A. Oleinick, and I. Svir, "Theoretical analysis of microscopic ohmic drop effects on steady-state and transient voltammetry at the disk microelectrode: A quasi-conformal mapping modeling and simulation," *Anal. Chem.*, vol. 80, no. 21, pp. 7947–7956, 2008.
- [103] A. Moskaltsova, M. P. Proenca, C. T. Sousa, A. Apolinario, J. Ventura, G. N. Kakazei, and J. P. Araujo, "Influence of the electrodeposition cathodic potential on the composition and magnetic properties of CoNi nanowires," *Int. Symp. Electrodyn. Mechatron. Syst. SELM 2013 - Proc.*, vol. 214, pp. 85–86, 2013.
- [104] X. Zhang, H. Zhang, T. Wu, Z. Li, Z. Zhang, and H. Sun, "Comparative study in fabrication and magnetic properties of FeNi alloy nanowires and nanotubes," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 331, pp. 162–167, apr 2013.

- [105] E. M. Palmero, C. Bran, R. P. Del Real, C. Magén, and M. Vázquez, “Magnetic behavior of NiCu nanowire arrays: Compositional, geometry and temperature dependence,” *J. Appl. Phys.*, vol. 116, no. 3, pp. 0–6, 2014.
- [106] C. Bran, Y. P. Ivanov, D. G. Trabada, J. Tomkowicz, R. P. del Real, O. Chubykalo-Fesenko, and M. Vazquez, “Structural Dependence of Magnetic Properties in Co-Based Nanowires: Experiments and Micromagnetic Simulations,” *IEEE Trans. Magn.*, vol. 49, pp. 4491–4497, aug 2013.
- [107] C. Bran, E. M. Palmero, R. P. Del Real, and M. Vazquez, “CoFeCu electroplated nanowire arrays: Role of composition and annealing on structure and magnetic properties,” *Phys. Status Solidi Appl. Mater. Sci.*, vol. 211, no. 5, pp. 1076–1082, 2014.
- [108] P. WANG, L. GAO, L. WANG, D. ZHANG, S. E. N. YANG, X. SONG, Z. QIU, and R.-I. MURAKAMI, “Magnetic Properties of Feni Nanowire Arrays Assembled on Porous Aao Template By Ac Electrodeposition,” *Int. J. Mod. Phys. B*, vol. 24, no. 15n16, pp. 2302–2307, 2010.
- [109] H. Schlorb, V. Haehnel, M. S. Khatri, A. Srivastav, A. Kumar, L. Schultz, and S. F??hler, “Magnetic nanowires by electrodeposition within templates,” *Phys. Status Solidi Basic Res.*, vol. 247, no. 10, pp. 2364–2379, 2010.
- [110] S. Lucatero and E. J. Podlaha, “Influence of Citric and Ascorbic Acids on Electrodeposited Au/FeAu Multilayer Nanowires,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 6, p. D370, 2010.
- [111] S. Hassani, K. Raeissi, and M. A. Golozar, “Effects of saccharin on the electrodeposition of Ni-Co nanocrystalline coatings,” *J. Appl. Electrochem.*, vol. 38, no. 5, pp. 689–694, 2008.
- [112] G. Tourillon, “Electrochemically Synthesized Co and Fe Nanowires and Nanotubes,” *Electrochem. Solid-State Lett.*, vol. 3, no. 1, p. 20, 1999.
- [113] S. Cherevko, J. Fu, N. Kulyk, S. M. Cho, S. Haam, and C.-H. Chung, “Electrodeposition mechanism of palladium nanotube and nanowire arrays,” *J. Nanosci. Nanotechnol.*, vol. 9, no. 5, pp. 3154–3159, 2009.
- [114] H.-W. Wang, C.-F. Shieh, H.-Y. Chen, W.-C. Shiu, B. Russo, and G. Cao, “Standing [111] gold nanotube to nanorod arrays via template growth,” *Nanotechnology*, vol. 17, pp. 2689–2694, 2006.
- [115] C. J. Brumlik, V. P. Menon, and C. R. Martin, “Template synthesis of metal microtubule ensembles utilizing chemical, electrochemical, and vacuum deposition techniques,” *J. Mater. Res.*, vol. 9, no. 05, pp. 1174–1183, 1994.
- [116] C. Huang and Y. Hao, “The fabrication of short metallic nanotubes by templated electrodeposition,” *Nanotechnology*, vol. 20, p. 445607, 2009.
- [117] A. Ponrouch, S. Garbarino, S. Pronovost, P. L. Taberna, P. Simon, and D. Guay, “Electrodeposition of arrays of Ru, Pt, and PtRu alloy 1D metallic nanostructures,” *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 3, pp. K59–K65, 2010.

