Dissertação de Mestrado

Fabricação e transporte eletrônico de nanofios de cobalto

Alexandre Medeiros Gonçalves Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas Rio de Janeiro, Setembro de 2010.

 \grave{A} família e amigos.

2

Agradecimentos

A lista de agradecimentos é grande. Primeiro devo agradedecer o grupo que acreditou no trabalho e foi essencial para a produção deste, começando pelo orientador Luiz Sampaio, o aluno de doutorado Tiago Siman e os alunos de mestrado, Carolina Ferreira e Naiara Klein, que estiveram sempre presentes durante esses dois anos dando apoio técnico e moral, e em especial Jeovani Brandão que me aturou por um longo período divindo as contas de casa e os problemas no laboratório.

Mas as discussões sobre física não se limitaram somente ao grupo e fico feliz em agradecer às contribuições dos professores João Paulo Sinnecker, Gomes, Armando Takeuchi, Roberto Sartour, Alexandre Mello, Ivan Oliveira, José Helayel e Múcio Continentino pela efetiva contribuição no trabalho. A lista continua com os alunos dos outros professores na matéria condensada experimental que foram atenciosos e sempre dispostos a ajudar, além de divertidos, Marcão, Érico, Andréa, Roberta, Diego, Márcio, Marcos, Diogo e Leonardo. Uma menção especial ao Renato Silva que, apesar de breve convivência no início do mestrado, foi fundamental no momento em que entrei em um laboratório pela primeira vez. Grande parte das idéias contidas na parte experimetal desse trabalho foram dadas ou inspiradas por ele, em parceira com o orientador Luiz Sampaio.

Não posso esquecer dos funcionários do CBPF, a CFC com a Bete e o Ricardo que sempre resolveram as encrencas burocráticas que eu me metia e conseguiam evitar algumas outras com avisos precisos, a secretria do departamento que sempre contribuía com o material do laboratório, o Henrique e o pessoal da criogenia, os atenciosos e eficientes funionários da biblioteca, o Fábio Marujo da eletrônica com suas excelentes idéias e o pessoal da mecânica.. Devo lembrar também do professor André Pinto e o funcionário Joel do IME que ajudavam muito quando o sputtering do CBPF não funcionava.

Por último, devo agradecer a todos os meus amigos e familiares que, com compeensão, sentiram muito a minha falta nesse últimos meses de mestrado e nunca deixaram de me apoiar mesmo assim. Em especial agradeço de coração a minha mulher Júlia que dividiu todos os momentos importantes desses últimos dois anos que passaram.

Resumo

O trabalho tem por objetivo estudar o transporte eletrônico em nanofios magnéticos e fizemos uma abordagem teórica e experimental do fenômeno da dependência em temperatura da resistência elétrica. A parte teórica trata de uma introdução aos metais magnéticos, apresentando os tipos de magnetismo e suas origens, os fenômenos de histerese, domínios magnéticos e magnetorresistência. A seguir descrevemos o processo de fabricação de nanofios por eletrodeposição utilizando membranas poliméricas como molde e as montagens experimentais necessárias para medir as propriedades magnéticas e de transporte dos nanofios produzidos. Por último discutimos os resultados obtidos, comparando com o desenvolvimento teórico. Fomos capazes de conseguir alguns resultados interessantes em nanofios de cobalto, tal como a separação das contribuições para a resistividade da rede e magnética usando a regra de Mathiessen, o cálculo da temperatura de Debye com a fórmula de Bloch-Grunëisen, o cálculo do livre caminho médio, utilizando uma expressão que inclui o espalhamento de superfície na contribuição para a resistividade e as curvas de magnetoresistência em baixas temperaturas.

Abstract

This work aims to study the electronic transport in magnetic nanowires using theoretical and experimental approaches. The theoretical part deals with an introduction to magnetic materials, describing some kind of magnetic order, the hysteresis, the magnetic domains and the magnetoresistance. The experimental part describes the process of nanowire growth by electrodeposition using polymeric membranes as templates and the experimental setups, in order to measure the magnetic and the electronic transport properties. Then, we discuss the results comparing with with the theory. We were able to obtain interesting results in cobalt nanowires such as the lattice and magnetic contributions to the resistivity using the Mathiessen rule, the Debye temperature through the Bloch-Gruneissen formula, the electron mean free path taking into account the surface scattering and the magnetiresistance at low temperatures.

Lista de Figuras

1.1	Comparação das escalas de comprimento	2
1.2	Financiamentos governamentais pelo mundo em nanotecnologia [37]	3
1.3	Densidades de estado de materiais de acordo com o número de dimesões	
	nanométricas, onde ´bulk´ denota o material sem nenhuma dimensão nanomét	rica
	e o ponto quântico apresenta todas as dimensões nessa escala. $\ .\ .\ .$.	4
1.4	Aumento no número de publicações relacionadas a nanofios entre os anos	
	de 1991 e 2009[30]	5
2.1	Distribuição de Fermi-Dirac para diferentes temperaturas	11
2.2	Representação da colisão de uma partícula com um gás de elétrons em $dt[23]$.	17
2.3	Processos de emissão e absorção de fônons	22
3.1	Grandezas basicas.	28
3.2	Modelo de mini-loops.	30
3.3	Representação dos orbitais e elétrons da camada de valência do cobre	33
3.4	Subdivisão dos estados de energia de um átomo de cobre sob influência de	
	um campo magnético externo	34
3.5	Susceptibilidade magnética dos átomos segundo o número atômico [26]. $\ .$.	36
3.6	Paramagnetos, ferromagnetos e antiferromagnetos	37
3.7	Representação esquematica da ideia do campo efetivo. $[36]$	38
3.8	Curva de magnetização por temperatura característica de um metal ferro-	

3.9	Representações das autofunções simétrica e antisimétrica no modelo de 1	
	elétron	42
3.10	Autoenergias em função do espaçamento dos átomos no modelo de 2 elétrons.	
	Os números correspondem às expressões 3.37 - 3.40	44
3.11	Susceptibilidade de Pauli: (a) elétrons se transferem da banda spin down	
	para spin up e (b) o nível de Fermi se ajusta[36]	45
3.12	Ferromagnetismo em átomos e metais como competição entre a repulsão	
	de Couloumb e a distância entre os estados de energia nos átomos [36]	46
3.13	(a) mostra a energia distribuida de maneira isotrópica. (b)-(f) mostram	
	modificações através da inclusão de contribuições de anisotropia com ajuda	
	da expressão 3.50 e análogas.[36]	49
3.14	O campo de desmagnetização H_d em um material magnetizado M	50
3.15	Curvas de histeres e teórica[15] e medida em um filme com camadas de $\rm Pt/Co.$	52
3.16	Histerese do modelo de Stoner-Wolfthart[36]	53
3.17	Domínios magnéticos	53
3.18	Valores medidos dos parâmetros magnéticos de ferro níquel, cobalto e uma	
	liga de níquel-ferro	54
3.19	Domínios transversais em nanofios de cobalto.	55
3.20	Domínios longitudinais	56
3.21	Efeito Hall em metais.	57
3.22	Magnetoresistência anisotrópica (AMR) em um filme de cobalto, medida	
	com campo aplicado perpendicular e longitudinalmente ao plano do filme	60
4.1	Membrana de policarbonato vista em um microscópio eletrônico de varredura.[29] 62

4.2 $\,$ Máscara utilizada para deposição e esquema do perfil da amostra nesta etapa. $\,$ 63

4.3	Mini-sputtering utilizado na deposição do filme de ouro e membrana met-	
	alizada no processo. O esquema da membrana com o depósito pode ser	
	visto no alto na figura 4.2. As partes douradas na direita da figura são a	
	parte espessa do filme depositado, e o espaço na membrana (transparente)	
	é otimizado para a produção de 21 amostras	64
4.4	Esquema e foto da amostra pronta para ser eletrodepositada. A parte	
	amarela representa a membrana com os filmes conforme a direita da figura	
	4.3 (parte espessa para baixo)	65
4.5	Foto e esquema do experimento de eletrodeposição.	66
4.6	Experimento de eletrodeposição	67
4.7	Eletro deposição de uma amostra de nanofio de cobalto que funciono u	68
4.8	Eletrodeposição de uma amostra de nanofio de cobalto que não funcionou.	69
4.9	Painel principal do programa de medida de curvas de corrente por tensão	70
4.10	Medida de temperatura na montagem do minicriostato com problemas de	
	termalização.	71
4.11	Foto da montagem do minicriostato com controlador de temperatura	73
4.12	Foto do criostato que está sendo montado para futuras medidas de transporte.	74
4.13	Diagrama do circuito da medida de resistência com o lockin	75
4.14	Medida de magnetoresistência com o lockin e eletroíma em temperatura	
	ambiente	76
4.15	Painel do programa em Labview que controla uma medida de resistência	
	variando o campo e a temperatura.	77
4.16	Foto do PPMS.	78
4.17	Preparação da amostra para colocação no PPMS	79
4.18	Medida em temperatura de um nanofio de cobre que teve sua resistência	
	alterada durante a medida	80
5.1	Modelo do experimento considerando as resistências de contato	83

5.2	Curvas de corrente (I) por potencial aplicado (V) de nanofios de cobalto e	
	ouro	84
5.3	Curva de corrente (I) por potencial aplicado (V) de um nanofio de cobre	85
5.4	Curvas de magnetoresistência de nanofios de cobalto com campo magnético	
	aplicado perpendicular e longitudinalmente ao eixo do fio medido no PPMS.	86
5.5	Medida da resistência do nanofio de cobalto conforme a variação do ângulo	
	de aplicação do campo em relação ao eixo do fio medidas no PPMS. \ldots .	88
5.6	Salto da magnetização em curvas de magnetoresistência de nanofios de	
	cobalto. [31] \ldots	89
5.7	Medidas de nanofios de cobalto	90
5.8	Medidas de nanofios de cobalto 2	91
5.9	Medidas de nanofios de cobalto 3	91
5.10	Medidas do nanofio de níquel.	92
5.11	Medidas de nanofios de ouro.	92
5.12	Medidas do nanofio de cobre 1	93
5.13	Medidas do nanofio de cobre 2	93
5.14	Os quadrados são os resultados experimentais das medidas de resistência	
	por temperatura de um nanofio de cobalto e a linha é obtida com o ajuste	
	feito utilizando 5.5	95
5.15	Os quadrados são os resultados experimentais das medidas de resistência	
	por temperatura de um nanofio de cobre	95
5.16	Scalling experimental das medidas dos fios de cobalto e níquel. $R_{4.2K}$ é a	
	resitência medida em 4.2 Kelvin	97
5.17	Dados da amostra 13 de cobre abaixo de 20K	98
5.18	Dados da amostra 13 de níquel abaixo de 20K	99

5.19	Dados experimentais do níquel plotados em escala logX logY. A curva
	ajustada em vermelho é uma reta com coeficiente angular aproximadamente
	2
5.20	Medidas dos nanofios de cobalto abaixo de 20K
5.21	Curva experimental do nanofio de cobalto a partir da subida de reistência
	com diminuição da temperatura plotada em escala Y-logX. A curva ajus-
	tada mostra comportamento proporcional a $logT$
6.1	Processo normal ($\kappa = \kappa + q$) e processo umklapp ($k = k + q + K_m$) na primeira
	zona de Brillouin de uma rede hexagonal bidimensional.[23]
6.2	Regimes de transporte
6.3	(a) é a variação do número de bandas de condução ao longo do tempo
	quando afastamos a ponta da amostra de ouro no arranjo em (b) 115
6.4	Efeito Hall Quântico

Sumário

1	Introdução Transporte eletrônico em metais.			1
2				9
	2.1	Energi	a interna, corrente elétrica e corrente de energia.	10
	2.2	Estrut	ura de banda de metais	13
	2.3	A equa	ação de Boltzmann	15
	2.4	2.4 O termo de interação elétron-fônon		
	2.5	Resisti	vidade em metais - a relação de Bloch-Grunëisein	22
3	Mag	gnetisn	no em metais	27
3.1 Introdução e descrição das grandezas		ução e descrição das grandezas	27	
	3.2	.1 Introdução e descrição das grandezas		29
		3.2.1	Camada de valência completa - diamagnetismo	32
		3.2.2	Termo linear dominante - paramagnetismo	32
	3.3	3 Ferromagnetismo		37
		3.3.1	O modelo de campo médio de Weiss	38
		3.3.2	Interação de troca e o magnetismo itinerante	40
		3.3.3	Anisotropias magnéticas: histerese e domínios	48
	3.4	3.4 Efeitos do campo magnético no transporte eletrônico		56
		3.4.1	Efeito Hall	56
		3.4.2	Magnetorresitência	59

4	Descrição dos experimentos			61
	4.1	Prepar	ração dos nanofios	62
		4.1.1	Preparação da amostra para deposição	62
		4.1.2	Eletrodeposição	65
	4.2	Monta	gem do criostato pequeno	69
	4.3	Medid	as de magnetoresistência com o Lockin	73
	4.4	PPMS		76
5	Resultados e discussão			81
	5.1	Eletro	deposição e curvas I vs V	81
	5.2	Magne	etoresistência	85
	5.3	Curvas	s de resistência por temperatura	89
		5.3.1	Apresentação dos resultados	90
		5.3.2	Bloch-Grunëisen e a temperatura de Debye	94
		5.3.3	Comportamento em baixas temperaturas	97
6	Con	clusõe	s e Perspectivas	103

14

Capítulo 1

Introdução

Em 29 de dezembro de 1959, Richard Feynman discursava sobre um novo campo de pesquisa, ainda inexplorado na Física, em um encontro da Sociedade Americana de Física na Universidade de Tecnologia da Califórnia: "'Esse campo não nos dirá muito sobre Física no nível fundamental (no sentido 'O que são partículas estranhas?'), sendo mais como a Física do Estado Sólido, que poderá nos dizer coisas de muito interesse sobre estranhos fenômenos que ocorrem em situações complexas. Além disso, um ponto muito importante é que isso traria um enorme número de aplicações tecnológicas". O famoso discurso, que mais tarde foi publicado com o título "There is plenty of space at the bottom" [10], chega nos dias de hoje como exemplo de uma previsão muito bem sucedida, em vista do que atualmente chamamos de nanociência e nanotecnologia; mas não foi somente isso. O novo conceito previsto por Feynman causou grande impacto na comunidade de física e também gerou uma reação na sociedade em geral através de seus seguidores, com previsões tecnológicas muitas vezes irrealistas. Geradores de alimento, fontes de energia autorreparáveis, solução dos problemas de aquecimento e esgotamento natural, robôs autorreplicáveis são maravilhas citadas por alguns cientistas ao escreverem livros para o público leigo, gerando uma promissora nova literatura de ficção científica. [37]

Em termos científicos mais realistas, a nanotecnologia pode ser definida como o de-

sign, a construção e a utilização de estruturas funcionais com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica [33] (figura 1.1). Apesar de estarmos longe dos avanços utópicos citados, exemplos reais já aparecem no dia a dia, entre eles a miniaturização de componentes eletrônicos e o armazenamento de dados em materiais magnéticos. Existem ainda perspectivas de novos impactos tecnológicos bastante otimistas com a introdução de nanomateriais em campos de pesquisa já estabelecidos - a fotônica, por exemplo - e a criação de campos inteiramente novos, como a interação com estruturas orgânicas e biológicas e a spintrônica. A spintrônica visa a utilização do spin como novo grau de liberdade além da carga do elétron para manipular informações.



Figura 1.1: Comparação das escalas de comprimento.

De um modo geral, espera-se que a introdução dos nanomateriais consiga melhorar significativamente as propriedades elétricas, químicas, mecânicas e ópticas dos materiais, criando novas possibilidades de aplicações tecnológicas. [37]. Governos de todo o mundo estão investindo maciçamente em recursos confiando nessas previsões, e o crescimento não dá sinais de diminuição, como indica a figura 1.2: [1]



Figura 1.2: Financiamentos governamentais pelo mundo em nanotecnologia [37].

Tal esperança se justifica, os materiais nanométricos têm propriedades fundamentalmente diferentes dos de dimensões maiores, micrométricos por exemplo e isso se deve aos comprimentos de onda característicos dos elétrons serem comparáveis às dimensões do material, causando efeitos de superfície. De posse dessa idéia, podemos fazer a seguinte divisão de acordo com o número de dimensões nanoscópicas: [12]

- "'Bulk"' (3D)
- Filme quântico (2D)
- Fios quânticos (1D)
- Ponto quântico (0D)

O material "'bulk"' é aquele estudado classicamente, com simetria de translação nas três direções da rede cristalina. O filme tem uma direção nanométrica que quebra a simetria de translação em uma direção, tornando os efeitos de superfície mais significativos e alterando o comportamento do elétron de clássico para quântico na direção nanométrica. Nos fios, os elétrons permanecem clássicos em apenas uma direção, enquanto, nos pontos, os níveis de energia são todos quantizados. Essas restrições alteram os níveis de energia do material e, em última análise, as densidades de estados utilizadas para calcular as grandezas termodinâmicas que medimos. A figura 1.3 mostra as densidades de estado calculadas segundo o modelo do gás de Fermi para uma partícula livre de massa efetiva m^* , onde podemos ver claramente a influência das dimensões (nanométricas) na energia interna, por exemplo, na fórmula $U = \int ED(E)dE$, onde E é a enegia. [35]



Figura 1.3: Densidades de estado de materiais de acordo com o número de dimesões nanométricas, onde 'bulk' denota o material sem nenhuma dimensão nanométrica e o ponto quântico apresenta todas as dimensões nessa escala.

As densidades de estado são dadas, respectivamente, pelas fórmulas:

• $D_{3D}(E) = \frac{1}{2\pi^2} (\frac{2m^*}{\hbar^2})^{3/2} E^{1/2}$

•
$$D_{2D}(E) = \frac{m^*}{\pi\hbar} \sum_{\nu} \Theta(E - E_{\nu})$$

- $D_{1D}(E) = \frac{1}{\pi} (\frac{2m^*}{\hbar^2})^{1/2} \sum_{\mu\nu} (E E_{\mu\nu})^{-1/2} \Theta(E E_{\mu\nu})$
- $D_{0D}(E) = 2 \sum_{\mu\nu\lambda} \delta(E E_{\mu\nu\lambda}),$

onde Θ é a função de degrau e δ é a função delta de Dirac.

Dentre os materiais citados acima, os fios quânticos (1D), ou nanofios, surgem como um campo cuja atividade vem crescendo exponencialmente nas últimas duas décadas [30](figura 1.4). Esse crescimento aponta para um estado de maturidade da pesquisa no nível básico e mostra ainda uma riqueza de reais e potenciais aplicações, gerando subcampos tecnológicos como a eletrônica de nanofios, fotônica de nanofios e nanofios para conversão de energia e armazenamento. As aplicações exclusivas vão de nanofios de silício com pouca perda de energia por calor a interfaces com células biológicas pouco invasivas, passando por nanogeradores baseados em nanofios de ZnO, células solares com maior eficiência e LED's coloridos[30], ressaltando as propriedades físicas únicas proporcionadas pelo material unidimensional.



Figura 1.4: Aumento no número de publicações relacionadas a nanofios entre os anos de 1991 e 2009[30].

Nesse trabalho exploramos as propriedades de transporte eletrônico de nanofios metálicos e magnéticos. No capítulo 2, iniciamos com uma introdução teórica do transporte eletrônico. Definimos a corrente como o somatório dos elétrons em movimento e apresentamos a aproximação da massa efetiva, que permite descrever o local onde os elétrons podem se movimentar, a estrutura de banda do metal, de maneira que possamos usar mais tarde. A seguir introduzimos a equação de Boltzmann, e apresentamos um modelo para o termo de colisão da equação baseado na interação do elétron com as vibrações da rede cristalina. Por último, mostramos que a solução da equação de Boltzmann, unida à aproximação de massa efetiva, nos permite calcular uma fórmula para a resistividade do metal em função da temperatura, a fórmula de Bloch-Grunëisen.

No capítulo 3, introduzimos o magnetismo na matéria. Começamos descrevendo as origens do magnetismo, o paramagnetismo e o diamagnetismo, partindo da visão clássica para a quântica. A seguir, mostramos a necessidade de um fenômeno conjunto dos momentos magnéticos para explicarmos o ferromagnetismo. Exemplificamos com o modelo de campo médio de Weiss, introduzimos a interação de troca e discutimos a formação de domínios magnéticos. Terminamos o capítulo com uma seção sobre magnetoresistência que será base para compreendermos as medidas experimentais que foram feitas.

Seguimos no capítulo 4 descrevendo a parte experimental do trabalho. Fazemos um breve introdução à técnica de eletrodeposição e em seguida mostramos em detalhes as etapas do processo de produção do nanofio para a medida. A seguir, apresentamos a montagem do minicriostato, utilizado para as primeiras medidas de resistência por temperatura e de magnetoresistência. Por último, descrevemos o PPMS (Physical Properties Measurement System) utilizado para fazer as mesmas medidas.

O capítulo 5 é dedicado à apresentação e análise dos resultados obtidos experimentalmente. Mostramos as curvas de corrente por tensão e verificamos o comportamento ôhmico do nanofio. As curvas de magnetoresistência aparecem a seguir, mostrando em particular a magnetoresistência anisotrópica e o salto de resistência durante a troca de direção dos momentos magnéticos com campo aplicado. Por último, mostramos as curvas de resistência por temperatura. Relacionamos os dados experimentais à fórmula de Bloch-Grunëisen e determinamos a temperatura de Debye dos nanofios. Em temperaturas baixas, conseguimos também separar a contribuição magnética da resistividade e relacionar ao espalhamento elétron-mágnon, que prevê a dependência em T^2 . Por último, mostramos os dados obtidos para os nanofios de cobalto que apresentam um mínimo na resistividade em torno de 5 Kelvin.

No último capítulo, concluímos o trabalho e apontamos perspectivas para a produção de nanoestruturas que tenham o comportamento previsto para estruturas zero-dimensionais.

Capítulo 2

Transporte eletrônico em metais.

