

CENTRO BRASILEIRO DE PESQUISAS FÍSICAS
Departamento de Física de Baixas Energias

Nanofios de Co: Fabricação, Análise
Estrutural e Medidas de Transporte
Eletrônico

Naiara Yohanna Klein

Orientador: Luiz Carlos Sampaio Lima

Rio de Janeiro
Novembro 2010

Naiara Yohanna Klein

Nanofios de Co: Fabricação, Análise Estrutural e Medidas de Transporte Eletrônico

Dissertação apresentada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), como pré-requisito para a obtenção do título de **Mestre em Ciências** sob a orientação do Prof. Luiz Carlos Sampaio Lima.

Rio de Janeiro
Novembro 2010

Naiara Yohanna Klein

Nanofios de Co: Fabricação, Análise Estrutural e Medidas de Transporte Eletrônico

Banca Examinadora

Prof. Luiz Carlos Sampaio Lima
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

João Paulo Sinnecker
Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas - CBPF

Mônica Alonso Cotta
Universidade Estadual de Campinas - Unicamp

Bráulio Soares Archanjo
Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial - INMETRO

Dedicado à minha família amada.

Agradecimentos

Primeiramente a Deus, por ter abençoado todos os dias da minha vida. À minha família: papai, mamãe e meu irmão mais lindo, porque mesmo estando longe estiveram sempre perto de mim.

Ao meu orientador, Luiz Sampaio, por toda dedicação e compreensão despendidas desde os primeiros passos.

Ao Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), por permitir todo o desenvolvimento científico e intelectual, e ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), pela concessão da bolsa de mestrado.

A todos os amigos que dedicaram seu precioso tempo para tirar minhas dúvidas infundáveis e para descontraír um pouco a tensão. Em especial, a Carol, Roberta, Andréia, Marcos, Jeovane, Alexandre, Diego, Érico, Andrea, Thiago e Isabel. Aos amigos de sala.

À Tatiana Marcondes, “Tati”, por usar seu tempo de maneira generosa, ensinando-me a utilizar os microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão; e também pela amizade e descontração.

Um agradecimento às gurias que estiveram comigo durante todo o curso: Carol e Roberta. Obrigada pela força e incentivo.

Ao professor Carlos Achete (INMETRO) por ter me proporcionado utilizar os microscópios eletrônicos do INMETRO. Às pessoas que me ajudaram com as análises e a realização dos contatos elétricos no nanofio: Bráulio Archanjo, Suzana Peripolli, Daniel Lorscheitter, Sandra Landi e Andrea Porto Carreiro.

À Andrea Porto Carreiro, por me acompanhar nas análises no Titan e no Magellan e por toda a preocupação com o bom andamento do meu trabalho.

Ao professor André Pinto, por me ensinar a operar os microscópios eletrônicos de transmissão e varredura, e por toda a paciência.

Aos professores Geraldo Cernicchiaro e Alexandre Mello, pela utilização dos seus laboratórios.

A todos que contribuíram de forma direta ou indireta para a realização e bom andamento desse trabalho.

Um agradecimento especial à família Crivelli (suíça/carioca) e também à Liz, pela grande amizade e torcida. Ao amigos “Raullys”, pelos momentos de descontração.

Aos meus sogros amados, pelo carinho.

Ao meu companheiro de todas as horas, Saulo Machado: não tenho palavras para agradecer toda a força que me destes. Obrigada, meu amor CCcc!!!

Resumo

Nesta dissertação é descrito um estudo sobre o crescimento de nanofios de cobalto, suas propriedades estruturais e de transporte eletrônico.

Foram crescidos nanofios de cobalto por eletrodeposição com uso de membranas porosas. Os nanofios têm diâmetro variando entre 50 e 200 *nm* e comprimento de 6 μm . Parâmetros como o pH das soluções e os eletrodos de referência foram utilizados para estudar a cristalinidade dos fios. Foi desenvolvida uma técnica para remover a membrana e isolar os fios para análise na microscopia eletrônica.

Os fios tiveram dimensão e estrutura cristalina analisadas com a utilização da microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução. Através da difração de elétrons determinamos a presença de cobalto e óxido de cobalto, o que foi confirmado por espectroscopia de energia dispersiva. Foi observado que para valores de pH baixos (2,65) os fios são policristalinos enquanto que para valores de pH mais elevados (6,0) os fios são monocristalinos.

Por fim, fizemos medidas de transporte eletrônico em nanofios individuais ainda dentro da membrana e medimos a resistência em função da temperatura entre 4 e 300 *K*. A dependência com a temperatura mostra um comportamento metálico e está de acordo com a equação de Bloch-Grüneisen. Foi feita uma tentativa de contato elétrico em um fio isolado (fora da membrana) com auxílio de um FIB (feixe de íons focalizados).

Palavras-chave: nanofios de cobalto, microscopia eletrônica, estrutura cristalina, medidas de transporte eletrônico.

Abstract

In this work we study growth, crystal structure and electronic properties of cobalt nanowires.

Cobalt wires were grown by electrodeposition with the use of porous membranes. The wires have diameter between 50 and 200 *nm* and are 6 μm long. Growth parameters like pH solution and reference electrodes were changed in order to study the crystalline structure. We developed a technique to dissolve the membrane to isolate the wires, and observed them in the electronic microscopy.

The wire dimension and the crystalline structure analysis were performed with scanning and high resolution transmission electronic microscopy. Both electron diffraction and energy dispersive spectroscopy observed the presence of cobalt and cobalt oxide. For pH as low as 2,65 the wires are polycrystallines while for high pH ($\sim 6,0$) the wires are monocrystals.

Transport electronic measurements in function of temperature between 4 and 300 *K* in single wires were performed, with the wires still in the membranes. The observed dependence in temperature exhibits a metallic behavior which is in accordance with the Bloch-Grüneisen equation. A preliminary trial of electric contact growth in single wires (without membrane) with the use of a FIB (focused ion beam) is presented.

Keywords: cobalt nanowires, electron microscopy, cristalline structure, electronic transport measurements.

Lista de Siglas e Abreviaturas

<i>CBPF</i>	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
<i>SEM</i>	Microscopia/o Eletrônica/o de Varredura
<i>HRTEM</i>	Microscopia/o Eletrônica/o de Transmissão de Alta Resolução
<i>TEM</i>	Microscopia/o Eletrônica/o de Transmissão
<i>STEM</i>	Microscopia/o Eletrônica/o de Transmissão-Varredura
<i>EDS</i>	Espectroscopia de Energia Dispersiva
<i>EDX</i>	Espectroscopia de Energia Dispersiva
<i>EELS</i>	Espectroscopia de Perda de Energia de Elétrons
<i>FIB</i>	Feixe de Íons Focalizados
<i>INMETRO</i>	Instituto Nacional de Metrologia, Normalização e Qualidade Industrial
<i>LABNANO</i>	Laboratório Multiusuário de Nanociências e Nanotecnologia
<i>WE</i>	Eletrodo de Trabalho
<i>CE</i>	Contra-eletrodo
<i>FEG</i>	Canhão de Emissão por Campo
<i>SE</i>	Elétrons Secundários
<i>BE</i>	Elétrons Retroespalhados
<i>SAD</i>	Difração de Área Seleccionada
<i>PPMS</i>	Sistema de Medidas de Propriedades Físicas
<i>CGS</i>	Centímetro-grama-segundo
<i>SI</i>	Sistema Internacional de Unidades

Lista de Símbolos e Unidades

H	Intensidade de Campo Magnético
B	Campo Magnético Induzido
E	Campo Elétrico
D	Vetor Deslocamento
ρ_e	Densidade de Carga Elétrica
J	Densidade de Corrente Elétrica
M	Magnetização
m	Momento de Dipólo Magnético
$d\mathbf{S}$	Elemento Orientado de Área
μ_0	Permeabilidade do Vácuo
χ	Suscetibilidade Magnética por Volume
q	Carga Elétrica
v	Velocidade
T_c	Temperatura Crítica
E_t	Energia de Troca
J	Integral de Troca
$S_{1,2}$	Spin dos elétrons 1 e 2
$\langle H \rangle$	Hamiltoniano de Heisenberg
E	Energia de Anisotropia
$K_{0,1,2,\dots}$	Constantes de Anisotropia Magnetocristalina

E_{ms}	Energia Magnetostática
\mathbf{H}_d	Campo Desmagnetizante
$N_{d,a,c}$	Coefficientes Desmagnetizantes
K_f	Constante de Anisotropia de Forma
l_d	Espessura da Parede de Domínio
j	Interação Clássica com os Primeiros Vizinhos
a	Parâmetro de Rede
m	metro
T	tesla
A	ampère
G	gauss
J	joules
Co	Cobalto
CH_2Cl_2	Cloreto de Metileno
LaB_6	Hexaboreto de Lantânio
$Ag/AgCl$	Prata/Cloreto de Prata

Lista de Figuras

2.1	Curva do inverso da suscetibilidade de um material diamagnético em função da temperatura.	6
2.2	Variação do inverso da suscetibilidade de um material paramagnético (Lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética (Lei de Curie-Weiss) com a temperatura.	7
2.3	Variação em relação à temperatura da magnetização M de um material ferromagnético, e do inverso da suscetibilidade.	8
2.4	Ordenamento ferromagnético (“spins” alinhados paralelamente) e antiferromagnético (“spins” alinhados antiparalelamente).	9
2.5	Curva de magnetização para um monocristal hexagonal de cobalto.	11
2.6	Amostra de forma elipsoidal com magnetização ao longo de uma direção que forma um ângulo θ com o eixo maior.	12
2.7	Domínios magnéticos. Os momentos magnéticos dos spins apontam em diferentes direções resultando em uma magnetização total nula.	13
2.8	Divisão de um único domínio magnético, minimizando a energia magnetostática.	14
3.1	Figura esquemática do processo de deposição por puerização catódica.	18
3.2	Célula eletroquímica, composta dos três eletrodos e o eletrólito, conectados ao potenciostato.	20
3.3	Esquema de funcionamento de um SEM. O feixe de elétrons é gerado no canhão, depois percorre toda coluna do microscópio antes de atingir a amostra, sendo focalizado pelas lentes magnéticas (bobinas magnéticas).	21
3.4	O feixe interage com a amostra. Dependendo da inclinação é possível gerar maior quantidade de sinal e melhorar o contraste topográfico.	22
3.5	Efeito de borda. As bordas apresentam maior quantidade de sinal gerado.	22

3.6	Esquema de funcionamento de um TEM. Os elétrons emitidos são acelerados a uma alta voltagem, passam por várias lentes magnéticas e são focalizados na amostra, atravessando-a. Logo após, incidem em uma tela de fósforo permitindo a observação.	25
3.7	Emissão de raio X característico.	27
3.8	Transições eletrônicas que geram raios X a partir de ionizações das camadas K, L e M.	28
3.9	Figura esquemática de um microscópio de duplo feixe. As duas colunas, de íons (FIB) e elétrons (SEM), estão representadas: o primeiro na transversal e o segundo na vertical.	30
3.10	Foto da montagem do mini-criostato.	31
3.11	Figura de uma amostra sobre um suporte que permite a passagem de corrente pelos fios.	31
3.12	Foto do PPMS.	32
3.13	Depois da eletrodeposição dos nanofios esse suporte é fixado no porta-amostra específico para o PPMS.	33
4.1	Figura esquemática da membrana com poros de 200 <i>nm</i> de diâmetro. Na parte superior foram depositados 25 <i>nm</i> de ouro e na inferior, ~ 200 <i>nm</i>	35
4.2	Exemplo de um gráfico de uma eletrodeposição quando os dois lados da membrana possuem ouro depositados.	36
4.3	Gráfico da voltagem em função da corrente elétrica aplicada.	36
4.4	Gráfico da resistência em função da temperatura.	38
4.5	À esquerda: membrana de policarbonato com poros de 30 <i>nm</i> de diâmetro e espessura de 6 μm . À direita: deposição de uma camada de ouro com espessura de ~ 200 <i>nm</i>	40
4.6	(a) visão mais ampla da membrana, mostrando os poros situados em posições aleatórias. (b) imagem mostrando a não uniformidade do diâmetro dos poros.	40
4.7	A membrana fixa ao suporte e envolve pela fita Kapton, a qual permite a exposição à solução apenas a região de interesse da membrana.	41
4.8	Gráfico de eletrodeposição de nanofios de cobalto em um pH de 2,6. Potencial fixo em -1 V com o eletrôdo de referência <i>Ag/AgCl</i>	42
4.9	Esquema da eletrodeposição dos nanofios de cobalto. Os íons Co^{+2} sofrem redução na superfície do eletrodo de trabalho, ocorrendo assim, o processo de crescimento dos nanofios.	43

4.10	Voltamograma realizado em solução composta de 120 g/l $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ + 30 g/l H_3BO_3 com ph=2,65, utilizando contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano.	43
4.11	Voltamograma realizado em solução composta de 120 g/l $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ + 30 g/l H_3BO_3 com ph=2,65, utilizando contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata.	44
4.12	Descrição sucinta de cada amostra utilizada ao longo de todo o processo.	45
4.13	Aglomerado de nanofios de cobalto envoltos por membrana.	47
4.14	Nanofio individual de cobalto com aproximadamente 2,4 μm de comprimento e 90 nm de diâmetro.	48
4.15	Aglomerado de nanofios de cobalto envoltos por um quantidade maior de membrana.	49
4.16	Nanofio individual de cobalto com aproximadamente 1,5 μm de comprimento e 110 nm de diâmetro.	50
4.17	Nanofios de cobalto com pouca membrana ligando uns aos outros.	51
4.18	Nanofio individual de cobalto com aproximadamente 6 μm de comprimento.	52
4.19	Aglomerado de nanofios de cobalto.	53
4.20	Nanofios de diferentes tamanhos com diâmetro aproximado de 100 nm.	53
4.21	Imagem que mostra com nitidez uma quantidade de membrana de policarbonato que não foi dissolvida pelo diclorometano.	54
4.22	Nanofios com diâmetro aproximado de 80 nm.	55
4.23	Presença de nanofios individuais.	56
4.24	(a) imagem de um aglomerado de nanofios de cobalto e (b) um único nanofio.	57
4.25	À esquerda: imagem de alta resolução mostrando a difração de vários planos cristalinos. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (104) Co-hcp; 2: (112) Co-hcp; 3: (222) CoO-cúbico; 4: (311) CoO-cúbico; 5: (311) CoO-cúbico; 6: (104) Co-hcp; 7: (200) CoO-cúbico de acordo com a ICSD.	59
4.26	À esquerda: imagem de alta resolução mostrando a difração de vários planos cristalinos. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (104) Co-hcp; 2 (112) Co-hcp de acordo com a ICSD.	60
4.27	Imagens obtidas (a) sem a utilização da abertura da objetiva e (b) com a utilização de uma abertura da objetiva de 60 μm de diâmetro.	61

- 4.28 À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (100) Co-hcp; 2: (100) Co-hcp de acordo com a ICSD. 62
- 4.29 Imagem destacando uma região clara da amostra. A FFT mostra o comportamento de um material amorfo. 62
- 4.30 À esquerda: imagem de alta magnificação. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp; 3: (103) Co-hcp de acordo com a ICSD. 63
- 4.31 À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp de acordo com a ICSD. 64
- 4.32 À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp; 3: (110) Co-hcp de acordo com a ICSD. 65
- 4.33 À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (112) Co-hcp; 2: (110) Co-hcp; 3: (200) Co-hcp; 4: (110) Co-hcp; 5: (110) Co-hcp de acordo com a ICSD. 66
- 4.34 Imagem destacando uma região que possui comportamento de um material amorfo. 66
- 4.35 À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (103) Co-hcp; 2: (110) Co-hcp; 3: (103) Co-hcp; 4: (110) Co-hcp; 5: (110) Co-hcp; 6: (110) Co-hcp; 7: (103) Co-hcp de acordo com a ICSD. 67
- 4.36 (a) imagem dos nanofios praticamente soltos e (b) imagem de um nanofio de aproximadamente 50 *nm* de diâmetro. 68
- 4.37 À esquerda: imagem de um nanofio com membrana nas bordas. À direita: FFT da imagem onde o número corresponde ao plano cristalino difratado. Portanto, 1: (100) Co-hcp de acordo com a ICSD. 68
- 4.38 À esquerda: imagem de uma região destacada. À direita: FFT da imagem onde o número corresponde ao plano cristalino difratado. Portanto, 1: (100) Co-hcp de acordo com a ICSD. 69
- 4.39 Nanofios com diâmetro aproximado de 60 *nm*. 70

4.40	À esquerda: imagem de uma região destacada. À direita: FFT da imagem onde o número corresponde ao plano cristalino difratado. Portanto, 1: (201) Co-hcp de acordo com a ICSD.	70
4.41	(a) nanofios quase soltos e com membrana ao longo de seu comprimento e (b) um nanofio de aproximadamente 70 nm de diâmetro.	71
4.42	À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (004) Co-hcp; 2: (004) Co-hcp; 3: (103) Co-hcp de acordo com a ICSD.	72
4.43	À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde o número corresponde ao plano cristalino difratado. Portanto, 1: (200) Co-hcp de acordo com a ICSD.	72
4.44	À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (101) Co-hcp; 2: (100) Co-hcp; 3: (100) Co-hcp; 4: (101) Co-hcp de acordo com a ICSD.	73
4.45	Imagem da região que foi coletado os raios X.	74
4.46	Mapas de EDS da am15 com muito fios de cobalto.	75
4.47	Gráfico de EDS utilizando o microscópio Nova Nanolab.	75
4.48	Imagem obtida no microscópio de varredura da região que foram coletados os raios X.	76
4.49	Mapas de EDS da am15 com poucos nanofios de cobalto.	77
4.50	Gráfico de EDS utilizando os sinais gerados por poucos nanofios de cobalto.	77
4.51	EDS amostra am15.	78
4.52	EDS amostra am16.	78
4.53	EDS amostra am18.	79
4.54	EDS da amostra am20.	79
4.55	Imagem do fio individual no qual fizemos contatos elétricos por FIB.	80
4.56	Contatos elétricos feitos pela deposição da platina. As deposições ordenaram-se da seguinte forma: 8 μm x 800 nm x 300 nm, 30 μm x 500 nm x 300 nm, 200 μm x 1 μm x 300 nm e 700 μm x 2 μm x 300 nm. Para finalizar foi depositado nas extremidades um quadrado com as seguintes dimensões: 50 μm x 50 μm x 50 nm. Nesse quadrado o fio de ouro foi fixado.	81
4.57	Gráfico da voltagem em função da corrente aplicada.	82

- 4.58 Gráfico da resistência em função da temperatura para nanofios de cobalto crescidos com solução de pH 2,65. Abaixo de $\sim 20 K$ houve um aumento da resistência que será comentado logo a diante. 84
- 4.59 Gráfico da resistência em função da temperatura para nanofios de cobalto crescidos com solução de pH 6,0. 85

Sumário

Lista de Figuras	x
1 Introdução	1
2 Propriedades Magnéticas e de Transporte Eletrônico em Nanofios	4
2.1 Magnetismo	4
2.1.1 Interação de Troca	8
2.1.2 Anisotropia Magnética	10
2.1.3 Domínios Magnéticos	13
2.2 Transporte Eletrônico em Metais	15
3 Técnicas Experimentais	17
3.1 Pulverização Catódica – <i>Sputtering</i>	17
3.2 Eletrodeposição	18
3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM	20
3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução – HRTEM	24
3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS	26
3.6 Feixe de Íons Focalizados – FIB	29
3.7 Instrumentos de Medida de Transporte Eletrônico	30
4 Resultados	34
4.1 Medidas Preliminares de Transporte Eletrônico	34
4.2 Preparação de amostras	39
4.2.1 Crescimento dos Nanofios para Análise na Microscopia Eletrônica	40
4.2.2 Remoção da membrana	45
4.3 Dimensão dos Nanofios	46
4.4 Estrutura Cristalina	57
4.5 Elementos Químicos Presentes nos Nanofios	74
4.6 Contato Elétrico em um Nanofio de Cobalto	80

4.6.1	Deposição dos Contatos	80
4.6.2	Medida de Corrente em função da Voltagem	82
4.7	Medidas de Transporte Eletrônico em Nanofios de Diferentes Cristalinidades	83
5	Conclusão e Perspectivas	87
	Referências Bibliográficas	91

Capítulo 1

Introdução

Richard Feynman foi um dos primeiros a mencionar a idéia da existência de estruturas muito pequenas – essa área posteriormente veio a ser chamada nanotecnologia – ao proferir em 1959, uma palestra intitulada *There's plenty of Room at the Bottom* que significa: Há muito espaço lá embaixo [1].

Feynman sugeriu uma forma de desenvolver a habilidade de manipular átomos e moléculas diretamente, através da construção de ferramentas cada vez menores. Menos de trinta anos depois, em 1986, o alemão Ernst Ruska recebeu o Prêmio Nobel pela construção do primeiro microscópio eletrônico. Assim, o que antes ninguém seria capaz de observar, virou objeto de intensos estudos.

Atualmente a nanotecnologia (estudo de estruturas em escalas nanométricas, 10^{-9} m) vem conquistando espaço cada vez maior. Suas aplicações não se restringem à Física, mas também se expande à Biologia, Engenharia, Química, Ciência da Computação, e daí por diante. Mais especificamente, a nanotecnologia vem sendo estudada nas áreas de nanomecânica, computação quântica, teletransporte quântico, etc. São exemplos de aplicações: microeletrônica, transistores para circuito integrado, cartões de memória, dispositivos eletrônicos em geral, biosensores nanoelétricos, nanotecnologia molecular, desenvolvimento de nanocatalisadores para a indústria de transporte urbano, nanopartículas utilizadas para aumentar a eficiência de combustíveis, nanofármacos, etc.

É nesse contexto, que inserimos o estudo sobre os nanofios magnéticos. Logo no início da pesquisa chegamos a fazer algumas tentativas de crescer nanofios tricamadas (cobalto/óxido de cobre/cobalto), realizamos medidas de transporte eletrônico (resistência em função da temperatura até a temperatura de nitrogênio líquido) e comprovamos o caráter semicondutor do nanofio, porém, como os contatos eram muito instáveis não conseguimos muitas reproduções, e então, decidimos por estudar nanofios de cobalto com diâmetro entre 50 e 200 *nm* e comprimento de 6 μm . Nanofios feitos de cobalto são facilmente reproduzíveis, além desse material ser ferromagnético, o que permite a criação de uma corrente spin polarizada quando possui uma junção com um material semicondutor (nosso objetivo futuro).

Algumas propriedades físicas em escala nanométrica são diferentes dos materiais massivos [2]. Uma delas – o transporte eletrônico – será estudada através da aplicação de corrente elétrica no nanofio, medindo a voltagem, para calcularmos a resistência, e analisando o comportamento da resistência em função da temperatura até hélio líquido. Para entendermos mais sobre o que acontece no interior dos nanofios, estudamos sua estrutura cristalina através da microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução.

No segundo capítulo será feita uma breve explicação sobre materiais magnéticos, dando mais ênfase a materiais ferromagnéticos: como surge a ordem ferromagnética, os tipos de anisotropias e sobre a origem das paredes de domínio. Ainda nesse mesmo capítulo será feita uma breve introdução sobre o transporte eletrônico em nanofios.

No capítulo seguinte, capítulo 3, explicaremos o funcionamento de todas as técnicas experimentais utilizadas, como: eletrodeposição para o crescimento dos nanofios de cobalto; pulverização catódica para deposição dos filmes de ouro sobre a membrana de policarbonato utilizados para formar o eletrodo de trabalho; microscópio eletrônico de varredura utilizado para as análises dimensionais dos fios; microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução utilizado para as análises estruturais dos fios; espectroscopia de energia dispersiva utilizada para estudar os elementos químicos presentes na amostra; feixe de íons focalizados utilizado para a produção dos contactos elétricos em nanofios individuais de cobalto; e os instrumentos utilizados para realizar as medidas de transporte

eletrônico.

No capítulo 4, apresentaremos e discutiremos os resultados alcançados com as análises dimensionais e estruturais realizadas nos nanofios, bem como mapear os elementos químicos presentes na amostra. Algumas medidas de transporte eletrônico, realizadas com nanofios crescidos utilizando soluções com diferentes pH's, serão discutidas.

Por fim, no último capítulo apresentamos nossas conclusões e algumas perspectivas futuras.

Capítulo 2

Propriedades Magnéticas e de Transporte Eletrônico em Nanofios

Neste capítulo trataremos de dois temas muito abrangentes: o magnetismo e o transporte eletrônico em metais. A proposta, entretanto, será focar a atenção, especialmente, nessas propriedades em nanofios, já que nosso trabalho foi baseado na fabricação, análise e medidas de transporte eletrônico em nanofios de cobalto. Inicialmente apresentaremos uma introdução sobre as propriedades magnéticas dos materiais ferromagnéticos e, na sequência faremos uma breve descrição sobre o transporte eletrônico nos metais.

2.1 Magnetismo

Materiais magnéticos são amplamente estudados, principalmente em escalas reduzidas, como é o caso de materiais magnéticos nanoestruturados. Esses materiais estão sendo o foco de intensas investigações, pois, apresentam comportamentos diferenciados que permitem aplicações variadas, desde a construção de circuitos eletrônicos até a fabricação de fármacos.

Começaremos nosso estudo pelas equações fundamentais do eletromagnetismo clássico, as equações de Maxwell [3]:

$$\vec{\nabla} \times \mathbf{H} = \mathbf{J} + \frac{\partial \mathbf{D}}{\partial t}, \quad (2.1)$$

$$\vec{\nabla} \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}, \quad (2.2)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{D} = \rho_e, \quad (2.3)$$

$$\vec{\nabla} \cdot \mathbf{B} = 0, \quad (2.4)$$

onde \mathbf{J} é a densidade de corrente elétrica, ρ_e é a densidade de carga elétrica, \mathbf{D} é o vetor deslocamento e \mathbf{E} é o campo elétrico. \mathbf{B} e \mathbf{H} são definidos como a indução magnética e o campo magnético, respectivamente. \mathbf{H} e \mathbf{B} relacionam-se da seguinte maneira:

$$\mathbf{H} = \frac{\mathbf{B}}{\mu_0} - \mathbf{M}. \quad (2.5)$$

A constante μ_0 é a permeabilidade do vácuo e seu valor é $4\pi \times 10^{-7} \text{ Hm}^{-1}$. \mathbf{B} tem como unidade o tesla (T) e \mathbf{H} tem a mesma dimensão que a magnetização (\mathbf{M}), Am^{-1} . No sistema CGS (centímetro-grama-segundo) \mathbf{B} é dado em gauss (G), \mathbf{H} em oersted (Oe) e \mathbf{M} em $\text{erg } G^{-1}$ ou em $\text{emu } \text{cm}^{-3}$. Trataremos as grandezas no sistema SI (sistema internacional de unidades). \mathbf{M} pode ser escrito como:

$$\mathbf{M} = n\mathbf{m}, \quad (2.6)$$

onde n é o número de momentos magnéticos \mathbf{m} por unidade de volume. O momento de dipolo magnético, ou momento magnético é definido como:

$$d\mathbf{m} = I d\mathbf{S}, \quad (2.7)$$

onde $d\mathbf{S}$ é o elemento de área definido pelo sentido da corrente elétrica I . O momento magnético é medido em JT^{-1} .

A medida da resposta magnética de um meio sob a ação de um campo magnético de intensidade \mathbf{H} é dada por sua *suscetibilidade magnética* χ (suscetibilidade por volume), expressa por:

$$\chi = \frac{M}{H}. \quad (2.8)$$

χ é um grandeza adimensional.

Os materiais reagem de diferentes maneiras na presença de um campo magnético aplicado. Eles são classificados de acordo com a sua suscetibilidade.

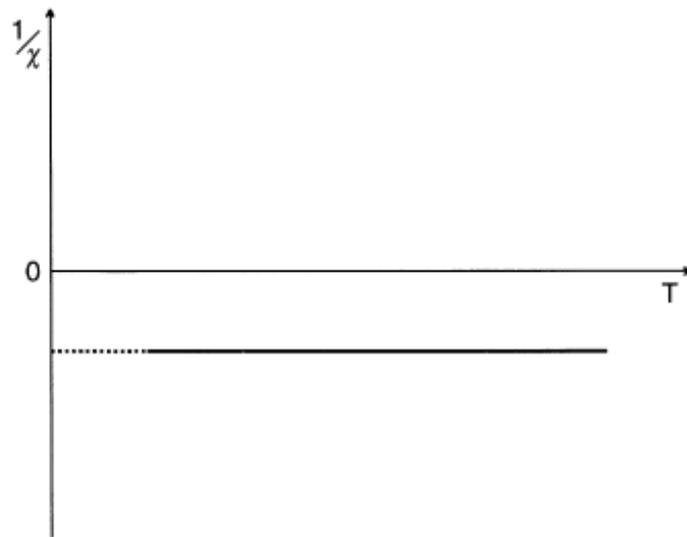


Figura 2.1: Curva do inverso da suscetibilidade de um material diamagnético em função da temperatura [4].

Os materiais diamagnéticos possuem uma suscetibilidade pequena e negativa, na ordem de $\approx -10^{-5}$ [5], que não possui dependência com a temperatura (figura 2.1). Na presença de um campo magnético externo aplicado respondem com uma magnetização no sentido oposto. São exemplos de diamagnetos: cobre, prata, ouro, bismuto, berílio, etc.

Os materiais paramagnéticos possuem suscetibilidade pequena, porém positiva, na or-

dem de $\approx 10^{-3}$ a 10^{-5} [5], sendo que $1/\chi$ varia linearmente com a temperatura, isto é, ($\chi \propto 1/T$). A dependência com a temperatura (conhecida com a Lei de Curie) é sempre encontrada independente do valor de temperatura (figura 2.2). Na presença de um campo magnético aplicado, os momentos magnéticos se alinham fracamente na direção do campo. Assim, quando o campo é desligado os momentos magnéticos voltam para posições aleatórias anulando a magnetização total. São exemplos de paramagnetos: alumínio, platina, manganês, etc.

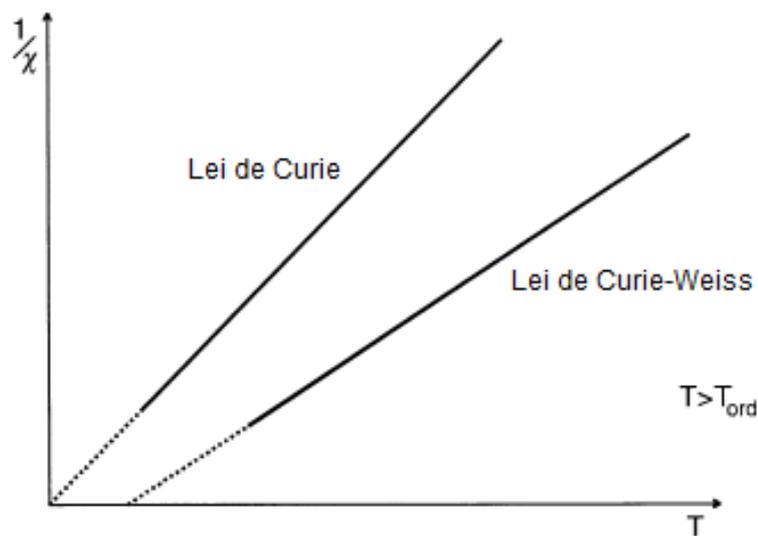


Figura 2.2: Variação do inverso da suscetibilidade de um material paramagnético (Lei de Curie) e de um material ferromagnético acima da temperatura de ordem magnética (Lei de Curie-Weiss) [4] com a temperatura.