- [118] M. P. Proenca, C. T. Sousa, J. Ventura, M. Vazquez, and J. P. Araujo, "Distinguishing nanowire and nanotube formation by the deposition current transients.," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 7, no. 1, p. 280, 2012.
- [119] M. Motoyama, Y. Fukunaka, Y. H. Ogata, and F. B. Prinz, "Impact of Accompanying Hydrogen Generation on Metal Nanotube Electrodeposition," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 157, no. 6, p. D357, 2010.
- [120] W. C. Yoo and J. K. Lee, "Field-dependent growth patterns of metals electroplated in nanoporous alumina membranes," *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 13, pp. 1097–1101, 2004.
- [121] H. Cao, L. Wang, Y. Qiu, Q. Wu, G. Wang, L. Zhang, and X. Liu, "Generation and growth mechanism of metal (Fe, Co, Ni) nanotube arrays," *ChemPhysChem*, vol. 7, no. 7, pp. 1500–1504, 2006.
- [122] D. Li, R. S. Thompson, G. Bergmann, and J. G. Lu, "Template-based synthesis and magnetic properties of cobalt nanotube arrays," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 23, pp. 4575–4578, 2008.
- [123] F. Tao, M. Guan, Y. Jiang, J. Zhu, Z. Xu, and Z. Xue, "An easy way to construct an ordered array of nickel nanotubes: The triblock-copolymer-assisted hard-template method," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 16, pp. 2161–2164, 2006.
- [124] T. Chowdhury, D. P. Casey, and J. F. Rohan, "Additive influence on Cu nanotube electrodeposition in anodised aluminium oxide templates," *Electrochem. commun.*, vol. 11, no. 6, pp. 1203–1206, 2009.
- [125] X. Li, Y. Wang, G. Song, Z. Peng, Y. Yu, X. She, and J. Li, "Synthesis and growth mechanism of Ni nanotubes and nanowires," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 4, no. 9, pp. 1015–1020, 2009.
- [126] H.-m. Zhang, X.-l. Zhang, J.-j. Zhang, Z.-y. Li, and H.-y. Sun, "Template-Based Electrodeposition Growth Mechanism of Metal Nanotubes," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 160, no. 2, pp. D41–D45, 2013.
- [127] K. Z. Rozman, S. Šturm, and S. Kobe, "The structure, composition and magnetic properties of direct-plated fcc Co-Pt-based tubular nanostructures," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 118, no. 1, pp. 105–110, 2009.
- [128] K. Rozman, D. Pečko, L. Suhodolčan, P. J. McGuinness, and S. Kobe, "Electrochemical syntheses of soft and hard magnetic Fe₅₀Pd₅₀-based nanotubes and their magnetic characterization," *J. Alloys Compd.*, vol. 509, pp. 551–555, jan 2011.
- [129] W. Lee, R. Scholz, K. Nielsch, and U. Gösele, "A template-based electrochemical method for the synthesis of multisegmented metallic nanotubes," *Angew. Chemie - Int. Ed.*, vol. 44, no. 37, pp. 6050–6054, 2005.
- [130] M. Motoyama, Y. Fukunaka, T. Sakka, and Y. H. Ogata, "Initial stages of electrodeposition of metal nanowires in nanoporous templates," *Electrochim. Acta*, vol. 53, no. 1, pp. 205–212, 2007.

- [131] Y. Bahari Mollamahalle, M. Ghorbani, and A. Dolati, "Electrodeposition of long gold nanotubes in polycarbonate templates as highly sensitive 3D nanoelectrode ensembles," *Electrochim. Acta*, vol. 75, pp. 157–163, 2012.
- [132] D. Pinisetty, D. Davis, E. J. Podlaha-Murphy, M. C. Murphy, A. B. Karki, D. P. Young, and R. V. Devireddy, "Characterization of electrodeposited bismuth-tellurium nanowires and nanotubes," *Acta Mater.*, vol. 59, no. 6, pp. 2455–2461, 2011.
- [133] M. V. Kamalakar and A. K. Raychaudhuri, "A novel method of synthesis of dense arrays of aligned single crystalline copper nanotubes using electrodeposition in the presence of a rotating electric field," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 1, pp. 149–154, 2008.
- [134] Y. L. Li, S. L. Tang, R. Xie, Y. Wang, M. Yang, J. L. Gao, W. B. Xia, and Y. W. Du, "Fabrication and magnetic properties of free-standing Ni nanotube arrays with controllable wall thickness," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 100, no. 5, pp. 1–4, 2012.
- [135] S. H. Lee, D. H. Lee, K. Lee, and C. W. Lee, "High-performance polyaniline prepared via polymerization in a self-stabilized dispersion," *Adv. Funct. Mater.*, vol. 15, no. 9, pp. 1495–1500, 2005.
- [136] R. Sengupta, S. Chakraborty, S. Bandyopadhyay, S. Dasgupta, R. Mukhopadhyay, K. Auddy, and a. S. Deuri, "A Facile Synthesis Method of Nickel Nanotubes Assisted by Polyethylene Glycol," *Engineering*, vol. 47, pp. 21–25, 2007.
- [137] X. F. Han, S. Shamaila, R. Sharif, J. Y. Chen, H. R. Liu, and D. P. Liu, "Structural and magnetic properties of various ferromagnetic nanotubes," *Adv. Mater.*, vol. 21, no. 45, pp. 4619–4624, 2009.
- [138] D. Yang, G. Meng, Q. Xu, F. Han, M. Kong, and L. Zhang, "Electronic transport behavior of bismuth nanotubes with a predesigned wall thickness," *J. Phys. Chem. C*, vol. 112, no. 23, pp. 8614–8616, 2008.
- [139] L. Philippe and J. Michler, "A kinetic model enabling controlled electrosynthesis of stacked metallic nanotubes and nanowires," *Small*, vol. 4, no. 7, pp. 904–907, 2008.
- [140] X. W. Wang, Z. H. Yuan, and B. C. Fang, "Template-based synthesis and magnetic properties of Ni nanotube arrays with different diameters," *Mater. Chem. Phys.*, vol. 125, pp. 1–4, jan 2011.
- [141] G. C. Han, B. Y. Zong, P. Luo, and Y. H. Wu, "Angular dependence of the coercivity and remanence of ferromagnetic nanowire arrays," *J. Appl. Phys.*, vol. 93, no. 11, pp. 9202–9207, 2003.
- [142] M. Vázquez, K. Nielsch, P. Vargas, J. Velázquez, D. Navas, K. Pirota, M. Hernández-Vélez, E. Vogel, J. Cartes, R. B. Wehrspohn, and U. Gösele, "Modelling hysteresis of interacting nanowires arrays," in *Phys. B Condens. Matter*, vol. 343, pp. 395–402, 2004.
- [143] L. G. Vivas, Y. P. Ivanov, D. G. Trabada, M. P. Proenca, O. Chubykalo-Fesenko, and M. Vázquez, "Magnetic properties of Co nanopillar arrays prepared from alumina templates.," *Nanotechnology*, vol. 24, no. 10, p. 105703, 2013.