O capítulo tem como objetivo descrever a parte teórica das nossas medidas de resistência em função da temperatura em nanofios metálicos de forma mais rigorosa possível. Tentaremos mencionar, mesmo que minimamente, todos os fatores que contribuem para o fenômeno do transporte eletrônico em metais, tomando como ponto de partida conceitos básicos de física do estado sólido. Faremos apenas breves referências à amplamente utilizada aproximação do tempo de relaxação [27] [23] [28] [17] [39] para nos concentrarmos nos fundamentos microscópicos da teoria[23]. Partindo de sistemas quânticos de interação de partículas e da equação de transporte, encontramos uma fórmula que engloba a lei linear de Dulong e Petit para temperaturas altas e a lei de Bloch para o calor específico, que nos forence a dependência em T^5 da resistividade em baixas temperaturas.

Começamos, na seção 2.1, abordando as equações de transporte e seus elementos: a densidade de estados e a distribuição associada à partícula. Na seção 2.2, focamos na descrição da densidade de estados no caso de metais, usando a aproximação dos quase-elétrons. Para descrevermos a distribuição dos quase-elétrons, introduziremos a equação de Boltzmann na seção 2.3 e escrevemos a equação para o caso de apenas um campo elétrico no eixo x. Na seção 2.4, trabalhamos a descrição microscópica do espalhamento elétron-fônon, para que possamos inserí-lo na parte de colisão da equação de Boltzmann. O resultado principal do capítulo é encontrado na seção 2.5. Utilizando todos os conceitos

introduzidos anteriormente, obtemos uma expressão para o calor específico, que é linear em baixas temperaturas, segundo a previsão clássica de Dulong e Petit, e é proporcional a T^5 em temperaturas mais elevadas.

2.1 Energia interna, corrente elétrica e corrente de energia.

Nos cursos de física do estado sólido, aprendemos sobre as propriedades do gás de elétrons livres. Além disso, aprendemos métodos que podemos generalizar e unir a outras idéias, a fim de descrever fenômenos mais complicados. Para ilustrar, considere a seguinte equação válida para a energia interna de um sistema de elétrons (não necessariamente livres) derivada da física estatística: [27]

$$u = \int_{-\infty}^{\infty} Eg(E) f(E) dE$$
(2.1)

O termo g(E) é chamado de densidade de estados, relaciona-se com os números quânticos que descrevem o sistema (o momento k no caso de elétrons livres) e fisicamente representa a banda de energia do sólido em questão. No caso do gás de elétrons livres pode ser calculado[3]:

$$E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m} \ e \ g(E) = \frac{m}{\hbar^2 \pi^2} \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}}$$
(2.2)

Já o termo f(E), é a densidade de probabilidade associada à energia do elétron. Fisicamente, f(E) determina a probabilidade de existir um elétron em uma dada energia. No caso dos elétrons livres (e férmions em equilíbrio em geral), temos f(E) igual à distribuição de Fermi-Dirac:

$$f(E) = \frac{1}{e^{\frac{E-E_F}{k_B T}} + 1}$$
(2.3)



Figura 2.1: Distribuição de Fermi-Dirac para diferentes temperaturas.

Essas três últimas equações estabelecem, a princípio, a energia interna do gás de elétrons livres. Entretanto, mesmo nesse caso mais simples não conseguimos calcular diretamente a integral, o que nos obriga a fazer aproximações para seguir adiante. No caso T = 0, a distribuição de Fermi-Dirac tem a forma de uma função degrau que vale 1 quando a energia é menor que o potencial químico ($E < \mu$) e é igual a 0 caso contrário. Podemos calcular (2.1), facilmente resultando em:

$$u_0 = \frac{3}{5}nE_f \tag{2.4}$$

onde n é o número total de elétrons.

Para $T \neq 0$ e $T \ll T_F$ o procedimento padrão é usar a aproximação de Sommerfeld. Em linhas gerais, a aproximação considera o formato da distribuição de Fermi-Dirac com $E \approx E_F$ para dizer que a energia u = u_0 + perturbação de f(E) em torno de μ . Após algumas passagens para calcular a pertubação da densidade de distribuição [27], chegamos a:

$$u = u_0 + \frac{\pi^2}{6} (k_B T)^2 g(E_F), \qquad (2.5)$$

de onde segue a dependência linear do calor específico do gás de elétrons através da derivada da energia interna.

Tendo isto em mente, vemos que conseguimos expressar um parâmetro experimental, o calor específico, em uma medida de temperatura através de duas funções g(E) e f(E). Fisicamente, elas representam, respectivamente, a estrutura de bandas do material e a forma como os elétrons se acomodam no preenchimento dessas bandas. Além disso, um olhar mais formal para a expressão (2.1) admite uma interpretação probabilística da energia interna como o valor esperado da variável aleatória E na medida dada pela função g [6]:

$$\langle E \rangle = \int Ef(E)g(E)dE$$
 (2.6)

Na equação, a medida pode ser visualizada como os lugares permitidos onde a soma será realizada.

Usando essas idéias de forma mais ou menos intuitiva, podemos definir a corrente como somatório dos elétrons que se movimentam pela banda do metal. Usando as relações $i = -ev \ e \ w = Ev$ para um elétron, sendo v a velocidade e e a carga do elétron, podemos somar as contribuições das correntes da mesma forma que fazemos normalmente com as contribuições da energia em 2.6, levando em consideração a distribuição dos elétrons e as bandas de energia do metal. Supondo a energia agora descrita em termos do momento e da posição, esperamos ter motivado as equações de transporte para a densidade de corrente elétrica i e para a densidade de corrente de energia w:[23]

$$i = \int (-ev)f(r,k,t)g(k)d\tau_k = -\frac{e}{\hbar} \int (\nabla_k E)f(r,k,t)g(k)d\tau_k$$
(2.7)

$$w = \int E(k)vf(r,k,t)g(k)d\tau_k = \frac{1}{\hbar} \int E(k)(\nabla_k E)f(r,k,t)g(k)d\tau_k$$
(2.8)

onde, nas últimas igualdades, utilizamos a fórmula de velocidade para elétrons de Bloch (da qual falaremos mais adiante) e supomos que a densidade de estados é homogênea, i.e não depende de r.

Como dito na introdução, o objetivo deste trabalho é percorrer o caminho iniciado pelas equações (2.7) e (2.8) até o experimento, análogo ao realizado de (2.1) - (2.5). Desejamos explicar o parâmetro experimental, que nesse caso é a resistividade, partindo das equações iniciais acima. Com essa finalidade, as próximas seções descreverão o modelo para a função de distribuição e as simplificações necessárias para que possamos utilizar as equações para descrever a resistividade de metais.

2.2 Estrutura de banda de metais

Olhando para as equações 2.7 e 2.8, nossa tarefa passa a ser descrever as funções $f(r, k, t) \in g(k)$ no caso de uma corrente de elétrons em metais. A estrutura de banda de um metal descrito pela função g(k) admite uma simplificação radical, suficientemente boa para descrevermos os fenômenos experimentais estudados. Um metal pode ser visto como um gás de elétrons livres com uma massa efetiva m^{* 1} e velocidade $v = \nabla_k E(k)$ e nessa seção descreveremos como isso é feito.

Nos cursos de estado sólido, vemos que a estrutura cristalina permite a descrição das forças que atuam em um elétron no interior do sólido através de um potencial periódico adicionado ao Hamiltoniano de um elétron livre:

$$H = \frac{p^2}{2m} + U(r), \quad com \quad U(r) = U(r+R)$$
(2.9)

Escrevemos a equação de Schrodinger para esse Hamiltoniano e vemos que a função de onda apresenta uma propriedade fundamental de simetria, descrita pelo teorema de Bloch [27]:

$$\psi_{n\mathbf{k}}(r+R) = \exp\left(ik \cdot R\right) u_{n\mathbf{k}}(r) \tag{2.10}$$

 $^{^1{\}rm O}$ termo se deve ao comportamento livre da partícula com massa m*

 $\operatorname{com} u_{n\mathbf{k}}(r) = u_{n\mathbf{k}}(r+R).$

O teorema nos permite visualizar a estrutura de banda de maneira interessante. Podemos fazer uma aproximação para pequenas variações do momento \mathbf{k} expandindo a função de Bloch infinitesimalmente de $\psi(\mathbf{k})$ para $\psi(\mathbf{k} + \kappa)$, utilizar a série de Fourier da função de onda e substituir na equação 2.9. Utilizando o teorema de Bloch, a equação resultante pode ser resolvida por teoria da perturbação padrão para acharmos uma expressão até segunda ordem para a banda de energia:

$$E_n(\mathbf{k} + \boldsymbol{\kappa}) = E_n(k) + \frac{\hbar}{m} \boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{p_{nn}} + \frac{\hbar^2 \kappa^2}{2m} + \frac{\hbar^2}{m^2} \sum_{j \neq n} \frac{|\boldsymbol{\kappa} \cdot \boldsymbol{p_{nj}}|^2}{E_n(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k})},$$
(2.11)

onde p_{nj} são os elementos de matriz:

$$\boldsymbol{p_{j'j}} = \frac{\hbar}{i} \int \psi_{j'}^*(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) \nabla \psi_j'(\boldsymbol{k}, \boldsymbol{r}) d\tau.$$
(2.12)

Os passos intermediários estão descritos em [23].

Fazendo o limite $\kappa \longrightarrow 0 \text{ em } 2.11$, temos as seguintes expressões em primeira e segunda ordens, respectivamente.

$$\boldsymbol{p_{nn}} = <\boldsymbol{p_n} > = \frac{m}{\hbar} \nabla_{\boldsymbol{k}} E \tag{2.13}$$

$$\frac{1}{\hbar^2} \frac{\partial^2 E}{\partial k_\alpha \partial k_\beta} = \frac{1}{m} \delta_{\alpha\beta} + \frac{1}{m^2} \sum_{j \neq n} \frac{p_{nj}^\alpha p_{jn}^\beta + p_{nj}^\beta p_{jn}^\alpha}{E_n(\mathbf{k}) - E_j(\mathbf{k})}$$
(2.14)

Repare que, substituindo a expressão da energia para o elétron livre 2.2 em 2.13 e 2.14, e lembrando que os elétrons livres não têm elementos fora da diagonal, recuperamos os resultados do modelo do gás de elétrons livres: a equação 2.13 se torna a relação de De Broglie $\boldsymbol{p} = \hbar \boldsymbol{k}$ e 2.14 diz que o termo de segunda ordem é inversamente proporcional à massa.

Intuitivamente, em 2.11, o termo em primeira ordem da energia associado a uma força aplicada é a velocidade e, em segunda ordem, à aceleração. Sobre o primeiro, podemos

dizer que é a velocidade de grupo do pacote de onda dos elétrons de Bloch e no caso do segundo, se estivermos restritos à aplicação de um campo elétrico e um campo magnético fraco, é possível mostrar que os elétrons ainda satisfazem o teorema de Bloch mesmo após a aproximação. Usando esses resultados, voltamos ao Hamiltoniano 2.9, acrescentamos o termo do campo $\boldsymbol{E} \cdot \boldsymbol{r}$ e, seguindo os mesmos passos do caso dos elétrons livres para chegarmos à equação de movimento semiclássica $\hbar \boldsymbol{k} = -e(\boldsymbol{E} + v \times \boldsymbol{B})$. [3]

Essa equação mostra que elétrons livres e elétrons em cristais se comportam dinamicamente de forma idêntica. Podemos então rever nosso modelo e, ao invés de considerar elétrons, mudamos nossa descrição para quase-elétrons com massa efetiva m* e comportamento dinâmico idêntico a de um elétron livre. Assim, vemos que a função g(k) é simplesmente a expressão para o elétron livre, com m* substituindo m nas equações 2.2, e justificamos a última passagem nas equações 2.7 e 2.8. A utilidade dessa visão já era evidente nos sucessos do modelo de Drude para metais, cuja formulação é o caso limite da formulação de gás de elétrons [27], o qual seguiremos usando no restante do texto.

2.3 A equação de Boltzmann

Com a questão da função g(k) das densidades de estado resolvida com a aproximação de quase-elétrons na seção anterior, devemos procurar a função f(r, k, t) que descreve o sistema, para então usarmos a expressão para a corrente 2.8 e determinarmos a dependência da resistividade com a temperatura. Nesta seção iniciaremos a descrição da densidade de probabilidade f(r, k, t) apresentando a equação de transporte de Boltzmann.

Fazemos primeiramente uma restrição clássica aos sistemas em estudo. Os metais, vistos na óptica de quase-elétrons degenerados, podem ser descritos através dos parâmetros ke r: o momento e a posição do pacote de onda. Utilizaremos a aproximação na qual ambos são contínuos em um espaço de fase clássico (r,k) e para que essa aproximação seja válida, os fenômenos quânticos de incerteza de posição e momento não podem ser aparentes, ou seja, a densidade de probabilidade deve variar pouco ao longo do comprimento de onda de De Broglie. Essa hipótese é quebrada, por exemplo, quando consideramos campos alternados com frequências elevadas que permitem uma dependência espacial do campo da ordem da extensão do pacote de onda.

Satisfeita esta hipótese, podemos seguir adiante na descrição da densidade de probabilidade f(r, k, t), supondo que as colisões entre os elétrons no gás, em um elemento de volume $d\tau_k d\tau_r$, não contribuem para o deslocamento das partículas consideradas. Isto é o mesmo que dizer que um grupo de elétrons nesse elemento de volume mantém seu deslocamento inalterado, independente das colisões internas, i.e a distribuição é independente do tempo.

As ideias acima são descritas matematicamente por um resultado fundamental em mecânica clássica e física cinética - o teorema de Liouville:

$$\frac{df}{dt} = \frac{dp}{dt} \cdot \nabla_p f + \frac{dr}{dt} \cdot \nabla_r f = 0$$
(2.15)

Esse pode ser demonstrado usando a equação de continuidade para densidades e as equações de movimento de Hamilton ² [20]. Em termos do modelo de gás de elétrons livres, o teorema se manifesta dizendo que a distribuição de Fermi não depende do tempo explicitamente e nem através de sua expressão para banda de energia, i.e E(r, k) não depende de t.

O teorema de Liouville é básico na formulação de modelos para mecânica estatística, tanto em equilíbrio quanto fora dele. Tal fato pode ser explicado pela demonstração utilizando somente a equação de continuidade e as equações de Hamilton como hipóteses, sendo válida, portanto, quando pudermos considerar o espaço de fase clássico como discutido anteriormente.

A equação de transporte de Boltzmann pode ser vista como uma extensão do teorema de Liouville para o caso de colisões do gás com outras partículas. As partículas perturbam o equilíbrio do grupo de elétrons que se moveriam conjuntamente no espaço de fase no

²desconsiderando a derivada temporal parcial

intervalo dt.



Figura 2.2: Representação da colisão de uma partícula com um gás de elétrons em dt[23].

Essa nova característica do gás é tradicionalmente modelada por um termo de colisão que descreve o tipo de espalhamento, seja ele por fônons, mágnons, fótons, impurezas, defeitos no cristal etc. A equação é escrita formalmente como:

$$\frac{df}{dt} = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)\Big|_{col} \tag{2.16}$$

Além da suposição de variação lenta no comprimento de onda de De Broglie do teorema de Liouville, impomos também que ocorrem somente colisões binárias e o tempo entre as colisões é muito maior que o tempo durante as colisões [35].A equação acima é central para as discussões posteriores.

Para finalizar a seção iniciamos a aplicação da equação de Bolzmann no nosso problema do elétron colidindo com fônons. Em princípio, deveríamos descrever os fônons também por uma densidade de distribuição h(r, k, t) que satisfaria uma equação semelhante à 2.16. Em seguida, deveríamos incluir a descrição de ambos os termos de colisão, para então formar e resolver o sistema de equações acopladas:

$$\frac{dp}{dt} \cdot \nabla_p f(r,k,t) + \frac{dr}{dt} \cdot \nabla_r f(r,k,t) = \left(\frac{\partial f(r,k,t)}{\partial t}\right)\Big|_{col}$$
(2.17)

$$\frac{dp}{dt} \cdot \nabla_p h(r,k,t) + \frac{dr}{dt} \cdot \nabla_r h(r,k,t) = \left(\frac{\partial h(r,k,t)}{\partial t}\right)\Big|_{col},$$
(2.18)

onde utilizamos a expansão da derivada total como em 2.15.

No entanto, a tarefa é demasiadamente complicada para nossos objetivos. Sendo assim, seguimos a hipótese de Bloch [23], que supõe que os fônons satisfazem a distribuição de Bose-Einstein, o que justifica a validade do teorema de Liouville para os fônons. Assim, consegue-se transformar novamente o sistema em apenas uma equação da forma 2.16, englobando todo o modelo.

Para uso posterior, escreveremos a equação 2.17 no caso de um campo elétrico aplicado no eixo x. Primeiro fazemos a identificação do momento com o vetor de onda $p = \hbar k$ e escrevemos a equação de movimento clássica para partículas em um campo eletromagnético $\dot{k} = \frac{e}{\hbar}(E + v \times B)$. Restringindo para o campo elétrico no eixo x, temos o seguinte caso especial para a equação de Boltzman:

$$\frac{e\hbar}{m^*} \frac{\partial f_0}{\partial E} k_x E_x, = \left(\frac{\partial f}{\partial t}\right) \bigg|_{col}$$
(2.19)

já inserindo a massa efetiva m^* do quase-elétron. Resta conseguirmos uma expressão para o termo de colisão em termos de f(r, k, t) e terminamos a seção, portanto, com a imagem de um gás de quase-elétrons que colide microscopicamente com fônons estáticos e tem a densidade de probabilidade descrita pela equação de Boltzmann 2.16.

2.4 O termo de interação elétron-fônon

Na seção 2.2, escrevemos em 2.9 o Hamiltoniano de um elétron em um cristal. O primeiro termo refere-se à energia cinética do elétron, enquanto o segundo acumula a

descrição das interações entre íons e elétrons: $H_{el-ion} = U(r)$. Nesta seção, descreveremos com detalhes este segundo termo, considerando o espalhamento causado por variações de posição dos íons da rede (fônons) separadamente dos efeitos de espalhamento por colisões com a estrutura rígida. Tais colisões não variam com a temperatura, enquanto as oscilações dos íons em torno de sua posição de equilíbrio na rede variam significativamente.

Utilizaremos de imediato a ideia de fônons. Assim, começamos expondo brevemente a construção que leva à formulação dessas partículas, que serão essenciais na descrição do potencial de interação. Nos cursos de física do estado sólido, entendemos que o modelo rígido para a estrutura de rede dos materiais é insuficiente para descrever o comportamento do material em temperaturas finitas. Intuitivamente, uma temperatura acima do zero ideal cria um efeito de vibração nos íons da rede, que podem ser descritos por osciladores harmônicos clássicos acoplados. Escrevemos o Hamiltoniano de N osciladores com mesma constante elástica, usamos as equações de movimento e encontramos um problema de autovalores e autovetores. Diagonalizando o operador linear, encontramos os modos normais de vibração (autovalores) e as coordenadas normais (autovetores) do problema. Essas frequências normais de vibração são então quantizadas em analogia aos fótons do campo eletromagnético, e à essa quantização damos o nome de fônon. A construção é realizada detalhadamente em [27] [21].

A descrição do potencial inicia reconhecendo que a interação depende apenas da distância entre elétrons e íons, e a posição dos íons é melhor descrita pela posição de equilíbrio somada a um desvio que depende do tempo. Isso nos permite escrever o potencial da forma $U(r) = U(r_l - R_\alpha - s_{n\alpha(t)})$, com r_l sendo a posição do l-ésimo elétron, R_α a posição do alpha-ésimo íon e $s_{n\alpha(t)}$ o desvio da posição de equilíbrio do alpha-ésimo íon, único termo dependente do tempo. Podemos então considerar os desvios pequenos o suficiente para justificarmos uma expansão linear do potencial, que nos fornece:

$$V_{\alpha}(r_l - R_{n\alpha} - s_{n\alpha}) = V_{\alpha}(r_l - R_{n\alpha}) - s_{n\alpha(t)} \cdot \nabla V_{\alpha}(r_l - R_{n\alpha})$$
(2.20)

O Hamiltoniano elétron-íon é apenas o somatório nos índices $n \alpha l$ do potencial, e pode ser visto sob uma nova luz nessa expansão linear. Interpretamos a primeira parte, independente do tempo, como a interação estática elétron-íon, modelada pelas funções de Bloch e bandas de energia, e a segunda parte, dependente do tempo, como o Hamiltoniano elétronfônon que estamos interessados aqui. Utilizando as coordenadas normais conseguidas no modelo dos fônons e métodos de segunda quantização conseguimos o Hamiltoniano:

$$H_{el-fon} = \sum_{\sigma kq} M_{kq} (a_{-q}^{+} + a_{q}) c_{k+q,\sigma}^{+} c_{k,\sigma}, \qquad (2.21)$$

onde

$$M_{kq} = -i\sqrt{\frac{N\hbar}{2M\omega_{qj}}}V_q e^{(j)} \cdot q \int u_n^*(k+q,r)u_n(k,r)d\tau$$
(2.22)

O procedimento e as hipóteses para chegarmos nesse resultado são descritos no apêndice X. Para nós, o importante é entendermos o significado dos termos desse Hamiltoniano e a física que ele traz.

A matriz M_{kq} reúne informações sobre a função de Bloch $u_n(k+q)$, coeficientes de Fourier do potencial V_q e $e^{(j)}$, massa dos átomos M da rede, número de células primitivas da rede N e frequência de oscilação ω_q . Os termos a_q, a_q^+ são os operadores de criação e aniquilação de bósons, isto é, aplicando o operador $a_q(a_q^+)$, temos como resultado a aniquilação (criação) de um fônon na posição q da rede. Os operadores c_k e c_k^+ são os correspondentes para férmions.

Para as transições de probabilidade recorreremos à regra de ouro de Fermi aplicada no hamiltoniano 2.22:

$$W(i \longrightarrow f) = \frac{r\pi}{\hbar} |\langle f|H_{el-fon}|i\rangle|^2 \delta(E_f - E_i).$$
(2.23)

Os estados bra < f | e ket |i > são formados pelos números de ocupação de determinado estado por elétrons e fônons no formalismo de segunda quantização. Com ajuda das fórmulas (número das formulas do apêndice), conseguimos aplicar os operadores de criação e aniquilação para elétrons e fônons nos estados |k > e|k + q > e chegar a uma expressão para a probabilidade de transição de estado, que escrevemos aqui:

$$W(k \longrightarrow k+q) = \frac{2\pi}{\hbar} |M_{kq}|^2 (1 - n_{k+q}) n_k [n_q \delta(E(k+q) - E(k) - \hbar \omega_q) + (n_{-q} + 1) \delta(E(k+q) - E(k) + \hbar \omega_q)], \qquad (2.24)$$

onde $n_k \in n_{k+q}$ são o número de elétrons nesses estados, enquanto $n_q \in n_{-q}$ são o número de fônons. Mais tarde, $n'_i s$ são substituídos pelas estatísticas de Bose-Einstein ou Fermi-Dirac, conforme representem fônons ou elétrons, respectivamente.