Os materiais ferromagnéticos possuem uma magnetização sem a necessidade de aplicação de um campo magnético externo, pois, apresentam um alinhamento paralelo (mesma direção e sentido) espontâneo dos momentos magnéticos atômicos, com ordem de longo alcance. Essa ordem desaparece acima da temperatura crítica (T_c), chamada temperatura de Curie (figura 2.3), onde, a partir daí, o material passa a se comportar como um paramagneto e $\chi \propto 1/(T - T_c)$. O ordenamento magnético dos “spins” que dá origem ao ferromagnetismo é fruto da interação elétron-elétron, como veremos mais adiante. A suscetibilidade dos materiais ferromagnéticos é positiva e grande, da ordem de ≈ 50 a 10000 [5]. São exemplos de ferromagnetos: ferro, cobalto, níquel, muitos metais terras

raras e suas ligas.

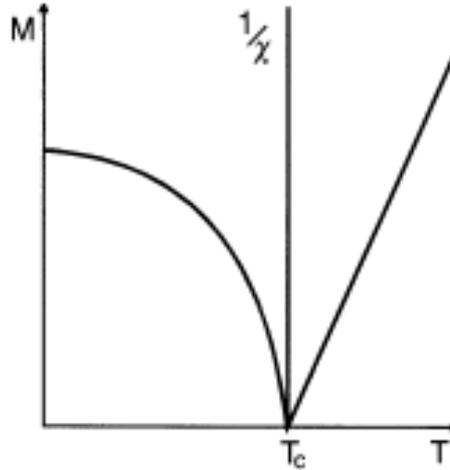


Figura 2.3: Variação em relação à temperatura da magnetização M de um material ferromagnético, e do inverso da susceptibilidade [4].

2.1.1 Interação de Troca

Os materiais ferromagnéticos possuem uma ordem magnética espontânea abaixo da temperatura de Curie, quando todos os “spins” estão alinhados. Acima dessa temperatura a susceptibilidade segue a lei de Curie-Weiss, possuindo um comportamento similar aos paramagnetos. Para explicar esse ordenamento dos spins, Weiss utilizou o conceito de campo molecular. Mais tarde, apenas com o surgimento da mecânica quântica, pôde-se entender e quantificar esse campo.

A explicação da origem do ordenamento magnético dos “spins” vem da interação entre dois elétrons vizinhos, chamada interação de troca, matematicamente representada pela superposição das funções de onda de cada elétron. Como férmions, elétrons obedecem ao princípio de exclusão de Pauli, não podendo dois estados terem o mesmo número quântico. Assim, quando a função de onda orbital é simétrica, as funções de onda de spin devem ser antissimétricas e vice-versa. Isso nos conduz imediatamente à restrições na correlação entre os spins dos dois elétrons, responsável pelo ordenamento magnético. Podemos então perceber que a interação é de origem eletrostática. Esta correlação pode ser expressa em termos da energia de troca,

$$E_t = -2JS_1 \cdot S_2. \quad (2.9)$$

Essa energia de interação é proporcional à integral de troca, J , e ao produto escalar entre o spin de cada elétron. Quando $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 > 0$, isto significa que os spins estão alinhados paralelamente, o mínimo de energia se dará quando $J > 0$, favorecendo o aparecimento da ordem ferromagnética (figura 2.4). Quando $\vec{S}_1 \cdot \vec{S}_2 < 0$, isto significa que os spins estão alinhados antiparalelamente, o mínimo de energia se dará quando $J < 0$, favorecendo o aparecimento da ordem antiferromagnética.

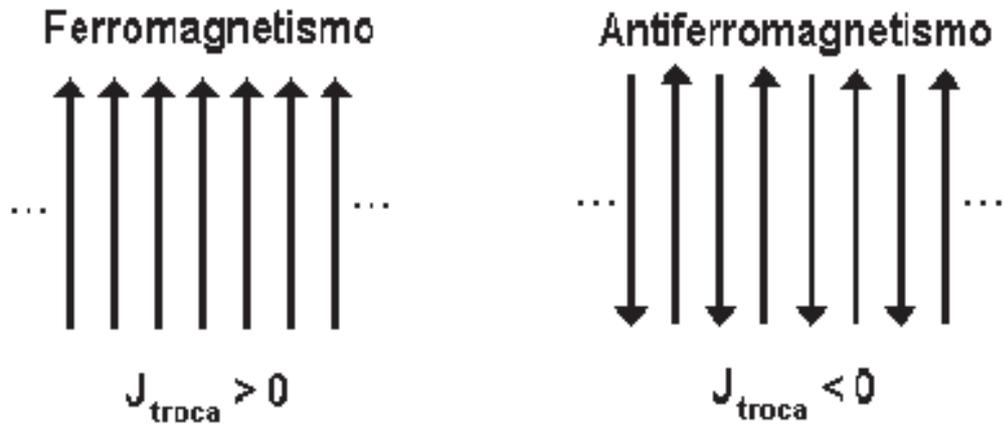


Figura 2.4: Ordenamento ferromagnético (spins alinhados paralelamente) e antiferromagnético (spins alinhados antiparalelamente) [6].

Nessa equação consideramos apenas dois elétrons. Se formos expandir para todo o sólido é necessário somar as interações entre todos os elétrons da forma:

$$\langle H \rangle = -2 \sum_i \sum_j J_{ij} S_i \cdot S_j. \quad (2.10)$$

Esse é o chamado Hamiltoniano de Heisenberg, energia responsável pelo aparecimento da ordenação magnética dos materiais ferromagnéticos.

2.1.2 Anisotropia Magnética

A anisotropia magnética é um fator que pode alterar fortemente a relação entre o campo magnético aplicado e a magnetização do material. Falar em anisotropia magnética significa que as propriedades magnéticas dependem da direção em que são medidas. Iremos estudar dois tipos de anisotropias: a anisotropia magnetocristalina e a anisotropia de forma. A anisotropia magnetocristalina é intrínseca ao material. Em determinadas situações podemos ter a predominância de uma das formas de anisotropia magnética.

Como nosso trabalho é voltado para a fabricação de nanofios de cobalto, e em temperatura ambiente o cobalto tem a forma predominantemente hexagonal, como veremos no capítulo de resultados, falaremos mais a respeito da anisotropia magnetocristalina em cristais hexagonais.

Os momentos magnéticos não apontam para direções quaisquer em relação aos eixos cristalinos. Para cada cristal (cúbico ou hexagonal) existe uma direção preferencial, a qual é conhecida como direção de fácil magnetização. Precisa-se de um campo magnético de menor valor para obter-se a máxima magnetização da amostra se este campo estiver sendo aplicado na mesma direção da direção de fácil magnetização. Como exemplo vejamos a figura 2.5 que mostra a curva de magnetização do cobalto de estrutura hexagonal (hcp, do inglês, “hexagonal close-packed”).

O eixo de fácil magnetização (eixo c) é referente ao plano $[0001]$ e o eixo de difícil magnetização refere-se ao plano $[10-10]$. Note que, atinge-se a magnetização máxima mais lentamente quando aplicado um campo magnético ao longo do eixo de difícil magnetização, quando comparado ao campo aplicado ao longo do eixo de fácil magnetização. Assim, o campo magnético deverá ser maior para que se atinja a máxima magnetização.

A energia de anisotropia magnetocristalina se origina principalmente da interação do momento angular orbital eletrônico com o campo cristalino, isto é, com o campo elétrico gerado no sítio dos íons magnéticos [3]. Para a estrutura hexagonal a energia de anisotropia será dada por,

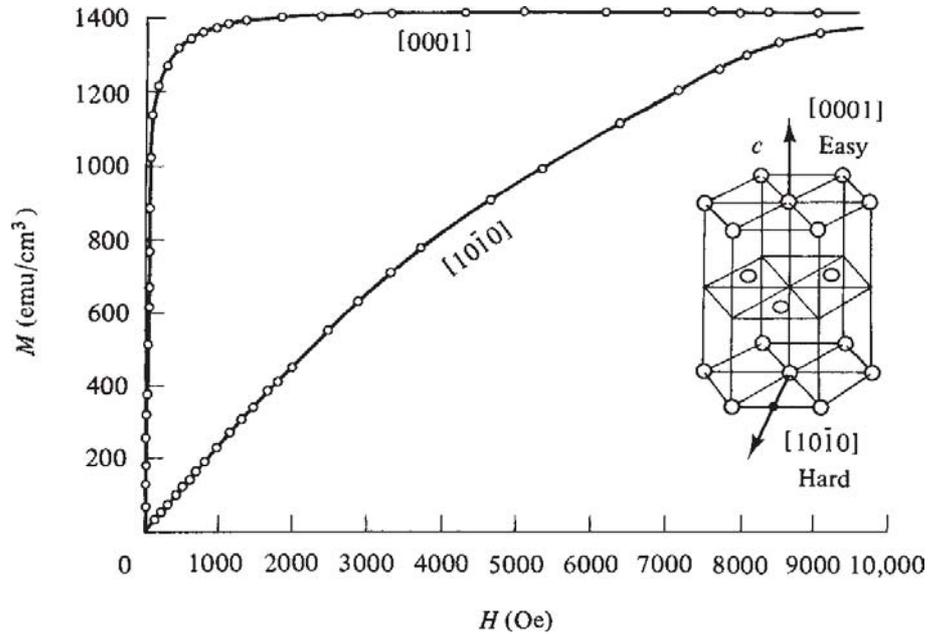


Figura 2.5: Curva de magnetização para um monocristal hexagonal de cobalto [7].

$$E = K_0 + K_1 \sin^2 \theta + K_2 \sin^4 \theta + \dots, \quad (2.11)$$

onde K_0 , K_1 e K_2 são as constantes de anisotropia e θ é o ângulo entre o vetor magnetização, \mathbf{M} , e o eixo c . Como todas as direções no plano horizontal são eixos de difícil magnetização, a energia anisotrópica para estruturas hexagonais é descrita como uniaxial. Quando K_1 e K_2 forem positivos a energia será mínima para $\theta = 0$ e o eixo de fácil magnetização será o eixo c .

A forma dos materiais tem uma forte influência sobre a anisotropia magnética, dando origem a chamada anisotropia de forma. Em uma amostra sem simetria esférica, por exemplo, será mais fácil magnetizá-la ao longo do eixo maior do que ao longo do eixo menor. Isso se deve ao fato do campo desmagnetizante ser mais forte no eixo menor do que no eixo maior. Assim, é necessário a aplicação de um campo mais forte ao longo do eixo menor para induzir o surgimento do mesmo campo dentro da amostra em comparação com o eixo mais longo.

Para obtermos a energia de anisotropia de forma utilizaremos a energia magnetostática, que é dada por,

$$E_{ms} = -\frac{\mu_0}{2} \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_d, \quad (2.12)$$

onde \mathbf{H}_d é o campo desmagnetizante, dependente do formato da amostra, podendo ser escrito como,

$$H_d = N_d M, \quad (2.13)$$

onde N_d é o coeficiente desmagnetizante.

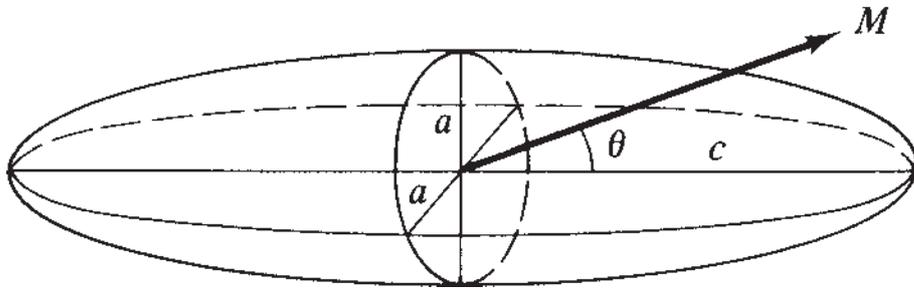


Figura 2.6: Amostra de forma elipsoidal com magnetização ao longo de uma direção que forma um ângulo θ com o eixo maior [7].

Considerando um formato elipsóide (figura 2.6) de eixo maior c e menor a (formato similar ao nanofio), podemos calcular a energia de anisotropia de forma projetando-se as componentes da magnetização \mathbf{M} ao longo de c e a , assim teremos

$$E = \frac{\mu_0}{2} N_c M^2 + \frac{\mu_0}{2} (N_a - N_c) M^2 \sin^2 \theta, \quad (2.14)$$

onde N_a e N_c são os coeficientes desmagnetizantes dos eixos a e c , respectivamente. θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo c . Essa energia possui a mesma dependência com o ângulo θ do que a energia de anisotropia magnetocristalina. O eixo maior do objeto tem o mesmo papel do eixo fácil de magnetização do cristal e a constante de anisotropia de forma, K_f , é dada por

$$K_f = \frac{\mu_0}{2} (N_a - N_c) M^2. \quad (2.15)$$

O eixo de fácil magnetização será o eixo mais longo da amostra. Concluimos, então, que em um fio a magnetização estará orientada ao longo do seu comprimento.

2.1.3 Domínios Magnéticos

Se materiais ferromagnéticos possuem ordenamento dos momentos magnéticos, isso implica que devem possuir uma magnetização. Por que, então, duas placas de ferro (material ferromagnético) não se atraem espontaneamente como dois ímãs? A explicação dessa pergunta está na existência dos domínios magnéticos. Os “spins”, nos materiais ferromagnéticos, estão alinhados em regiões do espaço, dentro dos chamados domínios magnéticos, como na figura 2.7.

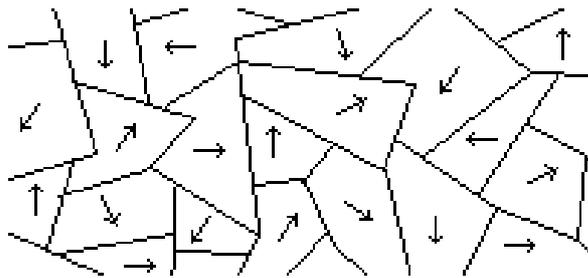


Figura 2.7: Domínios magnéticos. Os momentos magnéticos dos spins apontam em diferentes direções resultando em uma magnetização total nula [8].

Dentro dos domínios os “spins” se encontram alinhados paralelamente, e cada domínio pode ter a magnetização apontando para uma determinada direção. Isso implicará que a magnetização total, a soma da magnetização de todos os domínios magnéticos, será nula. É por esse motivo, inexistência da magnetização total ou aproximadamente nula, que duas barras de ferro não se atraem sem que antes sejam magnetizadas com a aplicação de um campo magnético, diferentemente dos ímãs que possuem magnetização total não nula.

Os domínios são criados para minimizar a energia magnetostática (equação 2.12). Podemos ver no esquema mostrado na figura 2.8 a divisão sucessiva dos domínios causando a diminuição da energia magnetostática. Quanto mais divisões forem feitas, mais domínios

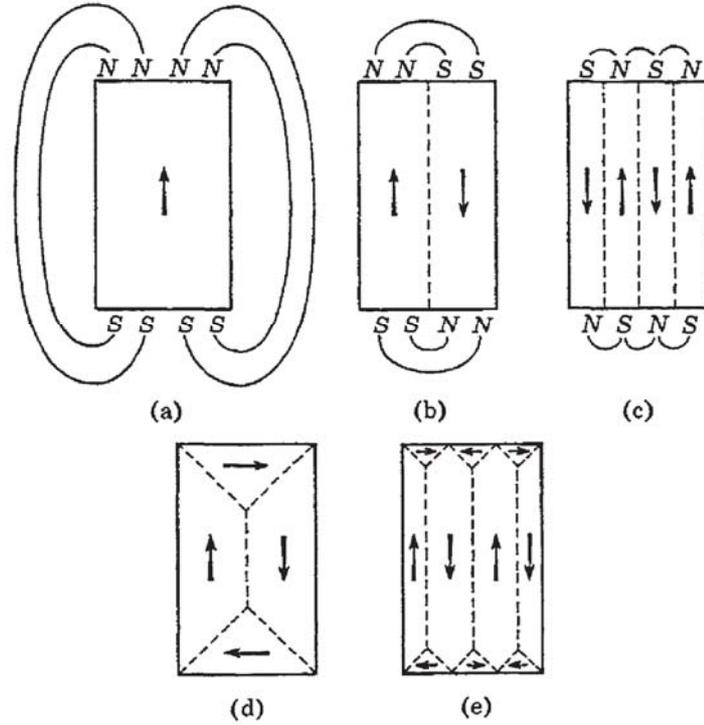


Figura 2.8: Divisão de um único domínio magnético, minimizando a energia magnetostática [9].

magnéticos existirem, menor será a energia magnetostática. Com o surgimento dos vários domínios magnéticos aparecem as paredes de domínio. Elas são as regiões nas quais acontecem a transição da direção dos “spins”. As paredes de domínio têm sua espessura determinada pelo tipo de material e pelo formato da amostra, pois, o que as define é a competição entre a anisotropia magnética e a interação de troca. É por esta razão que não ocorre a divisão infinitas vezes dos domínio magnéticos.

Podemos calcular a espessura da parede de domínio através da seguinte equação,

$$l_d = \sqrt{\frac{\mu_0 J \mathbf{m}^2 \pi^2}{43.5 \times 10^{-53} K_1 a}}, \quad (2.16)$$

onde \mathbf{m} são os momentos de dipolo individuais, K_1 é a constante de anisotropia magnética, a é o parâmetro de rede e J é a interação de troca. Caso a amostra possua um tamanho menor que a espessura da parede, ela será um monodomínio. E podemos ver que, se a

anisotropia for grande (K_1 grande), a parede será estreita.

2.2 Transporte Eletrônico em Metais

O transporte eletrônico em metais teve início em 1890 com os estudos de P. Drude, que considerou o metal como um gás de elétrons livres dentro de uma caixa. Os elétrons se moviam entre os íons positivos (esferas duras, impenetráveis e fixas), ocasionalmente chocando-se com eles.

Ele postulou que o efeito das colisões entre os elétrons e os íons da rede poderia ser levado em consideração através de um termo de relaxação ($-\mathbf{p}/\tau$) introduzido de maneira fenomenológica na equação de movimento do elétron. Assim, em uma dimensão,

$$\frac{dp_x}{dt} = -\frac{p_x}{\tau} - eE, \quad (2.17)$$

onde τ é o tempo de relaxação, definido como o tempo médio entre duas colisões sucessivas, E é o campo elétrico, e a carga do elétron e p_x seu momento.

A densidade de corrente elétrica pode ser escrita como,

$$J_x = -\frac{nep_x}{m}, \quad (2.18)$$

onde n é a densidade eletrônica e m a massa do elétron. Assim, integrando a equação 2.19 e substituindo na equação acima, obtemos

$$J_x = \frac{ne^2\tau}{m}(1 - e^{-t/\tau})E. \quad (2.19)$$

Considerando $t \rightarrow \infty$, a corrente terá um valor finito (em concordância com os resultados experimentais):

$$J_x(\infty) = \left(\frac{ne^2\tau}{m}\right)E = \sigma_0 E \quad (2.20)$$

onde

$$\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m} \quad (2.21)$$

é a condutividade do material, e tem a seguinte relação com a resistividade ρ :

$$\sigma_0 = \frac{1}{\rho}. \quad (2.22)$$

Sabendo que a Lei de Ohm pode ser escrita da seguinte forma

$$U = Ri, \quad (2.23)$$

onde U é a diferença de potencial aplicada, i a corrente elétrica e R a resistência elétrica. Para um fio a resistência elétrica pode ser escrita como,

$$R = \rho \frac{4l}{\pi d^2}, \quad (2.24)$$

onde ρ é a resistividade do nanofio, l é o seu comprimento e d o seu diâmetro. A regra de Mathiessen nos diz que a resistividade total (ρ) de um material é resultado da soma de diferentes contribuições,

$$\rho = \rho_0 + \rho_{e-f}, \quad (2.25)$$

onde ρ_0 é a resistividade intrínseca, dependente da estrutura do material e independente da temperatura. ρ_{f-e} é a resistividade referente à contribuição do espalhamento elétron-fônon, dependente da temperatura a qual o material é submetido.

A equação de Bloch-Grüneisen [10] nos dá a dependência de ρ_{e-f} com a temperatura,

$$\rho_{e-f} = \alpha_{e-f} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^5 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^5}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (2.26)$$

onde α_{e-f} é a constante de acoplamento elétron-fônon e Θ é a temperatura de Debye.

Capítulo 3

Técnicas Experimentais

Neste capítulo descreveremos as técnicas experimentais utilizadas tanto na fabricação dos nanofios quanto na sua observação e caracterização por microscopia eletrônica de varredura e de transmissão de alta resolução. Explicaremos também o funcionamento do feixe de íons focalizados, o qual utilizamos para contactar eletricamente um único nanofio de cobalto e realizar medidas de transporte eletrônico.

3.1 Pulverização Catódica – *Sputtering*

Na figura 3.1 é mostrado um esquema do funcionamento do “sputtering”. Primeiramente, na câmara de deposição é realizado vácuo com o uso de uma bomba mecânica, cuja pressão é de 10^{-3} *mbar*. Na sequência um gás inerte, como o gás argônio, é inserido.

Entre o alvo de ouro e o substrato onde ocorrerá a deposição (no nosso caso, a membrana), é aplicada uma diferença de potencial. Esse diferença de potencial faz com que elétrons sejam acelerados e colidam com o gás de argônio, ionizando-o. Esse plasma é mantido com maior eficiência próximo ao alvo, com o auxílio de ímãs presentes na parte interna do suporte que comporta o alvo. Nesse processo de colisão é gerado uma reação em cadeia, onde os elétrons ao colidirem com o gás arrancam outros elétrons, que por sua vez serão também acelerados pela diferença de potencial na câmara e irão colidir com outros átomos

desse mesmo gás ionizando-o, repetindo o processo de forma amplificada.

Esses íons são acelerados em direção ao alvo e ao colidirem transferem momento linear aos átomos da superfície, arrancando-os. Os átomos ejetados se depositarão no substrato. Controlando o tempo de deposição conseguimos obter o controle da espessura do filme de ouro.

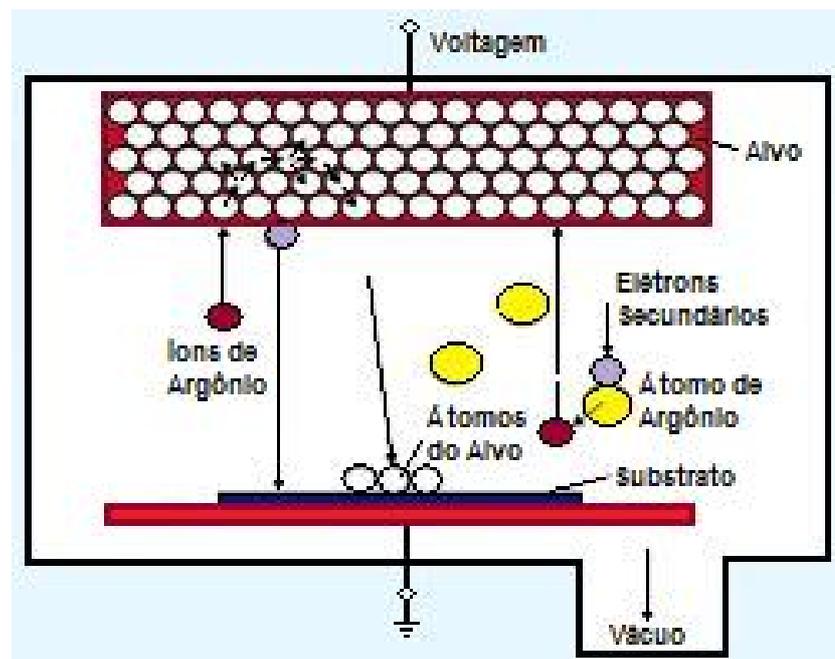


Figura 3.1: Figura esquemática do processo de deposição por pulverização catódica [11].

3.2 Eletrodeposição

Historicamente, George E. Possin foi o primeiro a utilizar o método de eletrodeposição para sintetizar nanoestruturas usando como base uma matriz [12]. Os primeiros a eletrodepositar nanofios de cobalto e níquel utilizando membranas porosas de policarbonato, produzidas por ataque de íons, foram Whitney *et al.* [13].

A técnica de eletrodeposição é um processo eletroquímico o qual permite o crescimento de estruturas sólidas em uma base condutora. O depósito ocorre quando é aplicada uma corrente elétrica na célula eletroquímica, sendo esta formada por dois eletrodos (o cátodo e o ânodo) imersos em um eletrólito. O eletrólito é a solução feita a base de um sal

metálico dissolvido. Os eletrodos são chamados: eletrodo de trabalho (WE) e contra-eletrodo (CE). É no eletrodo de trabalho (cátodo) onde será realizada a eletrodeposição – redução dos íons metálicos. O contra-eletrodo serve para fechar o circuito.

No eletrólito acontece a movimentação dos íons, motivada pela corrente elétrica aplicada entre os eletrodos. Quando se aplica uma corrente negativa, os íons do metal presente na solução mais próximos à interface do eletrodo de trabalho irão sofrer um processo de redução, como mostra a equação [14] abaixo:



onde M^{n+} é o íon do metal de interesse, ne^{-} o número de elétrons que ele recebeu e M^0 é o átomo do metal depois de ter sofrido a redução sendo depositado no eletrodo. Como o eletrodo de trabalho irá ceder elétrons aos íons metálicos, ele deve possuir uma base condutora para o processo de redução acontecer. Para produzir o eletrólito (solução aquosa) é utilizado um sal metálico, o qual é constituído geralmente por um metal de interesse juntamente com um sulfato (no nosso caso, sulfato de cobalto). No contra-eletrodo ocorre o processo de oxidação, porém, a oxidação do radical sulfato é muito energética para acontecer, então em uma solução aquosa, em se tratando de um eletrodo inerte, o processo mais provável é a oxidação da água:



Os dois elétrons presentes são doados ao contra-eletrodo completando o circuito elétrico, deixando as cargas balanceadas.

O aparelho que permite a execução do processo de eletrodeposição é o potenciostato ou o galvanostato. Com a utilização do potenciostato podemos aplicar uma diferença de potencial constante e com o galvanostato é a corrente que permanecerá constante entre os eletrodos.

Utilizando o potenciostato (figura 3.2), a célula eletrolítica passa a possuir três eletrodos:

o eletrodo de trabalho, o contra-eletrodo e o eletrodo de referência. No eletrodo de trabalho a redução dos íons ocorre em um potencial específico, assim ele deve se manter constante durante todo o processo. O eletrodo de referência tem a função de servir de referência, garantindo que a diferença de potencial aplicada entre o eletrodo de trabalho e o contra-eletrodo permaneça constante, utilizando para isto, o constante monitoramento da diferença de potencial entre o eletrodo de referência e o eletrodo de trabalho.

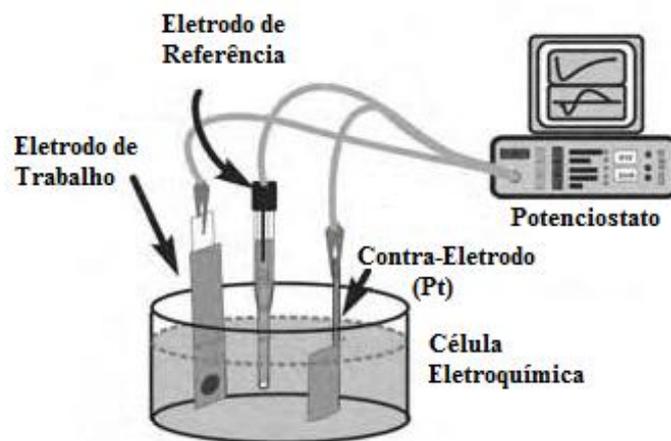


Figura 3.2: Célula eletroquímica, composta dos três eletrodos e o eletrólito, conectados ao potenciostato [14].

Cada metal possui um potencial de deposição específico. Pode-se determinar esse potencial fazendo um voltamograma da solução. Assim, aplica-se um determinado intervalo de potencial no tempo e obtém-se o valor da corrente. Analisando o gráfico é possível determinar o potencial no qual ocorre a redução do material (depósito). No capítulo 4 poderemos ver o voltamograma realizado para determinar o potencial de deposição do cobalto.

3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura – SEM

A microscopia eletrônica de varredura (SEM) é uma técnica que permite o estudo da topografia, composição química e estrutura cristalina do material observado. O microscópio funciona da seguinte maneira: um feixe de elétrons originado por uma fonte – a fonte,

ou canhão, pode ser de tungstênio, hexaboreto de lantânio (LaB_6) ou de emissão por campo (FEG) – é colimado por um conjunto de lentes magnéticas e incide efetuando uma varredura na amostra (figura 3.3). Esse feixe é muito energético, variando entre 0,5 a 40 keV e com resolução máxima entre 0,4 e 5 nm .

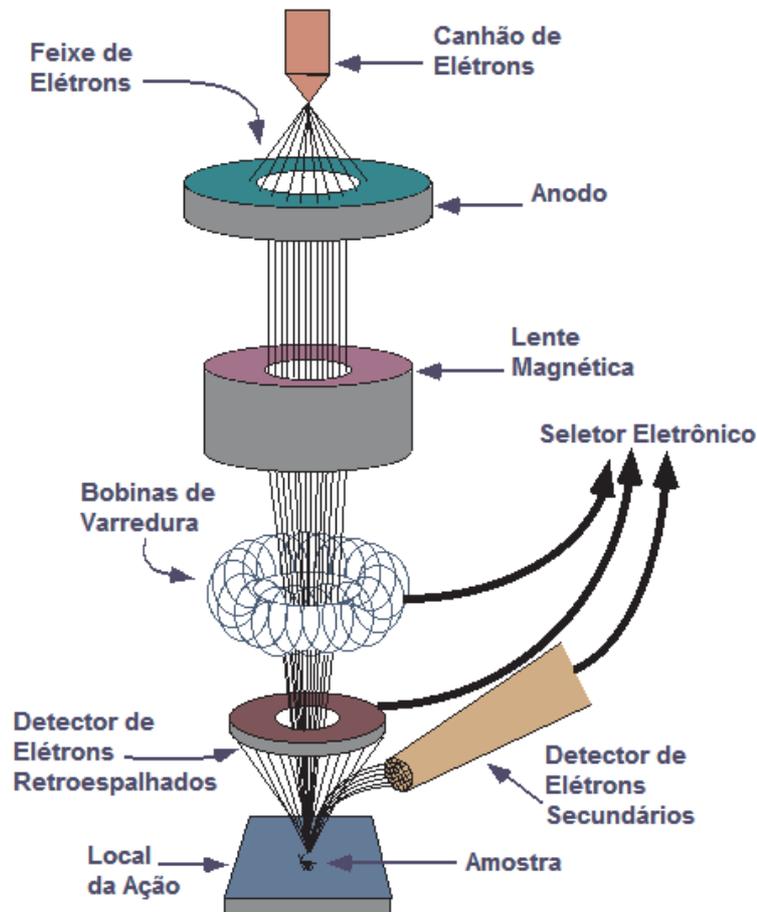


Figura 3.3: Esquema de funcionamento de um SEM. O feixe de elétrons é gerado no canhão, depois percorre toda coluna do microscópio antes de atingir a amostra, sendo focalizado pelas lentes magnéticas (bobinas magnéticas) [15].