- [144] A. Ramazani, M. A. Kashi, S. Ghanbari, and F. Eshaghi, "Dual behaviors of magnetic CoFe nanowires embedded in nanoporous with different diameters," *J. Magn. Magn. Mater.*, vol. 324, no. 19, pp. 3193–3198, 2012.
- [145] S. Alikhanzadeh-Arani, M. Almasi-Kashi, and A. Ramazani, "Magnetic characterization of FeCo nanowire arrays by first-order reversal curves," *Curr. Appl. Phys.*, vol. 13, no. 4, pp. 664–669, 2013.
- [146] C. Bran, Y. P. Ivanov, J. García, R. P. Del Real, V. M. Prida, O. Chubykalo-Fesenko, and M. Vazquez, "Tuning the magnetization reversal process of FeCoCu nanowire arrays by thermal annealing," *J. Appl. Phys.*, vol. 114, no. 4, 2013.
- [147] A. Aharoni, "Angular dependence of nucleation by curling in a prolate spheroid," *IEEE Trans. Magn.*, vol. 34, no. 4 PART 2, pp. 2175–2176, 1998.
- [148] M. S. Salem, P. Sergelius, R. Zierold, J. M. Montero Moreno, D. Görlitz, and K. Nielsch, "Magnetic characterization of nickel-rich NiFe nanowires grown by pulsed electrodeposition," *J. Mater. Chem.*, vol. 22, no. 17, p. 8549, 2012.
- [149] J. Bachmann, J. Jing, M. Knez, S. Barth, H. Shen, S. Mathur, U. Gösele, and K. Nielsch, "Ordered iron oxide nanotube arrays of controlled geometry and tunable magnetism by atomic layer deposition," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 129, no. 31, pp. 9554–9555, 2007.
- [150] R. Sharif, S. Shamaila, F. Shaheen, S. Naseem, J. Y. Chen, M. Khaleeq-Ur-Rahman, K. Hussain, and X. F. Han, "Nanotube wall thickness dependent magnetization reversal properties of NiFe nanotubes," *J. Appl. Phys.*, vol. 113, no. 2, pp. 2013–2016, 2013.
- [151] Y. Guo, D. H. Qin, J. B. Ding, and H. L. Li, "Annealing and morphology effects on the Fe_{0.39}Co_{0.61} nanowire arrays," *Appl. Surf. Sci.*, vol. 218, no. 1-4, pp. 106–112, 2003.
- [152] D. H. Qin, Y. Peng, L. Cao, and H. L. Li, "A study of magnetic properties: Fe_xCo_{1-x} alloy nanowire arrays," *Chem. Phys. Lett.*, vol. 374, no. 5-6, pp. 661–666, 2003.

APÊNDICES

APÊNDICE A – Pulverização Catódica de Ouro

Esta técnica consiste basicamente em acelerar íons, fornecendo energia, fazendo com que colidam balisticamente sobre uma superfície, chamada de alvo, provocando a emissão de átomos e até mesmo aglomerados de material do alvo. O material do alvo é ejetado em todas as direções e uma parte acaba atingindo o substrato, depositando-se e formando o filme. A espessura do filme é controlada através do conhecimento da taxa de deposição de cada material e do tempo de exposição do substrato ao plasma.

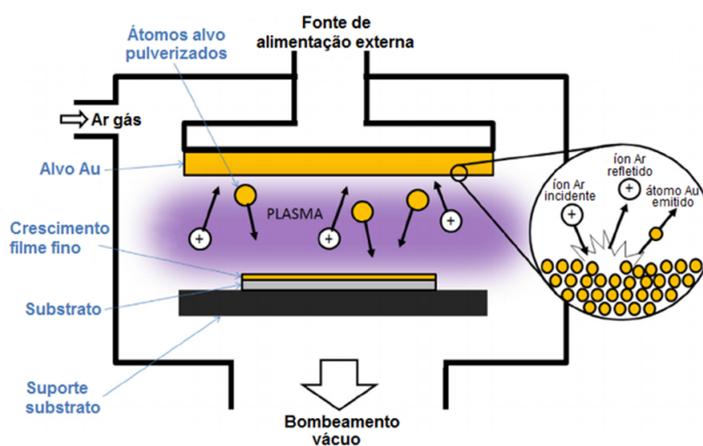


Figura A.1: Representação do princípio de pulverização catódica.

Equipamento de Deposição

Para depositar o eletrodo de trabalho foi utilizado o equipamento Quorum Q150R ES, conforme Fig. A.2. Esse sistema consiste de uma pequena câmara, onde é feito vácuo e admitido argônio. Íons acelerados colidem com um alvo de ouro, o material é ejetado e parte dele é depositado nas membranas de alumina.

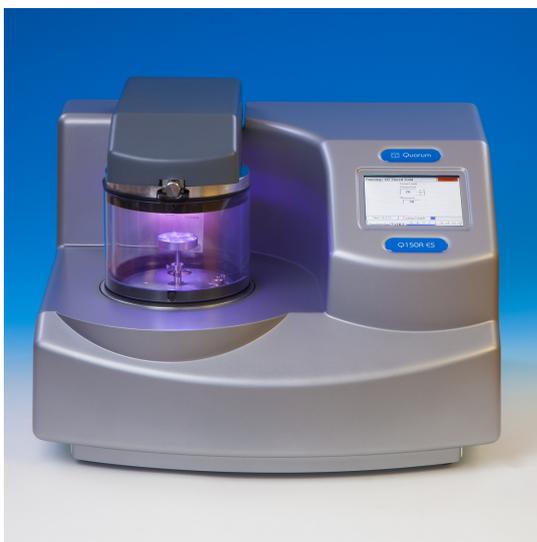


Figura A.2: Sistema de deposição de ouro



Figura A.3: Alvo de ouro

Especificações

- Medição de vácuo: medidor Pirani
- Vácuo máximo: 2×10^{-3} mbar
- Faixa de vácuo do Sputter : Entre 7×10^{-3} e 1×10^{-1} mbar para ouro.
- Sputtering: 0-80 mA para uma espessura pré-determinada ou por temporizador integrado. O tempo máximo de pulverização é de 60 minutos (sem quebra de vácuo e com períodos de descanso automaticamente).

APÊNDICE B – Eletrodo de Referência

Um eletrodo de referência é um eletrodo que possui um potencial estável e bem conhecido. A alta estabilidade do potencial do eletrodo é geralmente alcançada através do emprego de um sistema redox com concentrações constantes (tamponada ou saturada) de cada um dos participantes da reação. Há muitas maneiras de utilizar eletrodos de referência, a mais simples é quando o eletrodo de referência é usado como uma meia célula para construir uma célula eletroquímica. Isto permite com que o potencial da outra metade da célula seja determinado.