Esse é o resultado central desta seção, pois nos dá uma expressão para o fenômeno da colisão elétron-fônon em termos do número, e consequentemente, das distribuições das partículas que deve ser inserida na equação de Boltzmann.

Fechamos a seção falando sobre a ideia intuitiva por trás dessas fórmulas. A física descrita por esse modelo aparece no Hamiltoniano 2.22 e na interpretação do formalismo de segunda quantização. O operador pode ser visto como uma soma de dois processos:

- O processo de absorção dos fônons é realizado aplicando $c_{k+q}^+ c_k a_q$, destruindo um fônon no estado q, um elétron no estado k, e gerando um elétron no estado k + q.
- .O processo de emissão de fônon, por sua vez, é realizado na aplicação de $c_{k+q}^+ c_k a_{-q}^+$, criando um fônon no estado -q, aniquilando um elétron no estado k e criando um elétron no estado k + q.

Esses processos são suficientes para nossos objetivos. A exclusão de outros mais complexos, como a interação elétron-elétron com troca de fônons virtuais, é feita no momento que excluímos termos não lineares na equação 2.22. Tal mecanismo é fundamental para descrever a supercondutividade, e para esse sistema nosso Hamiltoniano seria inadequado, por exemplo. Entretanto, enquanto estivermos interessados em transporte em metais não



Figura 2.3: Processos de emissão e absorção de fônons

supercondutores, cumprimos o objetivo de escrever uma expressão para a transição de probabilidade entre estados do espalhamento elétron-fônon. Essa expressão será utilizada para descrever o termo de colisão da equação de Boltzmann na seção seguinte, para então conseguirmos a densidade de probabilidade de não-equilíbrio do elétron.

2.5 Resistividade em metais - a relação de Bloch-Grunëisein

Nessa última seção unimos as ideias das duas últimas seções para descrever as colisões entre elétrons e fônons. Levando em consideração os dois mecanismos de espalhamento estudados, o número total de colisões é dado pela soma dos espalhamentos, com absorção ou emissão de fônons, do estado k + q para o estado k, menos os espalhamentos do estado k para k + q, isto é,

$$\frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{coll} = \sum_{q} [W_{eq}(k+q \longrightarrow k) + W_{a-q}(k+q \longrightarrow k) - W_{aq}(k \longrightarrow k+q) - W_{e-q}(k \longrightarrow k+q)], \qquad (2.25)$$

onde os W's representam as densidades de probabilidade que calculamos na seção 4.14 e os índices aq e eq denotam absorção (primeiro termo) ou emissão (segundo termo) de fônons, respectivamente.
Na seção 2.2, fizemos uma restrição na descrição do problema que tornava a distribuição de fônons independente do tempo, o que permite simplificação para apenas uma equação diferencial de colisão ao invés de duas (hipótese de Bloch). Podemos inserir a equação 2.24 em 2.25 substituindo os n'_{is} pelas respectivas distribuições que, associada ao princípio da irreversibilidade, que nos diz que $W_{aq} = W_{eq}$ [23], gerando a seguinte equação diferencial:

$$\frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{col} = \sum_{q} \{W(k+q,k)[1-f(k)]f(k+q) - W(k,k+q)[1-f(k+q)]f(k)\},$$
(2.26)

onde definimos W, que incorpora os elementos da matriz M_{kq} , as distribuições de fônons independentes do tempo g e as funções delta de 2.24. Escrevemos a equação dessa maneira objetivando uma boa visualização da função f como incógnita do problema. Para resolver a equação, voltamos a expandir em todos os termos que aparecem em 2.24 a seguir, mas antes precisamos de algumas simplificações. Primeiro, consideramos apenas a expansão de primeira ordem da função, da seguinte forma:

$$f = f_0 + \delta f, \delta f \equiv -\frac{\partial f_0}{\partial E} \delta \Phi.$$
(2.27)

Substituindo essa expressão para f em 2.26, usando 2.24, trocando a soma em q por uma integral no espaço e recombinando as constantes em C, temos [23]:

$$\frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{coll} = \frac{C}{T} \int \frac{q^2}{\omega_q} n_q \{f_0(k)[1 - f_0(k+q)]\delta(E(k+q) - E(k) - \hbar\omega_q) + f_0(k+q)[1 - f_0(k)]\delta(E(k+q) - E(k) + \hbar\omega_q)\} \times [\delta\Phi(k+q) - \delta\Phi(k)]d\tau_q.$$
(2.28)

Como feito na seção 2.2, seguimos aqui o cálculo substituindo o valor da energia para elétrons quase-livres $E = \frac{\hbar^2 k^2}{2m^*}$, já utilizando a massa efetiva. Consideramos também uma dependência linear para dispersão de fônons $w(q) \propto q$ e uma superfície de energia esférica $\delta \Phi = k_x c(E)^3$, sendo c(E) uma função a determinar.

A integral deve ser realizada na primeira zona de Brillouin e para tal, usamos aqui a aproximação de Debye. Essa aproximação é análoga àquela feita no caso da esfera de Fermi para elétrons livres e consiste em definirmos uma esfera de raio q_D que melhor se encaixe na primeira zona de Brillouin original. Assim, podemos considerar a soma apenas nos três modos acústicos dos fônons com grande comprimento de onda e definirmos a frequência e a temperatura de Debye por $\hbar\omega_D = \hbar s_l q_D = k_B \Theta_D$, com *s* tendo dimensão de velocidade e independente de q. Todas as considerações inseridas em 2.28, associadas à algumas mudanças de variável, nos fornece a seguinte expressão para o termo de colisão:

$$\frac{\partial f}{\partial t}\Big|_{col} = Ck_x \frac{\partial f_0}{\partial E} E^{-\frac{3}{2}} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^3 \int_{z_{min}}^{z_{max}} \left\{ Ec(\eta) - c(\eta + z) \right\} \\ \times \left[E + \frac{k_B T}{2} z - \frac{D}{2} \left(\frac{T}{\Theta_D}\right)^2 z^2 \right] \frac{e^{\eta} + 1}{e^{\eta + z} + 1} \frac{z^2}{|1 - e^{-z}|} dz$$
(2.29)

com

$$D = \frac{\hbar^2 q_D^2}{2m^*}, \eta = \frac{E - \mu}{k_B T}, z = \frac{\hbar \omega_q}{k_B T}$$

Unindo o caso especial da equação de Boltzmann, que consideramos em 2.19 e repetimos aqui:

$$\left(\frac{\partial f}{\partial t}\right)\Big|_{col} = \frac{e\hbar}{m^*} \frac{\partial f_0}{\partial E} k_x E_x,\tag{2.30}$$

e o termo de colisão 2.29, temos uma equação diferencial que modela um metal sujeito a um campo elétrico no eixo x, possível de ser solucionada pelo método de iterações, descrito

 $^{^{3}\}delta\Phi$ é o acréscimo infinitesimal de primeira ordem da função. Desta forma, supomos a variação como proporcional ao gradiente, que, no caso esférico de bandas, é proporcional a k.

em [39].

Assim, conseguimos uma aproximação para distribuição $f = f_0 - \frac{0}{\partial E} \delta \phi \operatorname{com} \delta \phi = k_x c(E)$ onde a equação diferencial contém apenas a função c(E) como termo desconhecido e que podemos resolver. A solução para temperaturas moderadas nos fornece a função c(E) da nossa aproximação [23]:

$$f = f_0 - \frac{\partial f_0}{\partial E} k_x c(E), c \propto -E_x (m^* \mu)^{-3/2} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right)^5 J_5^{-1} \left(\frac{\Theta_D}{T}\right), \qquad (2.31)$$

com

$$J_5(x) = \int_0^x \frac{z^5 dz}{(e^z - 1)(1 - e^{-z})} = \begin{cases} x^4/4 & \text{para x pequeno,} \\ const & \text{para x grande.} \end{cases}$$

Essas equações são a solução que procurávamos para a distribuição de não-equilíbrio dos elétrons.

Voltando à seção 2.1, lembramos, auxiliados pela equação 2.7, que bastava descrever a densidade de estados e a distribuição de probabilidade dos elétrons para sabermos a corrente. Vemos em 2.31 que c(E), na verdade, não depende da energia E e portanto pode ser retirado da integral e, usando a lei de Ohm, a condutividade definida como $i = \sigma E_x$ tem o termo de temperatura fora da integral, que é proporcional a c(E). Este é o resultado que buscávamos, chegando então à chamada relação de Bloch-Grüneisein:

$$\rho_{el-ph}(T) = \alpha_{el-ph} \left(\frac{T}{\Theta_R}\right)^5 \int_0^{\frac{\Theta_R}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \qquad (2.32)$$

onde α_{el-ph} é a constante de acoplamento elétron-fônon, e reune o valor de m^* , $E_x \in \mu$.

Repare que as aproximações para J_5 para x pequeno ou grande resultam, respectivamente, nas leis T^5 de Bloch ou clássica linear de Dullong e Petit.

O método de interação aqui utilizado é o mesmo da solução mais conhecida na literatura onde define-se um tempo de relaxação τ . Esse procedimento tem a vantagem de ser generalizável para outras formas de espalhamento, que nos forneceria uma outra equação de Boltzmann sem análogo na aproximação de tempo de relaxação. Para teorias mais completas que podem considerar campos magnéticos ou gradientes de temperatura, por exemplo, a iteração não funcionará, devendo-se assim recorrer ao método variacional descrito em [23].

A fórmula 2.32 é central para discutirmos a dependência em temperatura dos nanofios metálicos. Utilizando a regra de Mathiessen, podemos escrever as diversas contribuições para a resistividade como uma soma e podemos supor, por exemplo, a resistividade do nanofio descrita por $\rho = \rho_0 + \rho_{el-ph}$, onde ρ_0 é a parte independente da temperatura, devido a defeitos da rede e impurezas, por exemplo. Na seção 5.2 vamos introduzir a contribuição magnética da resistividade e acrescentar ρ_{mag} à soma, utilizando uma expressão vinda, também, da teoria de transporte de Boltzmann, com o objetivo de analisar o comportamento da resistência em baixas temperaturas.

Realizamos, portanto, a tarefa de descrever o calor específico de um metal do ponto de vista microscópico. No capítulo 5 utilizaremos essa fórmula para entendermos as curvas experimentais de resistividade em função da temperatura medidas em laboratório.

Capítulo 3

Magnetismo em metais

3.1 Introdução e descrição das grandezas

O presente capítulo apresentará os conceitos básicos sobre magnetismo em metais para que possamos compreender os resultados experimentais descritos no capítulo 5. Começamos descrevendo o paramagnetismo, o diamagnetismo e a Lei de Curie. A seguir, introduzimos o ferromagnetismo, o magnetismo dos ímãs comuns, através da teoria de campo-médio e encontramos uma previsão para a temperatura de Curie. Prosseguimos, com uma seção sobre as interações físicas existentes no material, explicando melhor o campo médio do modelo anterior, para então introduzirmos a curva de histerese através do modelo de Stoner-Wolfarth e os domínios magnéticos.

Aproveitamos esse espaço para introduzir as grandezas fundamentais descritas pelos modelos magnéticos. Nosso ponto de partida são as equações de Maxwell num meio:

$$\nabla \cdot D = \rho \tag{3.1}$$

$$\nabla \cdot B = 0 \tag{3.2}$$

$$\nabla \times E = \frac{\partial B}{\partial t} \tag{3.3}$$

$$\nabla \times H = J + \frac{\partial D}{\partial t} \tag{3.4}$$

O vetor D é o campo elétrico multiplicado pela constante dielétrica do material. Aqui estamos interessados nos vetores H e B. O primeiro é o campo magnético aplicado no experimento, enquanto o segundo é a indução magnética em unidades do sistema internacional(SI) definida por:

$$B = \mu_0 (H + M)$$

M é a magnetização do material e μ_0 representa a permeabilidade magnética do vácuo. A figura 3.1 ilustra a diferença entre as grandezas:



Figura 3.1: Grandezas basicas.

No caso do vácuo, temos M = 0, e $B = \mu_0 H$ e por isso a diferença não é tão relevante no eletromagnetismo no vácuo. A magnetização M é o principal parâmetro dos modelos que iremos descrever e, em um primeiro momento, ela pode ser definida por

$$M = \frac{\sum m}{V},\tag{3.5}$$

onde m são os momentos magnéticos, V o volume do material e M é medido em Am^{-1} (ampères por metro) no SI.

Outras grandezas definidas são a susceptibilidade magnética χ e a permeabilidade magnética μ que medem, respectivamente, a variação da magnetização com o campo ou com a indução magnética:

$$\chi = \frac{|M|}{|H|} \tag{3.6}$$

$$\mu = \frac{|M|}{|B|} \tag{3.7}$$

Colocadas as definições básicas, podemos prosseguir com a descrição da contribuição atômica da magnetização.

3.2 Paramagnetismo e Diamagnetismo

O eletromagnetismo de Maxwell nos diz que cargas em movimento geram momentos magnéticos. Com isso em mente, podemos pensar no material como feito de inúmeras cargas que circulam em "'mini-loops"' gerando momentos magnéticos, que se unem para formar a magnetização total do objeto. Esse é o chamado modelo de Ampère[11] e foi formulado anteriormente ao modelo estabelecido hoje com átomos com elétrons orbitando para explicar as propriedades dos materiais (figura 3.2).

Essa imagem nos permite considerar, por exemplo, o efeito de um campo magnético perpendicular a um desses mini-loops. De maneira imediata, o campo irá atuar nos momentos dipolo do material, porém o campo também irá alterar a velocidade da partícula executando os loops. Essa mudança na velocidade gera um momento dipolo extra,



Figura 3.2: Modelo de mini-loops.

contrário ao campo¹, que quando somado sobre todos os mini-loops do material, gera uma contribuição negativa para a susceptibilidade magnética. Essa última é a assinatura do diamagnetismo.

Ainda com campo aplicado nos mini-loops, podemos considerar a energia de cada um $E_i = -\mu B \cos\theta$ e usar a distribuição de Boltzmann para nos dar informações sobre a variação com a temperatura. Após alguns cálculos, a magnetização é dada pela função de Langevin L(x) [26]:

$$M = \mu(\coth(\frac{\mu B}{k_B T})) = L(\frac{\mu B}{k_B T})$$
(3.8)

e a susceptibilidade toma a forma

$$\chi = \frac{\mu^2 N_{\nu} \mu_0}{3k_B T} = \frac{C}{T},$$
(3.9)

chamada Lei de Curie, caracterizando classicamente o paramagnetismo.

Essa descrição clássica continha limitações e incongruências em relação aos experimentos em termos quantitativos, mas reproduzia bem os aspectos qualitativos fundamentais do diamagnetismo e do paramagnetismo. Para um melhor entendimento quantitativo, é necessária a introdução das idéias quânticas, que apresentaremos adiante, seguindo a referência [26].

¹Pela regra da mão direita.

O tratamento quântico começa com a representação potencial dos campos elétrico e magnético, ϕ e A, respectivamente. Nesses termos, a descrição correta para o hamiltoniano T de uma partícula carregada em um campo magnético é: [21]

$$T = \frac{1}{2m}(p - \frac{e}{c}A)^2$$
(3.10)

A expressão pode ser desenvolvida para

$$T = \frac{p^2}{2m} + \mu_B L \cdot H + \frac{e^2}{8mc^2} H^2 \sum_i |r_i|^2$$
(3.11)

com

$$\hbar L = \sum_{i} r_i \times p_i, \qquad (3.12)$$

onde o vetor L é o momento angular orbital do elétron, H é o campo magnético aplicado e c é a velocidade da luz.

A primeira suposição imposta exclusivamente pela mecânica quântica é a adição de um termo relacionado ao momento angular de spin S do elétron $\Delta H = g_0 \mu_B S$, que nos fornece:

$$T = \frac{p^2}{2m} + \mu_B(L+2S) \cdot H + \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \sum_i |r_i|^2$$
(3.13)

Seguimos tratando 3.13 como o modelo da partícula livre $H_0 = \frac{p^2}{2m}$, com uma perturbação de primeira ordem dada pelo restante do hamiltoniano, o que nos dá os seguintes níveis de energia:

$$\Delta E_n = \mu_B H \cdot \langle n|L + 2S|n \rangle + \sum_{n' \neq n} \frac{|\langle n|\mu_B H \cdot (L+2S)|n'\rangle|^2}{E_n - E_{n'}} + \frac{e^2}{12mc^2} H^2 \langle n|\sum_{i=1}^{n} |r_i|^2|n\rangle$$
(3.14)

A equação anterior é a base das teorias de susceptibilidade magnética de átomos individuais, íons ou moléculas [3]. A partir de agora, trataremos casos particulares dessa equação e nos limitaremos à análise de dois casos.

3.2.1 Camada de valência completa - diamagnetismo

A análise mais simples do resultado geral anterior ocorre quando consideramos o momento angular total J igual a zero. Assim, apenas o último termo da variação da energia é diferente de zero e o estado de mínima energia varia:

$$\Delta E_0 = \frac{e^2}{12mc^2} H^2 < 0 |\sum r_i^2| 0 > .$$
(3.15)

Usando a versão contínua da definição 3.6^2 , vemos que, neste caso, a susceptibilidade magnética de N desses átomos será:

$$\chi = -\frac{e^2}{6mc^2} \frac{N}{V} < 0 |\sum r_i^2 |0>$$
(3.16)

O último termo é associado ao quadrado do raio iônico médio $\langle (r/a_0)^2 \rangle$ e esse resultado é o mesmo obtido pela análise clássica dos modelos de mini-loops independente da temperatura. A expressão 3.16 é conhecida como a susceptibilidade diamagnética de Larmor e mostra a contribuição negativa na susceptibilidade, característica do diamagnetismo.

3.2.2 Termo linear dominante - paramagnetismo

Para resolvermos o termo linear, devemos primeiramente relembrar a soma dos momentos angulares em mecânica quântica, mais especificamente as regras de Hund. O momento angular importante para o campo magnético é aquele em que os elétrons estão em camadas incompletas, como o cobre, por exemplo, que tem 1 elétron a menos na ca-

²e $M = \frac{\partial E}{\partial H}$

mada d. A análise do momento angular desse átomo em particular pode ser feita a partir do equesma da figura 3.3.

t t	† ‡	t t	† ŧ	t
-2	-1	0	+1	+2

Figura 3.3: Representação dos orbitais e elétrons da camada de valência do cobre.

O esquema é montado considerando os cinco estado simétricos do momento angular orbital *d*, numerando-os de forma decrescente conforme a figura. Os elétrons são representados por setas indicando o spin e colocados da esquerda para a direita, sempre preenchendo estados vazios, quando existirem, primeiramente com spins para cima. Com todos os cinco estados preenchidos, iniciamos novamente à esquerda, preenchendo os elétrons com spin para baixo. Esse procedimento mecânico é a manifestação das regras de Hund [34] e descreve o estado de mínima energia do sistema, sendo válido para números atômicos suficientemente baixos.

O somatório em módulo das setas para cima e para baixo que representam o spin s, considerando para cima + 1/2 e para baixo - 1/2 nos dá o valor de S, enquanto o somatório em módulo dos números que estão abaixo dos orbitais completos com dois elétrons l_z nos dá L e conseqüentemente de J. No caso discutido os valores são: L = 2, S = 1/2 e J=5/2.

Retornando a expressão geral da energia 3.14, a figura 3.4 representa esquematicamente informação sobre a variação dos níveis de energia na aplicação de um campo magnético. Podemos contar uma degenerescência de J + 1 estados para o estado de mínima energia para campo H igual a zero. Isso torna o primeiro termo de 3.14 um problema de diagonalizar uma matriz J + 1 por J + 1. Para resolvê-lo, devemos reconhecer J como uma constante de movimento e determinar bons números quânticos para os autoestados de energia que são $J L S J_z$. Aplicando o teorema de Wigner-Eckart [34], chegamos à seguinte igualdade:

$$< JLSJ_z | (L+2S) | JLSJ'_z >= g(JLS) < JLSJ_z | J | JLSJ'_z >$$

$$(3.17)$$



Figura 3.4: Subdivisão dos estados de energia de um átomo de cobre sob influência de um campo magnético externo.