Ao incidir na amostra o feixe de elétrons gera muitos sinais, como: elétrons secundários (SE), elétrons retroespalhados (BE), raios X, elétrons Auger e luz. Os elétrons secundários são provenientes das bandas de valência ou de condução dos átomos. Após a interação dos elétrons do feixe com os átomos da amostra, esses elétrons ganham energia suficiente para serem ejetados da amostra. Note que, como estes elétrons possuem pouca energia

($\leq 50 \text{ eV}$), só podem escapar estando muito próximos à superfície [16]. Assim, os elétrons secundários fornecem grande informação a respeito da topografia do material.

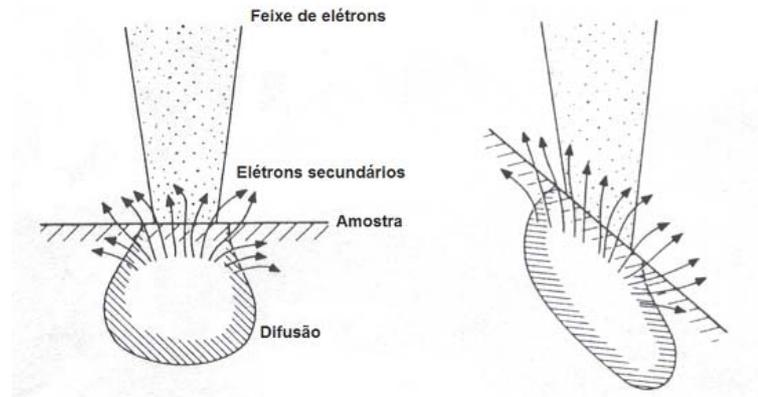


Figura 3.4: O feixe interage com a amostra. Dependendo da inclinação é possível gerar maior quantidade de sinal e melhorar o contraste topográfico.

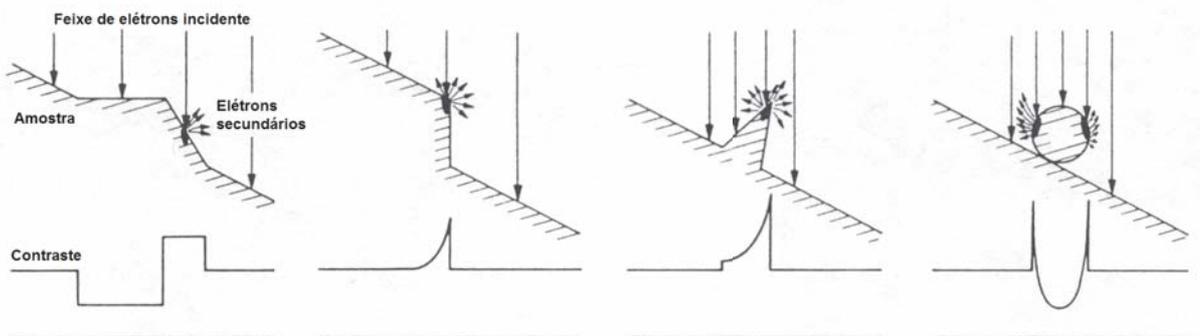


Figura 3.5: Efeito de borda. As bordas apresentam maior quantidade de sinal gerado.

Na figura 3.4 está representado, esquematicamente, a forma com que o feixe de elétrons interage com a amostra. A região mostrada abaixo da superfície da amostra é chamada garrafão de elétrons. Esse garrafão de elétrons é uma estimativa da região que será atingida pelos elétrons vindos do feixe. Os elétrons incidentes geram muitos sinais, entre eles os elétrons secundários. Os SE gerados ao longo de todo o garrafão, por possuírem energia muito baixa somente escapam da amostra os que estiverem próximos à superfície, o restante se difunde na amostra. Se inclinarmos a amostra, o garrafão também se inclina, aproximando da superfície os SE que antes eram gerados mais ao fundo e não conseguiam

escapar. Quanto mais inclinada ela estiver, mais sinal proveniente dela o detector recebe, e portanto, mais clara é a imagem naquela região, melhorando o contraste topográfico.

Na figura 3.5 é ilustrada uma representação do sinal gerado pelas bordas. Neste caso, as bordas por serem superfícies mais inclinadas do que o plano da figura anterior, apresentam uma maior quantidade de SE. Isso acontece, pois, as partes mais profundas do garrafão estão próximas à superfície da amostra, facilitando ainda mais a saída de SE. As bordas sempre apresentam uma região mais clara na imagem, exceto quando a voltagem for muito alta – quanto maior a voltagem, maior é a energia dos elétrons incidentes, aumentando consideravelmente a quantidade de sinal gerado por todas as regiões da amostra, não possuindo distinção (contraste topográfico) entre elas. Esse efeito é chamado de efeito de borda.

Os elétrons retroespalhados são os elétrons incidentes do feixe que ao encontrar-se com a amostra sofreram espalhamento e saíram em sentido oposto à incidência – os espalhamentos podem ser elásticos ou inelásticos, este último ocorre com uma perda muito baixa de energia. Com o sinal de BE podemos distinguir, porém não especificar, diferentes elementos químicos presentes na amostra através do contraste por número atômico. Quanto maior for o número atômico (número de elétrons em um átomo) da região exposta ao feixe, mais elétrons serão retroespalhados, assim, maior será a quantidade de sinal recebida no detector, deixando a imagem desta região mais clara.

Os raios X podem ser classificados como: característico ou contínuo. Quando um elétron do feixe transfere energia e arranca um elétron das camadas mais internas do átomo, esse átomo ionizado ao voltar para seu estado fundamental irá emitir energia no espectro de raios X. Esse é o chamado raio X característico. O raio X contínuo tem origem na brusca desaceleração dos elétrons ao se chocarem com os átomos da amostra. Esse não é utilizado para fazer a espectroscopia de energia dispersiva, pois sua energia não caracteriza nenhuma transição eletrônica.

O raio X característico gerado no interior do átomo pode ser absorvido por um elétron das suas camadas energéticas mais externas, assim, ganhará energia suficiente para ser ejetado do átomo. Esses são os chamados elétrons Auger e possuem energia entre centenas

de eV e poucos KeV , podendo ser facilmente absorvidos pela amostra. A interação do feixe com determinadas amostras também pode gerar a emissão de luz, e este sinal pode ser muito importante em determinados estudos.

3.4 Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução – HRTEM

Na microscopia eletrônica de transmissão (TEM) o feixe de elétrons incidente atravessa a amostra diferentemente da SEM, na qual, os elétrons efetuam uma varredura sobre sua superfície sem atravessá-la. Por esse motivo, a amostra para ser analisada no TEM deve ser fina o suficiente ($< 100\text{ nm}$) para que haja o menor número de colisões. Quanto menor for o número de espalhamentos na amostra mais precisa será a informação obtida. Os sinais advêm dessa interação feixe-amostra que podem ser resultantes dos processos elásticos ou inelásticos. Essa técnica é frequentemente utilizada para estudos das composições química e da estrutura cristalina do material observado. O estudo das composições químicas é feita pela espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS) e também pela espectroscopia de energia dispersiva (EDS), que serão descritas nas próximas seções. A estrutura cristalina é estudada e definida a partir do padrão de difração de elétrons, como veremos mais detalhadamente no capítulo seguinte.

A figura 3.6 ilustra as peças principais que compõem o microscópio de transmissão. Na parte superior está o canhão emissor de elétrons – FEG ou LaB_6 . Os elétrons são acelerados por um potencial elevado que pode variar de 80 a 400 kV , dependendo do tipo de canhão utilizado. Na sequência, a colimação e focalização do feixe é feita por um sistema composto por dois conjuntos de lentes condensadoras (lentes magnéticas feitas de bobinas magnéticas) e uma abertura. Logo abaixo da amostra estão as lentes objetivas (lentes magnéticas) que permitem a observação do plano onde se forma o padrão de difração ou do plano imagem da amostra observada; mas para isso se faz necessária a utilização de uma abertura. Na parte inferior do microscópio, há uma tela de fósforo que nos permite observar tanto o padrão de difração quanto a imagem.

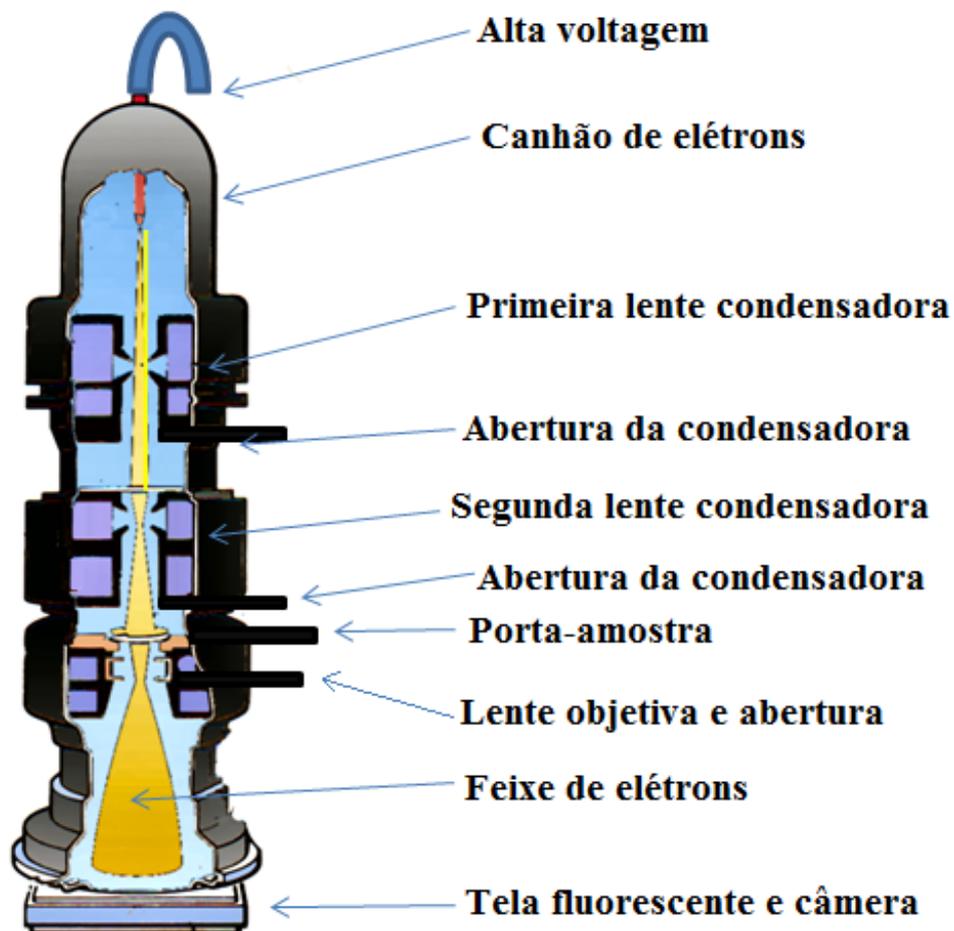


Figura 3.6: Esquema de funcionamento de um TEM. Os elétrons emitidos são acelerados a uma alta voltagem, passam por várias lentes magnéticas e são focalizados na amostra, atravessando-a. Logo após, incidem em uma tela de fósforo permitindo a observação [17].

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM), como o próprio nome retrata, está relacionada à resolução que o microscópio pode alcançar, assim, com a sua utilização podemos ver um padrão de difração diretamente da imagem. Um microscópio eletrônico típico pode alcançar uma resolução máxima de 2 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$) enquanto um microscópio eletrônico de alta resolução pode atingir $0,8 \text{ \AA}$ quando utilizado no modo STEM (microscópio eletrônico de transmissão-varredura) com corretor de aberração esférica para Cs [18] ou também no modo TEM com corretor na lente objetiva. No capítulo 4, resultados sobre a estrutura cristalina dos nanofios de cobalto serão mostrados

com imagens obtidas por um microscópio eletrônico de alta resolução.

Na imagem obtida a partir do HRTEM podemos observar contrastes diferentes, são dois deles: o contraste de massa-espessura e o contraste de fase. Quanto maior for o número atômico Z dos elementos que compõem a amostra, mais os elétrons incidentes irão sofrer espalhamento, diminuindo a taxa de elétrons transmitidos por ela; o mesmo acontece se a amostra for muito espessa e/ou muito densa, gerando assim, um contraste na imagem chamado contraste de massa-espessura.

Quando os elétrons do feixe incidem na amostra, são difratados pelos átomos da rede cristalina, os quais funcionam como centros espalhadores. Essa difração somente irá aparecer na imagem caso a condição de Bragg seja satisfeita, havendo assim, uma interferência construtiva das funções de onda dos elétrons espalhados. Esses elétrons espalhados terão uma fase diferente daqueles que passaram pela amostra sem terem sido espalhados, assim, eles podem interferir entre si construtivamente ou destrutivamente, formando no plano imagem uma sequência periódica de pontos claros ou escuros, dando origem ao chamado contraste de fase. Essas imagens fornecem informações a respeito da periodicidade da rede cristalina. Caso a incidência dos elétrons do feixe seja paralela ao eixo de zona do cristal a imagem gerada mostrará um centro de simetria do arranjo cristalino. Assim, a imagem de alta resolução - onde podemos observar na imagem os planos cristalinos - fornecida a partir da utilização do HRTEM (feixes paralelos) pode fornecer informações decorrentes do contraste de fase e não somente da estrutura cristalina “real”, posição efetiva dos átomos no cristal.

3.5 Espectroscopia de Energia Dispersiva – EDS

A técnica de espectroscopia de energia dispersiva pode ser utilizada tanto no microscópio eletrônico de transmissão quanto no microscópio de varredura: basta que os mesmos possuam o detector específico de raios X. O detector irá detectar os raios X característicos podendo obter quais os elementos químicos presentes na amostra. Para realizar a EDS é necessário que o detector esteja próximo da amostra e que haja uma alta intensidade de

raios X. Quanto maior a energia do feixe incidente, maior será a intensidade de raios X gerados por materiais pesados, e quando menor a energia do feixe, maior será a intensidade de raios X gerados pelos materiais de número atômico menor.

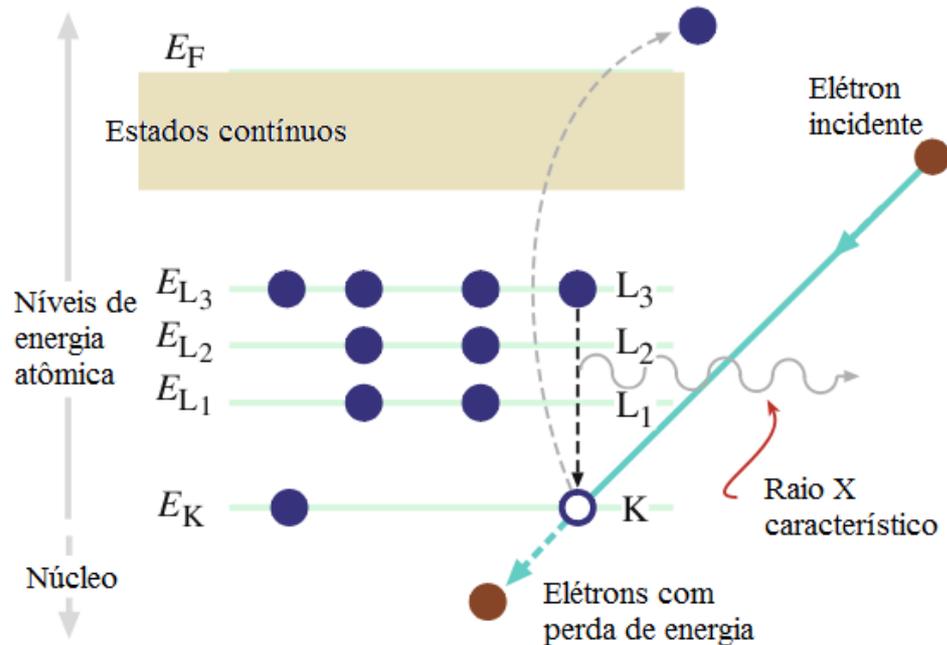


Figura 3.7: Emissão de raio X característico [16].

Os elétrons do feixe incidem na amostra e são espalhados inelasticamente. Nessa colisão o elétron incidente transfere sua energia a um elétron de uma camada interna do átomo, excitando-o. Esse átomo ionizado tende a voltar ao seu estado de mais baixa energia, de forma que, um elétron de uma camada superior decai para o estado fundamental emitindo raio X característico (figura 3.7). Dependendo da camada onde estava o elétron que ocupou o lugar do elétron ejetado, o raio X terá um determinado valor energético. Assim, como cada átomo possui diferentes valores energéticos para transições eletrônicas distintas, é possível identificar qual o elemento atômico presente no material. Vemos na figura 3.8 as transições eletrônicas que geram os raios X. Nem todas essas transições emitem raios X passíveis de serem detectados.

Em geral, quanto maior o número atômico do elemento presente na amostra, maior será a quantidade de raios X emitidos. Portanto, ao analisar um espectro de raio X deve-se lem-

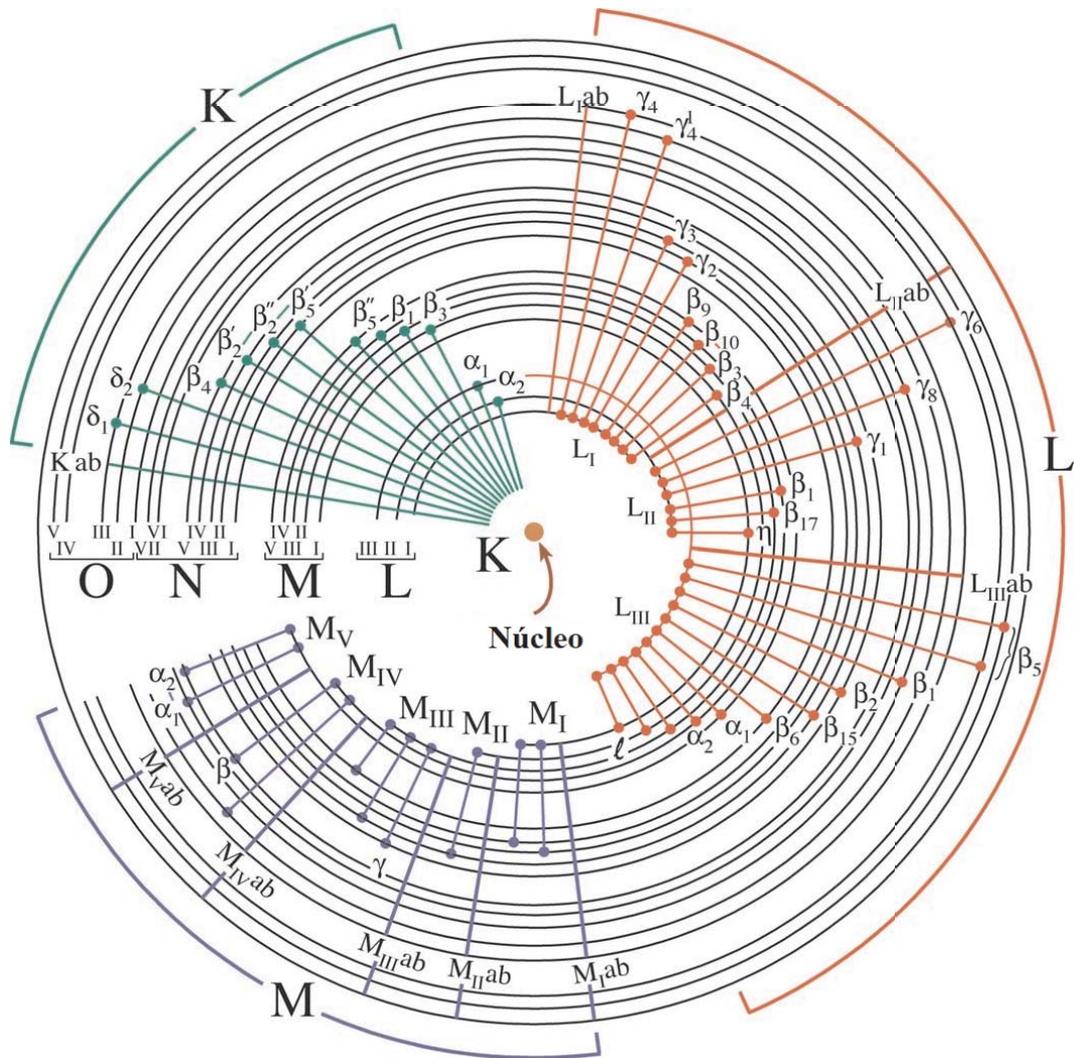


Figura 3.8: Transições eletrônicas que geram raios X a partir de ionizações das camadas K, L e M [16].

brar dessa informação, pois nem sempre a maior intensidade de sinal será correspondente ao elemento químico mais abundante na amostra, ela pode representar o elemento mais pesado (de maior número atômico). Por isso, é muito importante conhecer o sistema estudado antes de analisá-lo e ter em mente as informações sobre quais os elementos que estão presentes. O EDS é muito utilizado como uma forma qualitativa de análise, como mostraremos no capítulo de resultados. Pode-se também extrair informações quantitativas dos espectros de EDS, para isso faz-se necessário a utilização de programas adequados.

3.6 Feixe de Íons Focalizados – FIB

O feixe de íons focalizados (FIB) é um instrumento que, diferentemente da microscopia eletrônica de varredura que utiliza um feixe de elétrons para estudar a topografia da amostra, utiliza um feixe de íons de gálio para depositar ou remover material. Utiliza-se gálio pela mais conveniente construção de sua fonte de íons. Estando o gálio líquido em contato com uma agulha quente de tungstênio, a aplicação de um alto campo elétrico causa a ionização e a emissão de campo desses íons. Eles são acelerados e possuem uma energia que pode variar entre 5 e 50 *keV*.

Os íons, por serem bem mais pesados que os elétrons, ao interagirem com a amostra removem material da sua superfície, e, dependendo do tempo de exposição, é possível desbastar uma área mais profunda. Assim, o FIB é capaz de retirar uma fatia muito fina que representa fielmente a amostra como um todo. Por isso, ele é largamente utilizado para preparar amostras com espessura $< 100 \text{ nm}$ para observação no TEM.

Outra aplicação do FIB é a deposição induzida pelo feixe de íons. Um gás organo-metálico é inserido na câmara de vácuo, próximo à região de interesse da amostra. Quando o feixe de íons incide, o gás precursor é decomposto em duas partes: uma volátil e outra não-volátil. A parte não volátil, metálica, se deposita sobre a superfície do substrato ou do material. Assim é possível construir padrões diversos com a utilização do FIB.

O FIB pode ser acoplado a um SEM. Esse microscópio é chamado duplo feixe. Como irão possuir dois feixes – um de elétrons e outro de íons –, dependendo do feixe de interesse é necessário que a amostra seja rotacionada para que o feixe incida perpendicularmente. Na figura 3.9 podemos observar um esquema do microscópio de duplo feixe. O feixe de elétrons é utilizado para visualizar a amostra e marcar a área a ser exposta pelo feixe de íons, tanto no caso de deposição metálica quanto para a preparação de amostras para o TEM.

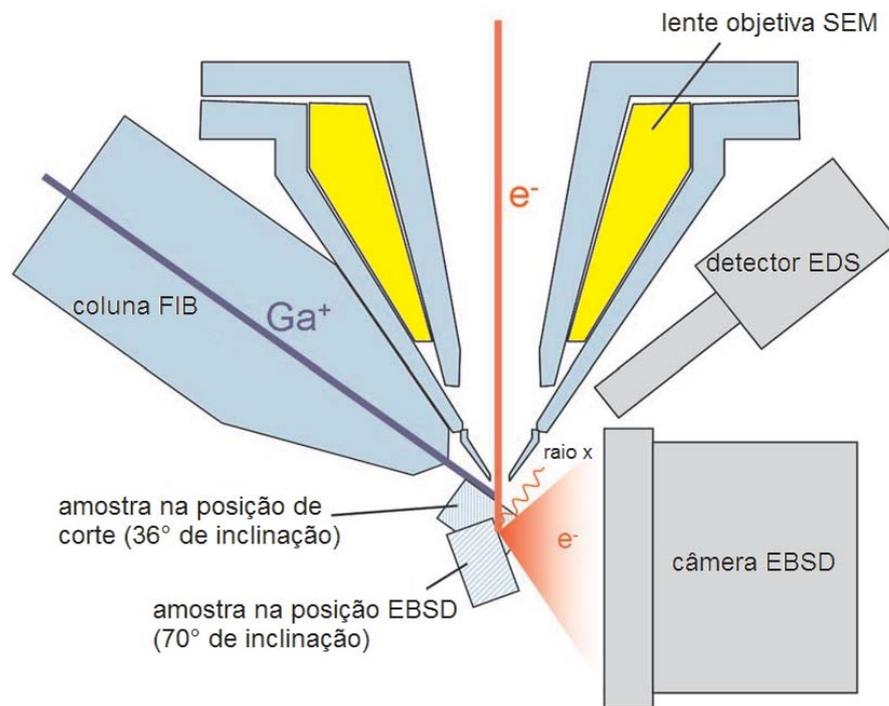


Figura 3.9: Figura esquemática de um microscópio de duplo feixe. As duas colunas, de íons (FIB) e elétrons (SEM), estão representadas: o primeiro na transversal e o segundo na vertical [19].

3.7 Instrumentos de Medida de Transporte Eletrônico

As medidas de transporte eletrônico nos nanofios foram realizadas utilizando-se dois instrumentos de medidas distintos: o mini-criostato e o Sistema de Medidas de Propriedades Físicas (PPMS).

A figura 3.10 mostra a fotografia do mini-criostato. Uma amostra no modelo da figura 3.11 é inserida no lado direito do mini-criostato.

A utilização desse porta-amostra permite realizar as medidas de transporte eletrônico sem que haja a necessidade de dissolver a membrana que envolve os nanofios, como é o caso quando queremos analisar a estrutura dos nanofios e ter certeza que estamos contactando um fio apenas. Os contatos são depositados em um único fio utilizando o feixe de íons focalizados (FIB). Esses resultados serão mostrados no capítulo 4.

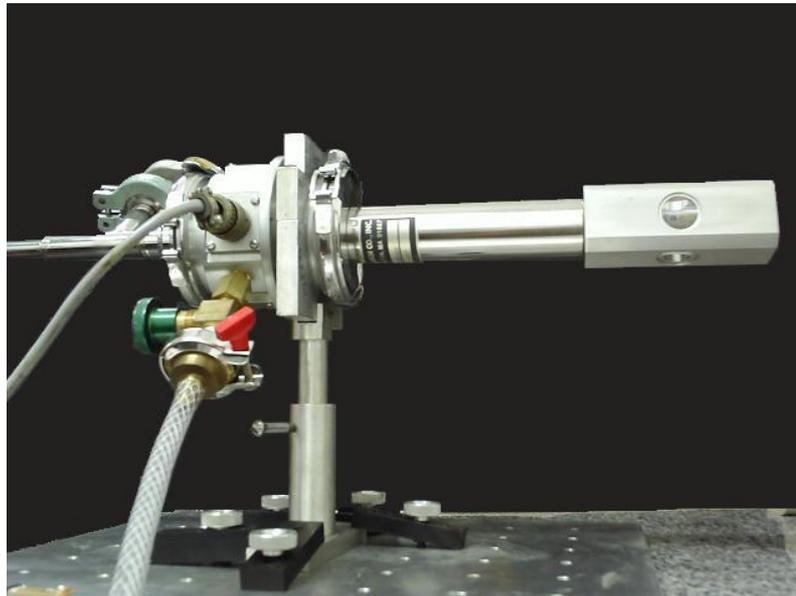


Figura 3.10: Foto da montagem do mini-criostato.

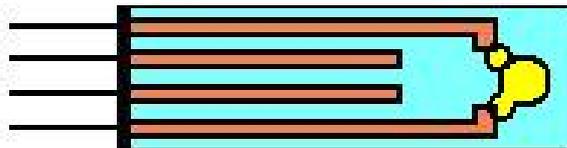


Figura 3.11: Figura de uma amostra sobre um suporte que permite a passagem de corrente pelos fios.

Após inserida a amostra dentro do criostato, é realizado vácuo com o auxílio de uma bomba mecânica. Na sequência, a medição da resistência é feita com um multímetro. Com esse mesmo multímetro e controle computacional somos capazes de aplicar um intervalo de corrente elétrica e medir a variação da voltagem, ou vice-versa. Com os dados armazenados podemos gerar os gráficos e extrair resultados.

Nesse mesmo criostato, temos a opção de realizar medidas de resistência elétrica em função da temperatura, variando até a temperatura do nitrogênio líquido (77 K). O fluxo de nitrogênio inserido no criostato foi controlado manualmente.

Também utilizamos o instrumento de medida PPMS, fabricado pela “Quantum Design” (figura 3.12).



Figura 3.12: Foto do PPMS.

Os nanofios são eletrodepositados em um suporte (figura 3.13) e depois colocados em um porta-amostra específico para o PPMS. Como ele é menor, o processo se torna mais delicado. Com o PPMS é possível realizar medidas de resistência em função da temperatura até baixas temperaturas – temperatura de hélio 3 (mK) ou hélio 4 líquido ($2 K$). O gráfico dessas curvas de resistência em função da temperatura, como veremos no

capítulo seguinte, foi ajustado utilizando as equações de Mathiessen e de Bloch-Grüneisen (apresentadas no capítulo 2), com o auxílio do programa computacional MATLAB.

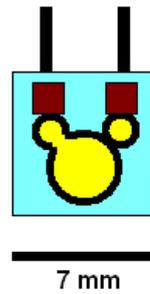


Figura 3.13: Depois da eletrodeposição dos nanofios esse suporte é fixado no porta-amostra específico para o PPMS.

Capítulo 4

Resultados

Neste capítulo discutiremos todos os resultados obtidos desde a fabricação, análise estrutural e medidas de transporte eletrônico realizadas em nanofios de cobalto. Começaremos com uma breve descrição do trabalho inicial, no qual foram feitas medidas de transporte eletrônico em nanofios de cobalto, estando os fios ainda dentro da membrana onde foram crescidos. Partimos então, para uma análise mais aprofundada da estrutura dos nanofios que estávamos medindo, utilizando para isso os microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão em alta resolução, e também a espectroscopia de energia dispersiva. Fizemos as primeiras tentativas de contacto elétrico em um nanofio de cobalto utilizando o equipamento de feixe de íons focalizados e realizamos medidas de transporte eletrônico. Por fim, realizamos medidas de transporte eletrônico em nanofios de cobalto (durante a medida os fios ainda estavam dentro da membrana onde foram crescidos) que possuíam diferentes cristalinidades, com o objetivo de observar o comportamento da curva de resistência em função da temperatura.