No processo de eletrodeposição dos nanotubos foi utilizado um eletrodo de referência do tipo prata-cloreto de prata, em uma solução saturada de cloreto de potássio e tem um papel secundário na célula eletroquímica, uma vez que não está envolvido nos processos eletroquímicos. No entanto, o eletrodo de referência fornece o controle adequado das condições elétricas, o que torna os processos de eletrodeposição dos NTs mais estável e reprodutível.

Especificações do Eletrodo de Referência

Temperatura de trabalho (°C)	0 - 100
Elemento de referência	Cristais de Ag/AgCl encapsulados
Potencial (V) a 25°C	0,210
Diafragma	Cerâmico
Eletrólito	Cerâmico
Material do corpo	Vidro
Conector	S7



Figura B.1: Eletrodo de referência de prata-cloreto de prata.

APÊNDICE C – Microscópio Eletrônico de Varredura

Um microscópio eletrônico de varredura (MEV)⁶ é um tipo de microscópio eletrônico que produz imagens de uma amostra, usando a digitalização de um feixe focalizado de elétrons. Os elétrons interagem com os átomos da amostra, produzindo vários sinais que contêm informações sobre a topografia da superfície da amostra e composição. O feixe de elétrons é geralmente verificado em um padrão de pesquisa de trama, e a posição do feixe é combinado com o sinal detectado para produzir uma imagem. MEV pode obter uma resolução melhor do que 1 nanômetro. As amostras podem ser observados em alto vácuo, em baixo vácuo, em condições de piso molhado (em MEV ambiente), e a uma vasta gama de temperaturas criogênicas ou elevadas.

O modo mais comum SEM é a detecção de electrões secundários emitidos pelos átomos excitados pelo feixe de electrões. O número de elétrons secundários que podem ser detectados depende, entre outras coisas, sobre o ângulo no qual feixe atende superfície do espécime. Isto é, na topografia da amostra. Ao digitalizar a amostra e recolher os electrões secundários que são emitidos usando um detector especial, é criada uma imagem mostrando a topografia da superfície.

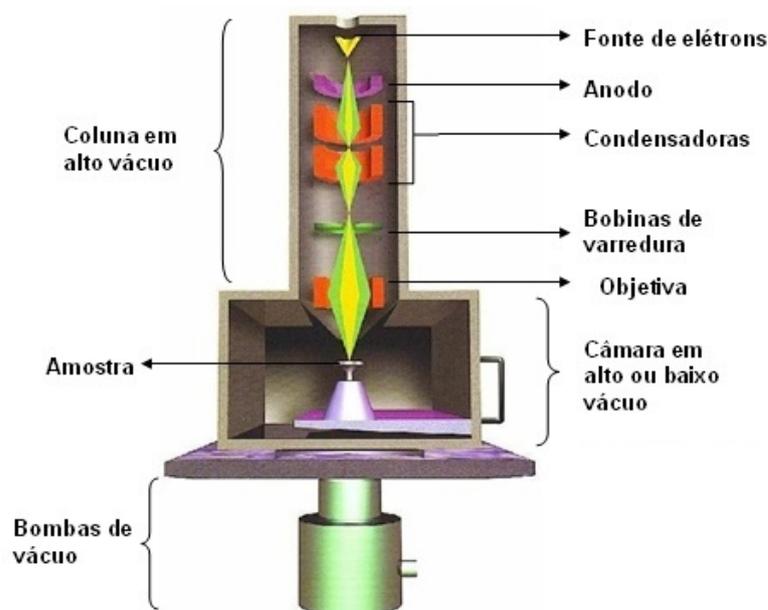


Figura C.1: Representação das partes de um microscópio eletrônico de varredura - MEV.

⁶ Em inglês *Scanning Electron Microscope (SEM)*

APÊNDICE D – Difratomia de Raio-X

A difratometria de Raio-X(DRX) é uma importante ferramenta utilizada para a caracterização estrutural da matéria. Esta técnica permite a identificação dos compostos cristalinos, além dos parâmetros de rede, orientação preferencial dos cristais, tamanho do grão, defeitos e tensão residual. Neste trabalho foi utilizada para fazer a caracterização da estrutura cristalina dos nanotubos sintetizados por eletrodeposição em membrana anódica porosa.

Difratomia de Raio-X

O fenômeno de difração de raio-X é o resultado de um processo onde as ondas eletromagnéticas incidentes em uma estrutura cristalina são espalhadas pelos elétrons dos átomos. Um máximo de interferência é observado quando os feixes obedecem às condições apresentadas na lei de Bragg.

Os raios-X são criados pela desaceleração de elétrons, que são liberados termionicamente e acelerados por uma grande diferença de potencial. Quando esses colidem em um alvo sólido podem arrancar elétrons desse alvo e fazer com que haja o decaimento de um elétron, de uma camada superior, para essa vacância. Nesse processo também são emitidos fótons, chamados de raios-X característicos, com a energia correspondente a diferença de energia entre as camadas onde houve o decaimento.

A intensidade do feixe espalhado por um átomo é dependente do número de elétrons no átomo, mas em consequência dos elétrons não estarem distribuídos em todo o volume átomo ao invés de concentrados em um único ponto, nem todos os elétrons espalham raios-X em fase.

A parte mais importante na análise de um padrão de difração é relacionar as posições dos átomos com a intensidade difratada. Esta relação é feita através do conhecimento do fatos de estrutura, o qual pode ser definido como a razão entre a amplitude espalhada pelos átomos na célula unitária e a amplitude espalhada por um único elétron.

Lei de Braag

Na formulação de Bragg para a difração de radiação por um cristal, supõe-se que este seja formado por planos atômicos paralelos entre si e que sejam separados por uma distância d constante. Então, para que exista um feixe intenso refletido pelo cristal é necessário que um plano cristalino reflita parcialmente e especularmente a radiação incidente, e que os raios refletidos por planos sucessivos interfiram construtivamente. A Fig. D.1 mostra a condição de difração de Bragg.