O termo g(JLS) é obtido notando a seguinte igualdade:

$$< JLSJ_z | (L+2S) \cdot J | JLSJ_z >= g(JLS) < JLSJ_z | J^2 | JLSJ_z >$$

e usando as seguintes relações em ambos os lados:

$$S^{2} = (J - L)^{2} = J^{2} + L^{2} - 2L \cdot J, \qquad (3.18)$$

$$L^{2} = (J - S)^{2} = J^{2} + S^{2} - 2S \cdot J, \qquad (3.19)$$

$$\langle JLSJ_z|X^2|JLSJ_z\rangle = X(X+1), \qquad (3.20)$$

onde X pode ser J, L ou S, resultando em

$$g(JLS) = \frac{3}{2} + \frac{1}{2} \left[\frac{S(S+1) - L(L+1)}{J(J+1)} \right]$$
(3.21)

e finalmente podemos escrever:

$$\Delta E_0 = \mu_B g(JLS) H \cdot J \tag{3.22}$$

A última equação resolve a parte quântica do problema, restando somarmos de forma conveniente as contribuições de cada átomo individualmente. Nesse caso, supomos uma temperatura tal que apenas os J+1 estados degenerados do nível de mínima energia estão acessíveis. No estado de equilíbrio térmico, a mecânica estatística nos diz que:

$$e^{-\beta F} = \sum_{J_z = -J}^{J} e^{-\beta \gamma H J_z} = \frac{e^{\beta \gamma H (J+1/2)} - e^{-\beta \gamma H (J+1/2)}}{e^{\beta \gamma H/2} - e^{-\beta \gamma H/2}},$$
(3.23)

com $\gamma=g(JLS)\mu_B$ e $\beta=\frac{1}{k_BT},$ e resolvendo essa equação para F, temos a magnetização[3]: 3

$$M = -\frac{N}{V}\frac{\partial F}{\partial H} = \frac{N}{V}\gamma JB_J(\beta\gamma JH), \qquad (3.24)$$

com B_j sendo a função de Brillouin, definida por

$$B_J(x) = \frac{(2J+1)}{2J} \coth \frac{2J+1}{2J} x - \frac{1}{2J} \coth \frac{1}{2J} x.$$

Derivando a magnetização em relação ao campo H e fazendo uma aproximação de primeira ordem na função de Brillouin (supondo campos fracos), alcançamos nosso objetivo que é a susceptibilidade magnética do modelo, e reencontramos a Lei de Curie:

$$\chi = \frac{N}{V} \frac{(g(JLS)\mu_B)^2}{3} \frac{J(J+1)}{k_B T}$$
(3.25)

As equações 3.16 e 3.25 revelam contribuições opostas para a resposta magnética de um material. Uma análise quantitativa nos diz que, em campos de 1Tesla, a contribuição paramagnética é da ordem de $10^{-4}eV$, enquanto que a diamagnética é 10^{-5} vezes menor

 $^{^{3}}$ Repare que aqui utilizamos uma definição diferente da apresentada na introdução de magnetização. Essa é uma definição termodinâmica e diz que a magnetização é o valor da variação do potencial termodinâmico conforme a aplicação de um campo magnético.

que esse valor. Tais contribuições competem para gerar a resposta total de muitos materiais da tabela periódica, como ilustrado na figura 3.5.



Figura 3.5: Susceptibilidade magnética dos átomos segundo o número atômico[26].

Terminamos a seção chamando atenção para os elementos ferro, níquel e cobalto que nem chegam a aparecer na escala de susceptibilidade da figura. Até agora, tratamos de fenômenos exclusivamente microscópicos, que requerem cuidadosos experimentos para serem reproduzidos. No entanto, os três elementos citados acima apresentam efeitos magnéticos macroscópicos tão evidentes quanto os de um ímã em uma geladeira. Esses são os chamados metais ferromagnéticos, que focaremos quando falarmos sobre os nanofios. Seguimos na próxima seção descrevendo suas características.

3.3 Ferromagnetismo

A introdução do modelo atômico fez a imagem dos mini-loops parecer ainda mais correta quando identificamos essas minicorrentes com os elétrons do material. Apesar de fisicamente mais apelativos [11], os mini-loops de corrente foram substituídos nos livros de magnetismo pela imagem de setas representando dipolos magnéticos, análogos aos dipolos elétricos da eletrostática.

Na prática, isso significa representar os dipolos por vetores que preenchem o material, que tendem a alinhar-se com um campo H aplicado, gerando uma variação de energia igual a $E = -\mu \cdot H$, a mesma dos mini-loops. As setas se mostram mais práticas, e a ideia é compatível com a descrição do paramagnetismo na seção anterior se definirmos o momento dipolo paramagnético como $\mu = -g(JLS)\mu_B J$.

Na figura 3.6, vemos exemplos de três organizações possíveis medidas nos materiais, assim como os momentos magnéticos representados pelos vetores em um dado instante de tempo:

→↑⊷↑↑↑→→	b) 🕇	t	t	t	Ť	1	î	t	c)	1	ţ	Ť	ţ	î	ţ	1	ţ
↑ ↓← ↑ →↑ ↓ ↑	t	t	t	t	Ť	t	t	t		Ļ	t	ţ	t	Ļ	t	ţ	t
$\uparrow \downarrow \uparrow \rightarrow \uparrow \leftarrow \rightarrow \uparrow$	1	t	t	t	t	1	t	t		t	ţ	t	ţ	t	ţ	t	ţ
┶┼┼╾┼╷↑╺┤	t	t	t	t	t	t	t	t		Ļ	t	Ļ	t	ţ	t	ţ	t
	t	1	t	t	t	t	t	t		t	Ļ	t	ţ	t	ţ	t	ţ
$\leftarrow \uparrow \rightarrow \downarrow \uparrow \uparrow \rightarrow \uparrow$	t	1	t	t	t	t	t	t		Ļ	t	ţ	t	ţ	t	ţ	t

Figura 3.6: Paramagnetos, ferromagnetos e antiferromagnetos.

O diagrama (a) representa a organização de um metal paramagnético, descrito na seção anterior por 3.24 em campos magnéticos da ordem de 1 Tesla, submetidos a temperaturas não criogênicas. As condições são suficientes para o não alinhamento dos momentos, pois vimos que a energia vinda da dusceptibilidade paramagnética do material tem variações na ordem de $10^{-5}eV$ e temperaturas da ordem de 1K já são suficientes para mascarar o efeito magnético. Em (b) temos o comportamento ferromagnético, com alinhamento dos spins ao longo do campo, e com consequências macroscópicas evidentes no comportamentos dos ímãs. O diagrama (c) é um outro exemplo (antiferromagnético) dentre muitos outros possíveis ordenamentos. Nas próximas seções buscaremos explicar o emparelhamento dos momentos magnéticos no caso dos metais ferromagnéticos, e explicar por que isso não acontece em outros metais semelhantes.

3.3.1 O modelo de campo médio de Weiss

O básico comportamento ferromagnético foi explicado qualitativamente por Weiss em 1907, anteriormente à mecânica quântica, quando incluiu interações entre os momentos magnéticos - antes supostamente isolados um do outro. Na próxima seção, discutiremos a origem microscópica dessas interações, enquanto aqui seguimos apresentando as idéias de Weiss.

O modelo supõe que, isolado um momento magnético particular, todos os outros momentos do material geram um campo resultante nesse momento particular, chamado campo efetivo, e supostamente proporcional à magnetização do objeto:

$$H_{ef} = \lambda M \tag{3.26}$$

A figura 3.7 traz uma imagem do modelo.



Figura 3.7: Representação esquematica da ideia do campo efetivo. [36]

A partir daí, consideramos o campo aplicado como sendo o somatório do campo experimental com o efetivo acima definido e a partir da energia $E = \mu \cdot H_{ef}$. A proposta do campo efetivo nos permite simular o efeito de complicadas interações entre momentos magnéticos com a soma de momentos individuais, como já feito anteriormente. Isso permite seguirmos com exatidão o procedimento estatístico do caso paramagnético clássico, que nos leva à magnetização de Langevin, (equação 3.8) e assim obtemos a Lei de Curie modificada:

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{C}{T - T_C} \tag{3.27}$$

Essa equação caracteriza um fenômeno principal no ferromagnetismo: a existência de uma temperatura crítica T_C , onde temos uma transição da fase ferromagnética para a paramagnética. Valores de temperatura maiores que T_C têm a susceptibilidade descrita por 3.27 e um comportamento paramagnético, o que diz que as oscilações térmicas superaram os efeitos do campo efetivo. Ao aproximarmos a temperatura à Tc, a equação diverge e com isso, devemos tratar as contribuições quânticas do paramagnetismo. Para tal, devemos seguir novamente os passos estatísticos que nos levaram da energia de interação do campo com o momento magnético à magnetização dependente da função de Brillouin, agora com a contribuição do campo efetivo

$$M = \frac{N}{V} \gamma J B_J (\beta \gamma J (H + H_{ef}))$$
(3.28)

Repare que H_{ef} depende de M e não podemos isolar a magnetização facilmente para construir o gráfico de dependência por temperatura. Para solucionar esse problema, plotamos os gráficos de 3.28 sem o campo efetivo e a reta 3.26, e desenhamos a interseção dessas curvas, usando a chamada solução gráfica. [3] O resultado é mostrado na curva da figura 3.8, que também mostra a dependência linear acima de T_C prevista por 3.27.

Esperamos ter conseguido, até aqui, introduzir as formas básicas de magnetismo e suas origens em termos o mais simples possível. Estabelecemos o comportamento paramagnético descrito na seção 3.2.2 como o limite para alta temperatura da distribuição dos momentos magnéticos do material. A partir daí, diminuindo a temperatura, encon-



Figura 3.8: Curva de magnetização por temperatura característica de um metal ferromagnético. [12]

tramos alguns materiais que apresentam ordenamentos específicos abaixo de um certo limite, dos quais destacamos o ferromagnético na temperatura de Curie. Por fim, usando a teoria do campo médio de Weiss, calculamos os valores de magnetização e susceptibilidade, que apresentam previsões qualitativas condizentes com as curvas de temperatura dos ferromagnetos, principalmente ferro, níquel e cobalto.

O modelo é capaz de reproduzir a curva da magnetização em temperatura dos ferromagnetos, supondo somente a existência da interação entre os momentos magnéticos, e esse é o ponto fundamental. Repare que não mencionamos quais são essas interações especificamente e, para conseguirmos melhores resultados quantitativos do que a teoria de Weiss nos oferece, ⁴ iniciaremos a próxima seção com a explanação dessas interações. Descobriremos, por exemplo, por que os ferromagnetos apresentam estados aparentemente desmagnetizados abaixo da temperatura de Curie, algo que o modelo de Weiss não menciona.

3.3.2 Interação de troca e o magnetismo itinerante

Introduzimos, na seção anterior, o campo efetivo e vimos que o magnetismo é um fenômeno de interação entre os momentos magnéticos dos átomos do material.

Seguindo a mecânica quântica à temperatura zero, olhamos agora para um elétron orbitando dois átomos próximos. Considerando a energia cinética do elétron e a atração

⁴Superestima a temperatura de Curie em 5 vezes e o parâmetro λ é grande demais

Coulombiana entre os núcleos nas posições $0 \in R$ e o elétron na posição r, temos:

$$H_0 = -\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 \Psi + V_0(r) \Psi + V_0(|r - R|), \qquad (3.29)$$

com V_0 sendo o potencial de Coulomb ~ $\frac{1}{Z}$.

Neste caso, a proximidade dos átomos impede que consideremos as funções de onda atômicas como autoestados. Para solucionar a questão, lembramos que podemos medir o valor médio da posição do elétron como ligado ao átomo da esquerda ou ao da direita. Denotaremos os autoestados relacionados a essa medida como |L > e|R > e suas funções de onda de $\phi_l(r) = \phi_o(r) e \phi_r(r) = \phi_o(|r - R|)$, respectivamente. Supondo os autoestados completos, após alguns cálculos nosso problema se restringe à diagonalização da matriz:

$$H = \begin{bmatrix} E_0 & t \\ & \\ t & E_0, \end{bmatrix}$$
(3.30)

onde E_0 é a contribuição atômica da energia ⁵ e t é o entrelaçamento dos níveis de energia dos átomos:

$$t = \int \phi_o^*(r) V_0(|r - R|) \phi_o(|r - R|) dV$$

A diagonalização pode ser feita por álgebra linear; e os autovalores (energias) são dados por $E = E_0 \pm t$ e as autofunções, respectivamente, por $\psi_s(r) \sim \phi_l(r) + \phi_r(r)$ e $\psi_a(r) \sim \phi_l(r) - \phi_r(r)$, sendo ψ_s a combinação simétrica, de menor energia, e ψ_a a combinação antissimétrica das funções de onda originais.

O sistema acima descrito é o ponto de partida para a discussão da interação de troca. Agora inserimos mais um elétron no sistema, considerando não apenas a energia cinética como também a repulsão de Coulomb V_C entre os elétrons, que será de fundamental importância:

⁵Dada pelas autoenergias do átomo isolado



Figura 3.9: Representações das autofunções simétrica e antisimétrica no modelo de 1 elétron

$$H = H_0(r) + H_0(r') + V_C(r, r'), (3.31)$$

onde ${\cal H}_0$ é dado pela equação 3.29.

Tratamos esse hamiltoniano como no caso anterior e definimos os autoestados como possibilidades de encontrar os elétrons ligados ao átomo da esquerda ou da direita, resultando então em quatro possibilidades: $|RR \rangle$, $|RL \rangle$, $|LR \rangle$ e $|LL \rangle$, com notação análoga ao do problema com 1 elétron. Sendo assim, a matriz de energia encontrada será:

$$H = 2 E_0 + \begin{bmatrix} U & t & t & J_D \\ t & 0 & J_D & t \\ t & J_D & 0 & t \\ J_D & t & t & U \end{bmatrix},$$
 (3.32)

com

$$U = \int \int \phi_R^*(r) \phi_L^*(r') V_C(r, r') \phi_L(r) \phi_L(r')$$

$$J_D = \int \int \phi_L^*(r) \phi_R^*(r') V_C(r,r') \phi_R(r) \phi_L(r')$$

e as funções de onda são definidas como no caso anterior.

A expressão nos mostra, portanto, que o novo elétron introduz novas interações no sistema representadas por U e J_D em 3.32. J_D é a interação de troca direta, com magnitudes pequenas em relação a U e t, comparáveis uma à outra. A interpretação física de U vem diretamente da repulsão coulombiana entre os elétrons, sendo contribuição fundamental para a energia de troca responsável pelo ferromagnetismo. Veremos isso mais concretamente diagonalizando a matriz 3.32⁶ e achando os autovalores e autovetores correspondentes às autoenergias e autofunções, dadas por:

$$|1\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|LR\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|RL\rangle$$
 (3.33)

$$|2\rangle = \frac{1}{\sqrt{2}}|RR\rangle - \frac{1}{\sqrt{2}}|LL\rangle$$
 (3.34)

$$|3\rangle = \frac{\sin\chi}{\sqrt{2}}(|LL\rangle + |RR\rangle) + \frac{\cos\chi}{\sqrt{2}}(|RL\rangle + |LR\rangle)$$
(3.35)

$$|4\rangle = \frac{\cos\chi}{\sqrt{2}}(|LL\rangle + |RR\rangle) - \frac{\sin\chi}{\sqrt{2}}(|RL\rangle + |LR\rangle), \qquad (3.36)$$

sendo $\tan(2\chi) = -4t/U$ e as autoenergias correspondentes:

$$E_1 = 2E_0 - J_D (3.37)$$

$$E_2 = 2E_0 + U - J_D \tag{3.38}$$

$$E_3 = 2E_0 + \frac{U}{2} + J_D - \sqrt{4t^2 + \frac{U^2}{4}}$$
(3.39)

$$E_4 = 2E_0 + \frac{U}{2} + J_D + \sqrt{4t^2 + \frac{U^2}{4}},$$
(3.40)

e como no caso de um elétron, temos funções simétricas e antissimétricas.

A figura 3.10 mostra a energia das configurações descritas pelas equações anteriores

⁶Com o maple por exemplo.



Figura 3.10: Autoenergias em função do espaçamento dos átomos no modelo de 2 elétrons. Os números correspondem às expressões 3.37 - 3.40.

em função do entrelaçamento t, que mede a distância entre os átomos. Os estados de mínima energia são disputados pela função de onda simétrica ϕ_3 e antissimétrica ϕ_1 , de onde podemos enfim definir a energia de troca $J = \frac{1}{2}(E_1 - E_3)$:

$$J = J_D + \frac{U}{4} - \sqrt{t^2 + \frac{U^2}{16}}$$
(3.41)

Chegamos então à equação que estávamos procurando. A partir de um modelo quântico de dois elétrons em átomos adjacentes, conseguimos mostrar que existe uma contribuição para a energia vinda da interação coulombiana entre os elétrons. O ferromagnetismo acontece quando a repulsão é forte o suficiente para expulsar um elétron do orbital de mínima energia, que pelo princípio de Pauli tem spins contrários, em direção ao primeiro estado excitado, sendo favoráveis os spins paralelos por E_3 mostrado na figura.

Até aqui nossa atenção esteve voltada para o ferromagnetismo em átomos. Para entendermos as características do ferro, níquel e cobalto, temos que considerar o ferromagnetismo itinerante, onde abordamos as bandas dos metais ao invés dos estados quânticos discretos. Nos restringimos a apenas mencionaremos alguns resultados.

Conforme vimos no caso dos elétrons livres, no capítulo 2, a densidade de estado é

o parâmetro essencial que descreve as características do transporte eletrônico do metal. Se considerarmos a temperatura baixa, a distribuição de Fermi-Dirac tem uma queda brusca em E_f , bastando considerar $D(E_f)$ em uma primeira aproximação. No caso do magnetismo, podemos definir, com spin up e spin down, densidades de estado específicas para populações de elétrons e definir a magnetização pela diferença da média dessas populações. Assim, a aplicação de um campo magnético terá efeitos diferentes nas densidades de estado de spin diferentes, causando uma alteração nos níveis de energia (figura 3.11), gerando a magnetização. Neste caso, a variação da magnetização com o campo é dada pela susceptibilidade magnética de Pauli:

$$\chi_P = 2\mu_0 \mu_B^2 D_s(E_F) \tag{3.42}$$



Figura 3.11: Susceptibilidade de Pauli: (a) elétrons se transferem da banda spin down para spin up e (b) o nível de Fermi se ajusta[36].

O ferromagnetismo aparece nos metais no modelo de Stoner em 1938. A hipótese fundamental é a mesma que no modelo atômico: inserir a repulsão Coulombiana dos elétrons. A principal previsão do modelo é a susceptibilidade dada por:

$$\chi = \frac{\chi_p}{1 - UD_s(E_F)},\tag{3.43}$$

de onde segue o critério de Stoner $UD_s(E_F) > 1$ que, se satisfeito, torna instável o paramagnetismo de Pauli, caracterizando o surgimento do comportamento ferromagnético. Resumidamente podemos dizer que o ferromagnetismo é originário da disputa entre a energia originada do princípio de exclusão de Pauli e da repulsão Coulombiana dos elétrons. Ambas se manifestam - tanto no entendimento atômico quanto no metálico - em forma de entrelaçamento t, distribuição de Fermi e contribuição de Coulomb U, sempre descrevendo a necessidade de a energia de Coulomb superar a barreira entre os átomos ou bandas para existir o ferromagnetismo. No caso dos átomos, a competição fica clara na figura 3.10, onde o entrelaçamento t determina a configuração de menor energia com spins opostos, estado fundamental, ou spins paralelos, estado excitado energéticamente favorável. A figura 3.12 mostra o mesmo fenômeno para metais, utilizando a contribuição de Couloumb U ao invés do entrelaçamento como parâmetro. Em (a) o critério de Stoner não é satisfeito, e a repulsão de Couloumb não é suficiente para excitar os elétrons para a próxima camada, permanencendo então com spin opostos seguindo a regra de Pauli, sendo característica do paramagnetismo. Já em (b) a repulsão de Couloumb faz com que um elétron ocupe um nível mais excitado, sendo favorável spins paralelos energeticamente, caracterizando o ferromagnetismo



Figura 3.12: Ferromagnetismo em átomos e metais como competição entre a repulsão de Couloumb e a distância entre os estados de energia nos átomos[36].

Entendida a descrição microscópica, introduzimos o hamiltoniano de Heisenberg que reproduz as características do ferromagnetismo de forma mais sintética, sendo suficiente nos casos que iremos ver à frente. As competições de energia Coulombiana U, de entrelaçamento t e de troca J_D são incorporadas em uma única interação de troca J entre os spins dos elétrons:

$$H = -2JS_i \cdot S_j \tag{3.44}$$

Usando uma análise clássica, a energia de troca entre spins adjacentes pode ser descrita pelo ângulo entre eles, e, usando aproximação em primeira ordem, temos:

$$E_{ex}^{par} = -2JS^2 \cos \Delta \Theta \approx JS^2 (\Delta \Theta)^2 \tag{3.45}$$

Identificando os vetores unitários de ângulo Θ com a magnetização reduzida $m = \frac{M}{M_s}$, onde M_s é a magnetização de saturação, podemos fazer a identificação $|\Delta \Theta_{ij}| = |m_j - m_i|$ e expandir m em primeira ordem em torno do vetor posição de um sítio j da rede:

$$m_j - m_i = (r_j \cdot \nabla)m \tag{3.46}$$

e a energia de troca de um par de spins será:

$$E_{ex}^{par} = JS^2((r_j \cdot \nabla)m)^2 \tag{3.47}$$

Para acharmos a energia de troca total, precisamos somar a equação anterior para todos os pares de spins de uma rede cristalina. No caso de uma rede cúbica com um átomo não equivalente, as restrições ao vetor r_j nos levam à energia de troca por unidade de volume:

$$\frac{E_{ex}}{V} = \frac{nJS^2}{a} [(\nabla m_x)^2 + (\nabla m_y)^2 + (\nabla m_z)^2], \qquad (3.48)$$

onde a é o parâmetro de rede.

O coeficiente da equação anterior é a constante de rigidez de troca A. O parâmetro mede a dificuldade de um spin em desviar da direção do campo de troca, onde n vale 1

para rede cúbica simples, 2 para rede cúbica de base centrada (BCC) e 4 para cúbica de face centrada (FCC).

Introduzimos, assim, o parâmetro que pode resumir a contribuição de troca entre os spins de um material, sem mencionar os mecanismos microscópicos. Será sempre em termos desta grandeza que discutiremos a interação de troca nos casos experimentais, sendo constantes do material ferromagnético em questão. Unindo essa ideia ao estudo das anisotropias magnéticas na próxima seção, poderemos então descrever as principais características dos materiais ferromagnéticos.

3.3.3 Anisotropias magnéticas: histerese e domínios

Ao descrevermos o modelo de Weiss e a interação de troca do ponto de vista microscópico, entendemos que o ferromagnetismo aparece quando os momentos magnéticos de spin de átomos vizinhos tendem a se alinhar paralelamente. Entretanto, tal entendimento prevê uma magnetização espontânea permanente, o que ocorre apenas em materiais magnetizados e mesmo assim é possível encontrar materiais ferromagnéticos em estado desmagnetizado, mesmo abaixo da temperatura de Curie. Para explicarmos estes e outros fenômenos, devemos introduzir as contribuições das anisotropias magnéticas para a energia.