4.1 Medidas Preliminares de Transporte Eletrônico

Começamos nosso trabalho fazendo algumas medições de transporte eletrônico em nanofios de cobalto com comprimento de $6 \mu m$ e diâmetro aproximado de $200 nm$. Nosso

porta-amostra era semelhante ao da figura 3.11. A membrana (comercializada pela GE Water & Process Technologies), que serviu de suporte para o crescimento dos nanofios, foi metalizada com ouro nas duas superfícies: inferior e superior. A camada que serviu de eletrodo (superfície inferior da membrana) teve um camada mais espessa de ouro depositada ($\sim 200 \text{ nm}$). A parte superior da membrana (superfície que fica em contato com o eletrólito durante a eletrodeposição) teve 25 nm de ouro depositado por “sputtering”, de modo que os poros por onde os fios crescem permaneceram abertos (figura 4.1). A camada de ouro menos espessa é necessária para fechar o contato elétrico após o crescimento completo ($6 \mu\text{m}$ de comprimento) de um único fio e realizar, posteriormente, as medidas de transporte eletrônico.

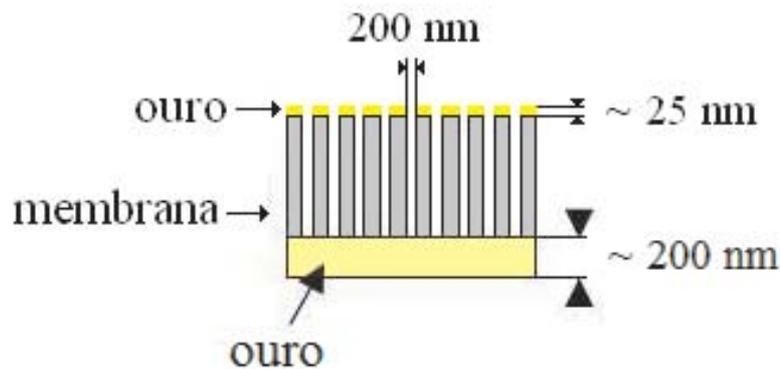


Figura 4.1: Figura esquemática da membrana com poros de 200 nm de diâmetro. Na parte superior foram depositados 25 nm de ouro e na inferior, $\sim 200 \text{ nm}$.

Para a eletrodeposição dos nanofios utilizamos a solução que continha: $120 \text{ g/l CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + $30 \text{ g/l H}_3\text{BO}_3$ [20]. O potencial utilizado foi de -1 V para o eletrodo de referência de calomelano ($\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$). O crescimento dos nanofios foi feito aplicando esse potencial através do Potenciostato AutoLab PGSTAT 30. A eletrodeposição foi interrompida quando ocorreu abruptamente um aumento em módulo da corrente elétrica, como podemos ver o exemplo da figura 4.2. Com esse método somos capazes de crescer apenas um fio com comprimento de $6 \mu\text{m}$ que é conectado pelas duas superfícies metálicas da membrana, assim, nos permitindo efetuar as medições.

Após a eletrodeposição o porta-amostra foi inserido no mini-criostato (figura 3.10) e realizamos as medidas de transporte eletrônico aplicando corrente com um multímetro

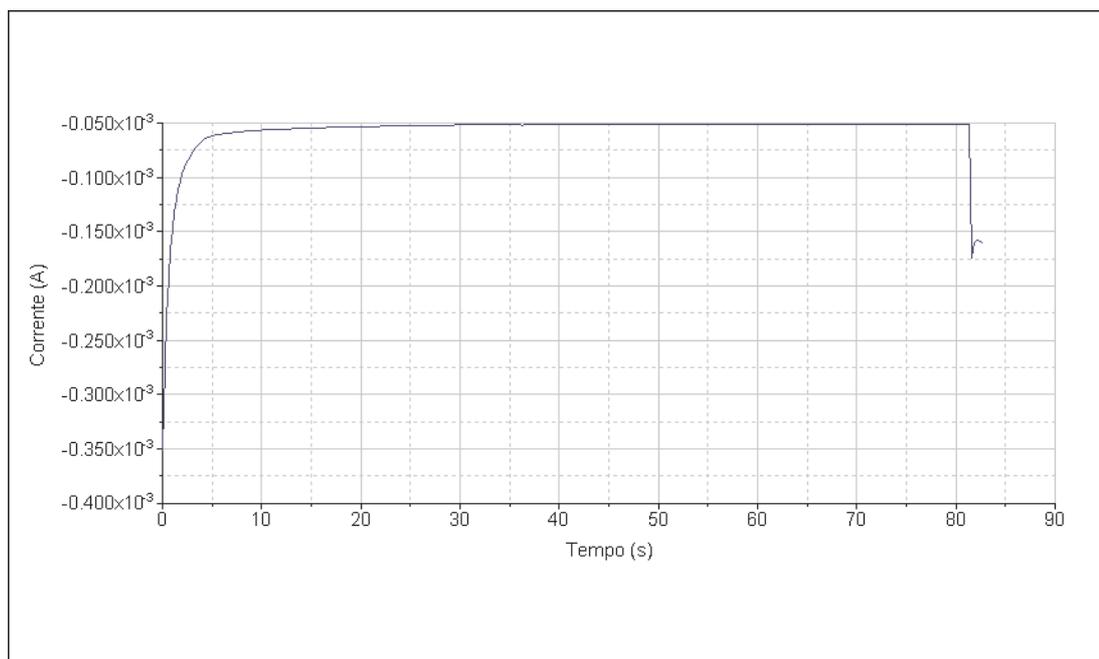


Figura 4.2: Exemplo de um gráfico de uma eletrodeposição quando os dois lados da membrana possuem ouro depositados.

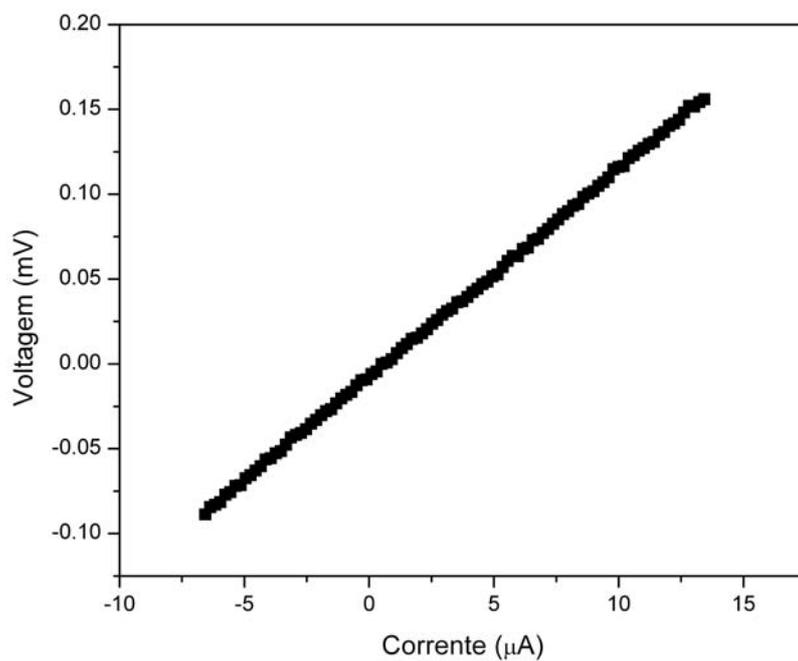


Figura 4.3: Gráfico da tensão em função da corrente elétrica aplicada.

(Keithley 2400) e variando a resistência em função da temperatura, até a temperatura do nitrogênio líquido (77 K).

A figura 4.3 nos mostra o gráfico obtido quando aplicamos uma corrente elétrica. Ele mostra uma dependência linear da voltagem com a corrente, isso significa que o transporte é difusivo e obedece Lei de Ohm. Portanto, o valor da resistência pode ser obtido a partir da equação 2.23. A equação 2.24 define a dependência da resistência com a resistividade e as dimensões (comprimento e diâmetro) do material. Como a resistividade dos nanofios é diferente da resistividade de materiais massivos, ela pode ser escrita pela equação [21] abaixo, onde é levado em consideração o espalhamento de superfície:

$$\frac{\rho}{\rho_{mas}} = 1 + 0.46\lambda\left(\frac{1}{l} + \frac{1}{d}\right), \quad (4.1)$$

onde ρ_{mas} é a resistividade do material massivo, também chamado de material “bulk”. λ é o livre caminho médio dos elétrons, l e d são, respectivamente, o comprimento e o diâmetro do nanofio.

Substituindo a equação 4.1 em 2.24 encontramos a resistência de um único nanofio em função da resistividade do material “bulk”, que fica expressa por,

$$R = \rho_{mas} \frac{4l}{\pi d^2} + 0.46 \frac{4l}{\pi d^2} \rho_{mas} \lambda \left(\frac{1}{l} + \frac{1}{d}\right) \quad (4.2)$$

A partir do gráfico da figura 4.3 calculamos a resistência do nanofio pela equação 2.23 encontrando o valor aproximado de $10\ \Omega$ à 300 K , e, sabendo que o valor de l era $6\ \mu m$ e d era 200 nm , encontramos o valor em módulo para o livre caminho médio λ de 67 nm .

Fizemos uma medida da resistência em função da temperatura. Diminuimos a temperatura até 77 K regulando o fluxo de nitrogênio manualmente. Obtivemos o gráfico mostrado na figura 4.4.

Para fazer o ajuste dessa curva, consideramos a regra de Mathiessen (equação 2.25),

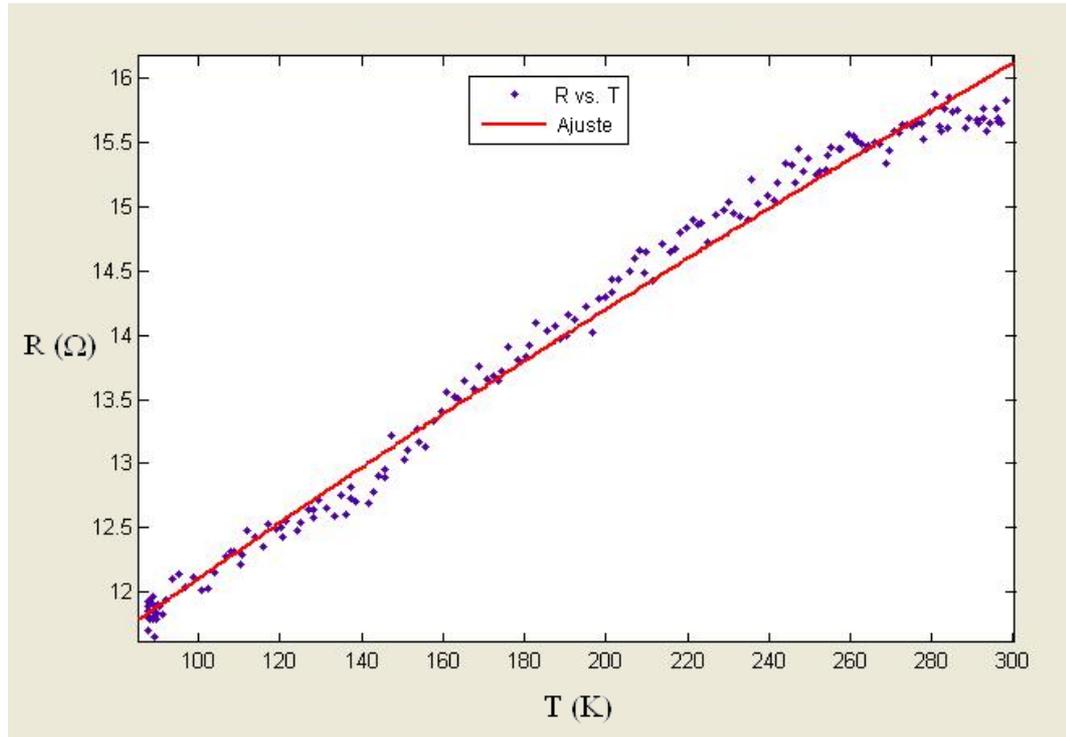


Figura 4.4: Gráfico da resistência em função da temperatura.

a qual diz que a resistividade ρ é a soma da resistividade dependente da contribuição estrutural e independente da temperatura (ρ_0) e da resistividade resultante da interação elétron-fônon (ρ_{e-f}). Para calcular a resistividade ρ_{e-f} utilizamos a equação de Bloch-Grüneisen (equação 2.26). Notamos que o ajuste só foi possível quando o expoente da equação de Bloch-Grüneisen era 3 ao invés de 5, ficando

$$\rho_{e-f} = \alpha_{e-f} \left(\frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{\Theta}{T}} \frac{x^3}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx. \quad (4.3)$$

O expoente 3 significa que dentro do nanofio ocorre espalhamento de elétrons das camadas s e d. Essa curva possui um comportamento típico de um condutor metálico. Com o ajuste obtivemos os seguintes valores: para a resistividade em $T = 0$ $\rho_0 = 52 \text{ n}\Omega \cdot m$; para a constante de acoplamento elétron-fônon $\alpha_{e-f} = 60 \times 10^{-9}$; e para a temperatura de Debye $\Theta = 300 \text{ K}$. Esses valores fornecem a curva que mais se aproxima dos dados experimentais.

O interesse em como nanofios com diferentes estruturas cristalinas modificariam os resul-

tados das medidas de transporte eletrônico nos levou a estudar a sua estrutura cristalina, bem como a análise dos seus tamanhos e diâmetros. Retomaremos esta discussão no item 4.7 com medidas até a temperatura de hélio líquido.

4.2 Preparação de amostras

Para preparar as amostras utilizamos membranas de policarbonato fabricadas comercialmente. Essas membranas (comercializada pela GE Water & Process Technologies) possuem poros que são produzidos seguindo dois passos. O primeiro passo é a exposição da membrana a um feixe de íons acelerados: os íons atravessam a membrana sensibilizando-a. O segundo passo é a remoção dessa região sensibilizada utilizando uma solução reveladora. Assim, depois desse processo os poros cilíndricos são formados na membrana de policarbonato. No nosso trabalho utilizamos membranas com densidade de poros de $6.10^8/cm^2$ e 30 nm de diâmetro (especificação do fabricante), e espessura de $6\ \mu m$, esquematizada na figura 4.5. Com a imagem obtida no microscópio de varredura de alta resolução (modelo *e-LINE* da Raith, pertencente ao LABNANO do CBPF), mostrada na figura 4.6 (a), podemos ver que o diâmetro dos poros não é uniforme, eles têm um diâmetro aproximado de 50 nm . Os poros que aparecem na figura 4.6 (b) mostram que dois íons podem ter formado um único poro – esse poro pode não ter mais o formato exatamente circular, como podemos ver na imagem –, assim, o diâmetro aproximado é de 90 nm .

Depositamos sobre a membrana de policarbonato uma camada de ouro de $\sim 200\text{ nm}$ de espessura utilizando a técnica de pulverização catódica, ou, como é mais conhecida, “sputtering”. Com essa espessura conseguimos fechar os poros da membrana e obter uma boa aderência do ouro.

O lado da membrana onde foi depositado o ouro fica para baixo na montagem da amostra, já que essa camada de ouro serve como eletrodo no momento da eletrodeposição. Montamos a amostra como mostra a figura 4.7. Fixamos a membrana com o auxílio de uma fita adesiva dupla-face, e os contatos no suporte foram feitos por meio de uma cola condutora a base de prata. Posteriormente envolvemos a membrana com fita Kapton, a

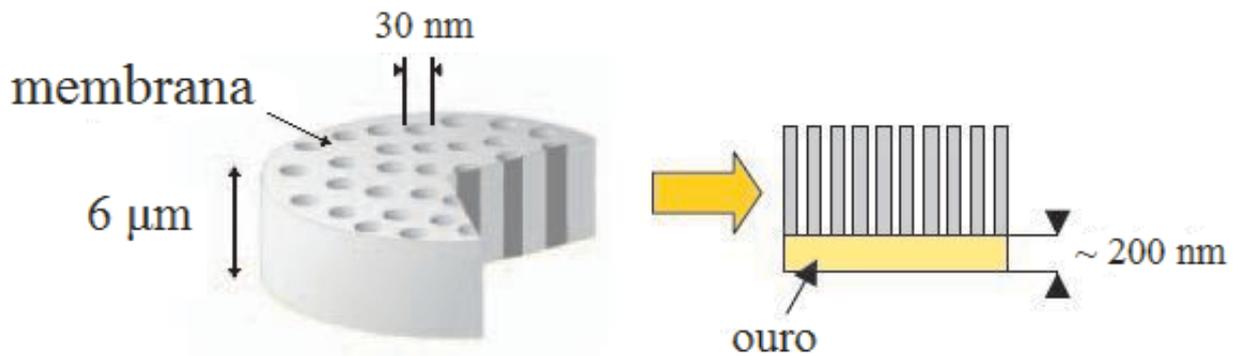


Figura 4.5: À esquerda: membrana de polycarbonato com poros de $30\ \text{nm}$ de diâmetro e espessura de $6\ \mu\text{m}$. À direita: deposição de uma camada de ouro com espessura de $\sim 200\ \text{nm}$ [22].

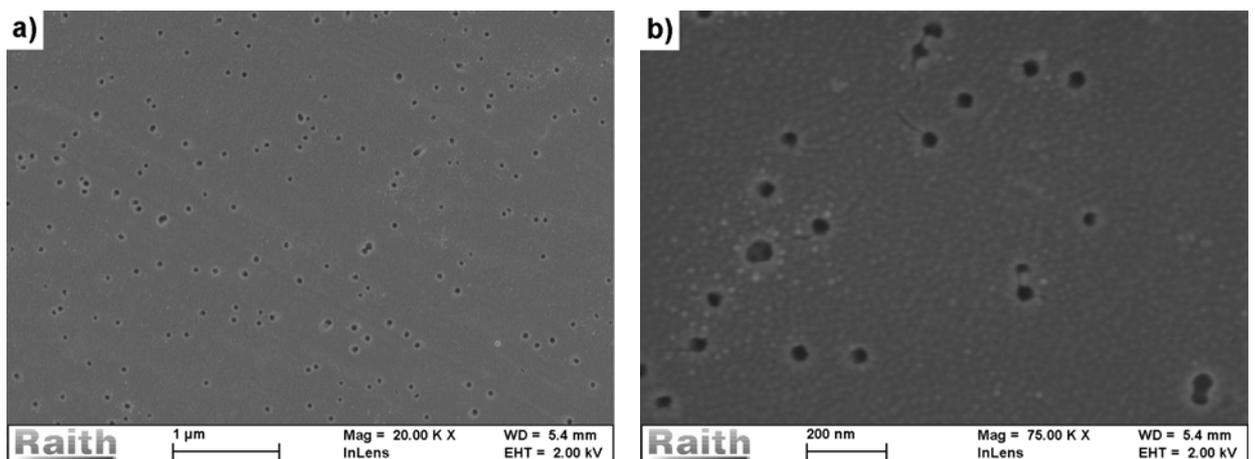


Figura 4.6: (a) visão mais ampla da membrana, mostrando os poros situados em posições aleatórias. (b) imagem mostrando a não uniformidade do diâmetro dos poros.

qual é utilizada para isolar a região que não deve ser exposta à solução. Finalmente o entorno da membrana é vedado com cola latex.

4.2.1 Crescimento dos Nanofios para Análise na Microscopia Eletrônica

Para a eletrodeposição dos nanofios de cobalto utilizamos o Potenciostato AutoLab PGS-TAT 30. Fixamos o potencial de eletrodeposição em $-1\ \text{V}$ e também $-0,95\ \text{V}$, condizentes com a literatura já existente [20, 23], respectivamente. Para exemplificar, a figura 4.8



Figura 4.7: A membrana fixa ao suporte e envolta pela fita Kapton, a qual permite a exposição à solução apenas a região de interesse da membrana.

mostra um gráfico da corrente durante a eletrodeposição, onde o potencial está fixo e a corrente varia em função do tempo.

Com esse método de crescimento dos nanofios utilizamos toda a membrana ($\sim 4 \text{ cm}$ de diâmetro) na eletrodeposição, assim, a quantidade de nanofios era maior, o que facilitava o processo, pois muitos eram perdidos durante as lavagens para a retirada da membrana que os envolviam. Nosso interesse era obter uma grande quantidade de nanofios com menos membrana possível os envolvendo, para analisá-los na microscopia eletrônica. Na seção anterior, os nanofios medidos haviam sido crescidos com um tamanho de membrana menor ($\sim 3 \text{ mm}$ de diâmetro), o que facilitava, pois o porta-amostra era pequeno e só precisávamos de um nanofio para a realização das medidas de transporte eletrônico. Como podemos ver na representação gráfica da figura 4.8 não ocorre uma queda abrupta durante a eletrodeposição, diferentemente do processo de fabricação dos nanofios citados na seção anterior. A queda ocorre quando o nanofio após crescido toca na parte superior da membrana que possui ouro depositado aumentando a área, isso causa uma diminuição da resistência e conseqüentemente um aumento da corrente, pois o nanofio faz a junção entre o ouro depositado na parte inferior – que serve como eletrodo – e o ouro da parte

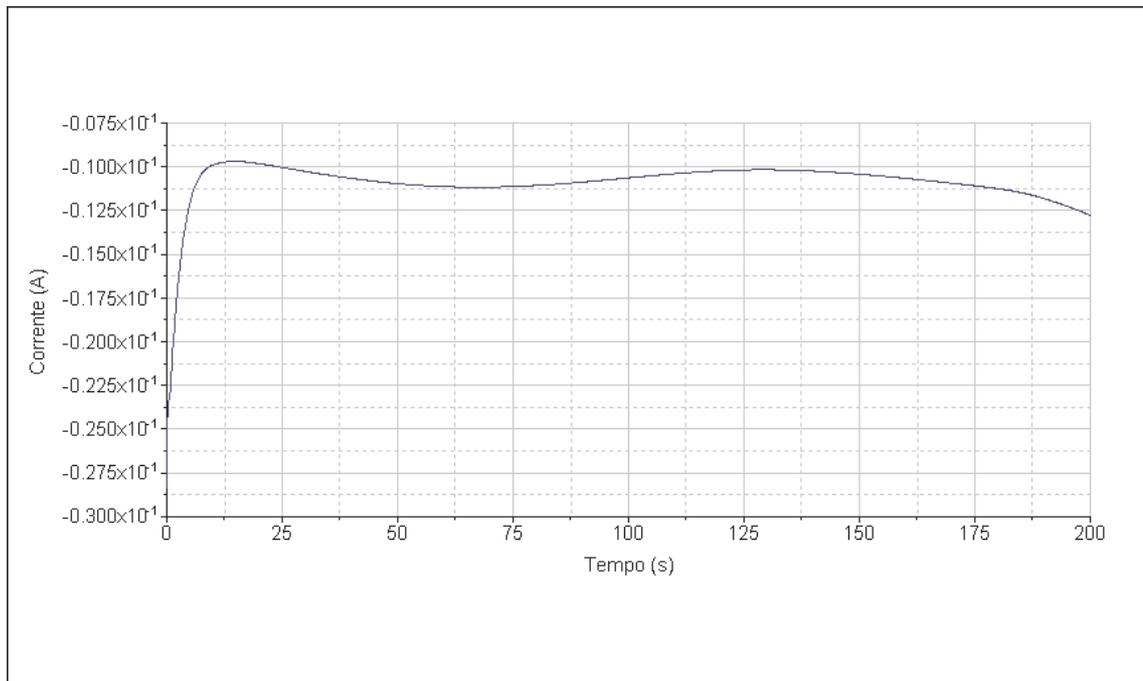


Figura 4.8: Gráfico de eletrodeposição de nanofios de cobalto em um pH de 2,6. Potencial fixo em $-1 V$ com o eletrodo de referência $Ag/AgCl$.

superior. Se não interrompermos o processo, um filme é crescido sobre a camada de ouro superior, pois esse se tornará o eletrodo. No caso da eletrodeposição com a membrana inteira não temos o ouro depositado na parte superior, portanto não esperamos que a curva sofra uma queda para interromper o processo, já que isso significaria que, além dos nanofios terem preenchido todos os poros, um filme de cobalto teria sido crescido sobre a membrana.

A célula eletroquímica utilizada no processo de eletrodeposição era composta de três eletrodos: contra-eletrodo, eletrodo de trabalho e eletrodo de referência (figura 4.9). Utilizamos o eletrodo de referência de calomelano (Hg/Hg_2Cl_2) e também de prata/cloreto de prata ($Ag/AgCl$), o contra-eletrodo inerte de platina e o eletrodo de trabalho mostrado na figura 4.7.

Fizemos o voltamograma utilizando o eletrodo de calomelano (figura 4.10) e o eletrodo de prata/cloreto de prata (figura 4.11) para identificar o melhor potencial de deposição de cobalto dentro dos poros da membrana.

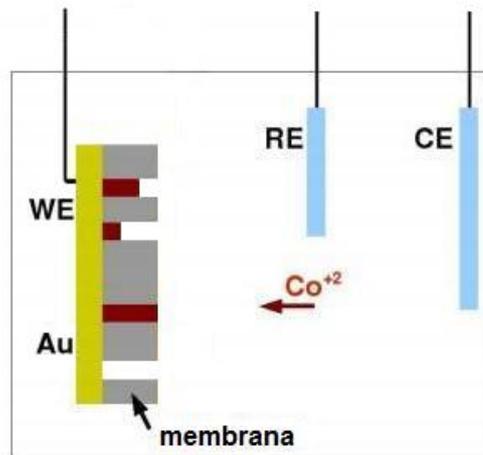


Figura 4.9: Esquema da eletrodeposição dos nanofios de cobalto. Os íons Co^{+2} sofrem redução na superfície do eletrodo de trabalho, ocorrendo assim, o processo de crescimento dos nanofios [20].

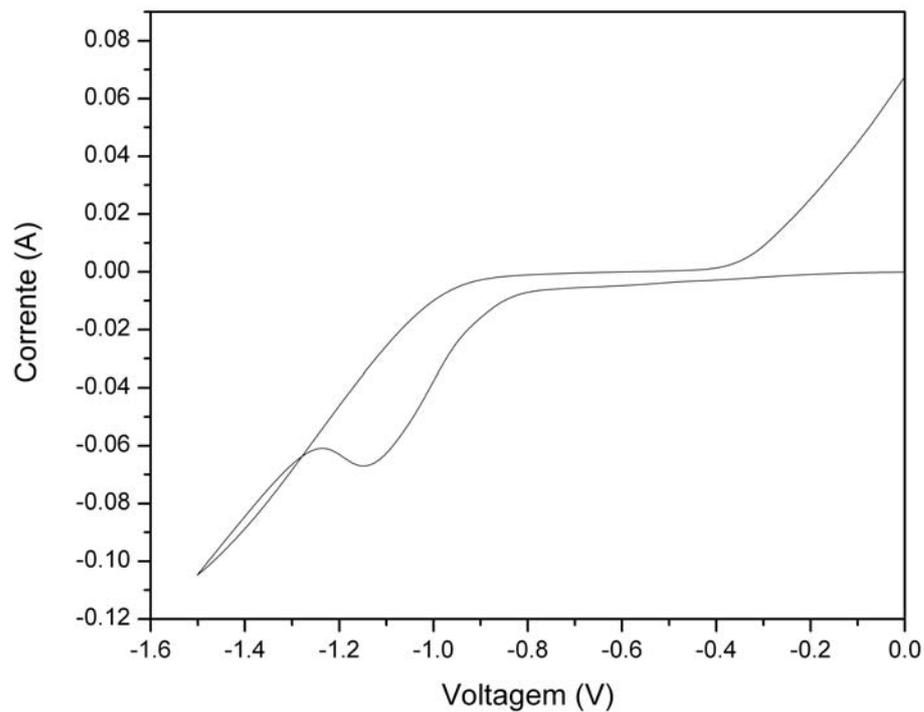


Figura 4.10: Voltamograma realizado em solução composta de $120\text{ g/l } CoSO_4 \cdot 7H_2O + 30\text{ g/l } H_3BO_3$ com $ph=2,65$, utilizando contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de calomelano.

Como podemos ver no voltamograma mostrado na figura 4.10, a faixa de potencial no qual o cobalto (utilizando o eletrodo de referência de calomelano) sofre o processo de redução, isto é, quando ocorre o seu depósito, é aproximadamente entre $-0,8$ e $-1,15$ V.

No voltamograma mostrado na figura 4.11, a faixa de potencial no qual o cobalto (utilizando o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata) sofre o processo de redução é aproximadamente entre $-0,85$ e $-1,15$ V. Nas imagens obtidas com a microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução poderemos ver, logo adiante, como a aplicação do mesmo potencial (-1 V) utilizando eletrodos de referência diferentes (calomelano e prata/cloreto de prata) durante a eletrodeposição modificaram a cristalinidade dos nanofios de cobalto.

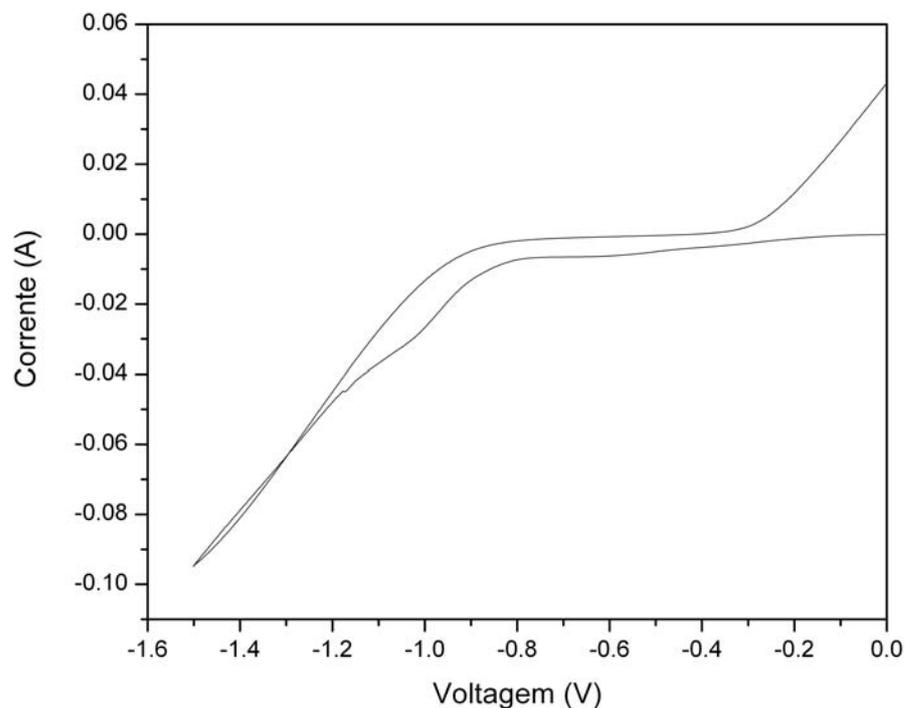


Figura 4.11: Voltamograma realizado em solução composta de 120 g/l $CoSO_4 \cdot 7H_2O$ + 30 g/l H_3BO_3 com $pH=2,65$, utilizando contra-eletrodo de platina e eletrodo de referência de prata/cloreto de prata.

Eletrodepositamos os nanofios de cobalto utilizando dois tipos diferentes de soluções na tentativa de produzi-las com diferentes pH 's. As composições foram as seguintes: (1) 120

$g/l CoSO_4 \cdot 7H_2O + 30 g/l H_3BO_3$ [20] e; (2) $238,48 g/l CoSO_4 \cdot 7H_2O + 30 g/l H_3BO_3$, onde, para ajustar o pH adicionamos $NaOH$ (0,1 M) [23]. Utilizamos uma balança de precisão para a pesagem das substâncias e água deionizada e destilada para a preparação das soluções. Como podemos ver na tabela abaixo, utilizamos seis amostras, as quais possuíam três pH's distintos: pH 2,65; pH 6,0; e pH 2,2.