Na figura observamos que a diferença de caminho ótico entre os dois planos é $2d \sin \theta$. Para que ocorra interferência construtiva é necessário que esta diferença de trajetória seja igual a um número inteiro de comprimento de onda. A partir disso, temos a formulação da Lei de Bragg

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (\text{D.1})$$

onde n é um número inteiro. Esta lei é consequência da periodicidade da rede cristalina e impõe uma correspondência estrita entre θ e λ . Assim, ao incidir radiação eletromagnética com comprimento de onda da ordem da distância entre dois planos de átomos de um cristal, ocorrerão feixes espalhados em ângulos bem definidos que correspondem às várias famílias de planos cristalinos com diferentes espaçamentos d .

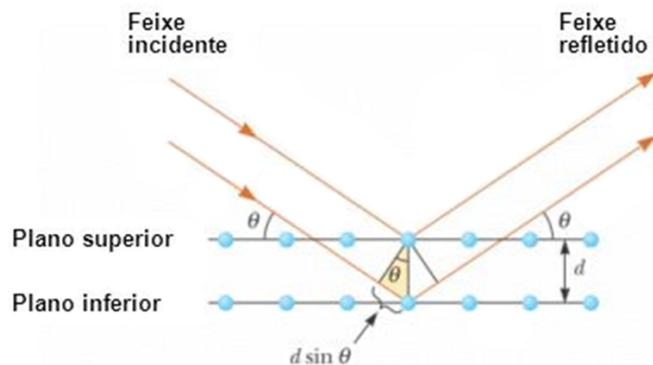


Figura D.1: Difração de dois planos cristalinos paralelos, segundo a formulação de Bragg.

Equipamento DRX

O equipamento disponível no LMMM para a caracterização dos NTs trata-se de um difratômetro Brüker D8 Advance (Fig. DRX), que possui um goniômetro com geometria Bragg-Brentano, também chamado de $\theta - 2\theta$, tubo de raios-X com alvo de cobre e detector LinxEye de tiras de silício. Para selecionar apenas o comprimento de onda característico de uma transição eletrônica da camada L para K de um átomo do alvo (emissão K_α de cobre, $\lambda = 1,54056$), são utilizados filtros que absorvem o espectro contínuo e as outras emissões menos intensas características dos cobre. O feixe ainda é colimado através da utilização de *sollers* e *slits* na saída do tubo e entrada do detector. Como a radiação é monocromática, um difratograma medido pelo equipamento nesta geometria consitui em uma varredura em ângulos da intensidade de radiação que chega ao detector. Como o porta-amostras é mantido fixo, o tubo e o detector são movidos por motores de passo, de modo que o ângulo entre seja 2θ , conforme ilustrado na Fig. D.2. Cada vez que o ângulo medido é tal que satisfaz a condição de interferência construtiva para rios refletidos por uma determinada família de planos (hkl) do cristal, ou seja, para um determinado d e para o λ utilizado, a intensidade de radiação detectada aumenta e surge um pico de Bragg no difratograma.

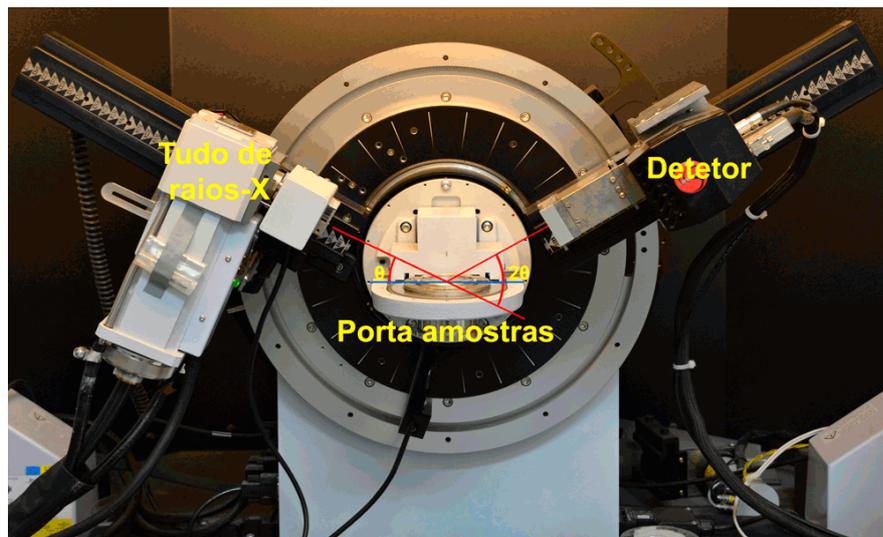


Figura D.2: Difratômetro de Raio-X Brüker D8 Advance com goniômetro na geometria Bragg-Brentano.

APÊNDICE E – Magnetômetros

A característica essencial de qualquer material ferromagnético é a resposta não linear irreversível da magnetização M a um campo magnético H . Uma maneira simples de caracterizar o comportamento magnético global das matrizes de NTs é medir as curvas de histerese magnética [$M(H)$] com o campo magnético externo (H) aplicado paralelo e perpendicular ao eixo longo do NT. Para fazer essa caracterização foram utilizados três tipos de magnetômetros: magnetômetro de amostra vibrante, magnetômetro de gradiente de campo alternado e magnetômetro SQUID.

Magnetômetro de Amostra Vibrante - VSM⁷

Este instrumento é creditado a S. Foner [Rev. Sci. Instrum., 30 (1959) pp. 548-557] e é muitas vezes referido como um magnetômetro Foner. A ideia também foi publicada por G. W. Van Oosterhout [Appl. Sci. Res., B6 (1956) p. 101], e por P. J. Flanders [IEEE Publicação Especial T-91, Conferência sobre Magnetismo e Materiais Magnéticos, Boston (1956) pp. 315-317]. Seu princípio de funcionamento baseia-se na variação de fluxo de uma bobina quando uma amostra magnetizada é vibrada perto dele. A amostra está ligada à extremidade de uma haste não magnética, a outra extremidade está fixa a um cone de alto-falante (Fig. E.1) ou de algum outro tipo de vibrador mecânico.