O termo anisotropia magnética indica uma direção preferencial para a orientação do spin do átomo. Assim, em geral temos um alinhamento preferencial que não necessariamente coincide com a direção do campo magnético aplicado, e existem diversas causas para esse fenômeno, das quais destacamos duas:

 A anisotropia magnetocristalina tem sua origem microscópica na competição entre o acoplamento spin-órbita e na interação dos elétrons com o campo cristalino. Os detalhes da construção são complexos [36], por isso nos restringimos a utilizar o modelo fenomenológico que estabelece um eixo de magnetização fácil e descreve a energia pelo ângulo entre o eixo e a magnetização. Para apenas um eixo fácil temos:

$$\frac{E_a}{V} = K_1 \sin^2 \Theta \tag{3.49}$$

A equação acima descreve bem a anisotropia da estrutura hexagonal (HCP) do cobalto, o eixo fácil de magnetização coincidindo com o c-eixo do cristal. Para outras estruturas, podemos incluir termos de ordens maiores como correções:

$$\frac{E_a}{V} = K_1 \sin^2 \Theta + K_2 \sin^4 \Theta + K_3 \sin^6 \Theta$$
(3.50)

Geralmente, os novos termos K_2 e K_3 são pequenos em relação a K_1 , porém o caso cúbico apresenta uma importante exceção, já que K_1 é zero nesse caso, e o principal termo é K_2 . A figura 3.13 ilustra as modificações causadas nas superfícies de energia do material pela inclusão de novos termos no caso isotrópico.



Figura 3.13: (a) mostra a energia distribuida de maneira isotrópica. (b)-(f) mostram modificações através da inclusão de contribuições de anisotropia com ajuda da expressão 3.50 e análogas.[36]

 A anisotropia de forma, também chamada interação dipolar ou energia magnetoestática, é o efeito do próprio campo magnético da amostra nela mesma. Assim, dado um átomo do material, vemos que a interação do spin deste átomo com o resto dos átomos dependerá da posição que ele ocupa em relação aos outros, como no exemplo em que um átomo no centro de um material cúbico não sofre campo resultante por simetria, enquanto os outros sofrem.

Podemos ler esse efeito diretamente da equação de Maxwell div B = 0, que nos dá

$$\nabla \cdot H_d = -\nabla \cdot M \tag{3.51}$$

O termo H_d é chamado de campo de desmagnetização e a energia gerada por esse campo em um momento específico é $E_{ms}^{par} = \mu_0 H_d \cdot m$. Fazendo o somatório em todos os momentos supostos iguais, e dividindo o resultado por dois para não contar duplamente a contribuição de cada momento, temos:

$$E_{af} = -\frac{1}{2}\mu_0 \int_V H_d \cdot MdV \tag{3.52}$$

O cálculo da integral vai depender da geometria e da magnetização da amostra, que em geral é bem complexo. A idéia do campo de desmagnetização é bem representado pela figura 3.14.



Figura 3.14: O campo de desmagnetização H_d em um material magnetizado M.

Nas últimas seções nos preocupamos em introduzir os fenômenos que contribuem para a ordem magnética, ressaltando os mecanismos microscópicos, e em cada caso derivamos, da forma mais simples possível, uma expressão aproximada para a energia. Podemos então escrever para a contribuição total de energia magnética:

$$E_{tot} = E_{ex} + E_{af} + E_A + E_{ext}, \qquad (3.53)$$

onde E_{ex} é a interação de troca, E_A é a energia da anisotropia magnetocristalina, E_{af} é a energia da anistropia de forma, e E_{ext} é a energia do campo magnético externo. A escolha das energias é arbitrária, sendo possível eleger outros efeitos interessantes quando desejar (como por exemplo a energia magnetoelástica, proveniente da mudança na magnetização devido a pressões mecânicas externas).

Até agora vimos a magnetização como um vetor e, para seguirmos adiante, devemos usar a descrição micromagnética, que prevê mudanças no vetor ao longo da posição do momento magnético no material. Nestes termos, podemos definir o problema da magnetização do material dependente da posição M(x) como a configuração que minimiza o funcional:

$$E = \int_{V} \left[\left(\nabla \left(\frac{M}{M_s} \right) \right)^2 + K_1 e_A(\Theta) - \frac{\mu_0}{2} M \cdot H_d(M) - \mu_0 M \cdot H \right] dV$$
(3.54)

Como caso especial, se considerarmos novamente a magnetização independente da posição, a única contribuição para a energia será a anisotropia, já que a interação de troca será constante. Esta é a hipótese básica do modelo de Stoner-Wolfarth, que nos permite escrever a energia[36]:

$$\frac{E}{V} = K_1 \sin^2 \Theta + K_{af} M_s^2 \sin^2 \Theta - \mu_0 M_s H \cos \Theta$$
(3.55)

Onde usamos as expressões para as energias magnetocristalina e de forma derivadas anteriormente. O ângulo Θ é formado pela magnetização em relação ao eixo fácil. A minimização da energia nos leva a uma expressão do campo necessário para desmagnetizar a amostra, o chamado campo coercivo:

$$H_c = \frac{2K_1}{\mu_0 M_s} + \frac{1}{2} K_{af} M_s \tag{3.56}$$

Neste momento tocamos em um ponto fundamental do fenômeno ferromagnético. Podemos medir a magnetização da amostra em função do campo aplicado e gerar curvas H x M, chamadas curvas de histerese. Estas contêm inúmeras informações sobre o comportamento magnético do material.



Figura 3.15: Curvas de histerese teórica[15] e medida em um filme com camadas de Pt/Co.

A curva pontilhada da figura representa um material magneticamente duro, ou seja, de difícil inversão de magnetização, enquanto a linha sólida é magneticamente mole. A interseção do gráfico com o eixo H é o campo coercivo, e o modelo de Stoner-Wolfarth faz uma previsão qualitativamente correta sobre esse campo em termos da energia de anisotropia magnética do material. Para ilustrar, reproduzimos a figura de histerese prevista pelo modelo quando variamos o campo aplicado com o ângulo do eixo fácil, sendo Θ o resultado dado por 3.55:

Estabelecida assim a origem, pelo menos qualitativa, da histerese em termos das anisotropias, nos resta explicar a questão colocada no início da seção: por que ferromagnetos apresentam estados de desmagnetização mesmo abaixo da temperatura de Curie? O modelo de Stoner-Wolfarth não considera a interação de troca, re-



Figura 3.16: Histerese do modelo de Stoner-Wolfthart[36].

sponsável por uma acomodação dos momentos magnéticos em estados de menor energia ao invés dos momentos rígidos previstos no modelo. As mudanças geradas pela concorrência entre as energias de anisotropia e de troca criam os chamados domínios magnéticos, que são estados localmente ordenados de spin que apontam para direções aleatórias quando vistos como um todo (figura 3.17).



Figura 3.17: Domínios magnéticos

Assim, através dos domínios magnéticos podemos explicar o estado desmagnetizado dos ferromagnetos, vendo que a energia da interação de troca persiste apenas por uma determinada distância, quando então a anisotropia prevalece e muda a direção do momento magnético. Tomando a equação de energia como ponto de partida, podemos tornar essa visão mais precisa com as seguintes expressões[12]:

$$D_{cr} = \frac{72\sqrt{AK}}{\mu_0 M_s^2},$$
(3.57)

que determina o diâmetro máximo onde um monodomínio é energeticamente favorável e

$$\delta_0 = \pi \sqrt{\frac{A}{K_1}},\tag{3.58}$$

que determina a espessura da parede entre os domínios magnéticos.

Nesta seção, introduzimos a anisotropia e vimos, através do modelo de Stoner-Wolfarth, que ela é responsável pelo fenômeno da histerese, nos dando uma previsão para o campo coercivo. Pela união da interação de troca com a anisotropia, argumentamos sobre a formação de domínios magnéticos e explicamos os estados desmagnetizados dos materiais magnéticos. Assim, completamos nossa proposta inicial de construir um entendimento básico sobre o fenômeno do magnetismo em materiais.

Para concluir o capítulo, vamos ilustrar a discussão de um exemplo de sistema de nanofios. Os valores experimentais das grandezas definidas e outras não mencionadas, como o comprimento de troca l_{ex} e a constante de dureza κ dos materiais ferromagnéticos 3*d*, estão na figura 3.18:

	$M_s(RT)$	K	Α	lex	δ_0	ĸ	Dcr	γ
Material	(10^3Am^{-1})	(10^5Jm^{-3})	$(10^{-11} \text{Jm}^{-1})$	(nm)	(nm)		(nm)	(10^{-3}Jm^{-2})
Fe	1714	0.481	1.98	3.28	63.7	0.0261	19.0	3.90
Co	1422	4.12	2.81	4.70	25.9	0.324	96.4	13.6
Ni	484.1	-0.056	0.86	7.64	123	0.038	53.6	0.878
Ni _{0.8} Fe _{0.2}	813	0.0027	1.07	5.08	625	0.0007	4.66	0.215

Figura 3.18: Valores medidos dos parâmetros magnéticos de ferro níquel, cobalto e uma liga de níquel-ferro.

Uma característica do sistema de nanofios é a predominância da anisotropia de forma na determinação da configuração magnética do material. Entretanto, as diversas contribuições podem aparecer de acordo com a espessura, o comprimento e o material do nanofio. Podemos ver na figura 3.18, por exemplo, que o cobalto possui uma constante de anisotropia magnetocristalina K dez vezes maior que os outros materiais. Isso se deve à estrutura cristalina hexagonal (HCP), que apresenta um eixo fácil de magnetização ao longo do c-eixo do cristal e permite ao nanofio de cobalto ter uma contribuição magnetocristalina que pode competir com a anisotropia de forma[40].

Em princípio, é possível orientar o c-eixo do cristal de cobalto como paralelo ou perpendicular ao eixo do fio controlando parâmetros no processo de formação [25] dos nanofios. Isso nos dá um controle sobre a anisotropia magnetocristalina, e, variando o diâmetro do fio, obtemos o controle sobre a anisotropia de forma. As combinações das duas contribuições podem nos dar diversas configurações de magnetização. Ilustramos a questão com imagens de MFM ⁷ que mostram a competição dessas energias, sendo a magnetização, no primeiro caso, perpendicular ao fio, e no segundo caso, paralela ao fio.



Figura 3.19: Domínios transversais em nanofios de cobalto.

⁷Microscópio de força magnética



Figura 3.20: Domínios longitudinais.

3.4 Efeitos do campo magnético no transporte eletrônico

Nessa seção, discutimos mudanças provocadas no transporte eletrônico causadas pela aplicação de um campo magnético em um metal, em particular o efeito Hall e a magnetoresistência em metais. Começamos nas seções 3.4.1 e 3.4.2 com a imagem clássica dos efeitos, que é válida para materiais paramagnéticos e diamagnéticos e em seguida citamos a importância do acoplamento spin-órbita no caso ferromagnético, que introduz modificações nas leis derivadas para o caso anterior.

3.4.1 Efeito Hall

Uma primeira descrição do transporte eletrônico em metais é feita em textos básicos de estado sólido [3] através do modelo de Drude. A descrição feita é clássica, e permite incluírmos os efeitos de campo mágnético em metais de maneira também clássica.

Aplicando um campo magnético em um material em regime de transporte, o eletromagnetismo prevê uma força gerada para a componente perpendicular à corrente, essa perpendicular também à corrente e ao campo simultâneamente através da força de Lorentz $F = \mu_0 q(v \times H)$, onde q é a carga do elétron. Essa força também causará um deflexão nos portadores de carga, no caso de metais os elétrons, e teoricamente deveria gerar uma outra componente de corrente, perpendicular à inicial. Porém, essa corrente não poderia se sustentar na ausência de um circuito, e as cargas se acumulam nas bordas do material, gerando um campo elétrico transversal, o campo Hall E_H , proporcional à componente perpendicular da densidade de corrente J (figura 3.21):

$$E_H = R_H (J \times \mu_0 H), \tag{3.59}$$

onde R_H é o coeficiente Hall.



Figura 3.21: Efeito Hall em metais.

Comparando essa expressão com a força de Lorentz, e usando $J_y = ne \langle v_y \rangle$, com *n* sendo a densidade de elétrons, podemos mostrar que $R_H = \frac{1}{ne}$ e o coeficiente Hall não depende do campo magnético, o que não acontece na prática em geral. Entretanto, em materiais muito puros em baixas temperaturas e com campos elevados as amostras parecem tender para esse resultado [3].

O resultado é usualmente expresso através da resistividade Hall ρ_H definida por $\rho_H = \frac{E_H}{J_x}$ que nos dá:

$$\rho_H = \frac{E_H}{J_x} = R_H \mu_0 H = \frac{\mu_0 H}{ne}$$
(3.60)

Esses resultados não utilizam qualquer propriedade magnética do material, usando apenas os elétron de condução no modelo. No caso de metais paramagnéticos e diamagnéticos, o resultado vale imediatamente porque os efeitos dos átomos do material são pequenos, como visto anteriormente. Já no caso dos ferromagnetos, devemos considerar o efeito da magnetização M, e o mecanismo pela qual o campo microscópico interno associado com M se acopla com a densidade de corrente é o acoplamento spin-órbita, entre a trajetória do elétron (órbita) e a magnetização (spin)[26].

Sendo assim, a análise feita para o efeito Hall é extendida para ferromagnetos supondo que a resistivade Hall é a soma da reisitividade ρ_{0H} gerada pelo campo aplicado H, já vista, com a resitividade ρ_s de origem na magnetização espontânea da amostra M:

$$\rho_H = \rho_{0H} + \rho_s = \mu_o (R_H H + R_s M) \tag{3.61}$$

Esse é chamado Efeito Hall ´anômalo´ ou espontâneo, para diferenciar do efeito Hall ordinário visto anteriormente, e uma expressão fenomenológica para ρ_s é dada em termos da resistividade na ausência de campo magnético apicado ρ_0 por:

$$\rho_s = a\rho_0 + b(\rho_0)^2, \tag{3.62}$$

com a e b sendo parâmetros de ajuste.

O efeito Hall requer a capacidade de medirmos o campo transversal à amostra. Entretanto, veremos no capítulo 4 que não é possível fazermos contatos nos nanofio facilmente e assim nossas medidas são restritas a contatos em duas pontas, o que permite apenas medir o campo longitudinal à corrente.
3.4.2 Magnetorresitência

Além de alterar o comportamento transversal à corrente aplicada, o campo magnético também tem efeitos na resistividade longitudinal do material. Classicamente, os elétrons sujeitos ao campo ficam aprisionados em órbitas circulares e não contribuem para o transporte eletrônico, aumentando aasim a resistividade do material. O fenômeno é descrito pela regra de Kholer, que prevê a mudança na resistividade proporcional à uma função par, pela simetria na direção de aplicação do campo:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} \propto \left(\frac{H}{\rho}\right)^2 \tag{3.63}$$

Assim como no caso do efeito Hall, as justificativas clássicas não se aplicam aos ferromagnetos e devemos considerar o acoplamento spin-órbita que causa um espalhamento de elétrons dependente da direção que o elétron se desloca no material [36]. Essa dependência na direção do espalhamento tem o nome de magnetoresistência anisotrópica (AMR) para o caso da magnetoresistência medida em materiais ferromagnéticos.

A generalização para o caso ferromagnético da regra de Kholer é imediata, considerando a magnetização:

$$\frac{\Delta\rho}{\rho} = a \left(\frac{H}{\rho}\right)^2 + b \left(\frac{B}{\rho}\right)^2 \tag{3.64}$$

A figura 3.22 mostra a curva de magnetoresistência para um filme de cobalto, com campo aplicado perpendicular e longitudinalmente ao eixo fácil do fio. Vemos que a AMR é da ordem de 1% e a curva também lembra as características da histerese, com dependência do histórico de aplicação do campo, caracterizada pela presença de dois picos nas curvas.

Repare que não podemos justificar a AMR da mesma maneira que no caso clássico,



Figura 3.22: Magnetoresistência anisotrópica (AMR) em um filme de cobalto, medida com campo aplicado perpendicular e longitudinalmente ao plano do filme.

já que temos a diminuição da resistividade do campo magnético no caso de campo paralelo, e a localização de elétrons apenas aumenta a resistividade. Nesse caso teríamos um fator b negativo em 3.64 na generalização da regra de Kholer.

Um modelo microscópico satisfatório ainda não foi apresentado para a AMR [26]. Na seção 5.2, veremos que os nanofios de cobalto apresentam um comportamento semelhante, e por último apresentaremos a equação fenomenológica para a dependência do ângulo entre o eixo fácil de anisotropia e o campo aplicado, que concorda com a previsão de função par da lei de Kholer:

$$\rho_{AMR} = \rho_{\perp} + \left[\rho_{||} - \rho_{\perp}\right] \cos^2 \Theta_{\perp}$$

Capítulo 4

Descrição dos experimentos

Neste capítulo, descreveremos os procedimentos experimentais que utilizamos para produzir os resultados discutidos no capítulo 5. Sem dúvida, foi a etapa que mais demandou tempo e trabalho. Faremos uma descrição detalhada dos processos de fabricação dos nanofios de cobalto e sobre as medidas de transporte elétrico.

Começamos na seção 4.1 explicando as etapas de produção dos nanofios, que consistem na preparação do 'template' (molde) e das soluções e do crescimento dos fios por eletrodeposição. A seguir, na seção 4.2, explicaremos como podemos medir uma curva de corrente por tensão do nanofio produzido e acionamento de um minicriostato - montamos um sistema capaz de medir curvas de resistência por temperatura. Na seção 4.3, demonstraremos como fizemos uma montagem para obter informações magnéticas na nossa amostra, e assim conseguimos precisão na medida - utilizando um lockin para medir a resistência -, além de variar o ângulo com um dispositivo mecânico de precisão. Por último, na seção 4.4, descreveremos como utilizamos um sistema comercial integrado PPMS¹ para fazer as medidas anteriormente citadas com maior precisão e potência.

¹Physical Properties Measurement System.

4.1 Preparação dos nanofios

Os nanofios crescem no interior de uma membrana porosa pela técnica de eletrodeposição. O processo ocorre em duas etapas onde, primeiramente, preparamos a membrana, descrito em 4.1.1, e então fizemos o depósito eletroquímico que preenche os poros da membrana com o material definido pelos íons na solução utilizada, tal como descrito em 4.1.2.

4.1.1 Preparação da amostra para deposição

Iniciamos a produção de nanofios com uma membrana fabricada comercialmente pela GE Water and Process Technologies, onde podemos escolher as diversas especificações de tamanho dos poros e espessura. Os furos nas membranas são produzidos em um processo de bombardeamento com um feixe de íons pesados e subsequente tratamento químico para formação de poros em um susbtrato de policarbonato.



Figura 4.1: Membrana de policarbonato vista em um microscópio eletrônico de varredura.[29]

Nos concentramos em membranas de espessura de 6μ m, que determina o comprimento do fio, e de diâmetro 30nm, que ao contrário do que parece à primeira vista, pode produzir fios de diversos diâmtros, conforme observado com auxílio de microscopia eletrônica [[19]]. Não há certeza sobre como acontece, mas em nossas discussões supomos o diâmetro de 50nm. Uma outra característica da membrana, observada na figura 4.1, é a irregularidade dos poros inerente ao processo de produção. Tal fato poderia colocar em dúvida processos estatísticos para retirar a informação de experimentos nessa membrana, por exemplo, e uma alternativa seria utilizar membranas de alumina, que contém poros regulares de alumina, por exemplo[13]. Aqui seguiremos outro caminho e focaremos na medida de um nanofio apenas, utilizando uma preparação que iremos descrever e ilustrar ao final da seção.

Produzimos uma máscara de cobre com o diâmetro da membrana e com um padrão de contatos como na figura 4.2.



Figura 4.2: Máscara utilizada para deposição e esquema do perfil da amostra nesta etapa.

Primeiro metalizamos a membrana utilizando um minisputtering EMITECH K550X (Figura 4.3), utilizado primariamente para metalizar amostras para microscopia, com uma camada de 200nm de filme de ouro em um dos lados da membrana (sabemos que essa espessura assegura a vedação dos poros por trabalhos anteriores do grupo.[31]). A seguir, depositamos outra camada de 25nm de ouro do outro lado,



de modo que os poros da figura 4.1 continuem abertos.

Figura 4.3: Mini-sputtering utilizado na deposição do filme de ouro e membrana metalizada no processo. O esquema da membrana com o depósito pode ser visto no alto na figura 4.2. As partes douradas na direita da figura são a parte espessa do filme depositado, e o espaço na membrana (transparente) é otimizado para a produção de 21 amostras.

Agora seguimos a parte de preparação colocando a membrana metalizada em um porta-amostra, cuidadosa e pacientemente. Cortamos os círculos de membrana depositada de mais ou menos 0, 5*cm* e devemos assegurar que a parte com poros cobertos esteja virada para baixo no porta-amostra e então anotamos a posição da ligação dos contatos macroscópicos. A área em volta do filme de ouro poroso da membrana deve ficar vedada no processo de deposição, para isso colocamos um fita própria para os banhos químicos que preparamos. A amostra precisa estar devidamente vedada para que não ocorram vazamentos.

A figura 4.4 mostra a foto e o esquema da amostra pronta para o próximo passo. Os contatos elétricos são feitos em duas pontas: na parte inferior da membrana (à esquerda pontilhado) e a parte superior com o filme de apenas 25nm, que permite contato dos poros com o exterior. Utilizamos tinta prata de rápida secagem para fazer a ligação entre o ouro e o cobre do porta-amostra, ligamos a parte debaixo (ou da esquerda na figura) ao gerador de tensão e assim concluímos a etapa de preparação da amostra.



Figura 4.4: Esquema e foto da amostra pronta para ser eletrodepositada. A parte amarela representa a membrana com os filmes conforme a direita da figura 4.3 (parte espessa para baixo).

4.1.2 Eletrodeposição

Preparada a amostra, devemos depositar material nos poros para obter os nanofios. Para isso, recorremos ao processo de eletrodeposição, que permite ativarmos por corrente elétrica íons de metais dissolvidos em solução para que se liguem no filme de ouro recebendo elétrons.[2] A montagem é um procedimento padrão e consiste em três eletrodos imersos em um banho com os íons do metal que desejamos depositar. Temos o eletrodo de trabalho, a amostra que preparamos com a membrana metalizada; o eletrodo de controle, de platina, que retira elétrons ao eletrólito e completa o circuito; e o eletrodo de referência de prata-cloreto de prata Ag/AgCl. O eletrodo de controle funciona como anodo e sofre redução no processo de deposição, enquanto o eletrodo de trabalho é o catodo, que recebe elétrons que são doados para o íons da solução para que ocorra depósito. A função do eletrodo de referência é a de estabelecer um potencial fixo de referência na substância para que outro potencial possa ser medido em relação a esse, no caso a tensão fixa que aplicamos no processo potenciostático.