Amostras	Solução	pH	Eletrôdo de Referência	Potencial (V)	Tempo de Eletrodep. (s)	Lavagens com solvente
Am 8	1	2,65	Calomelano	-1	100	11
Am 10	1	2,65	Calomelano	-1	50	8
Am 15	1	2,65	Calomelano	-1	200	15
Am16	1	2,65	Ag/AgCl	-1	200	15
Am 18	2	6,0	Ag/AgCl	-0.95	200	15
Am 20	1	2,2	Ag/AgCl	-1	200	15

Figura 4.12: Descrição sucinta de cada amostra utilizada ao longo de todo o processo.

4.2.2 Remoção da membrana

Após crescidos os nanofios de cobalto por eletrodeposição, observamos que a parte da membrana que esteve em contato com a solução mudava de cor: o que antes era transparente torna-se escuro. Retiramos a membrana do suporte com o auxílio de um bisturi e a cortamos em pedaços, colocando-os cuidadosamente dentro de um tubo de vidro próprio para uso em centrífugas.

Utilizamos o solvente orgânico Cloreto de Metileno (CH_2Cl_2), mais conhecido como diclorometado, para dissolver a membrana de policarbonato e deixar os nanofios limpos com

a menor quantidade de membrana envolvendo-os [13, 24, 25, 26]. Começamos assim, o processo de lavagem dos nanofios.

Nesse processo de lavagem, acrescentamos o diclorometano ao tubo de vidro e centrifugamos junto com os pedaços da membrana por aproximadamente 3 minutos. A centrifugação facilita a dissolução da membrana e a limpeza dos fios. Após a centrifugação, retiramos o diclorometano com uma pipeta e recolocamos nova porção do solvente deixando centrifugar por mais 3 minutos. Realizamos esse procedimento por aproximadamente 15 vezes. Com a lavagem dos nanofios, a cada retirada de diclorometano do tubo muitos são perdidos facilmente. Utilizamos, então, um ímã para mantê-los no fundo do recipiente e não serem sugados pela pipeta.

Devemos lembrar que, logo após a eletrodeposição, a membrana além de conter os nanofios eletrodepositados, ainda possui a camada de ouro que foi depositada por “sputtering” para servir de eletrodo durante esse processo. O diclorometano dissolve apenas a membrana de polycarbonato. Por isso, depois da terceira lavagem retiramos o ouro da solução com o auxílio de uma pinça (tamanho normal), deixando apenas os nanofios.

Após as lavagens substituímos o diclorometano por álcool isopropílico para conservar os nanofios. A solução com os nanofios é guardada em um endorfe.

4.3 Dimensão dos Nanofios

Nesta seção temos por objetivo mostrar o processo que nos levou a obter nanofios de comprimento de $6 \mu m$ e analisar o seu grau de limpeza. Isso somente foi possível com a utilização da microscopia eletrônica de varredura.

A solução utilizada na eletrodeposição das amostras *am8*, *am10* e *am15* foi a seguinte: $120 \text{ g/l } CoSO_4 \cdot 7H_2O + 30 \text{ g/l } H_3BO_3$ [20]. O potencial aplicado foi de -1 V com eletrodo de referência de calomelano.

Começamos pela amostra *am8*. Sabendo que o tempo de eletrodeposição para crescer os nanofios de cobalto (utilizando uma pequena fração da membrana) no processo descrito

na seção 4.1 durava aproximadamente 50 s, colocamos inicialmente um tempo de 100 s para eletrodepositar os nanofios utilizando toda a membrana (com poros de 30 nm de diâmetro especificado pelo fabricante) como mostra a figura 4.7. Para a lavagem dos nanofios trocamos o diclorometano 11 vezes. Lavamos as placas de silício no ultrassom por 15 minutos com sabão, Extran MA 02 Neutro, e depois por mais 10 minutos com água destilada. Feito isso, pingamos com o auxílio de uma pipeta a solução composta de álcool e dos nanofios na placa de silício limpa para podermos observar a amostra no microscópio de varredura (utilizamos o microscópio de varredura de alta resolução, modelo *e-LINE/LABNANO-CBPF*).

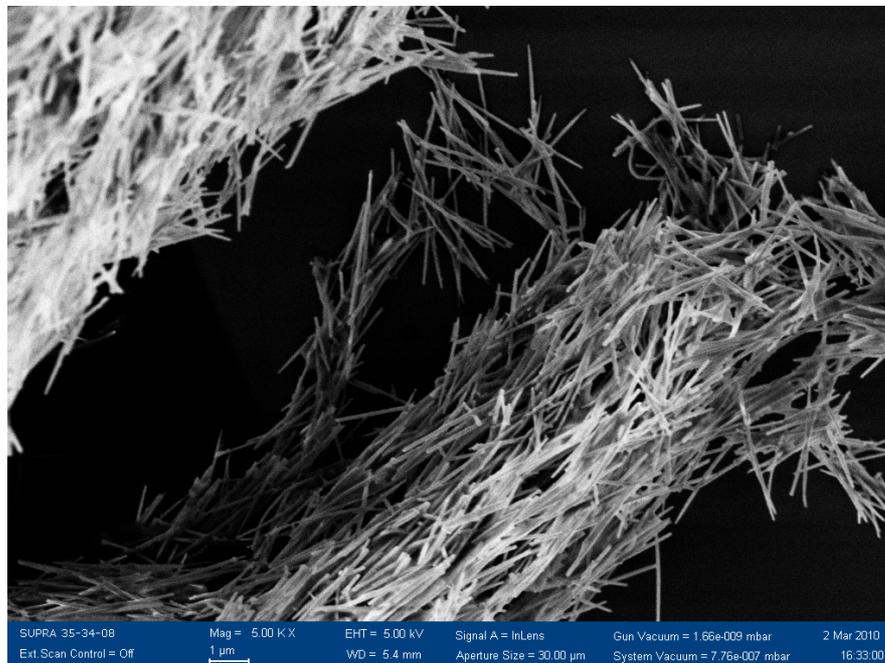


Figura 4.13: Aglomerado de nanofios de cobalto envolvidos por membrana.

Encontramos um aglomerado de nanofios, como podemos ver na figura 4.13. Os nanofios estão presos uns aos outros pela membrana na qual os eletrodepositamos, pois a quantidade de lavagens não foi suficiente para limpá-los completamente. Somos capazes de observar a membrana mais precisamente na parte superior esquerda da figura, pois a imagem está meio esbranquiçada, isto se deve pelo fato da membrana ser isolante. Como a membrana não conduz elétrons, os elétrons do feixe incidente não conseguem escapar e começam a se depositar nela, deixando essa região eletricamente negativa. Assim, a

região carregada começa a repelir os elétrons subsequentes do feixe, diminuindo a energia do feixe, o que propicia a geração de uma maior quantidade de elétrons secundários [27]. A região carregada também pode espalhar os elétrons do feixe, esses elétrons retro-espalhados incidem na câmera (parte interna do microscópio) e geram sinais de elétrons secundários que são detectados, e podem deformar a imagem real. Essa região carregada se tornará mais clara, dificultando a distinção entre os nanofios e a membrana.

Nosso interesse final era encontrar um único nanofio, limpo e de comprimento de $6 \mu m$ ao longo do substrato. Nessa amostra conseguimos – mesmo tendo encontrado alguns aglomerados de nanofios – encontrar alguns nanofios soltos, ou seja, sem membrana prendendo-o a outros nanofios. Podemos ver um exemplo na figura 4.14.



Figura 4.14: Nanofio individual de cobalto com aproximadamente $2,4 \mu m$ de comprimento e $90 nm$ de diâmetro.

Os nanofios da amostra *am8* tiveram uma média de comprimento de $2,6 \mu m$ e de diâmetro de $85 nm$. É interessante lembrar que a especificação do fabricante era de poros de $30 nm$ de diâmetro, mas considerando a imagem mostrada na figura 4.6, os nanofios podem ter um diâmetro maior do que o especificado, aproximadamente $50 nm$. Devemos porém, observar que dois aspectos estão nos impedindo de tornar mais precisa nossa medida. O primeiro: não trabalhamos com a resolução máxima do equipamento, pois a

fonte (canhão FEG) não estava emitindo os elétrons com uma corrente alta como deveria (aproximadamente, 60 pA ao invés de 200 pA), por isso, a imagem está meio desfocalizada. O segundo: os nanofios não estão limpos como gostaríamos e assim, a membrana que está ao redor deles dificulta fazer a medição do seu diâmetro real.

Para termos uma melhor noção da taxa de crescimento dos nanofios, na preparação da amostra *am10*, diminuimos o tempo de eletrodeposição para 50 s . O número de trocas do diclorometano na lavagem passou a ser 8 ao invés de 11. O processo de pingar a solução com nanofios no silício e observar no microscópio de varredura foi o mesmo descrito acima.

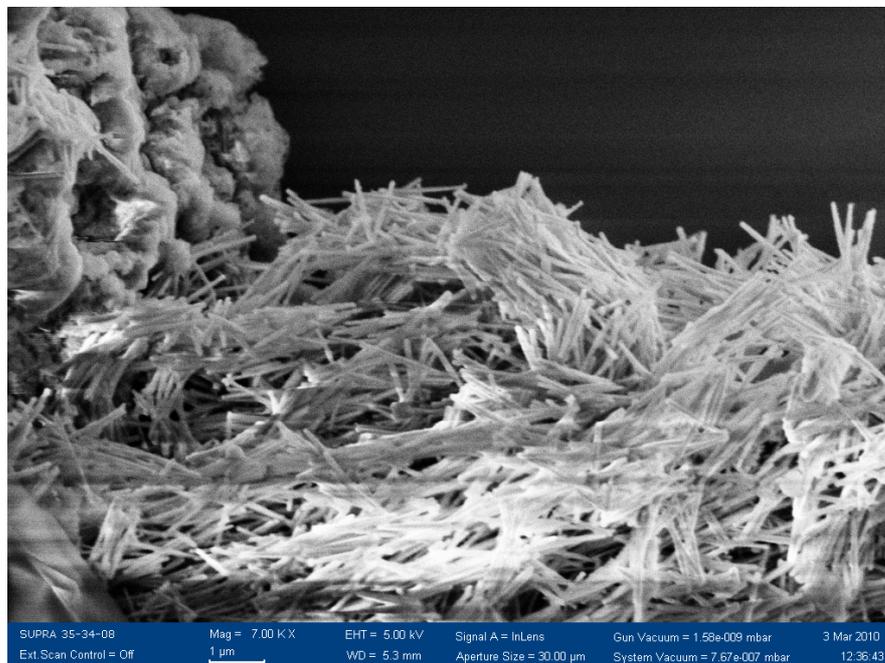


Figura 4.15: Aglomerado de nanofios de cobalto envoltos por um quantidade maior de membrana.

Obtivemos a imagem mostrada na figura 4.15, que confirmou o que esperávamos, os nanofios ficaram com mais membrana ao seu redor, mas ainda assim, encontramos nanofios soltos como mostra a imagem da figura 4.16. Os nanofios eletrodepositados por menos tempo ficaram com tamanho menor, com uma média aproximada de $1,5 \mu\text{m}$ de comprimento e 93 nm de diâmetro. Tivemos as mesmas dificuldades na medição nos nanofios da amostra *am10* do que tivemos com os da *am8*, os nanofios ficaram com o diâmetro maior por causa da membrana e pela imprecisão na medida causada pelo equipamento, como

podemos ver pela desfocalização da imagem.



Figura 4.16: Nanofio individual de cobalto com aproximadamente $1,5 \mu\text{m}$ de comprimento e 110 nm de diâmetro.

Sabendo dessa mudança no comprimento e no diâmetro observado dos nanofios causada pelo tempo de eletrodeposição e pela quantidade de lavagens com diclorometano, respectivamente, isto nos levou a preparar a amostra *am15* com um tempo de eletrodeposição de 200 s e lavar os nanofios trocando o diclorometano por 15 vezes. Pingamos os nanofios na mesma grade – grade de cobre circular coberta com um filme de carbono com orifícios circulares – que utilizamos para fazer a análise dos nanofios no microscópio de transmissão, porém, utilizando agora, o microscópio de varredura de alta resolução Magellan XHR da FEI (pertencente ao INMETRO) com resolução de $0,9 \text{ nm}$ a 1 kV .

Podemos ver na imagem da figura 4.17 que os nanofios estão mais limpos, possuindo menos membrana envolvendo-os. Alguns fios estão mais limpos do que outros, se observarmos a parte central inferior veremos que nessa região existe mais membrana do que nas outras e os fios mais limpos estão um pouco à esquerda dessa região mencionada. Tal como mencionado na seção 3.3 sobre o efeito de bordas, nessa imagem obtida com uma baixa voltagem (1 kV) podemos ver que as bordas estão emitindo uma maior quantidade de sinal de elétrons secundários. O motivo disso acontecer é devido a proximidade da parte

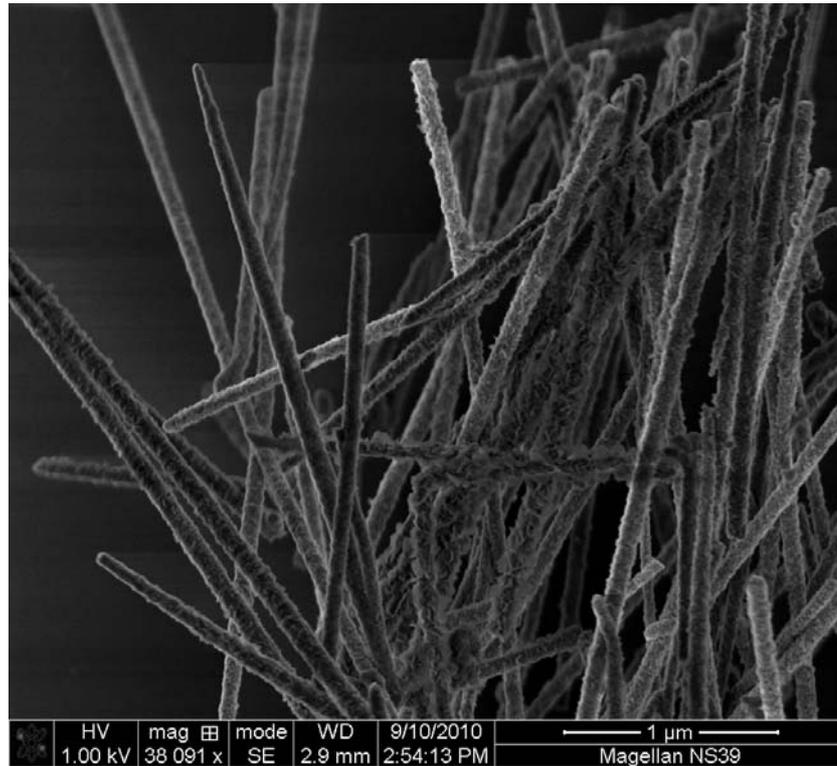


Figura 4.17: Nanofios de cobalto com pouca membrana ligando uns aos outros.

inferior do garrafão de elétrons com a superfície, proporcionando uma maior saída de elétrons secundários da amostra. As bordas estando mais claras do que a parte interior dos nanofios de cobalto, nos fornecem um contraste topográfico melhor.

A imagem da figura 4.18 nos mostra em especial um nanofio de comprimento aproximado de $6 \mu m$. O círculo preto que aparece na imagem é decorrente dos orifícios que o filme de carbono possui. Podemos perceber que além da existência de nanofios com o comprimento adequado (comprimento igual à espessura da membrana que serviu de suporte para a eletrodeposição dos nanofios) existem outros nanofios com comprimentos menores, como vistos na parte superior esquerda da imagem.

Na amostra *am16* repetimos a mesma solução (pH 2,65) e o potencial ($-1 V$) de eletrodeposição que utilizamos para a fabricação dos nanofios analisados acima, porém, agora usamos o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata. A partir de agora, todas as amostras foram eletrodepositadas com duração de 200 s e o procedimento de trocas do diclorometano foi feito por 15 vezes, pois esses foram os parâmetros nos quais conseguimos

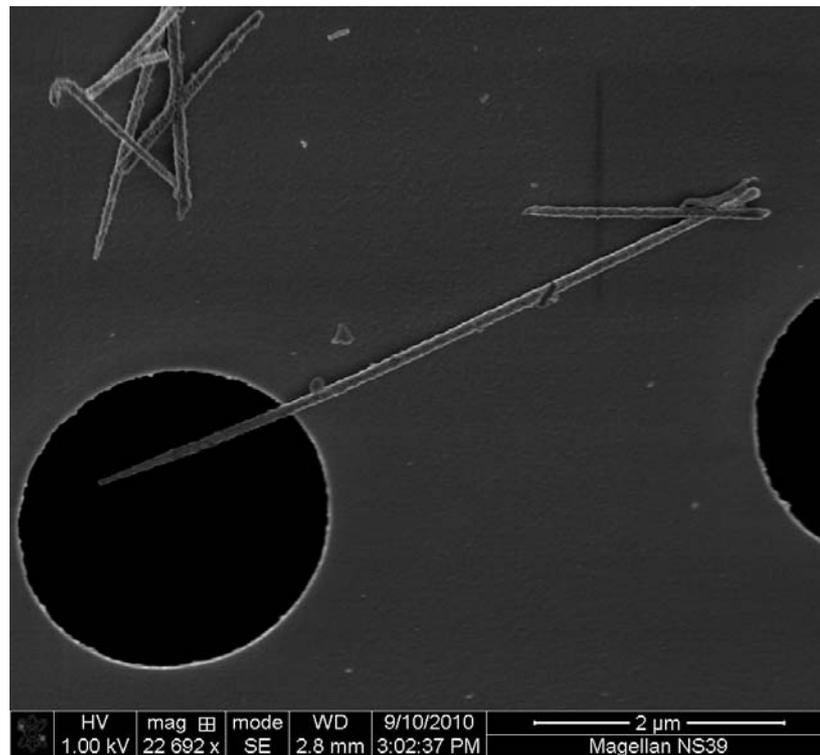


Figura 4.18: Nanofio individual de cobalto com aproximadamente $6 \mu m$ de comprimento.

que os nanofios tivessem o comprimento aproximado de $6 \mu m$ e que estivessem com menos membrana envolvendo-os, mais limpos, com o diâmetro observado nas imagens que mais estava de acordo com o diâmetro especificado pelo fabricante das membranas. Veremos na seção seguinte que com essa mudança no eletrodo de referência obtemos nanofios de diferentes cristalinidades.

A imagem da figura 4.19 mostra um aglomerado de nanofios, podemos perceber que não há muita membrana ao redor deles. Como a voltagem é baixa ($1 kV$) o efeito de borda se torna visível na região mais clara que delinea os nanofios. A profundidade de campo nos permite ter uma visão que se assemelha à tridimensional, pois alguns nanofios estão focalizados enquanto outros não. Na imagem da figura 4.20 podemos ver alguns nanofios com uma magnificação maior. Eles estão sem muita membrana e seu diâmetro aproximado é de $100 nm$. Como pudemos ver na amostra *am15* esses nanofios da *am16* também possuem diferentes tamanhos.

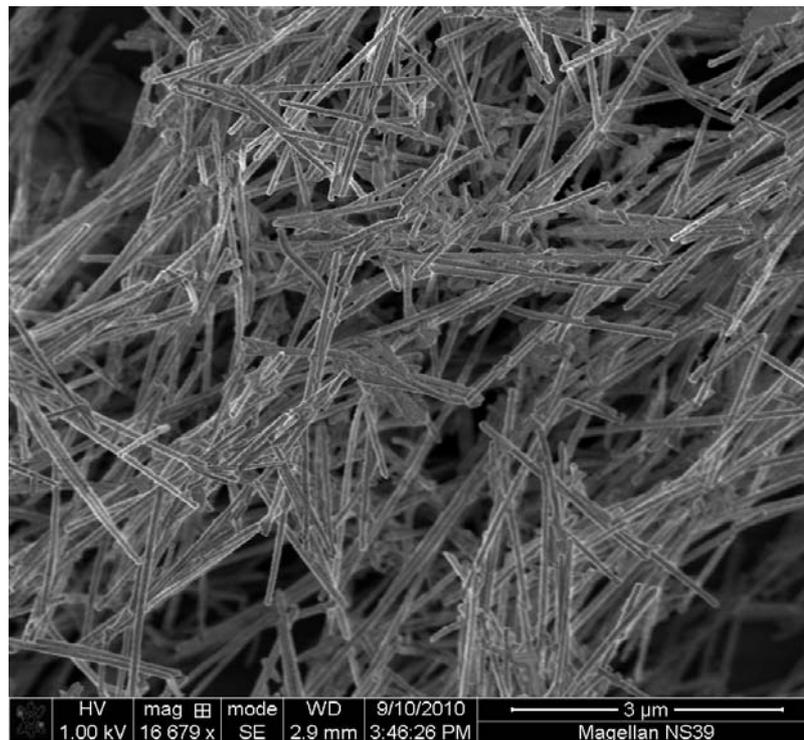


Figura 4.19: Aglomerado de nanofios de cobalto.

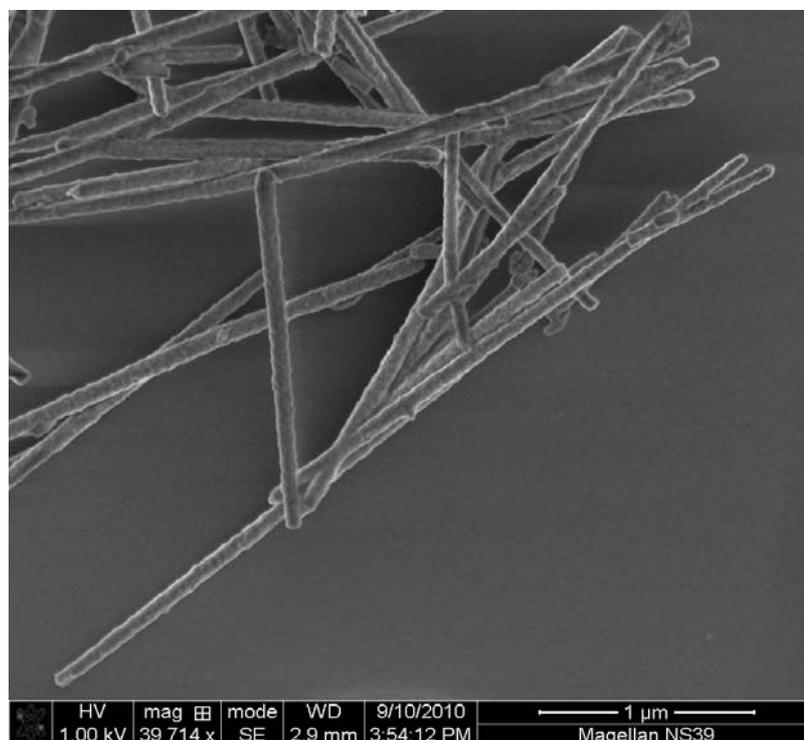


Figura 4.20: Nanofios de diferentes tamanhos com diâmetro aproximado de 100 *nm*.

Na amostra *am18* os nanofios foram crescidos utilizando a solução composta por 238,48 g/l $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ + 30 g/l H_3BO_3 , onde, adicionamos NaOH (0,1 M) para ajustar o pH em 6,0. Fixamos o potencial de eletrodeposição em $-0,95\text{ V}$ de acordo com a referência [23] utilizando o eletrodo de referência Ag/AgCl.

Podemos observar na figura 4.21 que apesar da quantidade de trocas do diclorometano ter sido o mesmo que as realizadas nas amostra *am15* e *am16* existe mais membrana por entre os fios nessa amostra. A imagem foi realizada em uma alta magnificação e com a voltagem de 2 kV. Essa voltagem gerou um aumento da emissão de elétrons secundários, pois, como podemos ver os fios de cobalto estão mais claros e não somente delineados – efeito causado pelo efeito de bordas. Assim, o fato da imagem dos nanofios estar mais brilhante não significa que mais membrana esteja cobrindo-os. Essa imagem é muito interessante, pois, mostra com nitidez uma quantidade grande de membrana do lado esquerdo.

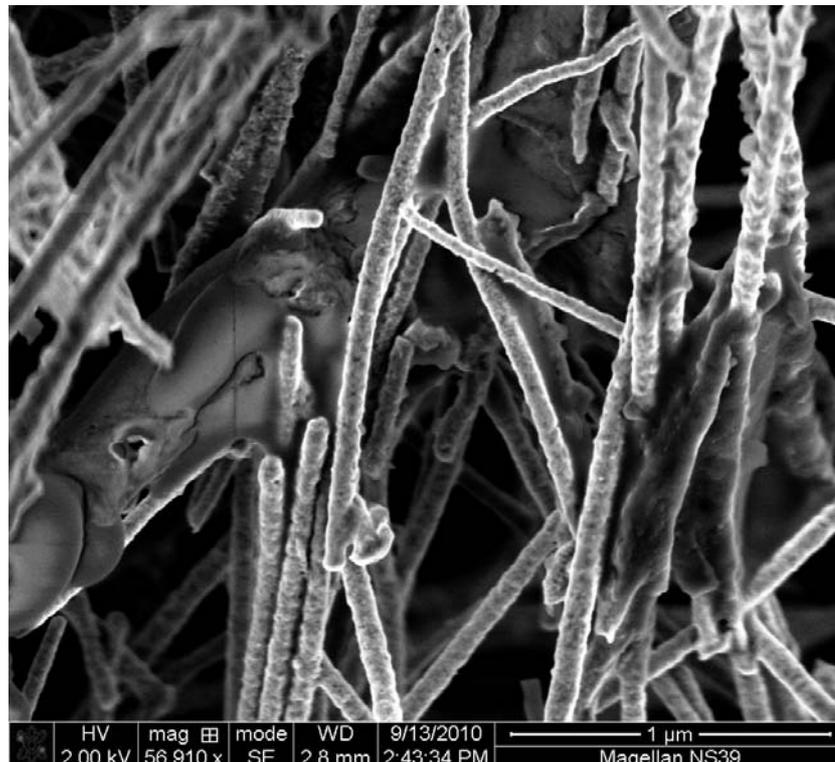


Figura 4.21: Imagem que mostra com nitidez uma quantidade de membrana de policarbonato que não foi dissolvida pelo diclorometano.

Na imagem referente à figura 4.22 podemos ver em maior destaque um nanofio que um

comprimento maior que $4 \mu m$ e o diâmetros deles está na faixa de $80 nm$. É interessante notar que mesmo a amostra *am18* mostrando, na imagem anterior, um pedaço significante de membrana, os nanofios são equivalentes em comprimento e diâmetro aos nanofios das amostras anteriores.

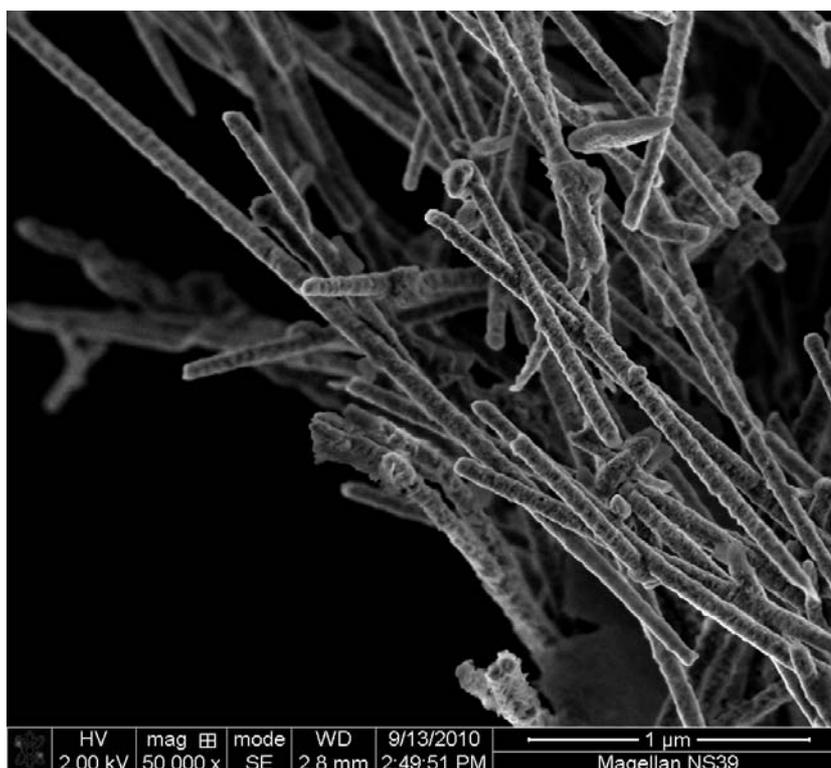


Figura 4.22: Nanofios com diâmetro aproximado de $80 nm$.

Na amostra *am20* os nanofios foram crescidos utilizando a mesma solução das amostras *am15* e *am16*, composta por $120 g/l CoSO_4 \cdot 7H_2O + 30 g/l H_3BO_3$, porém seu pH era de 2,2. Fixamos o potencial de eletrodeposição em $-1 V$ de acordo com a referência [20] utilizando o eletrodo de referência Ag/AgCl.

Devemos lembrar que essas imagens obtidas utilizando o microscópio eletrônico de varredura Magellan foram realizadas com os nanofios sobre a grade que usualmente se utiliza para efetuar análises no microscópio eletrônico de transmissão. Como a magnificação é menor, podemos ver na parte superior esquerda a grade de cobre e sustentando os nanofios, o filme de carbono que possui os orifícios.

A imagem da figura 4.23 nos mostra alguns nanofios soltos. Seus comprimentos não

chegam a $5 \mu m$, porém, temos chance de encontrar alguns com comprimento de $6 \mu m$, já que, os nanofios possuem vários tamanhos e o tempo de eletrodeposição foi de $200 s$, onde em outras amostras utilizando esse mesmo tempo encontramos nanofios maiores. Podemos ver algumas manchas pequenas por entre os nanofios, são pedaços de membrana.