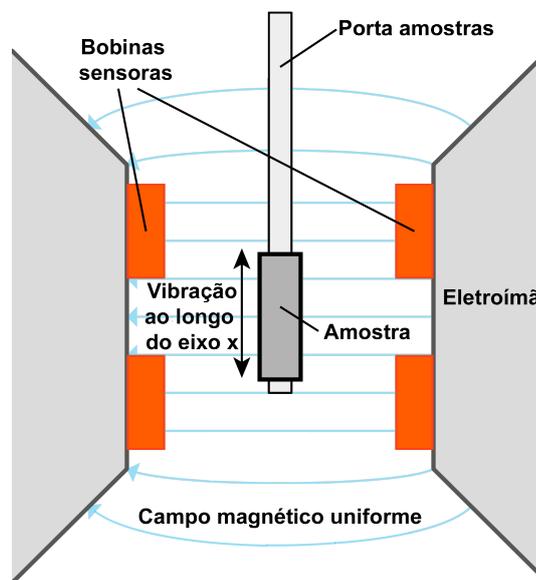


Figura E.1: Representação de um magnetômetro de amostra vibrante.

O campo magnético oscilante da amostra em movimento induz uma força eletromotriz (fem) alternada nas bobinas de detecção, cuja magnitude é proporcional ao momento magnético da amostra. A (pequena) fem alternada é amplificada, normalmente com um amplificador *lock-in* que é sensível apenas a sinais na frequência de vibração. O arranjo das bobinas de detecção mostrado na Fig. 2,37 é apenas um dos vários possíveis daqueles descritos por Foner, todos os quais envolvem pares de bobinas equilibradas que cancelam sinais devido à variação do

⁷ Do inglês *Vibrating-Sample Magnetometer (VSM)*

campo aplicado. A disposição de bobina da Fig. E.1 é muito comumente usado. A calibração do sistema se dá através de uma amostra magnética com momento magnético conhecida.

O sistema de condução pode ser mecânico, por meio de um excêntrico ou manivela e um pequeno motor síncrono, ou num instrumento comercial recente, com um motor linear. Neste caso, a frequência de vibração é, geralmente, abaixo de $40Hz$, e a amplitude de vibração é de poucos milímetros.

O magnetômetro VSM é muito versátil e sensível, podendo ser usado tanto em amostras magneticamente fracas ou fortes. Em versões comerciais podem detectar um momento magnético da ordem de $10^{-5}em = erg/Oe$ ou $10^{-8}Am^2$. Isto corresponde à magnetização de saturação de cerca de $0,04mg$ de ferro, o que sugere a atenção para limpeza que é necessária, quando a medição de amostras pequenas ou fracamente magnéticos. O VSM deve ser usado com cuidado na determinação das curvas de magnetização ou loops de histerese de materiais magneticamente macios. O VSM pode ser adaptado para medições a temperaturas altas e baixas, uma vez que apenas a amostra e haste oscilante deve ser aquecida ou arrefecida.

Magnetômetro de Gradiente de Campo Alternado - AFGM⁸

O magnetômetro de gradiente de campo alternado é um dispositivo que baseia-se na detecção da amplitude de oscilação de uma amostra fixada sobre uma haste fixa em um piezoelétrico e que vibra em um pequeno gradiente de campo alternado. Este tipo de equipamento apresenta sensibilidades maiores que o magnetômetro VSM. A amostra é submetida a um campo DC fixo além de um gradiente de campo alternado, produzido por um par de bobinas com determinada configuração, tal como indicado na Fig. E.2.

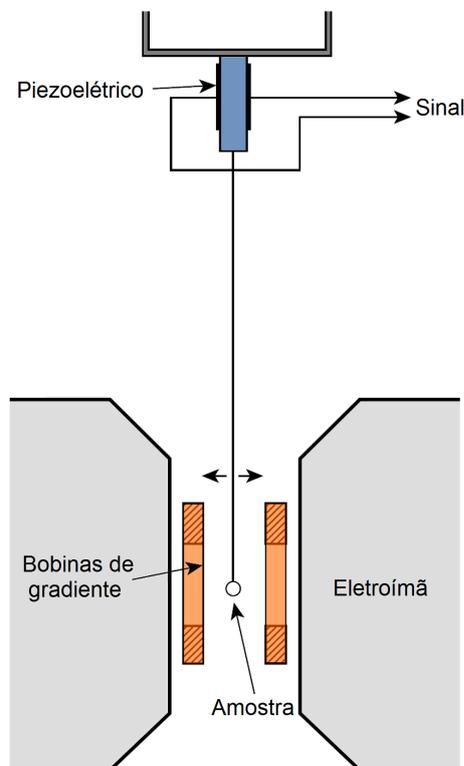


Figura E.2: Representação de um magnetômetro de gradiente de campo alternado.

⁸ Do inglês *Alternating Field Gradient Magnetometer*(AFGM)

O gradiente do campo produz uma força alternada com a amostra, o que faz com que o mesmo oscile e flecte a haste da amostra. Se a frequência de vibração é sintonizada para uma frequência ressonante do sistema, a vibração de amplitude aumenta por um fator igual ao fator de qualidade Q do sistema de vibração, a qual pode ser da ordem de 100. O primeiro sistema deste tipo utilizada uma microscópio óptico para observar a amplitude de vibração, mas versões posteriores passou utilizar um piezoelétrico para gerar uma tensão proporcional à amplitude de vibração, que por sua vez é proporcional ao momento de amostra. A sensibilidade limite da versão comercial é da ordem de $10^{-6}emu$ ou $10^{-9}Am^2$. Neste nível de sensibilidade, a limpeza da amostra e métodos de montagem tornam-se críticos. O AFGM, é mais limitada do que a VSM na massa máxima da amostra que pode ser medida, e ajustando a frequência de vibração de ressonância complica a medição. A necessidade da presença de um gradiente de campo significa que a amostra não é está em um campo completamente uniforme, o que é por vezes uma limitação.