Figura 4.5: Foto e esquema do experimento de eletrodeposição.

A determinação do banho é uma etapa crítica do processo e buscamos referências que nos fornecessem receitas otimizadas para depositarmos os metais que desejamos[16]. Diferentes receitas produzem diferentes estruturas cristalinas nos nanofios e citaremos as receitas utilizadas na tabela 5.1 do capítulo 5. Para ilustrar, citaremos a solução do nanofio de cobalto que é produzido com 120g/L de sulfato de cobalto heptahidratado $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ e 45g/L de ácido bórico H_3BO_3 diluídos em água hiperdestilada, com pH mantido entre 2 e 3. Foram utilizados químicos industrializados da Herzog e uma balança de precisão Mattler Toledo.

Utilizamos o potenciostato Autolab PGSTAT30 para gerar uma tensão precisa no sistema durante o experimento e um programa de computador para gerar as curvas de corrente por tensão aplicada. O processo alternativo utilizando esse equipamento é o galvanostático, que fixa a corrente e mede a tensão, porém requer que saibamos a geometria exata do eletrodo de trabalho², o que não é o caso, e assim usamos o método potenciostático que fixa a tensão. Durante o experimento de eletrodeposição, monitoramos a curva de corrente por tensão gerada e eventualmente observamos uma queda brusca, em módulo, na corrente e associamos essa queda ao

 $^{^2\}mathrm{Afim}$ de calcularmos a densidade de corrente no eletrodo.



Figura 4.6: Experimento de eletrodeposição.

contato do depósito do metal no filme de ouro da parte de cima da membrana no nanofio de cobalto que crescia. O fenômeno ocorre pois a corrente de deposição depende da área onde estamos realizando o depósito, e quando o contato metálico do nanofio é efetuado entre as camadas de filme separadas pela membrana, toda a camada superior do filme de ouro, que antes não fazia parte do circuito, agora contribui com uma boa área para depósito, e começa a se formar um filme de cobalto em cima do filme de ouro. Interrompendo a eletrodeposição no instante da queda de corrente, asseguramos que estamos formando apenas um nanofio, que podemos utilizar para fazer medidas de transporte.

O processo acima descrito ocorre com uma taxa estimada em 30 por cento de sucesso e o restante é desperdiçado. Todas as etapas requerem cuidado e paciência e contém detalhes que podem tornam a curva de eletrodeposção indecifrável. O processo de deposição do filme de ouro apresenta irregularidades no filme, diferenças de espessura para diferentes partes da membrana e irregularidades associadas ao desgaste do equipamento. Na preparação da amostra, uilizamos uma tesoura para isolar os círculos de ouro da membrana, fita kapton para fixação própria para eletrodeposição,



Figura 4.7: Eletrodeposição de uma amostra de nanofio de cobalto que funcionou.

látex para vedação da parte depositada e a tinta prata para os contatos que têm o hábito de escorrer e curto-circuitar a amostra. Todos os fatores acima podem contribuir para que a curva da eletrodeposição apresente formas difíceis de decifrar como na Figura 4.8, impossibilitando a formação do nanofio que queremos tal como no exemplo da figura 4.7.

Uma rápida contabilidade pelos arquivos de eletrodeposição dizem que foram feitas cerca de 190 tentativas ao todo. Um terço desta quantidade, aproximadamente, tiveram contato promissor e conseguimos uma primeira medida de resistência. Fomos para o próximo passo com fração razoável desses fios e medimos suas curvas de corrente por tensão, como descreveremos na próxima seção.

Outra incerteza que devemos lidar é a quantidade de fios presentes no sistema. Após algumas tentativas com um mesmo metal, fica claro um padrão para as resistências que refletem a ligação de 1, 2 ou 3 nanofios nos filmes de ouro que refletem nos valores medidos, que variam aproximadamente com $\frac{K}{n}$ sendo n o número de fios e K uma constante representando a resistência de apenas um fio, que corresponde a n resistores idênticos em paralelo. Assim, sabemos razoavelmente bem que estamos



Figura 4.8: Eletrodeposição de uma amostra de nanofio de cobalto que não funcionou.

medindo poucos nanofios, porém uma análise da resistência de nanofios isolados requerem mais tempo que o disponível para produzir uma boa amostragem. Portanto, exceto no caso do cobalto, nos limitamos a discussões de caráter mais qualitativo dos nanofios produzidos, respeitando as limitações dos dados experimentais.

4.2 Montagem do criostato pequeno

Colocamos a amostra depositada inicialmente em um suporte e conectamos o multímetro Keithley 2400 para realizar medidas de resistência. O instrumento oferece opções como medições múltiplas e geração de rampas, que permite a aquisição de curvas de corrente por tensão, e também fornece uma interface para computador do modelo GPIB para aquisição e ordenação dos dados. O fabricante fornece drivers para a linguagem LABVIEW que realizam operações básicas no instrumento, e esta linguagem permite combinar as instruções em medidas personalizadas.

Fizemos um programa em LABVIEW utilizando os drivers do fabricante do multímetro que realiza uma rampa de corrente/tensão e mede tensão/corrente em um intervalo



Figura 4.9: Painel principal do programa de medida de curvas de corrente por tensão.

com passo especificados e também calcula a resistência e armazena os dados em um arquivo que será manipulado por um programa para fazer gráficos³(figura 4.9). Essa montagem permite medir curvas de tensão por corrente e calcular a resistência do nanofio através da lei de ohm, já que nosso fios são ôhmicos como será visto na seção 5.1. Sendo assim, as curvas na verdade são retas, mas curiosamente não era raro não passarem pela origem, significando que o sistema possuía tensão sem corrente aplicada. Essa tensão residual foi eliminada aplicando tensão positiva e negativa no sistema, medindo a corrente e observando que $V_{ap} + V_{res} = Ri_1, -V_{ap} + V_{res} = Ri_2$ e subtraindo uma equação da outra obtemos a resistência

$$R = \frac{2V_{ap}}{i_1 - i_2}$$

Utilizamos essa expressão no programa para calcular a resistência.

³OriginLab

Com a medida de resistência funcionando bem, mudamos do suporte da amostra para um minicriostato, a fim de fazer medidas de transporte eletrônico variando a temperatura. O controle da temperatura é feito através da exposição do interior do criostato a nitrogênio líquido para diminuirmos a temperatura da amostra e uma resistência na qual passamos uma corrente controlada, dissipando calor no interior do criostado, afim de aumentarmos a temperatura da amostra. No início controlamos manualmente a temperatura através de um gerador de corrente ligado ao aquecimento do criostato e conseguimos algumas curvas como o exemplo da figura 4.10.



Figura 4.10: Medida de temperatura na montagem do minicriostato com problemas de termalização.

A parte final da curva em baixa temperatura mostra uma diminuição residual da resistividade quando alcançamos a temperatura final de nitrogênio líquido a 77K, no entanto o efeito não vêm diretamente do nanofio, tendo como causa uma inércia da amostra em variar a temperatura. Assim, variando rapidamente a temperatura, o sensor acompanha essa variação enquanto a amostra demora mais para variar a temperatura e vemos esse efeito na saturação na parte destacada da curva da figura 4.10, onde a amostra ainda está em processo de termalização enquanto o sensor já está termalizado. Esse problema experimental tem o efeito de transladar as medidas em relação a seu valor físico real. Associado a esse problema temos dificuldade de estabelecer e manter uma temperatura fixa por um período razoável para que seja feita a termalização ponto a ponto na medida devido a um controle ineficiente de injeção de nitrogênio e aplicação de corrente, gerando o distanciamento do comportamento linear da resistência previsto para essas temperaturas.

A solução para esses problemas foi encontrada na introdução do controlador de temperatura Lakeshore 332 no experimento. O instrumento contém um algoritmo PID⁴ embutido que permite um controle automático desse tipo de sistema. Ilustramos o funcionamento do sistema com uma imagem simples do dia a dia lembrando o problema de regular a temperatura da água de um banho. O P realiza uma primeira regulagem, que equivale a ligarmos "'a torneira quente e um pouco da fria"'. Claro que se conhecermos o chuveiro esse chute inicial será melhor e o sistema PID tira proveito dessa observação quando podemos colocar parâmetros iniciais no algoritmo. O I e o D são regulagem mais finas que dizem respeito à distância que a temperatura está de seu destino final e a taxa de aproximação desse objetivo, que equivale ao ajuste fino de temperatura que fazemos no chuveiro em nossa analogia. Assim o ajuste que precisava ser feito ponto a ponto manualmente pôde ser automatizado.

Essa tecnologia permite que possamos fazer nossas medidas de forma mais precisa em um tempo viável, já que o controle automático é muito mais rápido que o manual. Fizemos a automação do sistema que consiste em um programa em LABVIEW para a interface GPIB do instrumento que fixa uma temperatura e espera uma termalização por alguns minutos antes de realizar uma medida. Obtivemos resultados parciais apenas, já que não tínhamos controle automatizado ainda sobre a injeção de nitrogênio e tínhamos que abrir e fechar constantemente a válvula do tanque de

⁴Proportional Integral Differential



Figura 4.11: Foto da montagem do minicriostato com controlador de temperatura.

nitrogênio e isso tornava as medidas com muitos pontos inviáveis.

Nesse ponto tínhamos que mudar o criostato e o sistema de injeção e levaria muito tempo. Optamos por fazer algumas medidas de magnetoresistência que serão descritas na seção seguinte, e para continuar o trabalho iniciado com medidas variando a temperatura, recorremos a um sistema comercial disponível na instituição PPMS⁵ que será descrito na seção 4.4.

4.3 Medidas de magnetoresistência com o Lockin

Aproveitando parte da montagem anterior, tentamos fazer medidas de magnetoresistência do nanofio utilizando o multímetro Keithley 2400. Porém, tínhamos a intenção de reproduzir o resultado do grupo do salto na inversão da magnetização conforme descrito em [31] e o multímetro não tinha a precisão suficiente para medir o salto da magnetização e introduzimos o amplificador lockin que têm uma precisão muito maior. O Lockin é um instrumento designado especificamente para melhorar

⁵Physical Properties Measurement System (Quantum Design)



Figura 4.12: Foto do criostato que está sendo montado para futuras medidas de transporte.

a relação sinal-ruído em medidas ruidosas. O funcionamento consiste em enviar um sinal de referência e um que passa pela amostra e, ajustando uma possível diferença de fase dos sinais, integra-se o resultado e nesse processo os ruídos do sinal que passam pela amostra são parcialmente anulados pela referência. Utilizamos o modelo da Signal recovery 7265 e montamos o circuito da figura 4.13 para obtermos informações sobre a resistência.

Utilizamos a fonte de tensão do próprio Lockin e colocamos uma resistência de valor muito mais alto R_{ref} que a resistência do nanofio R_{fio} , com a finalidade de estabelecer uma corrente constante no sistema mesmo com a variação na resistência



Figura 4.13: Diagrama do circuito da medida de resistência com o lockin.

do nanofio, que é pequena. Medindo a tensão somente no nanofio, conseguimos o valor da resistência pela lei de Ohm, utilizando a corrente suposta constante do sistema.

Para gerar o campo magnético, utilizamos o eletroímã GMW Magnetic Systems modelo 5403 alimentado pela fonte de corrente KEPCO BOP20-50 que aplicava um máximo de 20 Ampères de corrente, gerando um campo de pouco mais de 1 Tesla. Fizemos a automatização, como nos casos anteriores, utilizado a interface GPIB e a linguagem LABVIEW, e fizemos um rotina que aplicava valores de campo passo a passo e adquiria a medida do lockin. Conseguimos apenas uma medida boa com esse sistema que está na figura 4.14.

Essa medida foi feita em um nanofio de cobalto de 50nm com campo aplicado em um ângulo de 70 graus com o eixo do fio. Repare que existe uma pequena queda no valor da resistência simétrica em zero e esse resultado reproduz o salto da magnetização (ver setas na figura), discutido em [31], e só pode ser medido devido à introdução da precisão do lockin. Chegamos a incluir também o controlador de temperatura no programa, porém não chegamos a utilizar essa integração.

As montagens descritas nas últimas seções foram essenciais para entendermos o que estávamos medindo exatamente e como isso deve ser feito. O processo que leva da ideia da medida até o resultado da curva experimental foi percorrido, e



Figura 4.14: Medida de magnetoresistência com o lockin e eletroíma em temperatura ambiente.

nele aprendemos inúmeros detalhes. Entretanto estávamos ficando sem tempo e, associado à pane da fonte do eletroímã que nos impediu de continuar as medidas ⁶, nos voltamos para o sistema comercial que resolve todos esses problemas envolvidos e o descrevemos na próxima seção.

4.4 **PPMS**

O Physical Properties Measurement System, PPMS, é um sistema de medidas integrado fabricado pela Quantum Design que permite inúmeras opções para estudos experimentais em matéria condensada. A figura 4.16 mostra uma foto do sistema.

O cilindro grande é o criostato do instrumento que contém uma bobina supercondutora capaz de alcançar 7 Tesla de campo magnético. Podemos trocar o 'insert', local onde colocamos a amostra, para diferentes tipos de medida, como medidas de

 $^{^{6} \}mathrm{que}$ ate o momento da redação deste trabalho ainda não retornou da manutenção.



Figura 4.15: Painel do programa em Labview que controla uma medida de resistência variando o campo e a temperatura.

magnetização como um VSM⁷, medidas com hélio 3 a baixíssima temperaturas na faixa de miliKelvin, entre outras. No nosso caso, escolhemos a opção de medida de resistividade com motor de rotação. A opção permite medirmos a resistência dos nanofios na faixa de 300 a 2 Kelvin utilizando hélio líquido, podendo manter em até 8 Kelvin por longos períodos para realizar outras medidas. A medida de resistividade é realizada medindo tensão positiva e negativa e fazendo uma média, como descrito no sistema manual da seção 4.2. Temos também a opção de girar a amostra durante a medida com o criostato frio, o que nos permite fazer medidas de magnetorresistência anisotrópica e todas essas funcionalidades estão automatizadas em um programa do fabricante.

Mesmo com toda a integração, uma vez pronto o nanofio, uma medida da curva de temperatura de 300 a 2 Kelvin dura em torno de 6 horas. Além disso, o instrumento

⁷Magnetômetro de amostra vibrante



Figura 4.16: Foto do PPMS.

introduz a necessidade de mais uma etapa muito delicada na produção da amostra, que diminui significativamente a taxa de sucesso de medidas. O porta amostra do PPMS é bem pequeno e a solução encontrada foi introduzir uma nova peça menor que deveria ser cortada após a deposição (figura 4.17).

Essa interação mecânica com o nanofio rompe em torno de um terço dos nanofios promissores, diminuindo ainda mais o volume de nossas medidas e, mesmo quando o nanofio não se rompe completamente, é comum acontecer variações bruscas na resistência durante o experimento. Atribuímos esses fenômenos a problemas no contato entre o nanofio e o filme de ouro que são comuns em experimentos com



Figura 4.17: Preparação da amostra para colocação no PPMS.

filmes. Assim, o cobalto tem um contato melhor com o ouro que o níquel, que por sua vez é melhor que o cobre, e essa superiodade aparece não só na quantidade de nanofios produzidos na deposição, mas também por problemas durante a medida como no exemplo do nanofio de cobre da figura 4.18. A medida foi feita subindo a temperatura e, além das oscilações da resistência durrante a medida, alguns pontos simplesmente não foram medidos, característico de nanofios queimados. Em outros pontos forma medidas resistência muito altas, aglomeradas em temperaturas específicas, que foram excluídas da figura para melhor visualização dos da maioria dos pontos entre 30 e 40 ohms. Imaginamos que essas variações possam ser atribuídas a contrações e dilatações térmicas do sistema durante a medida, que reforçam o problema do contato.

Todas essas dificuldades, somadas às outras citadas desde o início deste capítulo, tornam a medida de nanofios algo bastante trabalhoso e sutil. A prova disso é que conseguimos fabricar com taxa razoável de sucesso apenas nanofios de cobalto, enquanto foi possível fazer apenas uma medida variando a temperatura de cobre, duas de níquel e nenhuma de ouro no tempo que tivemos o equipamento disponível. No próximo capítulo, vamos analisar os resultados obtidos da resistência em função



Figura 4.18: Medida em temperatura de um nanofio de cobre que teve sua resistência alterada durante a medida

da temperatura para nanofios de cobalto.

Capítulo 5

Resultados e discussão

5.1 Eletrodeposição e curvas I vs V

Durante a descrição da preparação da amostra no capítulo anterior, já percebemos inúmeras dificuldades experimentais em nossas medidas. O padrão randômico dos nanofuros na membrana adquirida comercialmente e a qualidade e espessura do filme de ouro depositado por sputtering são dois exemplos de dificuldades que contribuem no experimento de eletrodeposição. Entretanto, os nanofios metálicos apresentam um padrão de resultados de deposição coerentes, cada metal apresentando tempos de contato do fio com a parte fina da membrana em tempos equivalentes de uma amostra para outra, mantidos os mesmos parâmetros de deposição como podemos ver na tabela mostrada abaixo.

Produção de nanofios por eletrodeposição				
Material	média de contato(seg)	Desvio Padrão	N^o de amostras	Potencial apl.(V)
Cobalto	118	45,67	28	-1
Cobre	343	129,51	19	-0,8
Níquel	1343	223,31	9	-1

Tempo de eletrodeposição e potencial aplicado dos materiais utilizados.

As soluções utilizadas foram 120g/L de $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ e 45g/L de H_3BO_3 para nanofios de cobalto, 238g/L de $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ e 21gL de H_2SO_4 no caso do cobre e 120g/L de $NiSO_4 \cdot 6H_2O$ e 45g/L de H_3BO_3 para o níquel com as receitas retiradas das referências [16] [22] [38].

O número de amostras na quarta coluna mostra aquelas amostras que obtiveram o contato elétrico tal como descrito no capítulo 4. Colocamos nesses resultados todas as amostras que tiveram queda de corrente, mesmo que não tenhamos conseguido medir a resistência depois. As amostras de ouro não obtiveram um resultado consistente, ora apresentando quedas muito rápida em torno de 100 segundo, ora levando mais de 30 minutos para obtermos o resultado. Os nanofios de ouro que conseguimos fazer medidas de resistência, apresentadas a seguir, tiveram uma queda mais rápida. Acreditamos que a solução utilizada de 0.1g de $HAuCl_4$ com ácido bórico em nível de saturação, como em [14], não é boa o suficiente, e devíamos recorrer a uma outra receita em trabalhos futuros.

O cuidado em cada etapa de preparação é essencial para conseguirmos resultados e tempos de eletrodeposição coerentes, mas mesmo um preparo cuidadoso não isenta o sistema de fatores irreprodutíveis na resistência medida. Podemos citar os seguintes fatores que contribuem para a dificuldade na medida de resistência do nanofio:

 Nossa incapacidade de colocar novos eletrodos no nanofio impede uma medida de quatro pontas e o sistema que devemos considerar inclui os contatos entre cobalto e ouro, podendo ser modelado como três resistências em série:

Aqui, R_{cnt1} representa a resistência de contato ouro-cobalto na membrana espessa, R_{cnt2} a resistência de contato na membrana fina e R_{fio} é a resistencia do fio. Pensando no processo de eletrodeposição, temos ainda a complicação de uma resistência ser diferente da outra, já que o contato no depósito do início



Figura 5.1: Modelo do experimento considerando as resistências de contato.

da formação do fio é melhor que o contato feito na membrana mais fina, já que no último caso interrompemos a eletrodeposição logo depois.

 A possibilidade de se formarem alguns fios ao invés de um, e nesse caso temos de considerar circuitos em pararelo ao circuito da figura 5.1.

Essas dificuldades tiveram um efeito mais drástico na determinação da resistência de cada amostra e acreditamos ser difícil fazer afirmações, dentro dos nossos dados experimentais, sobre o valor de resistência dos nanofios. A exceção é o nanofio de cobalto, para a qual temos 12 amostras medidas e resultados anteriores obtidos pelo grupo [31] no mesmo sistema que dizem que em temperatura ambiente sua resistência é $R \approx 300\Omega$. Utilizaremos esses valor para o cobalto e deixamos os outros materais para comparações qualitativas.

Medimos nanofios de Co, Cu, Au e todas as amostras medidas apresentaram comportamento ôhmico ou metálico, tal como esperado.

A partir daqui podemos explorar de maneira breve a diferença do nanofio para o material bulk em posse do valor da resistência dos nanofios. Comparando com



Figura 5.2: Curvas de corrente (I) por potencial aplicado (V) de nanofios de cobalto e ouro.

os valores para a resistência bulk de qualquer metal, o nanofio sempre terá uma resistência maior. Entretanto, ainda deve valer a lei de Ohm pelo caráter difusivo do transporte que mostramos anteriormente, e a resistência medida do nanofio deve valer:

$$R = \rho_{fio} \frac{4L}{\pi D^2},\tag{5.1}$$

onde L é o comprimento do nanofio, que nosso caso vale $L = 6\mu m$, e D o diâmetro, D = 50nm[31].

A diferença fundamental está em explicar como $\rho_{fio} \neq \rho_0$, onde ρ_0 é a resistividade do material bulk. Essa tarefa foi realizada em [32], onde o autor apresenta uma expressão calculada a partir de considerações sobre o espalhamento dos elétrons de transporte na superfície do material para a resistividade do nanofio em termos da resistividade bulk do material ρ_0 , o comprimento L, o livre caminho médio L_{lcm} e o diâmetro do nanofio D:

$$\frac{\rho_{fio}}{\rho_0} = 1 + 0.46L_{lcm} \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{D}\right).$$
(5.2)



Figura 5.3: Curva de corrente (I) por potencial aplicado (V) de um nanofio de cobre.