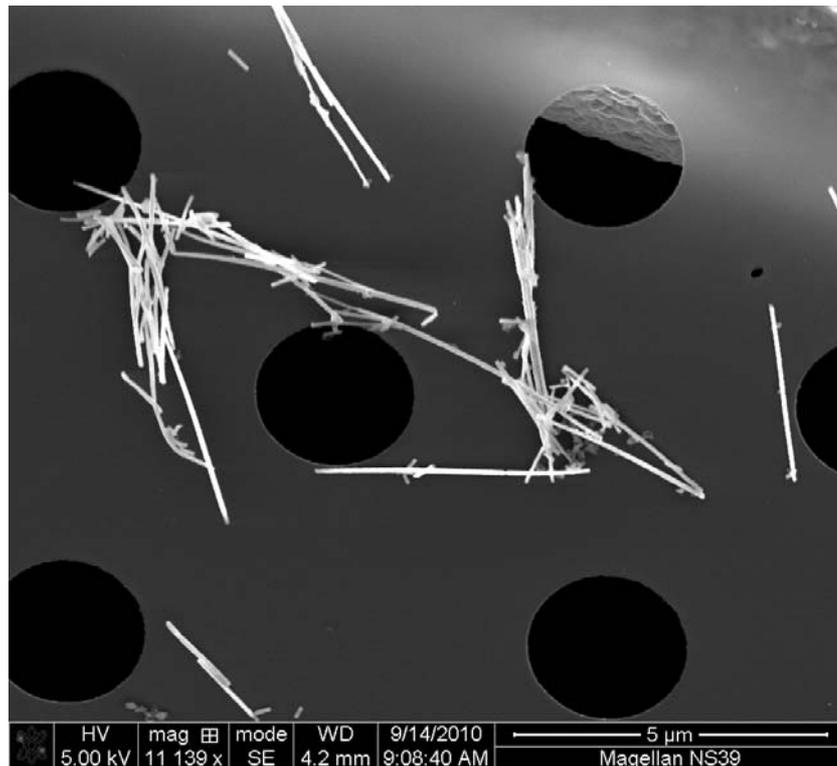


Figura 4.23: Presença de nanofios individuais.

Com essas imagens fechamos a parte de análise observacional dos comprimentos e diâmetros dos nanofios. Partimos agora para a análise estrutural dos nanofios referentes às amostras: *am15*, *am16*, *am18* e *am20*. Como o microscópio eletrônico de transmissão possui um poder de resolução maior (material cristalino $< \text{ou} = 0,1 \text{ nm}$), poderemos ver com maior clareza o diâmetro real dos nanofios.

4.4 Estrutura Cristalina

Nesta seção temos por objetivo analisar a estrutura cristalina dos nanofios. Utilizaremos as amostras analisadas, acima, no microscópio eletrônico de varredura. Pingamos as soluções contendo os nanofios e álcool na grade de cobre coberta com o filme de carbono (grade própria para inserir no porta-amostra do microscópio eletrônico de transmissão), e esperamos secar. Logo após, observamos os nanofios no microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução Titan da FEI (pertencente ao INMETRO) – resolução ponto a ponto de $0,205\text{ nm}$ e resolução para materiais cristalinos $<$ ou $=$ a $0,1\text{ nm}$; utilizando o corretor de aberração esférica para Cs (modo STEM - microscópio eletrônico de transmissão-varredura) a resolução chega a $0,8\text{ \AA}$. Vale aqui destacar que utilizamos apenas o modo TEM, incidência de feixe de elétrons paralelo à amostra.

Começamos pela amostra *am15* de pH 2,65 que foi eletrodepositada com potencial de -1 V utilizando o eletrodo de referência de calomelano. As imagens da figura 4.24 mostram (a) um aglomerado de nanofios e (b) um único nanofio sobre o filme de carbono. Eles aparecem escuros na imagem, pois, os átomos do nanofio de cobalto espalham os elétrons incidentes do feixe, não deixando-os transmitir.

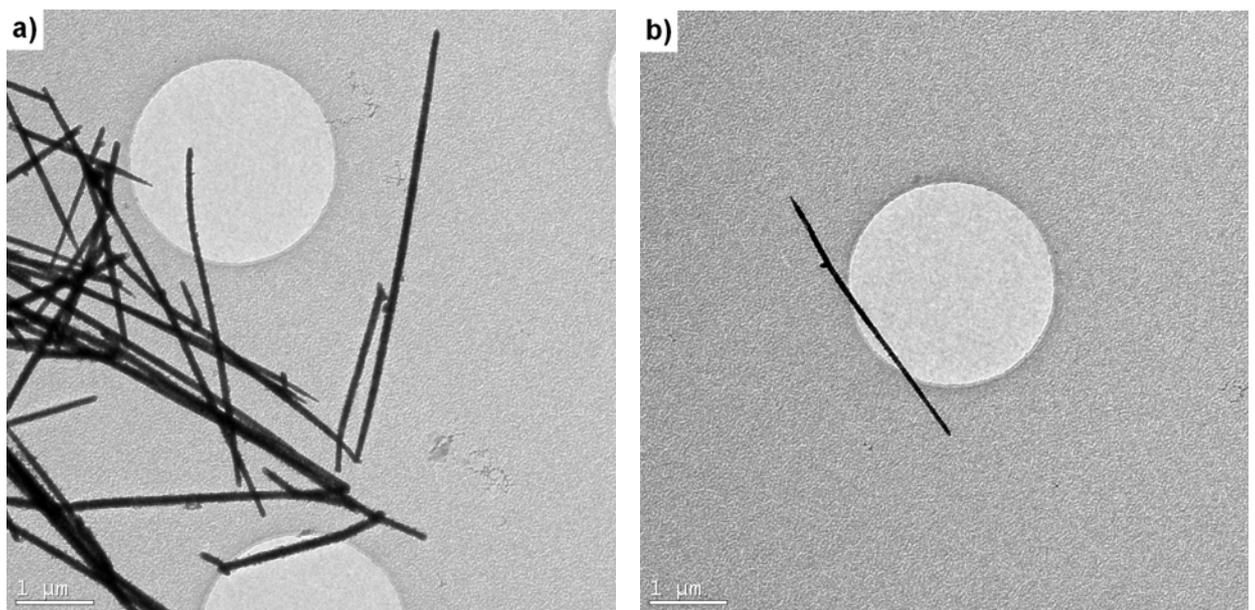


Figura 4.24: (a) imagem de um aglomerado de nanofios de cobalto e (b) um único nanofio.

Agora analisando os nanofios com uma maior magnificação obtemos imagens de alta resolução (imagens que nos permitem analisar os planos cristalinos). Com a imagem (à esquerda) mostrada na figura 4.25 podemos ver vários padrões de pequenos pontos, alguns bem definidos e outros organizados em linhas paralelas, podendo estar alinhados em qualquer direção. Cada padrão desse corresponde a difração de um determinado plano cristalino. Para podermos indexar esses planos cristalinos fizemos a transformada de Fourier (FFT). Esse método nos permite extrair a distância interplanar e assim, designar os planos compatíveis que estejam difratando.

Com a transformada de Fourier (à direita da figura 4.25) fica mais claro vemos que os fios são policristalinos, pois, um policristal apresenta vários pontos luminosos formando uma mesma circunferência, podendo gerar mais de uma circunferência. Cada par de pontos opostos pelo vértice (ponto luminoso central) define um plano cristalino de um cristal (ou conjunto de cristais alinhados paralelamente entre si). Quando existe uma circunferência formada, isso significa que o mesmo plano cristalino está difratando em vários cristais que possuem um ângulo diferente de zero entre si, o que determina a estrutura ser policristalina. Um conjunto de cristais alinhados (ângulo igual a zero) determina um grão. Caso a amostra possua apenas um grão, ela é considerada um monocristal. É importante lembrar que um plano cristalino irá apresentar um certo padrão de difração caso ele esteja na condição de Bragg, isso significa que deve obedecer a seguinte lei: $2d \sin \theta = n\lambda$, onde d é a distância interplanar, θ é o ângulo de incidência do feixe com a amostra, n é um número inteiro e λ é o comprimento de onda dos elétrons incidentes.

Na FFT apresentada na figura 4.25 cada número marcado corresponde a um plano cristalino. Obtivemos as distâncias interplanares utilizando o programa da Gatan chamado Digital Micrograph, a partir daí, comparamos os valores dessas distâncias com os das tabelas cristalográficas da referência [28] para obter os planos cristalinos correspondentes. As distâncias interplanares obtidas são compatíveis com os planos: 1: (104) Co-hcp; 2: (112) Co-hcp; 3: (222) CoO-cúbico; 4: (311) CoO-cúbico; 5: (311) CoO-cúbico; 6: (104) Co-hcp; 7: (200) CoO-cúbico.

Devemos notar que na transformada apareceram planos cristalinos correspondentes ao

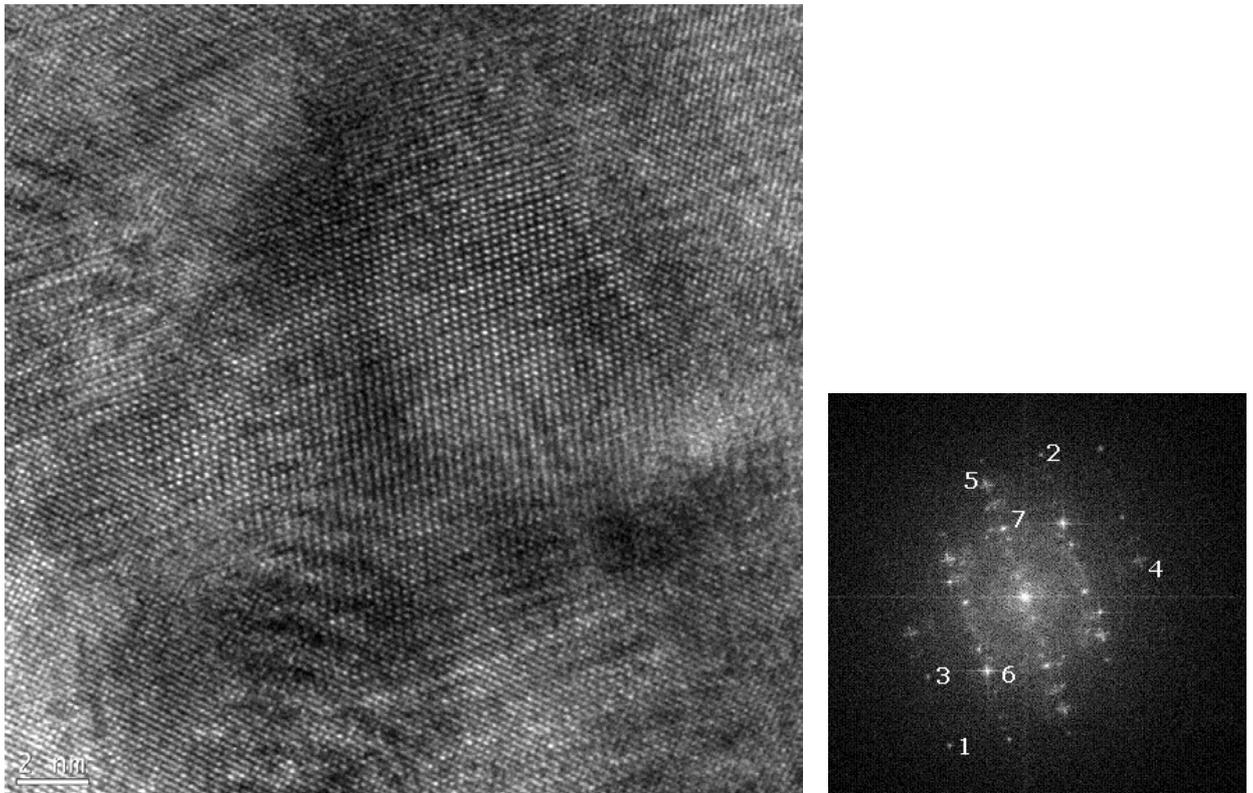


Figura 4.25: À esquerda: imagem de alta resolução mostrando a difração de vários planos cristalinos. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (104) Co-hcp; 2: (112) Co-hcp; 3: (222) CoO-cúbico; 4: (311) CoO-cúbico; 5: (311) CoO-cúbico; 6: (104) Co-hcp; 7: (200) CoO-cúbico de acordo com a ICSD [28].

óxido de cobalto (CoO). Isso aconteceu, pois, a exposição ao ar, mesmo que pequena, durante o processo de pingar a solução (álcool e nanofios) na grade e esperar secar, juntamente com o tempo entre a fabricação e análise dos nanofios (mesmo sendo conservados imersos no álcool), foi suficiente para oxidá-los, ocasionando o surgimento de uma camada de óxido de cobalto na sua superfície.

As manchas escuras que aparecem na imagem podem ser originadas pelo contraste de massa-espessura (explicado na seção 3.4), isso significa que aquelas regiões possam ser mais densas que as demais, visto que, os nanofios são feitos apenas por um elemento químico, cobalto (desconsideramos aqui a presença de óxido de cobalto, pois o mesmo é gerado na superfície do nanofio e não concentrado em um único ponto), não possuindo diferentes números atômicos na extensão do nanofio e a espessura (diâmetro dos fios) é

constante.

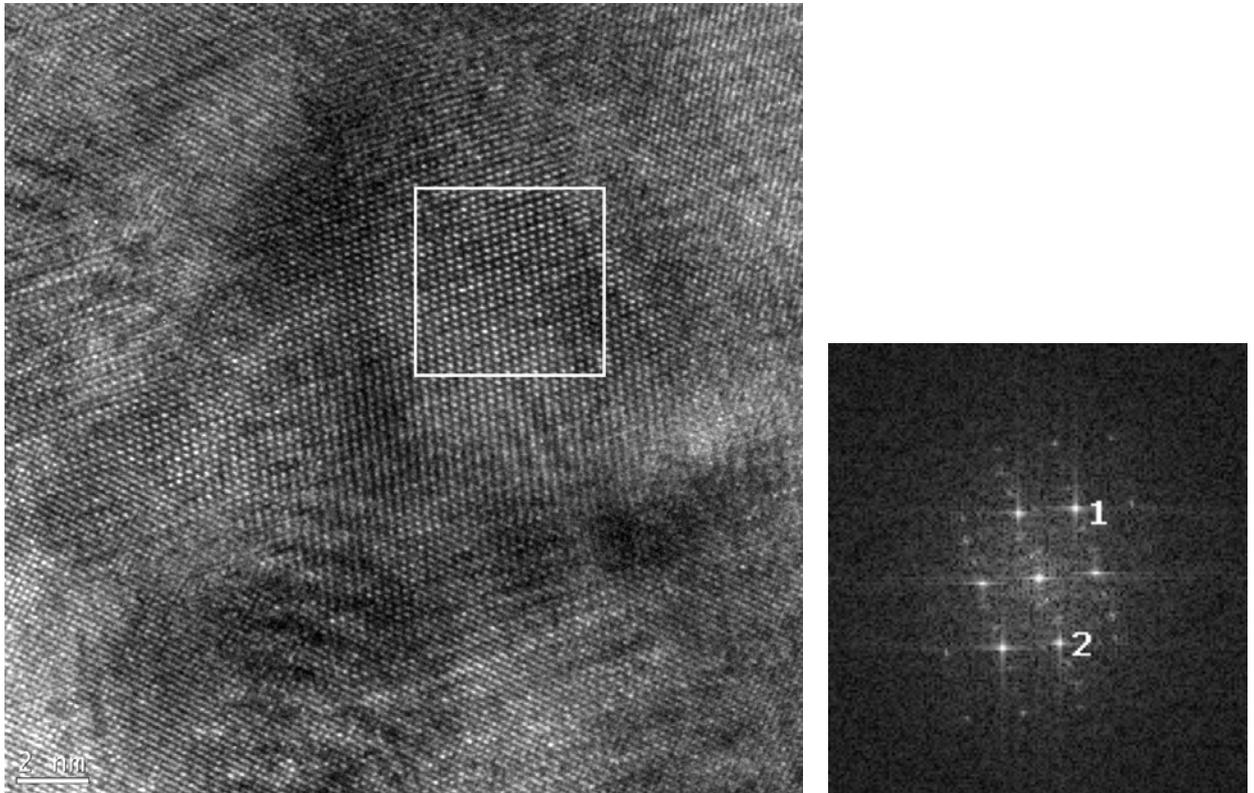


Figura 4.26: À esquerda: imagem de alta resolução mostrando a difração de vários planos cristalinos. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (104) Co-hcp; 2 (112) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

Na imagem mostrada na figura 4.26 é destacada uma região. Podemos observar que essa região da imagem apresenta pontos bem definidos, o que significa que o cristal está no eixo de zona (direção segundo a qual se observa um cristal relativamente ao sistema cristalográfico no qual o cristal é definido [18]). A FFT dessa região nos mostra um padrão relativo a um monocristal, na verdade essa região determina um grão. Os planos compatíveis às distâncias interplanares obtidas a partir da FFT são: 1: (104) Co-hcp; 2 (112) Co-hcp.

Partimos agora para a análise da estrutura cristalina da amostra *am16* de pH 2,65 que foi eletrodepositada com potencial de $-1 V$ utilizando o eletrodo de referência de Ag/AgCl. As imagens apresentadas na figura 4.27 mostram um nanofio quase solitário. Essas duas imagens foram trazidas aqui para mostrar a diferença entre colocar a abertura da objetiva

ou não, no momento de obter a imagem. Na imagem (a) não utilizamos a abertura da objetiva e na imagem (b) utilizamos uma abertura da objetiva de $60 \mu m$ de diâmetro. Utilizando a abertura a imagem ganha contraste, porém, ela perde alguns sinais de elétrons que foram espalhados com alto ângulo que são barrados pela abertura.

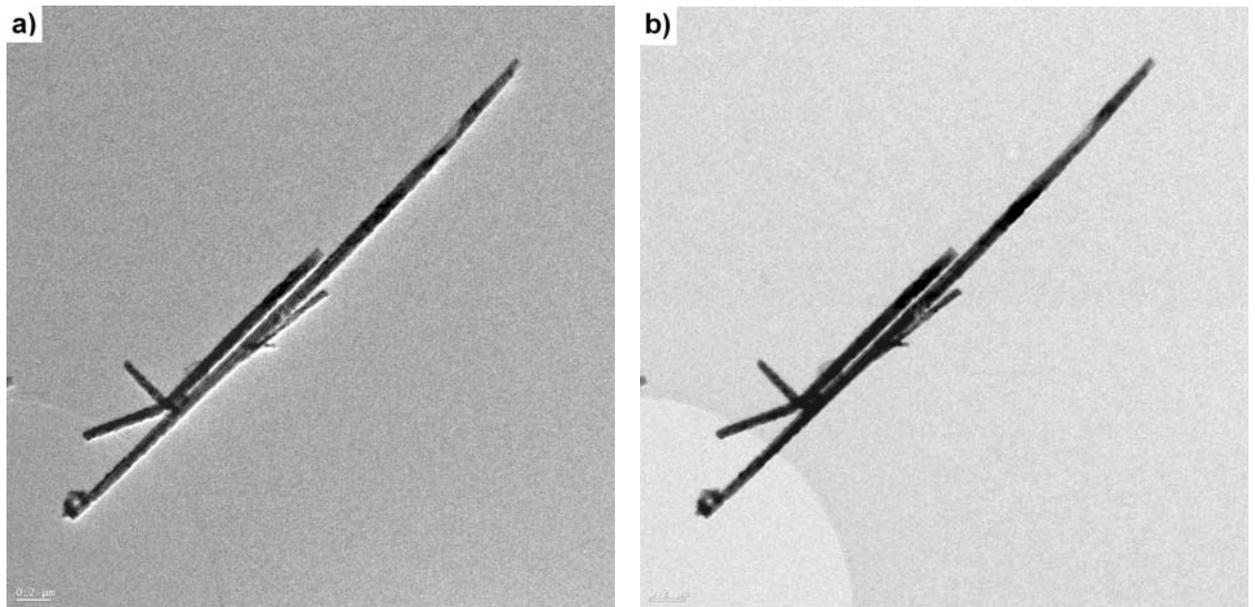


Figura 4.27: Imagens obtidas (a) sem a utilização da abertura da objetiva e (b) com a utilização de uma abertura da objetiva de $60 \mu m$ de diâmetro.

A imagem mostrada na figura 4.28 não está com uma alta magnificação, por isso, não conseguimos observar nenhum padrão de difração na imagem. Mesmo assim, a região destacada nos mostra através da FFT a difração de dois planos cristalinos, e a distância interplanar obtida está relacionada aos planos: 1: (100) Co-hcp; 2: (100) Co-hcp. Podemos perceber que existem algumas ranhuras na imagem, a causa disso pode ser devido ao contraste de massa-espessura, contraste de fase, defeitos ou contaminação (seção 3.4).

A imagem mostrada na figura 4.29 está destacando uma parte da borda do nanofio, parte mais clara da imagem. Pela transformada de Fourier obtemos o padrão de um material amorfo, não existem pontos bem determinados, apenas o ponto central. Como a membrana é feita de policarbonato (material amorfo), podemos sugerir que existe aproximadamente 20 nm de membrana envolvendo o nanofio.

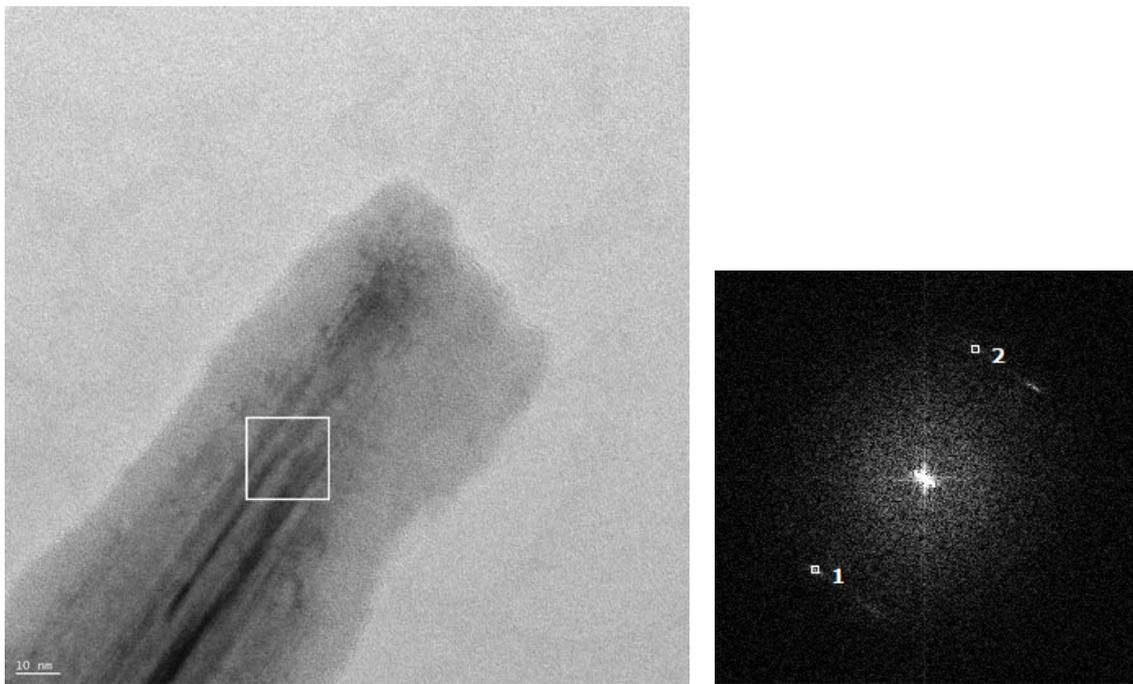


Figura 4.28: À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde ao mesmo plano cristalino difratado. Portanto, 1: (100) Co-hcp; 2: (100) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

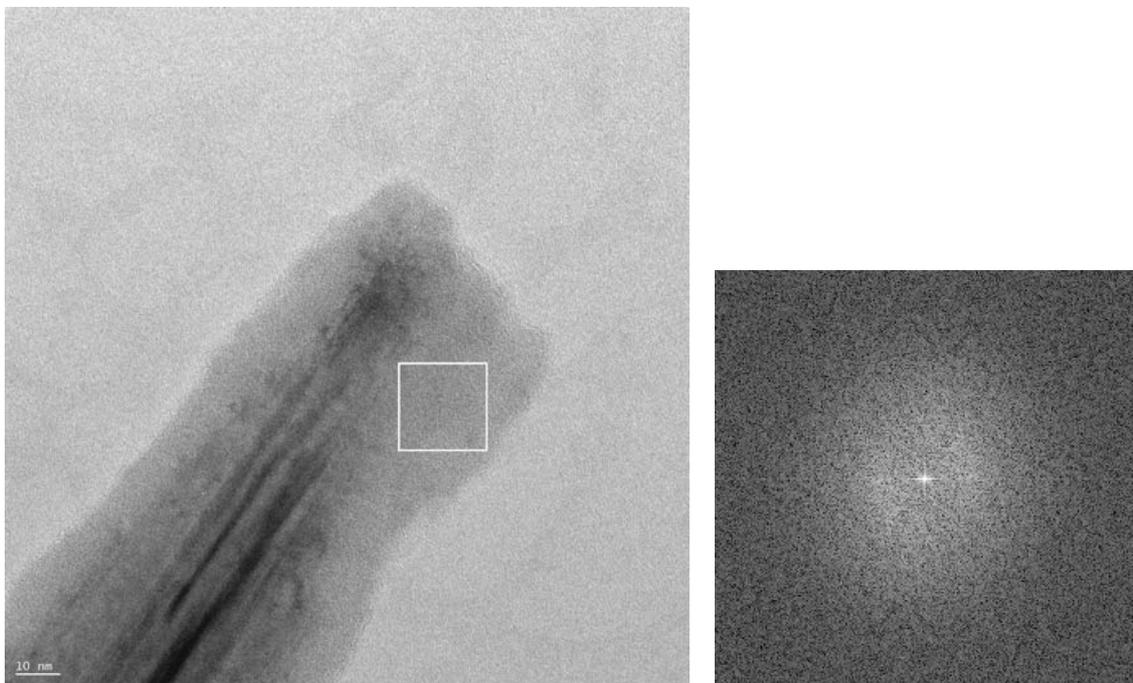


Figura 4.29: Imagem destacando uma região clara da amostra. A FFT mostra o comportamento de um material amorfo.

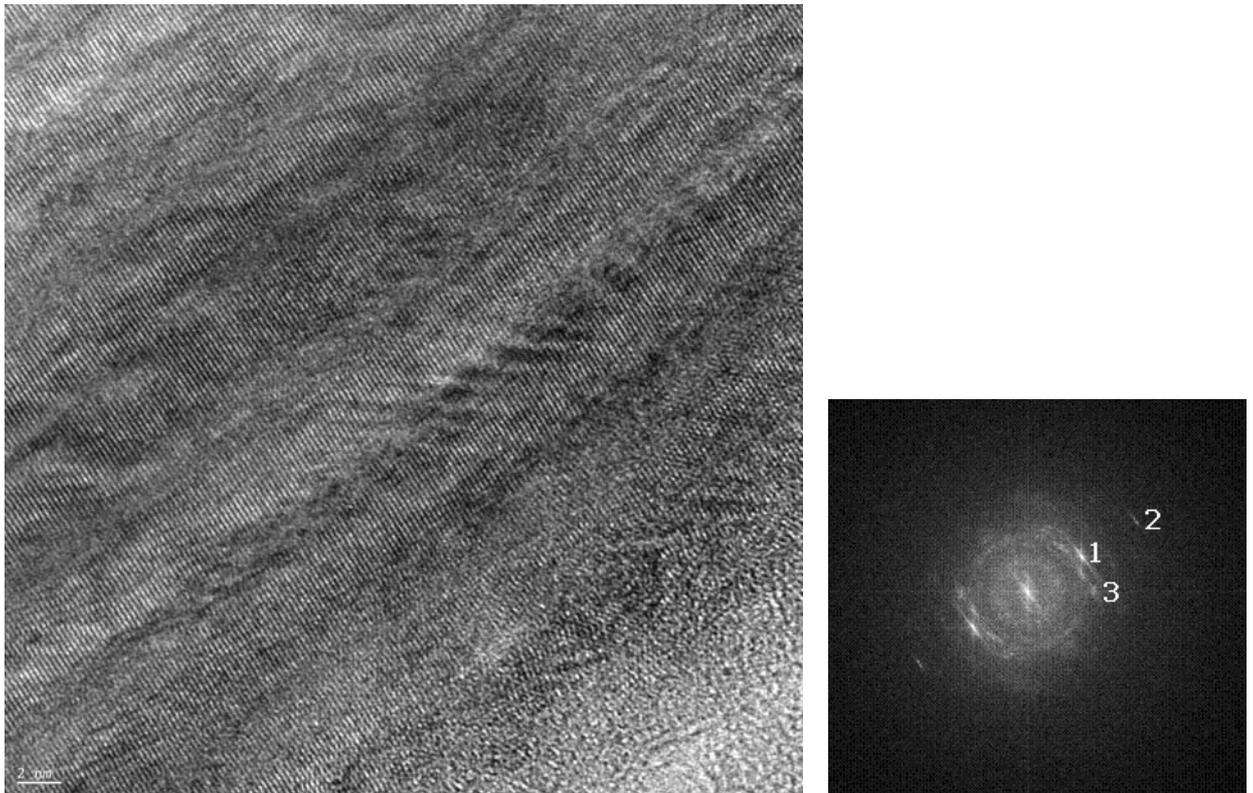


Figura 4.30: À esquerda: imagem de alta magnificação. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp; 3: (103) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

A imagem (figura 4.30) seguinte apresenta uma alta magnificação, assim, somos capazes de observar a partir da imagem a predominância de um plano difratando. Pela FFT da imagem podemos dizer que as distâncias interplanares são compatíveis aos planos: 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp; 3: (103). Se observarmos 1 e 2 são referentes aos mesmos planos cristalinos. O número 1 corresponde a um valor da distância interplanar duas vezes maior que o número 2, isso acontece devido ao efeito de segunda ordem relacionado a lei de Bragg. Assim, eles são originados pelo mesmo plano cristalino. O fato dos pontos 1 e 3 serem originados pelo mesmo plano cristalino mostra que a estrutura desse nanofio não é monocristalina. Esses cristais estão deslocados por um ângulo diferente de zero, porém, o mesmo plano está difratando.

É interessante notarmos que se traçarmos uma reta unindo o par de pontos difratados opostos pelo vértice na FFT, ela estará relacionada por um ângulo de 90° com a imagem

dos planos cristalinos que estão ordenados em linhas paralelas. Isso acontece devida a relação da rede cristalina com a rede recíproca.

A imagem apresentada na figura 4.31 mostra uma região em que um único plano prevalece, porém, não podemos afirmar que a estrutura desse nanofio é um monocristal. Podemos ver na imagem que existem regiões em que não há nenhum plano na condição de Bragg. A parte mais clara no canto inferior direito é uma camada de membrana.