ANEXOS

ANEXO A – Sistema de Anodização

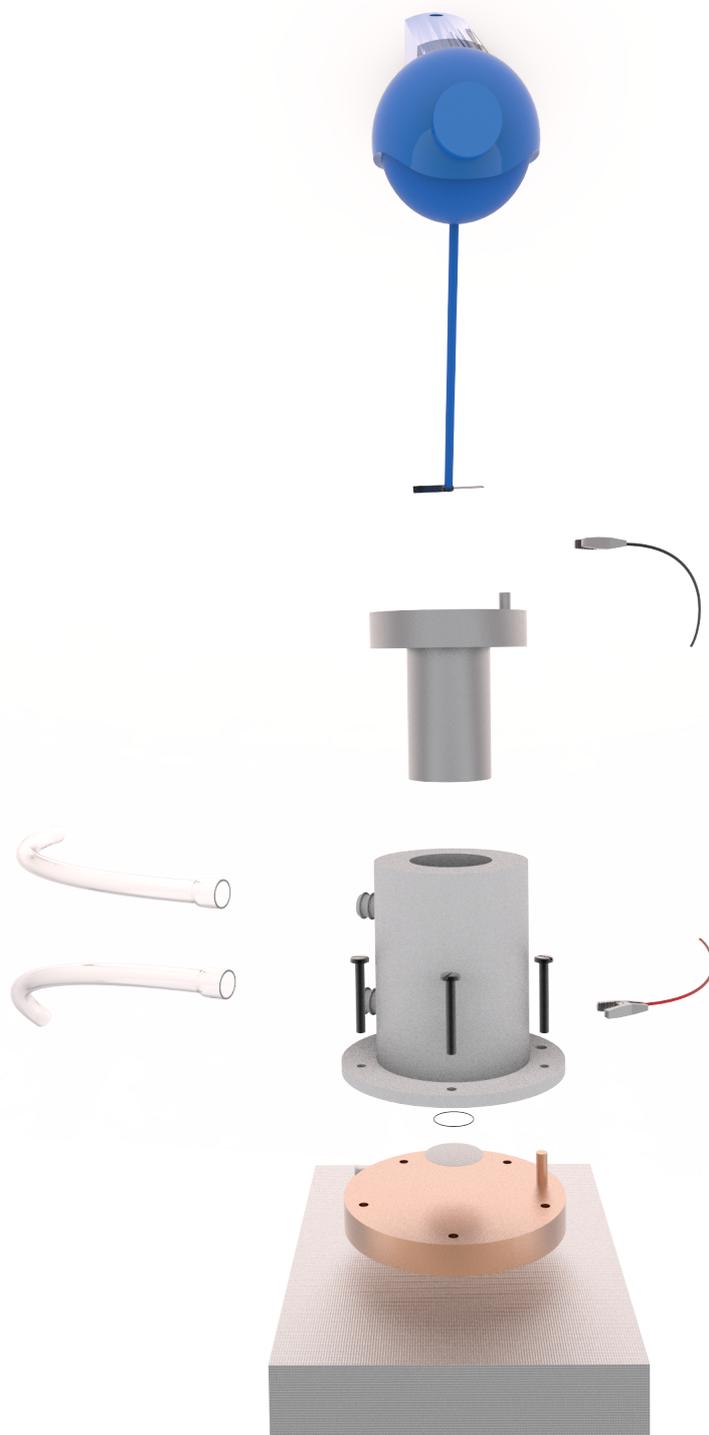


Figura A.1: Representação do sistema de anodização, vista explodida.

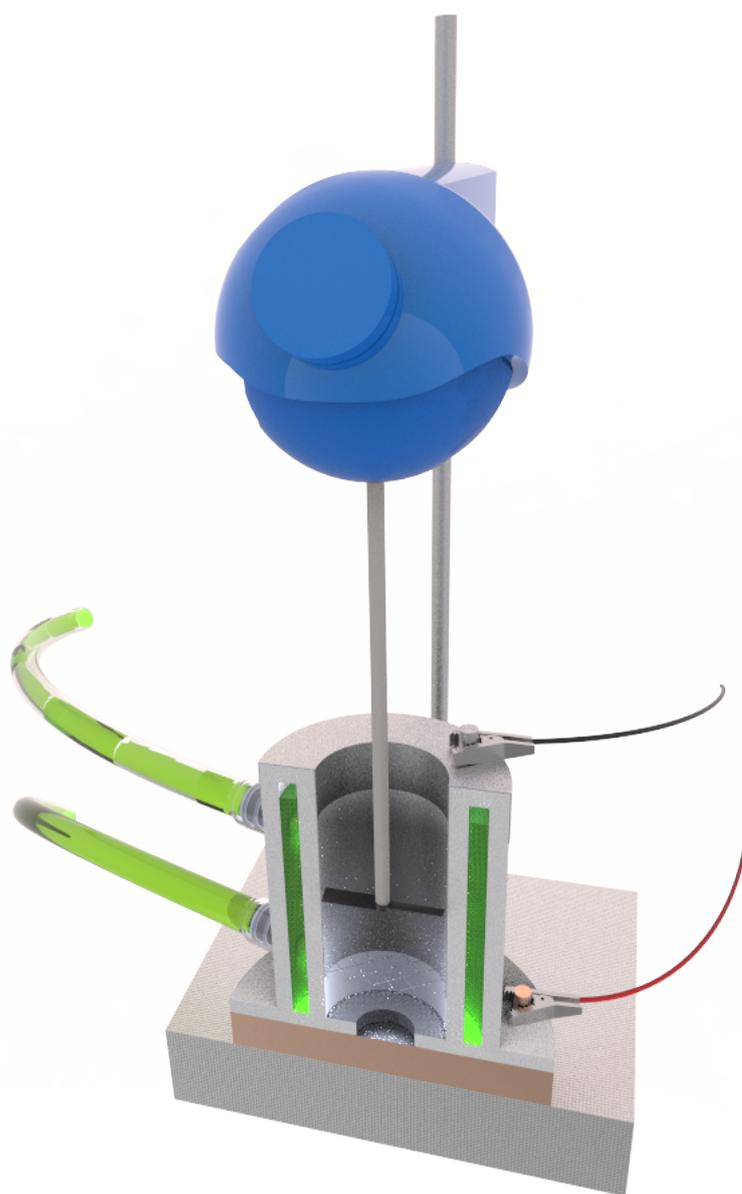


Figura A.2: Representação do sistema de anodização, vista em corte.