Inserindo esta equação em 5.1 temos que a resistência medida no nanofio deve ser:

$$R = \rho_0 \frac{4L}{\pi D^2} + 0.46 \frac{4L}{\pi D^2} \rho_0 L_{lcm} \left(\frac{1}{L} + \frac{1}{D}\right), \tag{5.3}$$

Repare que o primeiro termo é a resistência do material bulk, e o segundo faz uma correção em termos dos parâmetros introduzidos para explicar o espalhamento de superfície. Usando $\rho_0 = 6.10^{-8}\Omega m$ da resistividade do cobalto bulk, L = 6 μ m, D = 50nm e a resistência medida R = 307 +- (2) Ω , podemos calcular o livre caminho médio L_{lcm} do nanofio de cobalto que resulta em 71+-(4,58)nm, sendo um resultado bem razoável para metais, e é um valor que será utilizado posteriormente.

5.2 Magnetoresistência

A maneira mais direta de obtermos informações sobre a magnetização da amostra é através da medida de magnetização. Porém, em nosso sistema não somos capazes de isolar um fio para medirmos em um magnetômetro, e mesmo se conseguísemos o instrumento não teria precisão suficiente para a medida, e a nossa abordagem con-



Figura 5.4: Curvas de magnetoresistência de nanofios de cobalto com campo magnético aplicado perpendicular e longitudinalmente ao eixo do fio medido no PPMS.

siste em verificar propriedades magnéticas através do comportamento dos elétrons no nanofio. Devemos, portanto, recorrer aos fenômenos de magnetoresistência para discutirmos a estrutura do material. Classicamente, a magnetoresistencia pode ser entendida como o efeito da deflexão causada pela força de Lorentz no elétron transportado ¹ e ocorre também em metais não-magnéticos. Estamos interessados na magnetoresistência anisotrópica, característica medida nos nanofios e restrito a materiais ferromagnéticos. As medidas de magnetoresistência foram feitas na montagem do criostato pequeno e no PPMS tal como descrito no capítulo 4.

Medimos poucas amostras e reproduzimos a curva de magnetoresistência do nanofio de cobalto em diferentes ângulos de aplicação de campo magnético. Apresentamos nosso resultado na figura 5.4:

Partindo sempre desta figura, faremos diversas considerações sobre a magnetização

 $^{^{1}}$ Apêndice XXX

do nanofio de cobalto e ilustraremos os fenômenos medidos com ajuda de alguns artigos recentes.

A curva em forma de sino mostra a variação da resistividade conforme aplicamos um campo formando um ângulo Θ de 90 graus com a corrente que passa pelo fio, enquanto a outra mostra a mesma variação no caso $\Theta = 0$. A curva é semelhante à do filme de cobalto e suas características foram discutidas em 3.4.2 com destaque para a paridade e a presença de dois picos que representam a histerese. Repare também que a curva em forma de morro apresenta uma inflexão próximo a 1 Tesla, confirmada no resultado em campos altos.

A diferença na magnetoresistência nas medidas com campos perpendiculares e paralelos ao fio se dá pela contribuição da anisotropia magnética, no caso de campo e eixo do fio serem perpendiculares. Se aumentarmos o módulo do campo magnético aplicado, veremos que a curva em forma de morro tem realmente uma inflexão e torna-se uma reta com coeficiente angular menor para campos maiores. Para valores campo acima desse valor crítico, existe um modelo baseado em interações com mágnons que descreve bem o comportamento experimental[5], enquanto a parte em forma de morro descreve a competição entre um alinhamento dos spins do material em direção ao campo aplicado ou ao eixo fácil do nanofio.

Esse fenômeno pode ser aproveitado do ponto de vista experimental para observarmos os efeitos da magnetoresistência anisotrópica no nanofio de cobalto. Medimos a resistência variando o ângulo da amostra em relação ao campo aplicado e utilizamos um valor alto de campo para que estivéssemos certos que a magnetização da amostra estivesse saturada (0.5 Tesla é suficiente), e assim esperamos obter informações sobre a resistividade com origem na anisotropia do nanofio ρ_{AMR} . Utilizamos o motor de passo acessório do PPMS e medimos a resistência variando o ângulo entre o campo (de saturação) e o fio, na temperatura de 8 Kelvin, veja a figura 5.5.

Repare que a medida se repete de 90 em 90 graus como esperado. A expressão



Figura 5.5: Medida da resistência do nanofio de cobalto conforme a variação do ângulo de aplicação do campo em relação ao eixo do fio medidas no PPMS.

fenomenológica que prevê com precisão essa contribuição em termos de medidas de resistividade perpendiculares e paralelas é dada em referências básicas sobre magnetismo[26] e prevê com precisão o comportamento observado:

$$\rho_{AMR} = \rho_{\perp} + [\rho_{\parallel} - \rho_{\perp}] \cos^2 \Theta \tag{5.4}$$

Voltando para a equação 5.4, a pequena quantidade de pontos da medida esconde um efeito interessante. Recorremos ao artigo do nosso grupo[31] para reproduzir uma medida mais completa na figura 5.6

No caminho da saturação para campo nulo existe um ponto onde a resistividade cai acentuadamente, antes de campo zero, e o mesmo acontece na direção contrária. Esse fenômeno aponta para a inversão da magnetização, com formação de uma estrutura de vórtice de spins durante a dinâmica da inversão[31].

No entanto, a resistividade não é unicamente definida quando temos valores próximos de H = 0, e dependendo do histórico de aplicação do campo temos resultados



Figura 5.6: Salto da magnetização em curvas de magnetoresistência de nanofios de cobalto. [31]

diferentes. Esse fenômeno é análogo a histerese na curva M x H e isso significa que quando definimos a equação para resisitividade produzida pela anisotropia magnética (equação 5.4) estamos desconsiderando a formação dos domínios por efeito da anisotropia apresentados no capítulo 3. O valor de $\rho(0)$ não está bem definido, pois o estado de magnetização de uma amostra multidomínio desmagnetizada não é único. [26]

5.3 Curvas de resistência por temperatura

Essa seção contém os principais resultados do trabalho e conseguimos medir ao todo 12 amostras. As discussões são feitas em termos dessas amostras, e nos preocupamos em dar ênfase às análises mais específicas ao cobalto, que temos 5 amostras bem sucedidas e as medidas são de qualidade bem superior aos outros materiais. Além do cobalto, mostramos curvas de nanofios de ouro, níquel e cobre que mostram bem a dificuldade de obtermos bons resultados. Assim, nossos resultados são baseados em poucas amostras, porém tomamos o cuidado de fazer afirmações baseadas na literatura especializada, principalmente em [4] e [18] e a análise desta seção segue as



Figura 5.7: Medidas de nanofios de cobalto.

mesmas linhas dessas referências. Um aspecto diferente para um efeito no cobalto em baixa temperatura, é um mínimo na resistência do nanofio que não foi observada nessas referências, da qual temos 4 exemplos em amostras diferentes e ainda será objeto de futuras investigações.

5.3.1 Apresentação dos resultados

No capítulo 4, principalmente nas seções 4.3 e 4.4, descrevemos como obtivemos curvas experimentais de resistência em função da temperatura do nanofio. Como citado naquele capítulo, ainda buscamos melhorias na nossa montagem manual e os dados gerados para esse trabalho no PPMS são ainda superiores, principalmente por chegarem a temperaturas de hélio líquido e não nitrogênio. A figura 4.18 foi nosso primeiro exemplo de medida no PPMS, e além desta medimos um total de 11 amostras, apresentadas nas figuras 5.7 - 5.13.

Como dito anteriormente, os nanofios de cobalto foram os que melhor se comportaram. Apenas dois nanofios tiveram o contato aberto durante a medida e conseguimos cinco amostras com dados completos sem qualquer alteração. No caso do níquel, fizemos apenas duas tentativas no PPMS, pois a eletrodeposição é mais lenta



Figura 5.8: Medidas de nanofios de cobalto 2.



Figura 5.9: Medidas de nanofios de cobalto 3.



Figura 5.10: Medidas do nanofio de níquel.



Figura 5.11: Medidas de nanofios de ouro.



Figura 5.12: Medidas do nanofio de cobre 1.



Figura 5.13: Medidas do nanofio de cobre 2.

e não estávamos conseguindo produzir outro fio com facilidade, sendo que apenas um obteve sucesso. Já os nanofios de ouro e cobre sempre variavam a resistência em saltos, ou partiam durante a medida e por isso vemos suas curvas incompletas.

As medidas foram feitas de 2 em 2 Kelvin em sua maioria, exceto as amostras número 34 de cobalto e 3 de níquel, onde medimos de 0.5 em 0.5 Kelvin em baixa temperatura e a amostra 3 de cobre que medimos de 4 em 4 Kelvin em acima de 20K e 1 em 1 abaixo dessa temperatura. A corrente aplicada foi de $10\mu A$ e as análises a seguir foram baseadas nos dados de partes dessas curvas.

5.3.2 Bloch-Grunëisen e a temperatura de Debye

O capítulo 2 foi inteiramente dedicado à justificação teórica das medidas de resistência quando variamos a temperatura, e a principal dependência foi dada pela contribuição da interação entre elétrons e fônons do material dada pela relação de Bloch-Grunëisen 2.32. Escolhemos o intervalo de temperatura de 15K a 100K e fizemos ajustes utilizando a expressão 2.32. Entretanto, a dependência em T^5 da resistência em baixas temperaturas não se confirmou, e os ajustes das curvas de Co, Cu, obtidas no PPMS, ficaram muito bons com uma expressão análoga à de Bloch-Grunëisen com expoente 3^2 :

$$\rho_{el-ph} = \alpha_{el-ph} \left(\frac{T}{\Theta}\right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx$$
(5.5)

A utilização de expoentes diferentes de 5 nos ajustes são encontrados na literatura[4][18][7]. A justificativa encontrada consistentemente em várias bibliografias diz respeito à aproximação feita no capítulo 2 sobre o ângulo de dispersão do espalhamento no momento da colisão ser considerado pequeno. Se esse ângulo tiver a possibilidade

²A referência [4] usa n = 5 em Cu.


Figura 5.14: Os quadrados são os resultados experimentais das medidas de resistência por temperatura de um nanofio de cobalto e a linha é obtida com o ajuste feito utilizando 5.5.



Figura 5.15: Os quadrados são os resultados experimentais das medidas de resistência por temperatura de um nanofio de cobre.

de ser grande, devido a proximidade com a esfera de Fermi, por exemplo[7], temos o processo Umklapp, tido como responsável pela mudança do expoente.

Para obtermos a curva na figura 5.14, usamos primeiramente a lei de Ohm e os valores geométricos do nanofio na expressão 5.1 para obtermos os dados experimentais em termos da resistividade. Supomos então a regra de Mathiessen, que diz que a resistividade total do metal é obtida pela soma das resistividades, nesse caso intrínseca ρ_0 dependente da estrutura do material e independente da temperatura, e a contribuição do espalhamento elétron-fônon ρ_{el-ph} dependente da temperatura: $\rho = \rho_0 + \rho_{el-ph}$. A seguir usamos a expressão 5.6 para a parte elétron-fônon e, tratando ρ_0 , Θ e α_{el-ph} como parâmetros livres, usamos uma aproximação para a integral[9] e variamos os parâmetros para conseguirmos a melhor curva ajustada.³ É interessante notar que os valores para a temperatura de Debye dos nanofios de cobalto e cobre de 50nm, medidas em uma amostra de cada, são $\Theta_{50nm} = 373.8K \pm$ $4.8 \ e \Theta_{50nm} = 311.9K \pm 2.8$ respectivamente. Esses resultados variam de acordo com o diâmetro do nanofio até o limite da temperatura de Debye para o material bulk, que no caso do cobalto e cobre valem $\Theta_{Co} = 385K \ e \Theta_{Cu} = 343.5K$. Os autores de [18] fazem um estudo mais completo para nanofios de níquel, onde medem a temperatura de Debye de fios de diversos diâmetros, e verificou-se que o comportamento não é nem mesmo crescente ou descrescente. Fica o alerta de que os valores para a temperatura de Debye são bastante sensíveis aos dados experimentais, no sentido que se mudarmos a posição de um ponto experimental levemente, ou desconsiderarmos alguns, mudamos drasticamente a temperatura de Debye do ajuste da curva, e os valores experimentais têm mais o mérito de mostrar faixas de valores razoáveis.

Os valores de α_{el-ph} e ρ_0 nos dão informações sobre a constante de acoplamento elétron-fônon e sobre a resistividade independente da temperatura. Na seção 5.1 mencionamos as dificuldades experimentais que nos impedem de associar ρ_0 imediatamente à resistividade do nanofio e não arriscaremos a fazer análises estatísticas. Uma forma de obter informações sobre a resistividade do nanofio em nosso sistema é baseada em muitos fios, tal como está descrito em [18].

Apesar da dificuldade de extrair valores precisos, podemos mostrar que o fenômeno é bem descrito pela análise que utiliza o modelo de Bloch-Grunëisen. Seguindo [4], e com a ajuda do parâmetro crítico R_D conseguido com a extrapolação da curva ajustada até o valor da resistencia na temperatura de Debye, fazemos o scalling das curvas do cobre e do cobalto que coicidem em apenas uma figura:

Em [4] essa mesma análise foi feita em nanofios de níquel de diversos diâmetros e em [18] os nanofios eram de cobre e prata de vários diâmetros. Nosso resultado

³Usando o pacote curve fitting do Matlab.



Figura 5.16: Scalling experimental das medidas dos fios de cobalto e níquel. $R_{4.2K}$ é a resitência medida em 4.2 Kelvin.

mostra que a análise também é valida no caso entre um nanofio magnético e um nãomagnético e mostra que a relação elétron-fônon descrevendo bem o comportamento térmico de materiais, sejam eles magnéticos ou não. Sendo assim, a contribuição ferromagética para a resistividade do cobalto e do níquel devem ser bem pequenas, se existirem.

5.3.3 Comportamento em baixas temperaturas

Na seção anterior estabelecemos que a interação com a rede é a principal contribuição para a resitência dos nanofios através dos fônons. Nessa seção, estamos interessados em separar outras contribuições para a resistência dos nanofios, e nos concentramos em temperaturas abaixo de 20K, onde podemos reconhecer e separar as contribuições com mais facilidade[18]. Iniciamos com a amostra 13 de cobre da figura 5.13, e utilizamos a fórmula para resitividade encontrada na seção anterior para ver como se comporta em baixas temperaturas.

É importante notar que a curva vermelha não é um ajuste, sendo apenas o valor



Figura 5.17: Dados da amostra 13 de cobre abaixo de 20K.

da função encontrada na seção anterior com os valores 15K até 100K, não levando em consideração os pontos de mais baixa temperatura. Assim, consideramos que a distância do ponto até a curva seja evidência de alguma contribuição além das incluídas no modelo de Bloch-Grunëisen. No caso do cobre, essa distância se apresenta na figura ora de um lado da curva, ora de outro lado, de uma maneira oscilatória. Desconhecemos se é um efeito do ruído do experimento, ou existe algum fenômeno associado, e necessitamos de mais amostras para qualquer discussão mais específica. Colocamos o exemplo aqui somente como comparação com os nanofios ferromagnéticos que apresentam comportamento distintos, descritos a seguir.

Níquel - Resitividade magnética

Ao contrário do cobre o nanofio de níquel apresenta um comportamento que pode ser identificado com uma justificativa teórica na literatura. A figura 5.18 mostra, da mesma forma que 5.16, os dados experimentais e a curva de resistência por temperatura extrapolada da curva ajustada dados de 15K a 100K, utilizando somente que $\rho = \rho_0 + \rho_{el-ph}$.

Vemos que quanto menor a temperatura, maior é a distância entre o que é previsto



Figura 5.18: Dados da amostra 13 de níquel abaixo de 20K.

pela curva ajustada e os dados experimentais. Podemos usar a regra de Mathiessen para o valor da resistividade total:

$$\rho = \rho_0 + \rho_{el-ph} + \rho_x, \tag{5.6}$$

com ρ_0 e ρ_{el-ph} como anterior e ρ_x é uma outra componente dependente da temperatura que a princípio é desconhecida.

O motivo principal para que a análise seja feita abaixo de 20K é conhecermos um modelo teórico que explique esse comportamento observado. O modelo é desenvolvido em linhas análogas às apresentadas no modelo de Bloch-Grunëisen no capítulo 2, no sentido de usar a equação de Boltzmann e descrever os termos de interação quânticamente. No caso da resistividade magnética o termo leva em consideração a interação entre elétrons e mágnons no material e segue a lei [24]:

$$\rho_{mag} = \frac{3\pi^5}{16} \left(\frac{\mu}{m}\right)^2 \frac{k_b^2 T^2 N^2 J^2(0)}{E_F^4} \frac{\hbar}{k_F} = BT^2 \tag{5.7}$$

Os parâmetros incorporados em B dizem respeito ao material específico e para nós o importante é a depêndencia com T^2 da resistência. Isolamos a contribuição para ρ_x

fazendo os dados experimentais menos a curva vermelha e fazemos o gráfico log-log do resultado plotado contra a temperatura na figura 5.19.



Figura 5.19: Dados experimentais do níquel plotados em escala logX logY. A curva ajustada em vermelho é uma reta com coeficiente angular aproximadamente 2.

Fazemos um ajuste com uma reta e descobrimos um coeficiente angular de 1.938 \pm 0.121, o que corrobora a lei quadrática ⁴ e o valor do parâmetro B no ajuste também condiz com o resultado obtido em [4] e portanto podemos identificar ρ_x com ρ_{mag} , tal como proposto pela equação 5.7.

Cobalto - Mínimo na resistência

O caso do nanofio de cobalto é diferente e as curvas medidas nesse caso apresentam um mínimo na resistividade, o que aponta para um fenômeno totalmente diferente do caso em que a resistividade satura. A figura 5.19 mostra as medidas em baixa temperatura para 4 amostras⁵.

Os espalhamentos elétron-fônon e elétron-mágnon são baseados na diminuição da resistividade com a temperatura e um aumento com a diminuição da temperatura,

⁴Lembramos que logy = alogx + resto implica $y = Bx^a$ com B = exp(resto).

 $^{^5}$ Não tínhamos dados abaixo de 10K para uma delas e o fenômeno não foi observado nessa amostra



Figura 5.20: Medidas dos nanofios de cobalto abaixo de 20K.

sendo algo inesperado. A análise baseada na regra de Mathiessen agora não é mais adequada, pois tal fenômeno domina completamente as outras contribuições, e podemos portanto trabalhar diretamente com a curva medida.

Existem pelo menos dois efeitos previstos teoricamente que reproduzem o comportamento observado:

- A lei de Mott que prevê um crescimento exponencial da resistividade como em um semicondutor, e tem raízes na desordem da estrutura cristalina do sistema que produz estados localizados em baixíssimas temperaturas, transformando um metal em um isolante.
- O efeito Kondo que prevê a resistividade proporcinal a logT, ocorrendo em metais com impurezas magnéticas. Contém um termo de espalhamento adicional elétron-spin da impureza nas equação de Boltzmann.[23]

Fizemos o ajuste da curva do cobalto para várias formas funcionais e obtivemos o melhor resultado para uma dependência logarítmica da resistência com a temperatura, apontando para a interação Kondo do material.



Figura 5.21: Curva experimental do nanofio de cobalto a partir da subida de reistência com diminuição da temperatura plotada em escala Y-logX. A curva ajustada mostra comportamento proporcional a logT.

Entretanto não é claro como o efeito aparece nos nanofios de cobalto. Existe a possibilidade do efeito ter sua origem associada ao contato entre o ouro e o cobalto em nossas amostras e não ser propriedade do fio propriamente dito. Diante dessa dúvida, realizaremos em futuro próximo novas medidas abaixo de 1K no PPMS utilizando hélio 3, com aplicação de campo magnético.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Neste trabalho, buscamos entrar em contato direto com uma área específica da mais recente pesquisa em física de nanoestruturas. Produzimos nanofios metálicos pela técnica de eletrodeposição e realizamos medidas de resistência variando a temperatura e o campo magnético aplicado.

Fiz amostras de nanofios de cobalto, níquel, cobre e ouro utilizando a técnica de eletrodeposição. Em seguida, montei um experimento que media as propriedades de transporte variando o campo e a temperatura da amostra utilizando um eletroímã e um minicriostato, e fiz a automatização usando a linguagem Labview. No entanto, havia limtes baixos para o campo e a temeratura aplicada, então realizei novas medidas de transporte variando temperatura e campo em um sistema comercial, o PPMS (Quantum Design), que extendia os limites.

Fomos capazes de entender e analisar as medidas realizadas, e os resultados obtidos reproduziram seus análogos na literatura. Assim, produzimos nanofios metálicos com comportamento ôhmico, que seguem a relação de Bloch-Grunëisen e que reproduzem as curvas de magnetoresistência dos materiais ´bulk´. Entretanto, nos três fenômenos citados, aparecem diferenças sutis introduzidas pela nanoestrutura:

- Primeiro, as medidas de resistividade de um único nanofio indicam que a resistividade do nanofio é superior ao do material bulk. Assim, usando um fio metálico de tamanho macroscópico, podemos utilizar o valor da resistividade e as fórmulas geométricas para o cilindro para calcularmos o valor da resistência do material, enquanto que o valor tabelado não é valido para nanofios. Vimos na introdução que, em termos mais teóricos, os nanofios são diferentes dos materiais 'bulk' por possuírem duas dimensões comparáveis ao comprimento de onda do elétron, causando o confinamento dos elétrons nessas direções. Os nanofios permanecem ôhmicos por causa da direção não confinada onde o transporte se dá por difusão, porém esse transporte será dificultado pela proximidade do elétron com a superfície do nanofio, que serve de barreira para o elétron. Apresentamos a fórmula para a resistividade do nanofio ajustada para o espalhamento de superfície na seção 5.1.
- Em relação às medidas de resistência variando a temperatura, a fórmula de Bloch-Grunëisen deve ter seu expoente modificado para reproduzir as curvas dos nanofios. Utilizando a modificação, conseguimos fazer bons ajustes dos dados e verificar que a temperatura de Debye do metal é diferente do material 'bulk'. Citamos artigos ao longo do texto que indicam uma variação da temperatura de Debye com o diâmetro do nanofio.
- Já as medidas de magnetoresistência apresentam uma pequena queda na resistência que representa o salto da magnetização, discutido na seçao 5.2. Esse fenômeno também é exclusivo dos nanofios, e se deve à formação de um vórtice dos momentos magnéticos no momento da queda da resistividade durante a mudança da direção da magnetização do material, causado pela geometria cilíndrica do nanofio associado às dimensões nanométricas.