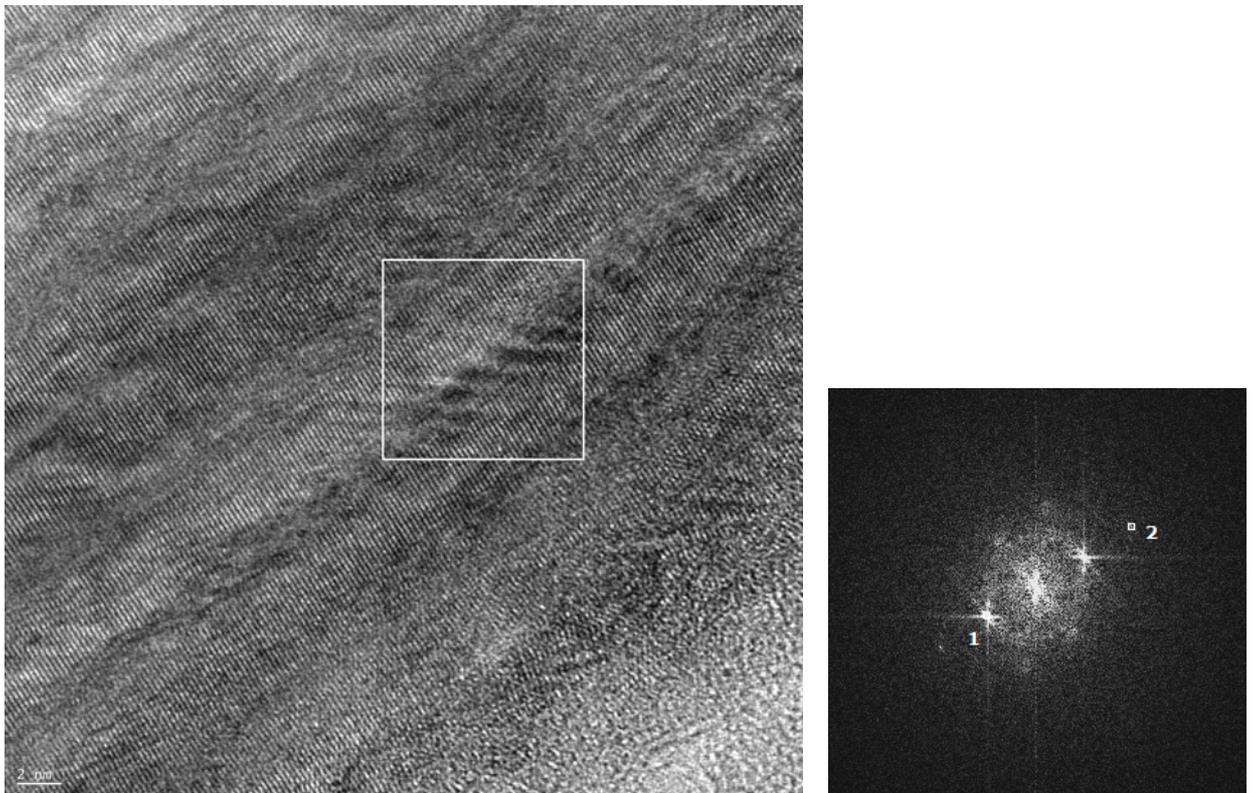


Figura 4.31: À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

Com a FFT obtemos as distâncias interplanares que são referentes aos planos: 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp. Devemos notar que esta amostra *am16* está menos oxidada do que a amostra *am15*, pois os planos referentes ao óxido de cobalto não estão aparecendo na FFT.

A imagem mostrada pela figura 4.32 destaca uma parte em que o comportamento da difração na imagem está diferente da maior parte. Pela FFT as distâncias interplanares

são compatíveis aos planos 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp; 3: (110) Co-hcp. Assim, conseguimos perceber que naquela região menor o mesmo plano cristalino está difratando, porém por mais de um cristal.

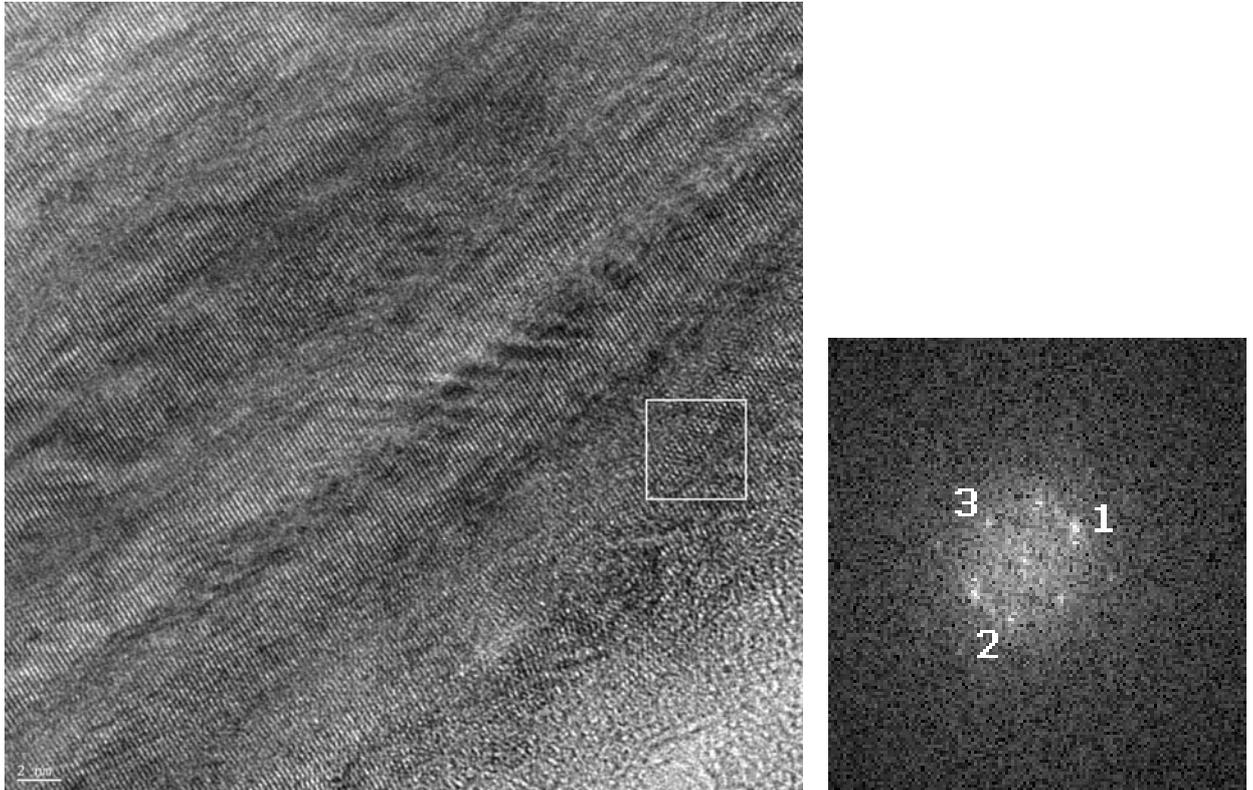


Figura 4.32: À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (103) Co-hcp; 2: (103) Co-hcp; 3: (110) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

A imagem mostrada na figura 4.33 foi obtida de uma região de um diferente nanofio pertencente à mesma amostra. As ranhuras presentes na imagem podem ser devido ao contraste de fase ou de massa-espessura. Pela FFT obtivemos a seguinte compatibilidade de planos: 1: (112) Co-hcp; 2: (110) Co-hcp; 3: (200) Co-hcp; 4: (110) Co-hcp; 5: (110) Co-hcp. Podemos ver que o comportamento é de um policristal.

A imagem mostrada na figura 4.34 destacando uma região na borda do nanofio mostra, de acordo com a FFT o comportamento de um material amorfo.

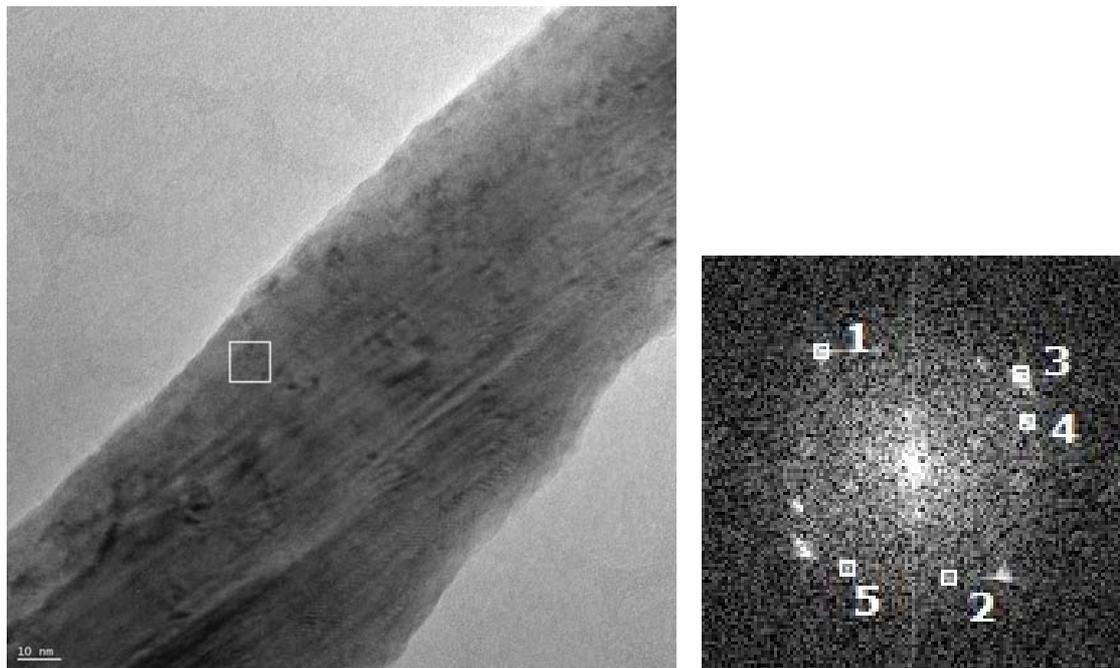


Figura 4.33: À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (112) Co-hcp; 2: (110) Co-hcp; 3: (200) Co-hcp; 4: (110) Co-hcp; 5: (110) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

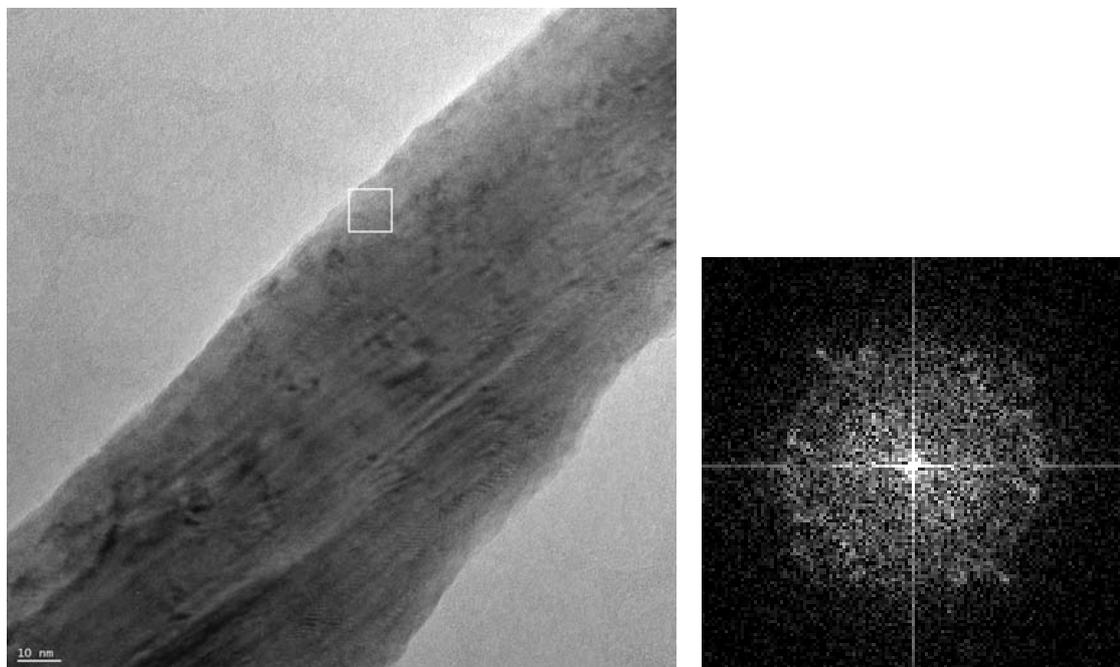


Figura 4.34: Imagem destacando uma região que possui comportamento de um material amorfo.

A imagem mostrada na figura 4.35 destaca uma região que a princípio diríamos que existe apenas um plano cristalino difratando, o que não é verdade quando analisamos a FFT. Obtemos os valores das distâncias interplanares e os planos compatíveis foram os seguintes: 1: (103) Co-hcp; 2: (110) Co-hcp; 3: (103) Co-hcp; 4: (110) Co-hcp; 5: (110) Co-hcp; 6: (110) Co-hcp; 7: (103) Co-hcp. Com isso, podemos concluir que a amostra *am16* é policristalina, porém seu grau de cristalinidade é menor do que o da amostra *am15*. A única diferença entre eles foi que na *am15* utilizamos o eletrodo de calomelano na eletrodeposição e na *am16* utilizamos o de Ag/AgCl.

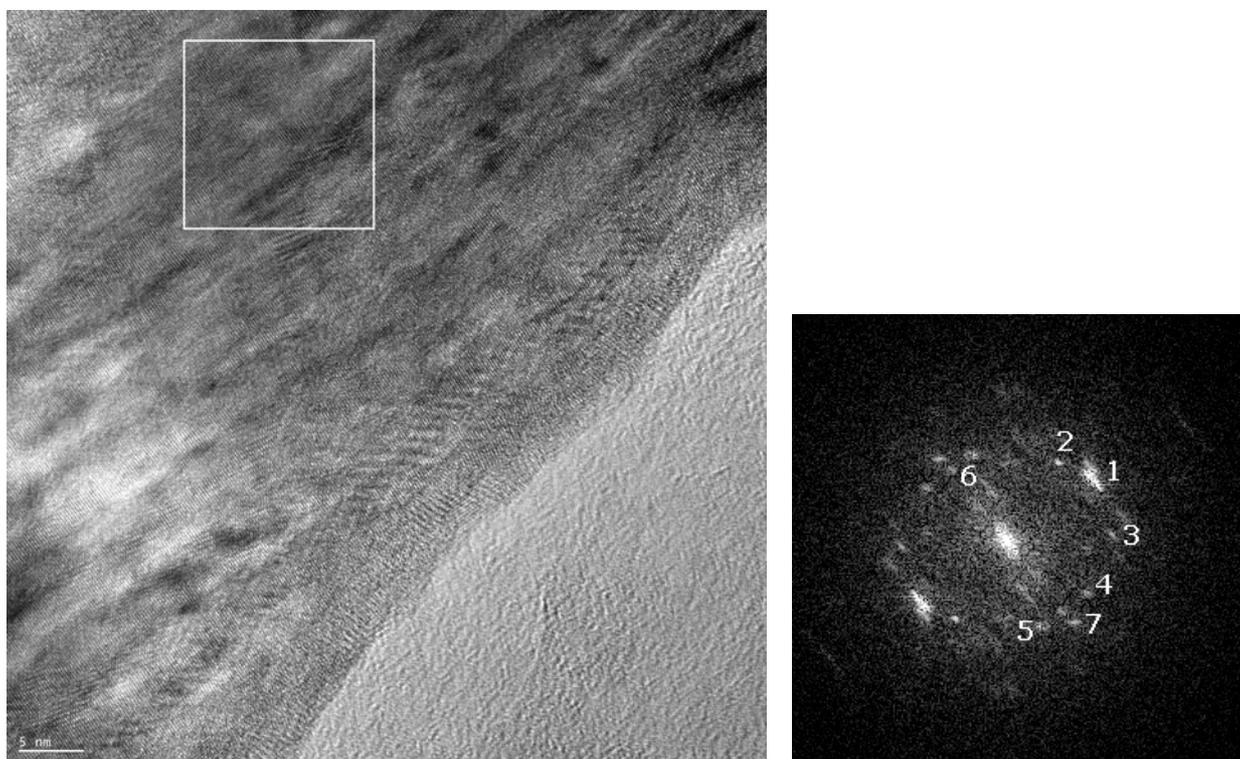


Figura 4.35: À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (103) Co-hcp; 2: (110) Co-hcp; 3: (103) Co-hcp; 4: (110) Co-hcp; 5: (110) Co-hcp; 6: (110) Co-hcp; 7: (103) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

Partimos agora para a análise da estrutura cristalina da amostra *am18* de pH 6 que foi eletrodepositada com potencial de $-0,95 V$ utilizando o eletrodo de referência de Ag/AgCl. As imagens da figura 4.36 mostram (a) alguns nanofios praticamente soltos e (b) um nanofio de aproximadamente $50 nm$ de diâmetro. As manchas escuras podem ser devido ao contraste de massa-espessura.

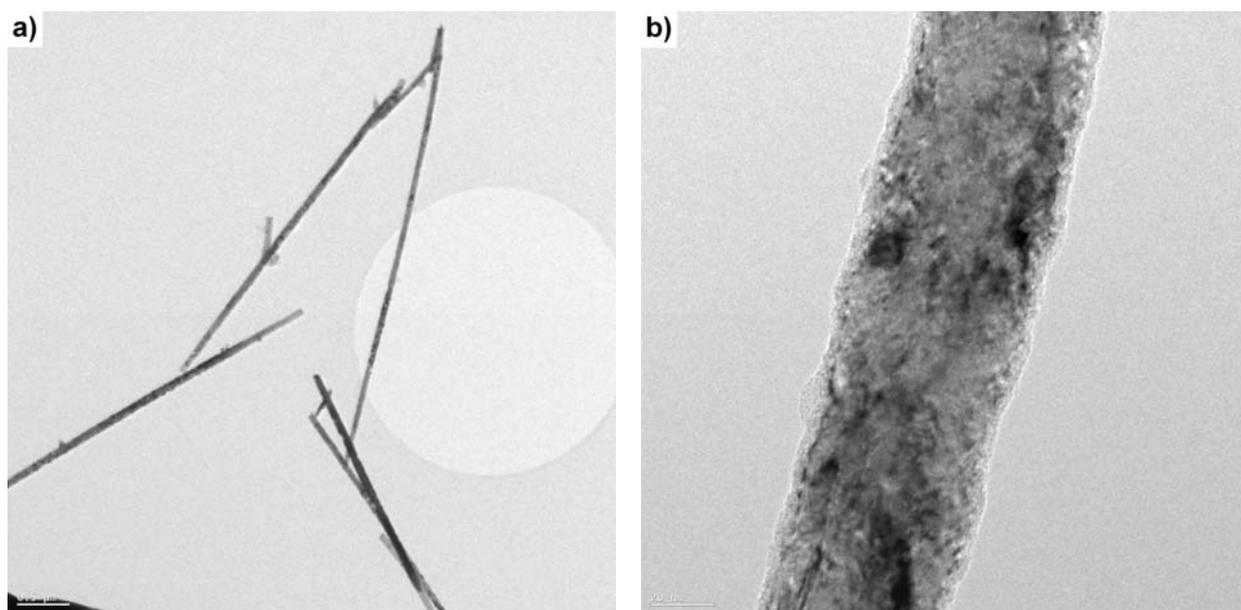


Figura 4.36: (a) imagem dos nanofios praticamente soltos e (b) imagem de um nanofio de aproximadamente 50 nm de diâmetro.

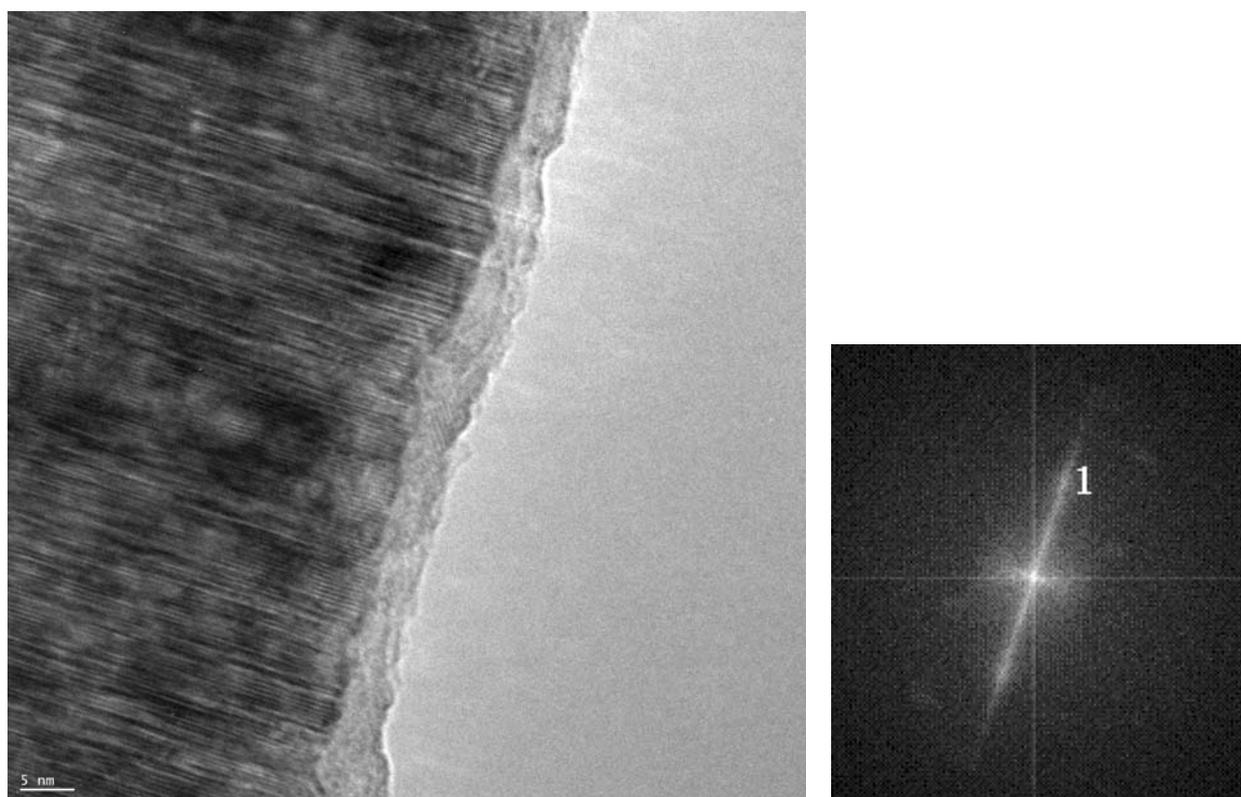


Figura 4.37: À esquerda: imagem de um nanofio com membrana nas bordas. À direita: FFT da imagem onde o número corresponde ao plano cristalino difratado. Portanto, 1: (100) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

A imagem da figura 4.37 mostra um pouco de membrana nas bordas. Pela FFT e pela imagem vemos apenas um plano difratando que é o (100).

A imagem da figura 4.38 destaca uma região da amostra que pela FFT podemos ver melhor a difração do plano cristalino (100).

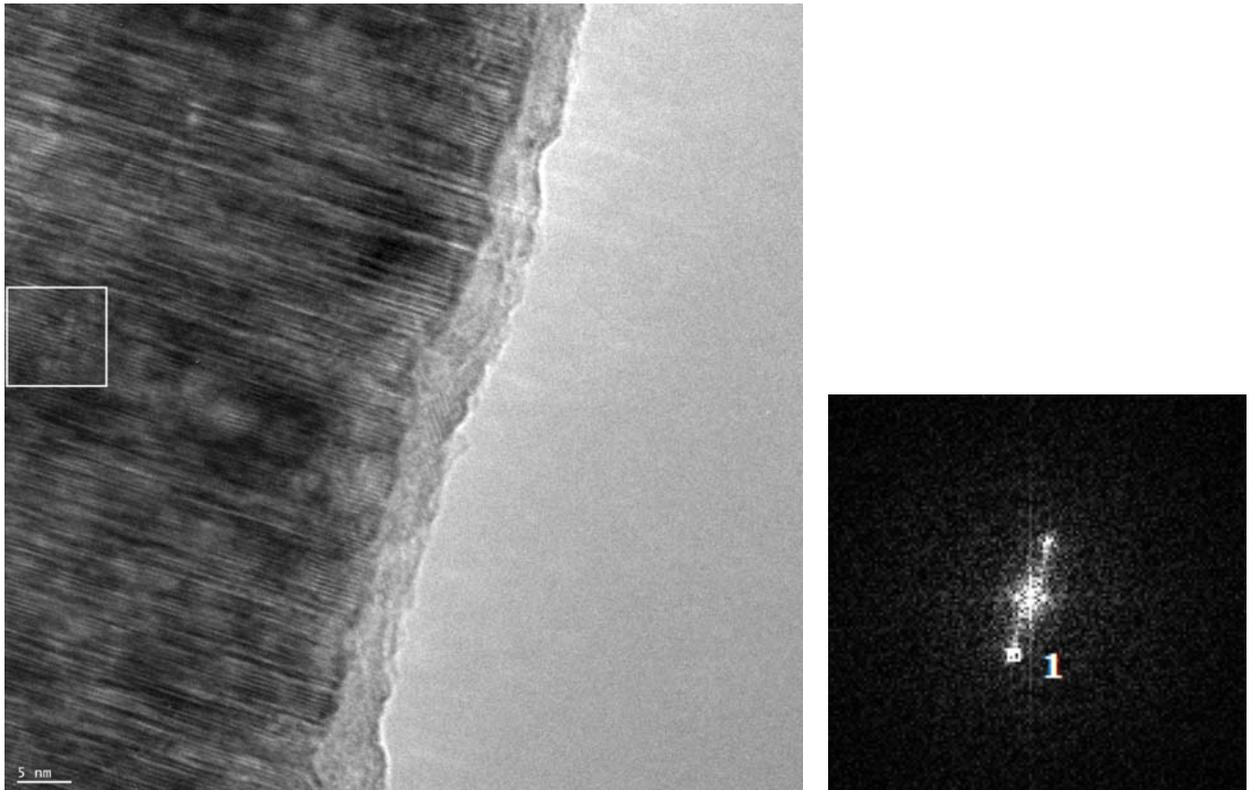


Figura 4.38: À esquerda: imagem de uma região destacada. À direita: FFT da imagem onde o número corresponde ao plano cristalino difratado. Portanto, 1: (100) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

As imagens da figura 4.39 tem o intuito de mostrar as diferentes direções de ranhuras no nanofios. Os nanofios apresentam um diâmetro aproximado de 60 *nm*.

Na região de destaque da imagem mostrada na figura 4.40 vemos, pela análise da FFT, o plano compatível (201).

Podemos concluir que essa solução de pH 6 nos fornece nanofios monocristalinos, objeto do nosso interesse para realização de medidas futuras de transporte eletrônico, as medidas iniciais já realizadas serão mostradas na última seção deste capítulo.

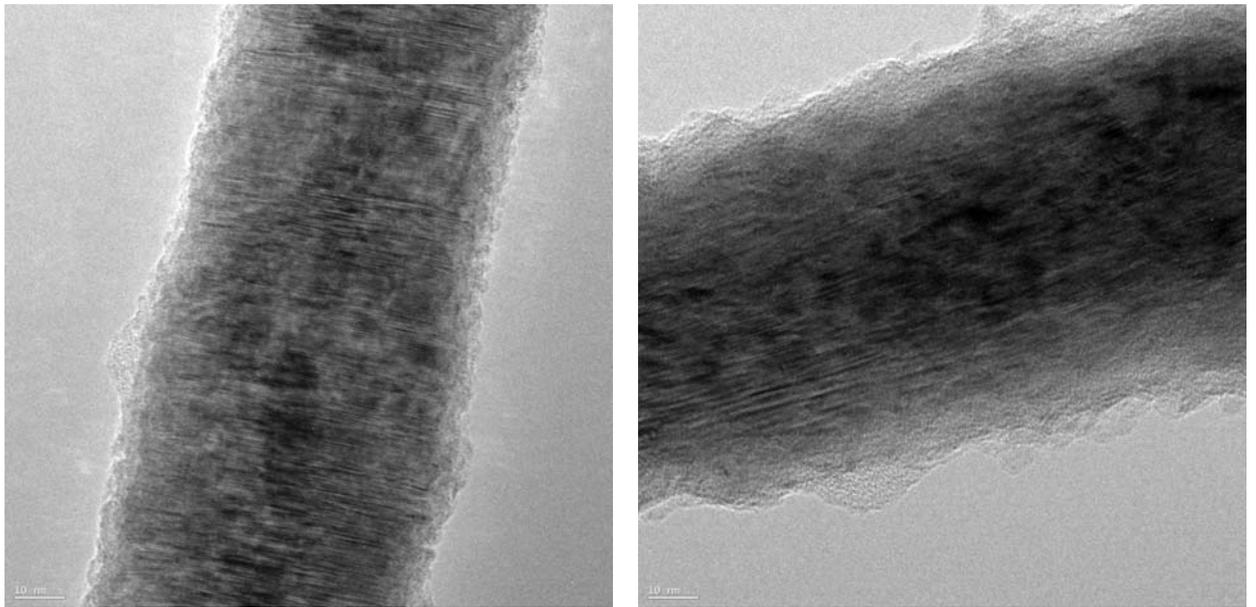


Figura 4.39: Nanofios com diâmetro aproximado de 60 *nm*.

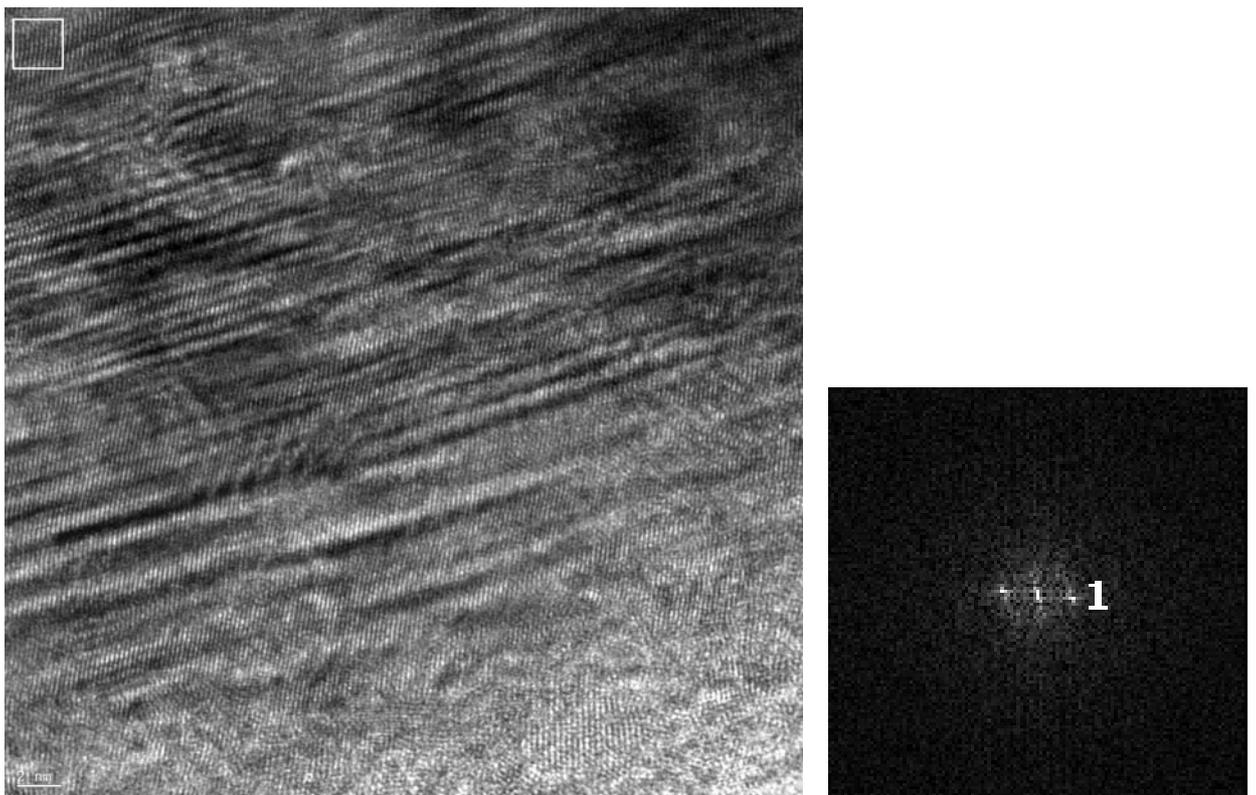


Figura 4.40: À esquerda: imagem de uma região destacada. À direita: FFT da imagem onde o número corresponde ao plano cristalino difratado. Portanto, 1: (201) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

Partimos agora para a análise da estrutura cristalina da amostra *am20* de pH 2,2 que foi eletrodepositada com potencial de -1 V utilizando o eletrodo de referência de Ag/AgCl. As imagens da figura 4.41 representam (a) nanofios quase individuais e com um pouco de membrana e (b) um nanofio de aproximadamente 70 nm de diâmetro.