ANEXO B – Sistema Eletrodeposição

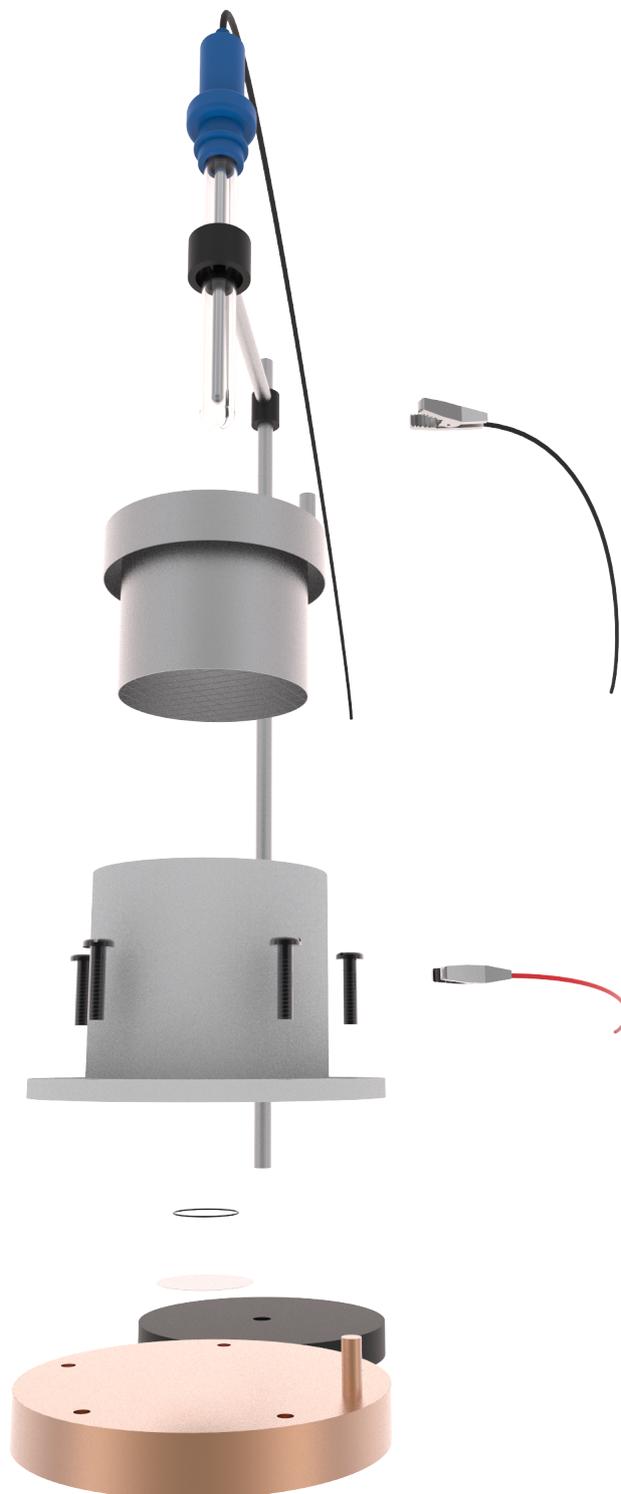


Figura B.1: Representação do sistema de eletrodeposição, vista explodida.

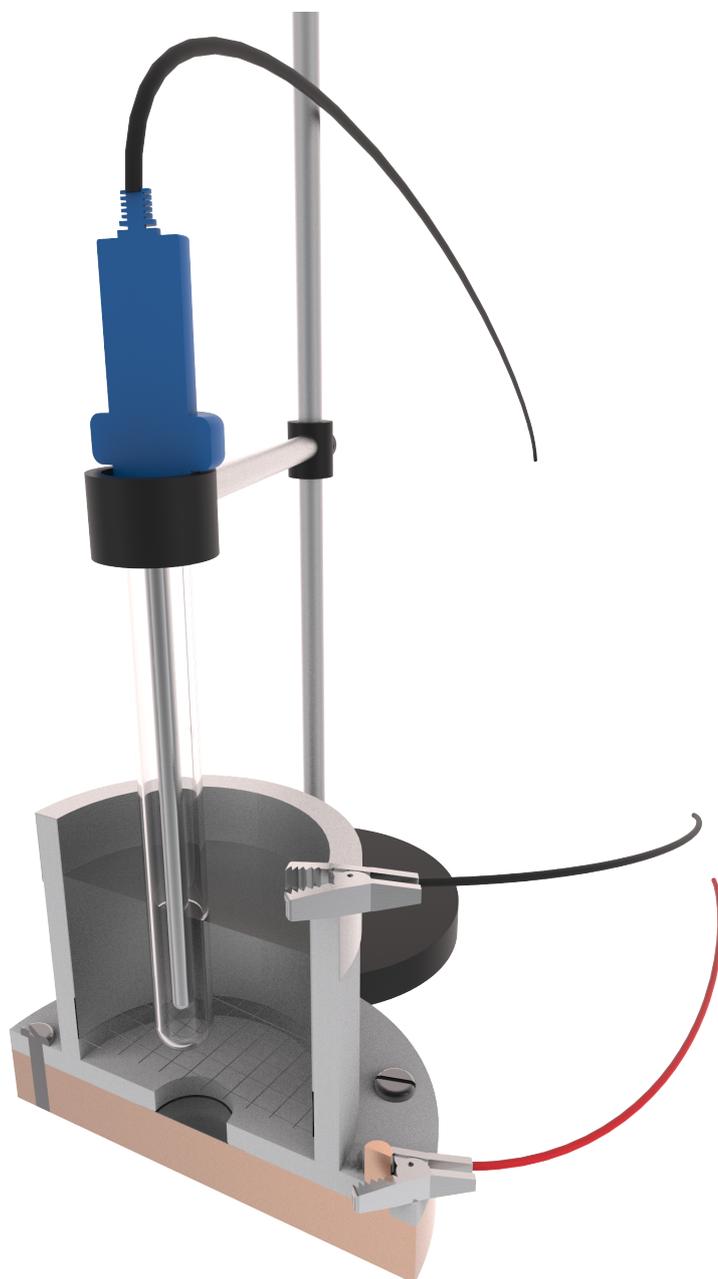


Figura B.2: Representação do sistema de eletrodeposição, vista em corte.

ANEXO C – Célula Eletroquímica



Figura C.1: Representação da célula eletroquímica, vista explodida.



Figura C.2: Representação da célula eletroquímica, vista em corte.