Com esses resultados, alcançamos o objetivo de reproduzir experimentalmente as medidas reportadas em artigos recentes sobre transporte em nanofios metálicos. No decorrer do processo, encontramos um resultado que não foi relatado ¹ que consiste um mínimo na resistividade no nanofio de cobalto em baixas temperaturas, outra propriedade que não foi reportada em materiais homogêneos 'bulk'. Uma análise prévia feita na seção 5.3 indica a possibilidade de estarmos medindo o efeito Kondo no cobalto, porém é necessário fazermos um estudo mais detalhado.

Concluída a investigação do mínimo da resistividade, vamos expandir nosso estudo experimental e teórico para as nanoestruturas de zero dimensões, os pontos quânticos. Esses sistemas apresentam diferenças mais drásticas em relação ao material 'bulk' que os nanofios, e seu comportamento revela de forma concreta a natureza quântica da matéria. No Apêndice 2, apresentamos os limites teóricos dos fenômenos que medimos nesse trabalho, dando o exemplo do Efeito Hall Quântico e da quantização da condutância. Ao final, mostramos que não é possível medirmos esses efeitos nos nanofios (pelo menos com diâmetros de até 50nm) e que devemos buscar alterar nossos métodos experimentais, com uso de litografia eletrônica, a fim de alcançar fios de diâmetros e/ou junções bem menores.

¹Até onde vai nosso conhecimento.

Apêndice 1

Neste apêndice justificamos a passagem de 2.20 para o Hamiltoniano 2.21. O primeiro passo é introduzir os operadores de criação e aniquilação a^+ e a para bósons e realizamos essa tarefa lembrando o tratamento do oscilador harmônico quântico. Em textos básicos de mecânica quântica, como [34], vimos que o Hamiltoniano do oscilador harmônico pode ser escrito como:

$$H = \hbar\omega(a^+a + \frac{1}{2}), \tag{6.1}$$

 com

$$a^{+} = \frac{1}{(2\hbar\omega)}(\omega q^{*} - ip), a = \frac{1}{(2\hbar\omega)}(\omega q + ip^{*}),$$
 (6.2)

onde ω é a frequência, $p \in q$ são os operadores de momento e posição do oscilador harmônico.

O Hamiltoniano dos fônons em um cristal é o somatório em k fônons de (equacao), utilizando cordenadas normais e, invertendo nuemor, vemos que:

$$Q_k = \left(\frac{\hbar}{2\omega_k}\right)^{1/2} (a_{-k}^+ + a_k), \tag{6.3}$$

onde Q_k é a coordenada normal do k-ésimo oscilador.

No caso dos férmions, também podemos definir operadores de criação e aniquilação

 (c^+, c) que satisfazem o princípio de Pauli, e escrever o Hamiltoniano de elétron como a soma de Hamiltonianos de um elétron $h(r_l)$, que no caso de conservação de spin e elétron de Bloch²:

$$\sum_{l} h(r_l) = \sum_{kk} < k |h| k > c^+ c(6.4)$$

Voltando para a quação 2.20, citamos no capítulo 3 que o Hamiltoniano da interação elétron-fônon é o somatório em todos os íons α , as células de Wigner-Seitz n e os elétron l do segundo termo daquela equação:

$$H_{el-ph} = \sum_{\alpha nl} s_{n\alpha} \cdot \nabla V_{\alpha}(r_l - R_{n\alpha}), \qquad (6.5)$$

onde V_{α} é o potencial do íon α .

O termo $s_{\alpha n}$ pode ser encontrado através das equações de movimento dos fônons e vale [23]:

$$s_{ni}(t) = \frac{1}{\sqrt{NM_{\alpha}}} \sum_{jq} Q_j(q,t) e_{\alpha i}^{(j)}(q) exp(iq \cdot R_n), \qquad (6.6)$$

onde que Q_{jq} é posição em coordenadas normais do fônon e qj indicam o j-ésimo fônon na posição q e M_{α} é a massa do α -ésimo íon.

No caso dos elétrons, vemos que o único termo que depende do elétron é $V_{\alpha}(r_l - R_{n\alpha}$ e comparando com 6.4 vemos que h é justamente este operador, e fazendo a expansão de Fourier do potencial, temos uma expressão para os elementos de matriz do operador:

$$< k |\nabla V_{\alpha}|k > = \sum_{\kappa} exp(-i\kappa \cdot R_n) V_{\alpha\kappa} i\kappa < k |exp(i\kappa \cdot r)|k > .(6.7)$$

²Descritos apenas pelo momento k.

Inserindo essa expressão em 6.5, unimos as exponenciais e usamos:

$$\sum_{n} exp[i(q-\kappa)_n] = N \sum_{K_m} \delta_{\kappa,q+K_m},$$
(6.8)

e o somatório em κ contém somente o termo $\kappa = q + K_m$ diferente de zero. Inserimos então funções de Bloch para $|k\rangle$ e notamos que, à parte do fator $exp[i(k + q + K_m - k) \cdot r]$, o integrando contém apenas a função periódica da rede $u^*_{n(k,r)u_n(k,r)}$, e segue que a integral é diferente de zero apenas quando $k' = k + q + K_m$. Reunindo essas informações e 6.3, a equação 6.5 se torna:

$$H_{el-ph} = -\sum_{\kappa\alpha K_m jq} \sqrt{\frac{N}{M_{\alpha}}} V_{\alpha,q+K_m} i(q+K_m) \cdot e_{\alpha}^{(j)}(q) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{qj}}}$$
$$\times \int u_n^*(q+K_m+k,r) u_n(k,r) d\tau (a_{-qj}^++a_{qj}) c_{k+q+K_m}^+ c_k.$$

O último passo é o mais importante para a discussão dos nossos resultados. O vetor K_m representa um vetor que devemos somar ao resultado do espalhamento para compensar uma mudança na célula de Wigner-Seitz. Isso quer dizer que se o espalhamento do elétron pelo fônon pode mudar a posição do elétron de maneira que esse esteja ocalizado na mesma célula de Wigner Seitz, chamado processo Normal, ou eu alguma outra célula, chamado processo Umklapp 6.1.

Consideramos aqui somente processos normais, e colocando $K_m = 0$ temos o resultado que procurávamos 2.21 e 2.22:

$$H_{el-ph} = -\sum_{\kappa\alpha jq} \sqrt{\frac{N}{M_{\alpha}}} V_{\alpha,q+} i(q+) \cdot e_{\alpha}^{(j)}(q) \sqrt{\frac{\hbar}{2\omega_{qj}}}$$
$$\times \int u_n^*(q+k,r) u_n(k,r) d\tau (a_{-qj}^+ + a_{qj}) c_{k+q}^+ c_k.$$



Figura 6.1: Processo normal $(\kappa = \kappa + q)$ e processo umklapp $(k = k + q + K_m)$ na primeira zona de Brillouin de uma rede hexagonal bidimensional.[23]

Apêndice 2

Nesta seção discutiremos os limites teóricos do nosso sistema e daremos exemplos práticos dos novos efeitos que podem ser exlorados no futuro. Tornando os nanofios menores, alguns fenômenos não observados em nosso sistema se tornam aparentes, onde destacamos a quantização da resistência e o efeito Hall quântico.

Os limites da lei de Ohm começam a ser explorados quando o nanofio tem dimensões geométricas comparáveis ao comprimento de onda de Broglie³, ao livre caminho médio do elétron ou o comprimento de relaxação de fase⁴. Nesse limite, chamado mesoscópico, aparecem os fênomenos fenômenos físicos associados, por exemplo, à quantização das densidades de estado do material conforme descritas na figura 1.3 da itnroducao. Discutiremos primeiro o caso da quantização da condutância e tentaremos relacionar com nossas medidas.

O livre caminho médio e a densidade de estados são determinantes no fenômeno da quantização da condutância. Voltando à lei de Ohm 5.1, se diminuirmos o comprimento do nosso fio aproximando-o de zero, teríamos uma previsão de resistência zero, o que não concorda com os experimentos. Podemos separar 3 estágios estágios característicos, ilustrados pela figura 5.17:[8]

A figura (a) mostra o limite balístico de transporte, explicado pela fórmula de Landauer para a resistividade:

 $^{^{3}\}mathrm{Relacionada}$ à densidade de estados.

⁴Relacionada a coerência da fase dos elétrons.



Figura 6.2: Regimes de transporte.

$$R = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{M}.\tag{6.9}$$

O parâmetro M representa a hipótese fundamental do modelo que supõe o transporte sendo feito por bandas discretas, e uma expressão simples para determinar seu valor é:

$$M = Int \left[\frac{k_F L}{\pi}\right],\tag{6.10}$$

onde k_F é o vetor de onda de Fermi e *int* representa a parte inteira do termo entre colchetes. No caso de apenas uma banda de condução temos M = 1 e a resistência toma o menor valor possível de 12,9 $k\Omega$ que é o valor da resistência de contato.

Na parte (b), adicionamos uma barreira túnel ao regime balístico e a equação de Landauer se torna:

$$R = \frac{h}{2e^2} \frac{1}{MT}.\tag{6.11}$$

Introduzimos T como o termo da probabilidade de transmissão de um condutor balístico ao outro através da barreira. Unindo várias barreiras pode-se mostrar que:

$$T = \frac{L}{L - L_{lcm}},\tag{6.12}$$

onde L_{lcm} é o livre caminho medio e L é o comprimento da amostra como na figura 5.17. Para recuperarmos o regime balístico fazemos T = 1, correspondendo a ausência de barreira com chance de espalhamento muito pequena e corresponde ao caso onde $L \ll L_{lcm}$.

A letra (c) mostra o regime ôhmico neste ponto de vista, com cada ponto no interior do condutor representando uma barreira. Em termos analíticos a equação de ohm é recuperada usando as expressões 5.10 e 5.12, e substituindo na fórmula de Landauer:

$$R = \frac{L + L_{lcm}}{D} \frac{1}{e^2 N_s (v_F L_{lcm} / \pi)},$$
(6.13)

onde fazemos a aproximação para M grande $M \approx k_F D/\pi$, N_s é o termo de proporcionalidade e v_F é a velocidade de fermi, onde usamos $v_F = hk_F$. Identificando $D_{diff} = v_F L_{lcm}/\pi$ como coeficiente de difusão e usando a relação de Einstein $\frac{1}{\rho} = N_s D_{diff}$ recuperamos a lei de ohm, como soma da contribuição

de contato com a contribuição do nanofio propriamente dito.

$$R = R_{cnt} + R_{fio} = \rho \frac{L}{D_{diff}} + \rho \frac{L_{lcm}}{D_{diff}}$$
(6.14)

Essa teoria apresenta nossos nanofios como um limite infinito de barreiras túnel, que somadas apresentam o regime difusivo da lei de ohm. No caso dos fios de cobalto, se conseguirmos realizar o caso experimental de nanofio com comprimento $L \ll 70nm$, menor que o livre caminho médio dos elétrons calculado na seção 5.1, poderíamos ir em direção ao regime balístico com T valendo quase 1. Nesse caso, podemos utilizar a aproximação de elétrons quase-livres para calcular M do nanofio de cobalto medido. Nessa aproximação temos:

$$k_F = \frac{3,63}{r_s/a_0} Ang^{-1}, \tag{6.15}$$

com

$$\mathbf{r}_s = \left(\frac{3}{4\pi n}\right)^{1/3}, \ (6.16)$$

onde a_0 é o parâmetro de rede do elemento e n é o número de elétrons que participam da condução por unidade de volume, dado em termo do número de elétron por átomo n_{at} , massa atômica A e densidade de massa ρ_m do material[?]:

$$n = 0.66022 \cdot 10^{24} \frac{n_{at}\rho_m}{A} \tag{6.17}$$

A constante é o número de Avogrado, e considerando o cobalto com valência 2, $n_{at} = 2$, $a_0 = 2.51 Angs$ e $\rho_m = 8.9g/cm^3$ e usando 5.15 achamos $\frac{r_s}{a_0} = 4.34$ e 5.14 nos diz o valor do vetor de onda de Fermi $k_F = 0.83 Ang^{-1}$. Inserindo este na equação para o número de bandas 5.10 achamos M = 132. Assim temos no regime balístico a resistência do nanofio de cobalto com comprimento muito menor que o livre caminho médio dos elétrons:

$$R = \frac{12,9k\Omega}{M} = 97.27\Omega \tag{6.18}$$

Sabemos que a aproximação para elétron-livres têm suas limitações, e a previsão poderia melhorar levando em consideração refinamentos para a estrutura de banda e a densidade de estados, por exemplo. Além disso, o modelo é localmente bidimensional quando M depende do diâmetro do fio, enquanto o fio tem as três dimensões, mas sabendo dessas restrioções, acreditamos que o valor encontrado 5.17 para a resitência nos dá pelo menos uma boa primeira idéia da grandeza da quantidade M de bandas presentes no sistema. Um valor pequeno de M, bem menor que o encontrado em nosso experimento imaginário de nanofio de cobalto balístico, assegura que quando variamos o potencial aplicado na ordem da distância das bandas, podemos incluí-las e excluí-las, com M variando por números inteiros e gerando a curva carcterística I por V em forma de platô da quantização da condutância como na figura 5.18[?].



Figura 6.3: (a) é a variação do número de bandas de condução ao longo do tempo quando afastamos a ponta da amostra de ouro no arranjo em (b)

Afastando a ponta (tip) da amostra metálica (sample) no arranjo mostrado

em 5.18 (b), os autores medem a resistência do sistema ao longo do tempo e formam a curva (a). Dessa forma podemos formar nanofios tão pequenos em diâmetro e comprimento que se tornam pontos quânticos metálicos.

Concluindo, devemos olhar para as dimensões caracterísicas: livre caminho médio do elétron L_{lcm} , comprimento de onda de de Broglie λ^5 e a coerência de fase L_{ϕ} para procurarmos o limite do nosso sistema de nanofios ôhmicos. Medidas restringindo o tamanho do condutor já foram feitas para metais em 1966 e semicondutores e o fenômeno da quantização da resistência descrito foi observado nesses sistemas semelhantes ao nosso.

O efeito Hall quântico também aparece como um limite possível para a física do nosso sistema de nanofios metálicos e o campo magnético também revela estados quantizados como a resistividade de Landauer descrita anteriormente. O efeito de campos magnéticos muito grandes é semelhante ao de um potencial confinante quando discretiza os estados de energia do material. O efeito Hall quântico prevê elétron presos em órbitas dentro do material, ocupando energias discretas, chamadas níveis de Landau, e ocorre a partir do efeito Hall no limite $B >> \mu^{-1}$, onde μ é a mobilidade do elétron, dada pela fórmula $\mu = \frac{|e|\tau_m}{m^*} e \tau_m$ é o tempo de relaxação dado pela velocidade de Fermi e o livre caminho médio do elétron $\tau_m = \frac{L_{lem}}{v_F} = \frac{m^*}{\hbar k_F}$.

Unindo as equações anteriroes temos $\mu = \frac{|e|L_{lem}}{\hbar k_F}$, e usando $k_F = 0,83Ang^{-1}$ uma primeira aproximação para a mobilidade pode ser calculada $\mu = 21,610^{-3}T^{-1}$. Assim, esse resultado diz que precisaríamos de campos superiores a 100T para que a oscilação característica do efeito Hall quântico aparecesse em nossas amostras, porem lembramos que os valores dos parametros sao tirados do modelo de eltrons 3D, enquanto um fio de 50nm de diametro ja apresenta confinamento de eletrons e se afasta dessa aproximacao.

⁵e a densidade de estados D(E).

A curva em escada da figura 5.19 é medida no regime de quantização Hall, quando podemos colocar um terceiro eletrodo no nanofio e medir a voltagem transversa do material, a voltagem Hall. Ela representa o número discreto de bandas onde os elétrons podem ocupar, muito parecido com a o caso da quantização da condutância. Vemos também que o potencial medido ao longo do eixo de aplicação do potencial apresenta um comportamento oscilatório com o aumento do campo magnpetico, também característico de fenômenos quânticos.



Figura 6.4: Efeito Hall Quântico.

Da mesma maneira que no caso anterior devemos olhar para o livre caminho médio e as densidades de estado D(E) no nível de Fermi para modificar a mobilidade. Uma amostra metálica menor têm menor densidade de estados, até o limite 0D na figura 1.3 da ligação atômica, e semicondutores proporcionalmente maiores atingem o mesmo objetivo.

Assim, existem pelo menos dois caminhos que podemos seguir a partir do sistema estudado com fenômenos físicos bastante interessantes e estudados atualmente. As idéias convergem para a diminuição da única dimensão não nanométrica dos nanofios afim de medirmos fenômenos exclusivamente quânticos em sistemas zero dimensionais.

Referências Bibliográficas

- Nanotechnology takes a deep breath... and prepares to save the world. *Cientifica Ltd*, April 2009.
- [2] Larry R. Faulkner Allen J. Bard. Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications. Wiley, 2000.
- [3] Mermin Aschcroft. Solid State Physics. Springer, 2004.
- [4] Achyut Bora Aveek Bid and A. K. Raychaudhuri. Temperature dependence of the resistance of metallic nanowire of diameter > 15nm: Applicability of bloch-grunëisen theorem. *Physical Review B*, 74(035426), 2006.
- [5] E. Sondergard O. Cespedes B. Raquet, M. Viret and R. Mamy. Electronmagnon scattering and magnetic resistivity in 3d ferromagnets. *Physical Review B*, 66(2), 2002.
- [6] Marek Capinski. Measure, Integral, Probability. Springer, 2004.
- [7] R. G. Chambers. *Electrons in Metals and Semiconductors*. Chapman and Hall, 1990.
- [8] Supriyo Datta. Electronic Transport in Mesoscopic Systems. Cambridge University Press, 1997.
- [9] M Deutsch. An accurate analytic representation of the bloch-grunëisen integral. Journal of Physics A: Mathematical and General, 20(13), 1987.

- [10] Richard P. Feymann. There's plenty of room in the bottom. Journal of microelectromechanical systems, 1(1), 1992.
- [11] David J. Griffiths. Introduction to Electrodynamics. Prentice Hall, 1999.
- [12] Alberto P. Guimarães. Principles of Nanomagnetism. Springer, 2009.
- [13] Nongjian J. Tao Huixin He. Electrochemical fabrication of metal nanowires. Encyclopedia of Nanoscience and Nanotechnology, X(1-18), 2005.
- [14] Donald O'Malley2 Jesse Silverberg, Sucharita Saha and Latika Menon. Development of au nanowires for recording electrical activity in neural cells. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 951, 2007.
- [15] David Jiles. Introduction to Magnetism and Magnetic Materials. Taylor and Francis, 1997.
- [16] Guozhi Xiea Yonghao Fanga Dazhi Liu Jinxia Xua, Xinming Huangb. Fabrication and magnetic property of monocrystalline cobalt nanowire array by direct current electrodeposition. *Materials letters*, 59(981-984), 2005.
- [17] J.M.Ziman. *Electrons and Phonons.* 1960.
- [18] M. Venkata Kamalakar and A. K. Raychaudhuri. Low temperature electrical transport in ferromagnetic ni nanowires. *Physical Review B*, 79(205417), 2009.
- [19] Naiara Yohanna Klein. 2010.
- [20] Landau and Lifshitz. Statistichal Physics Part1. Pergamon, 1976.
- [21] Nivaldo A. Lemos. *Mecânica Analítica*. Livraria da Física, 2007.
- [22] Ch. Schaeflein R. H. Blick R. Neumann C. Trautmann M. E. Toimil Molaresa, E. M. Ho"hberger. Electrical characterization of electrochemically grown single copper nanowires. *APPLIED PHYSICS LETTERS*, 82(13), 2003.

- [23] O. Madelung. Introduction to Solid State Theory. Springer, 1981.
- [24] Isao Mannari. Electrical resistance of ferromagnetic materials. Progress on Theoretical Physics, 22(3), 1959.
- [25] Laurent Vila Michael Darques, Armando Encinas and Luc Piraux. Tailoring of the c-axis orientation and magnetic anisotropy in electrodeposited co nanowires. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 16(22), 2004.
- [26] Robert C. O'Handley. Modern Magnetic Materials: Principles and Applications. John Wiley, 2000.
- [27] Ivan S. Oliveira. Introdução à física do estado sólido. Livraria da fisica, 2005.
- [28] J.L. Olsen. *Electron Transport in Metals.* 1962.
- [29] J.M. García P. Aranda. Porous membranes for the preparation of magnetic nanostructures. Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 249(214-219), 2002.
- [30] Ruoxue Yan Peidong Yang and Melissa Fardy. Semiconductor nanowire: Whats next? Nano Letters, 10(5), 2010.
- [31] G. Cernicchiaro A. P. Guimarães R. A. Silva, T. S. Machado and L. C. Sampaio. Magnetoresistance and magnetization reversal of single co nanowires. *Physicial review B*, 79(134434), 2009.
- [32] T. Mountsier N. Shamma S. Dhuey S. Cabrini R. H. Geiss D. T. Read R. L. Graham, G. B. Alers and S. Peddeti. Resistivity dominated by surface scattering in sub-50 nm cu wires. *Applied Physics Letters*, 96(042116), 2010.
- [33] Mark Geoghegan Robert Kelsall, Ian W. Hamley. Nanoscale Science and Technology. Wiley, 2005.
- [34] J.J. Sakurai. Modern Quantum Mechanics 2nd edition. Addison Wesley, 2010.

- [35] Eckehard Schöll. Theory of Transport Properties os Semiconductor Nanostructures. Chapman Hall, 1998.
- [36] Ralph Skomki. Simple Models of Magnetism. Oxford University Press, 2008.
- [37] Gary Stix. Little big science. Scientific American, 2001.
- [38] X Hoffer1 M Lindeberg K Hjort R Spohr T Ohgai, L Gravier and J-Ph Ansermet. Template synthesis and magnetoresistance property of ni and co single nanowires electrodeposited into nanopores with a wide range of aspect ratios. *Journal Physics D: Applied Physics*, 36(3109).
- [39] A.H. Wilson. The Theory of Metals. Cambridge, 1936.
- [40] L. Piraux S. Dubois J.-M. George Y. Henry, K. Ounadjela and J.-L. Duvail. Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires. *The European Physical Journal B*, 38(5), 2001.