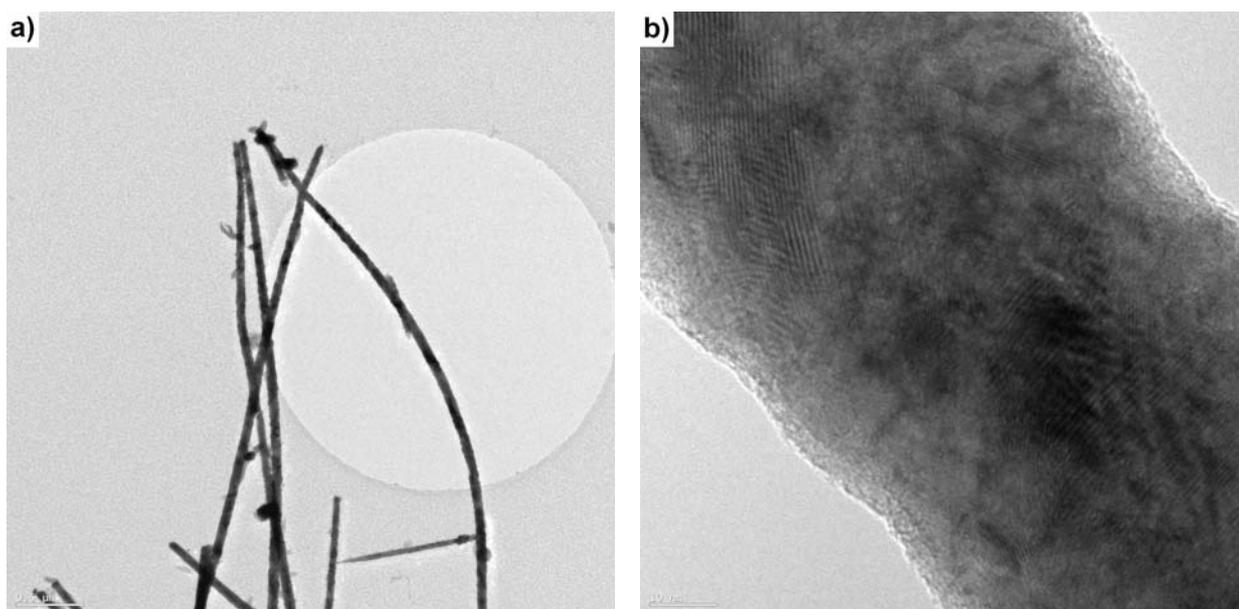


Figura 4.41: (a) nanofios quase soltos e com membrana ao longo de seu comprimento e (b) um nanofio de aproximadamente 70 nm de diâmetro.

A imagem da figura 4.42 mostra uma região praticamente no eixo de zona. Pela FFT os planos compatíveis são: 1: (004) Co-hcp; 2: (004) Co-hcp; 3: (103) Co-hcp.

A imagem da figura 4.43 destaca uma determinada região. Na FFT o plano que mais se destaca é o 1: (200) Co-hcp. Podemos observar que na região mais clara, na borda do nanofio, a membrana parece estar difratando, porém, como o fio é tridimensional, logo abaixo da membrana existe cobalto, que é responsável pelo aparecimento desse padrão.

A imagem da figura 4.44 destaca uma região grande da amostra. Pela FFT os planos compatíveis com a difração são: 1: (101) Co-hcp; 2: (100) Co-hcp; 3: (100) Co-hcp; 4: (101) Co-hcp. Essa amostra possui estrutura policristalina. Podemos afirmar que apesar dessa amostra *am20* ter pH mais ácido (pH 2,2) do que a amostra *am16* elas não diferem muito entre si.

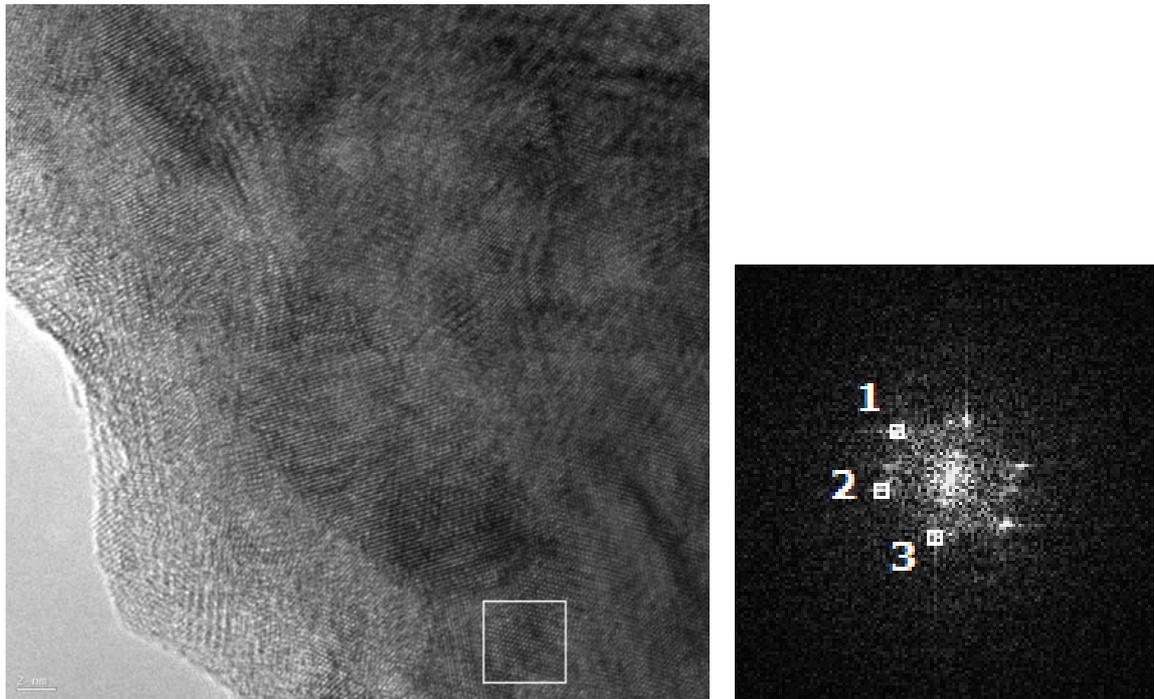


Figura 4.42: À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (004) Co-hcp; 2: (004) Co-hcp; 3: (103) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

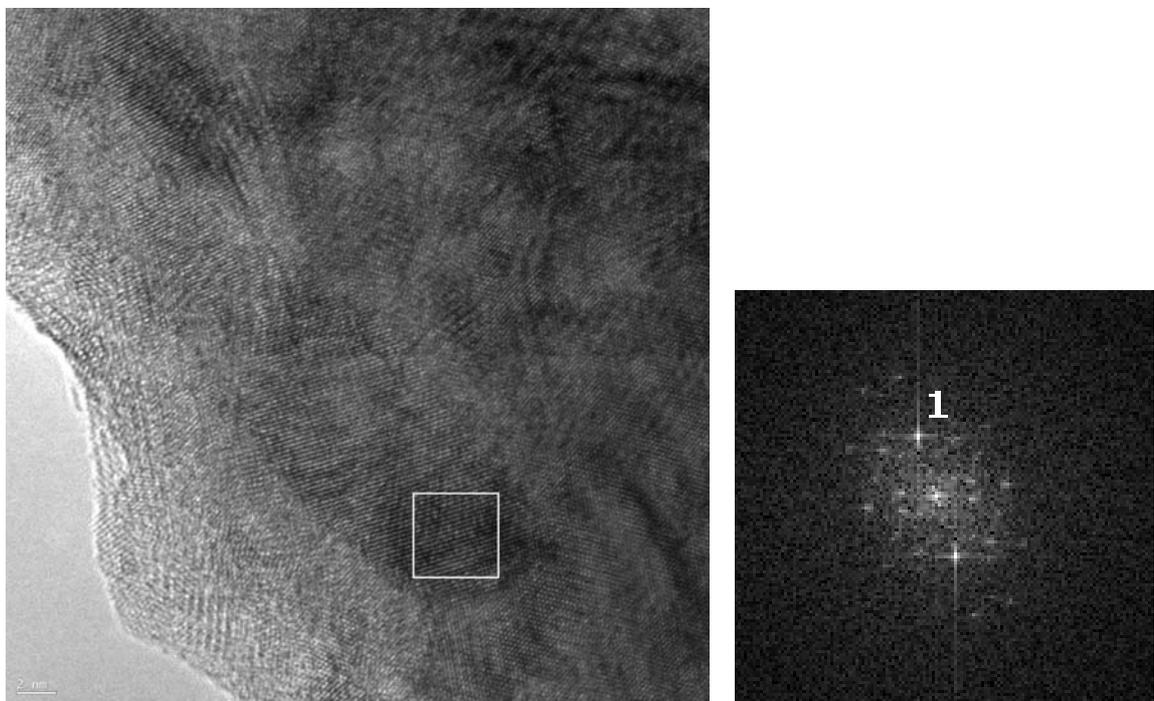


Figura 4.43: À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde o número corresponde ao plano cristalino difratado. Portanto, 1: (200) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

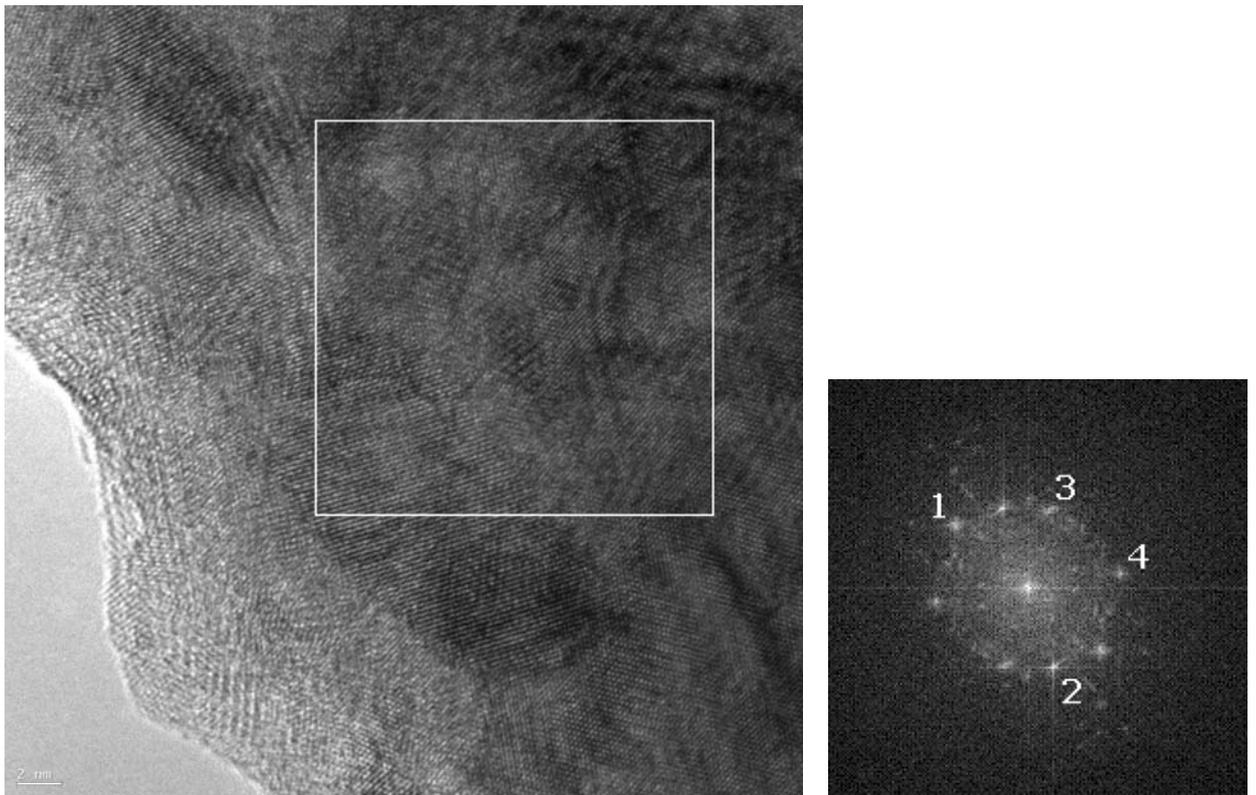


Figura 4.44: À esquerda: imagem destacando uma região da amostra. À direita: FFT da imagem onde cada número corresponde a um plano cristalino difratado. Portanto, 1: (101) Co-hcp; 2: (100) Co-hcp; 3: (100) Co-hcp; 4: (101) Co-hcp de acordo com a ICSD [28].

4.5 Elementos Químicos Presentes nos Nanofios

Para fazer as análises dos componentes presentes nos nanofios utilizamos o EDAX (Espectroscopia de Energia Dispersiva) do microscópio de varredura Nova Nanolab da FEI e o EDAX METEK Modelo TOPS 30 OST do microscópio de transmissão Titan da FEI (ambos pertencentes ao INMETRO).

Começamos com a análise da amostra *am15* no Nova Nanolab. Obtivemos uma imagem de varredura da região (figura 4.45) da qual capturamos os sinais de raios X. Podemos ver no quadro mostrado na figura 4.46 a contribuição dos seguintes elementos: silício (Si), oxigênio (O), cobalto (Co) e carbono (C). A letra K após a sigla dos elementos refere-se a camada energética que gerou o raio X absorvido pelo detector. Cada imagem que compõe esse quadro mostra onde eles estão presentes.

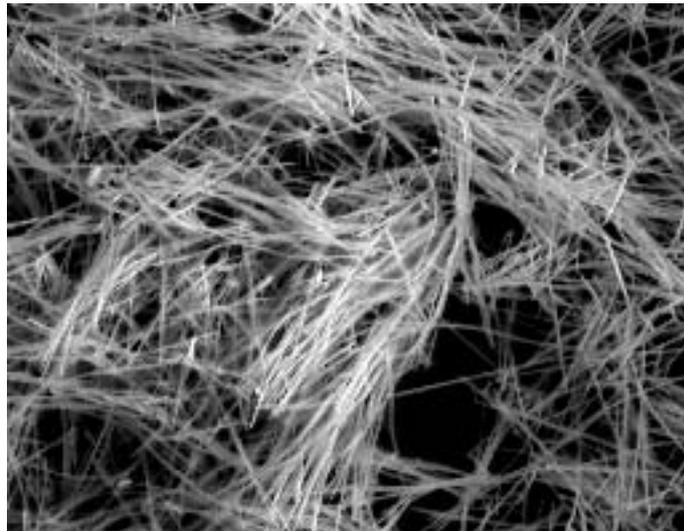


Figura 4.45: Imagem da região que foi coletado os raios X.

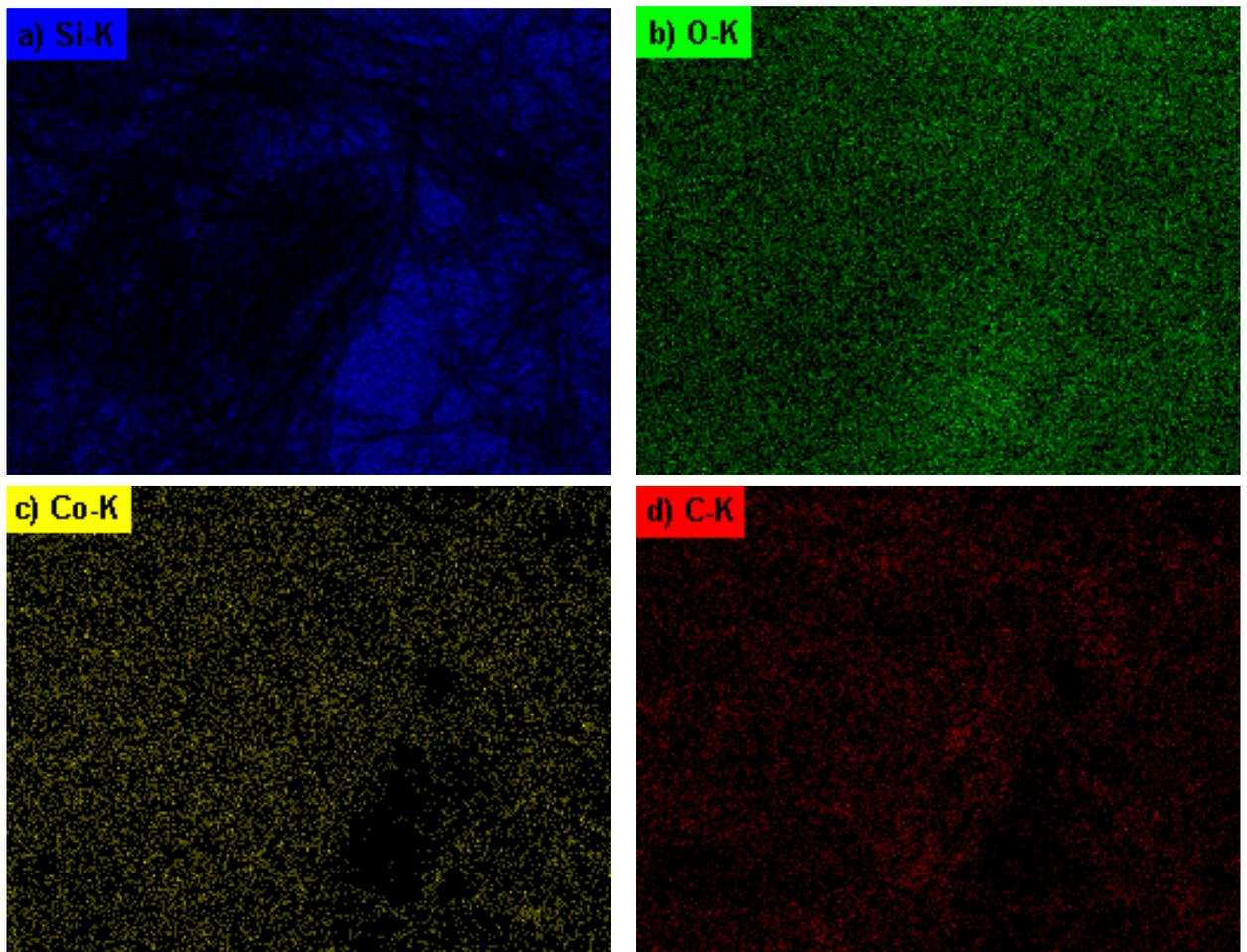


Figura 4.46: Mapas de EDS da am15 com muito fios de cobalto.

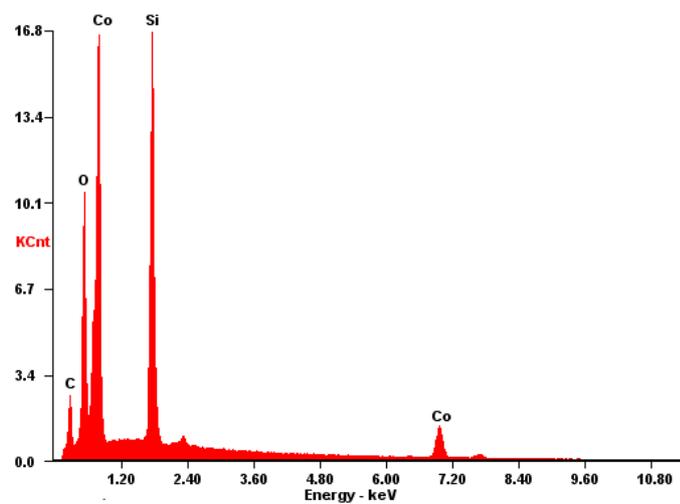


Figura 4.47: Gráfico de EDS utilizando o microscópio Nova Nanolab.

A figura 4.47 mostra a tabela de EDS. Os picos de silício e oxigênio são elevados, pois, para serem analisados os nanofios em solução foram colocados em um substrato de silício que possuía uma camada de 300 *nm* de óxido de silício (SiO).

O segundo espectro de EDS foi realizado na imagem mostrada na figura 4.48. O sinal vindo do elemento cobalto detectado pelo EDS foi gerado pela camada L (figura 4.49). Como na imagem há menos fios de cobalto, o sinal gerado de raios X também foi menor. Como o substrato de silício ficou muito exposto ao feixe de elétrons incidentes, isso ocasionou uma maior geração de raios X, deixando os picos de oxigênio e silício muito elevados (figura 4.50).



Figura 4.48: Imagem obtida no microscópio de varredura da região que foram coletados os raios X.

A partir de agora as análises apresentadas foram obtidas com a utilização do EDAX METEK Modelo TOPS 30 OST do Titan para realizar a coleta dos raios X gerados por poucos nanofios. As figuras 4.51, 4.52, 4.53 e 4.54 mostram os gráficos das amostras *am15*, *am16*, *am18* e *am20*, respectivamente.

O carbono que aparece nos EDS's seguintes é referente ao carbono da membrana, o oxigênio pode ser devido ao aparecimento de óxido de cobalto. Como utilizamos a grade para analisar os nanofios no microscópio, isso justifica o aparecimento de cobre e também de carbono advindo do filme que cobre a grade.

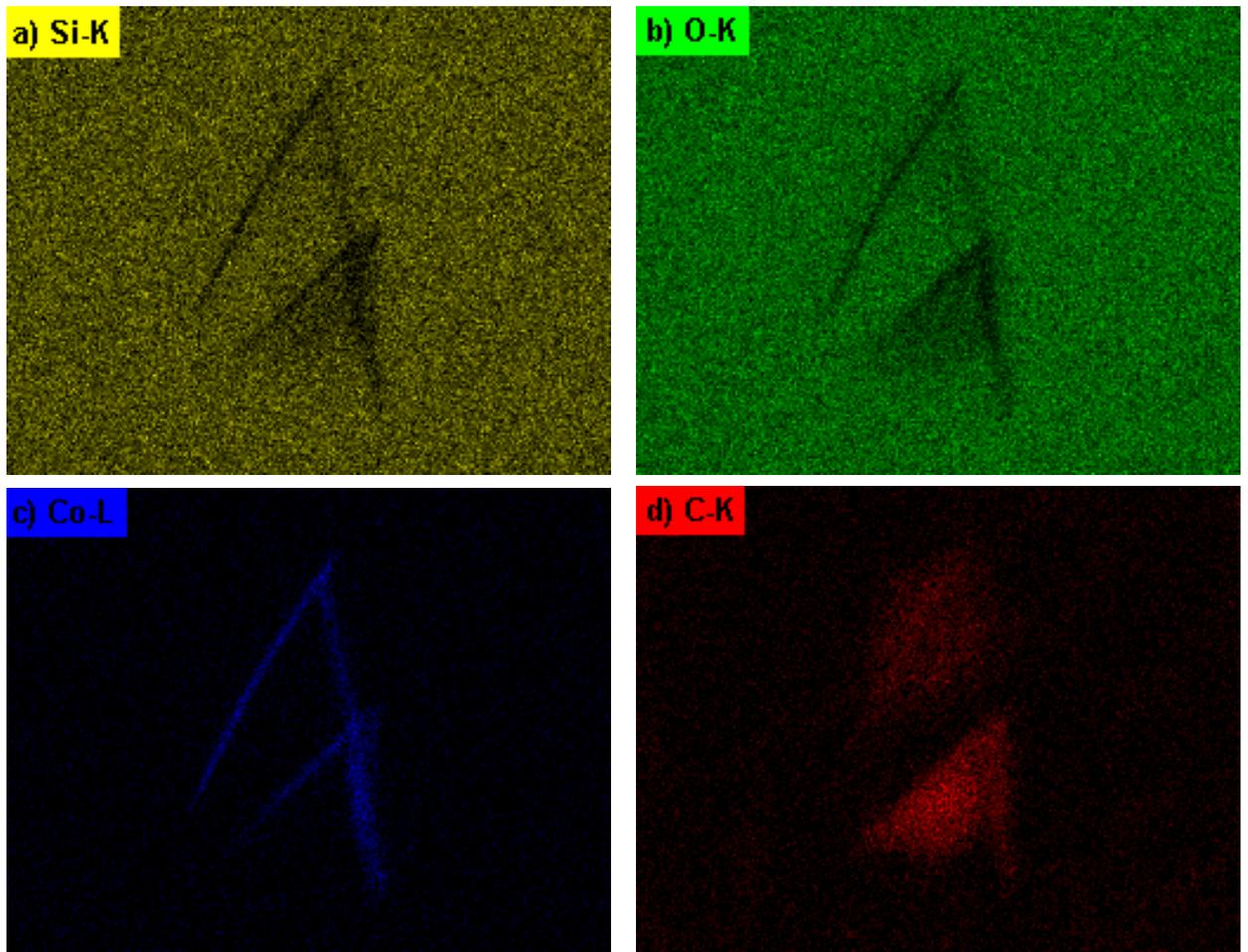


Figura 4.49: Mapas de EDS da am15 com poucos nanofios de cobalto.

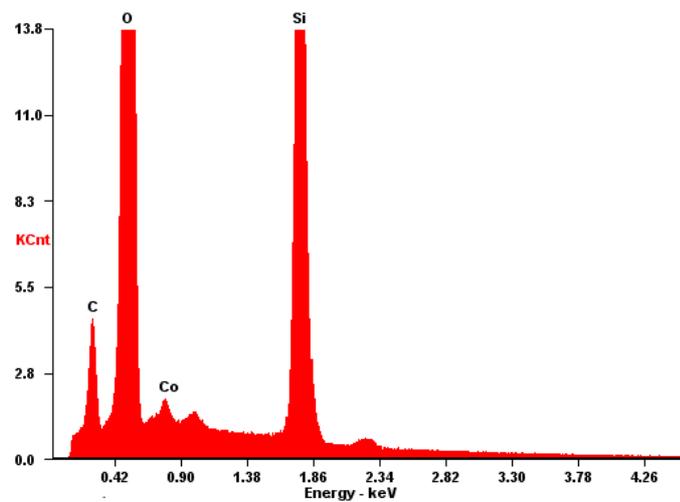
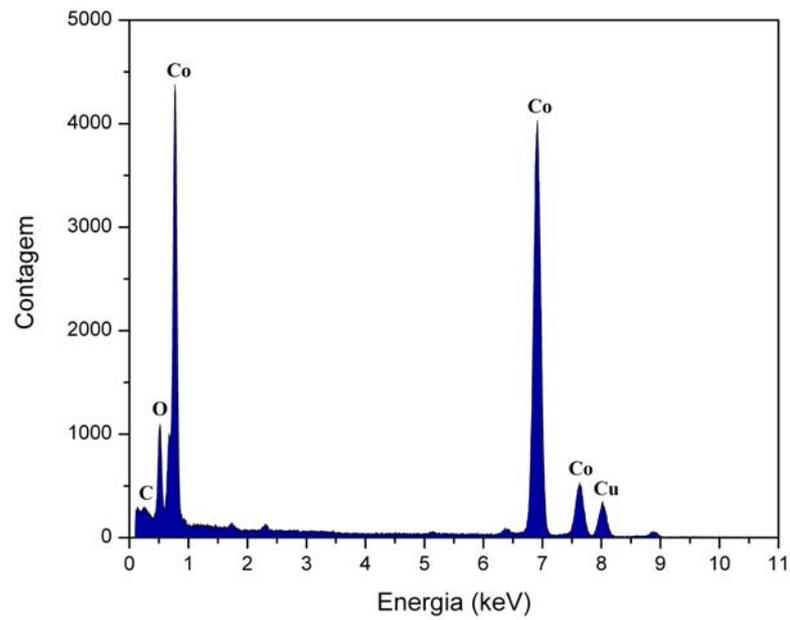
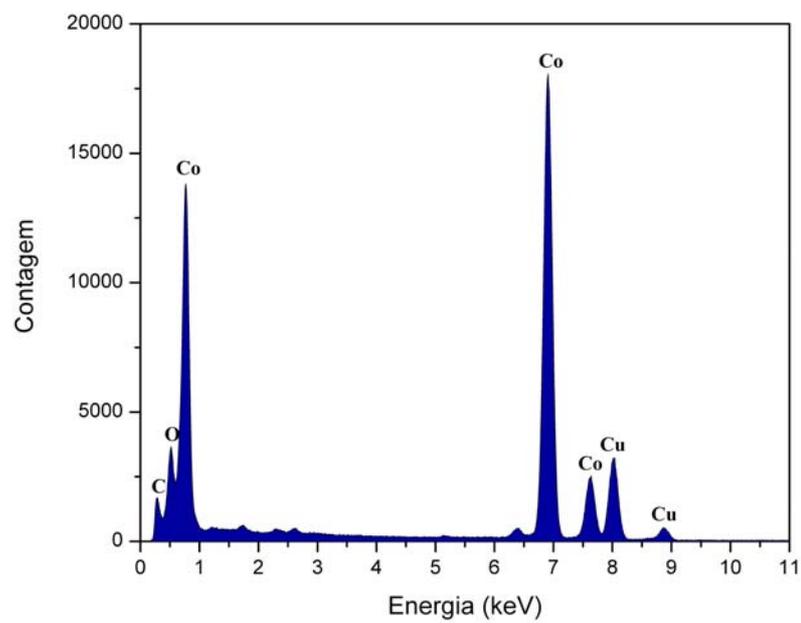
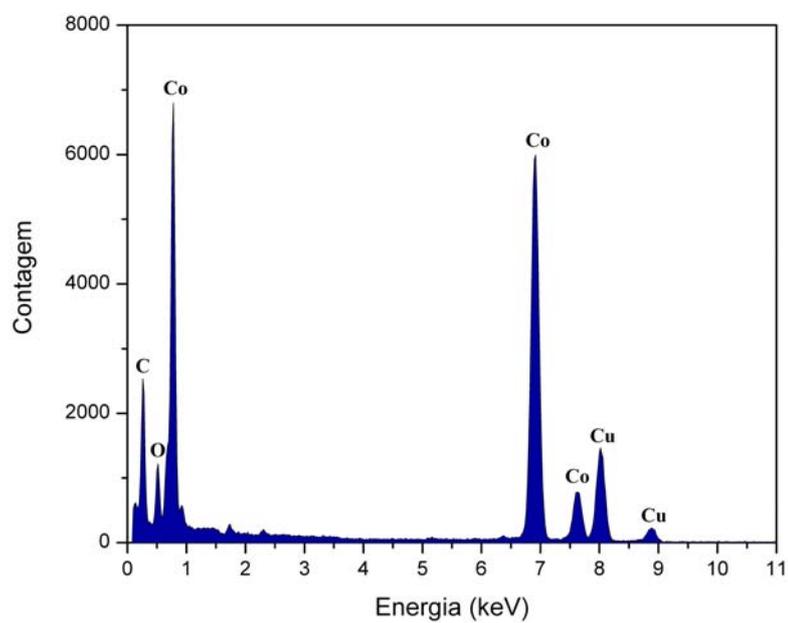
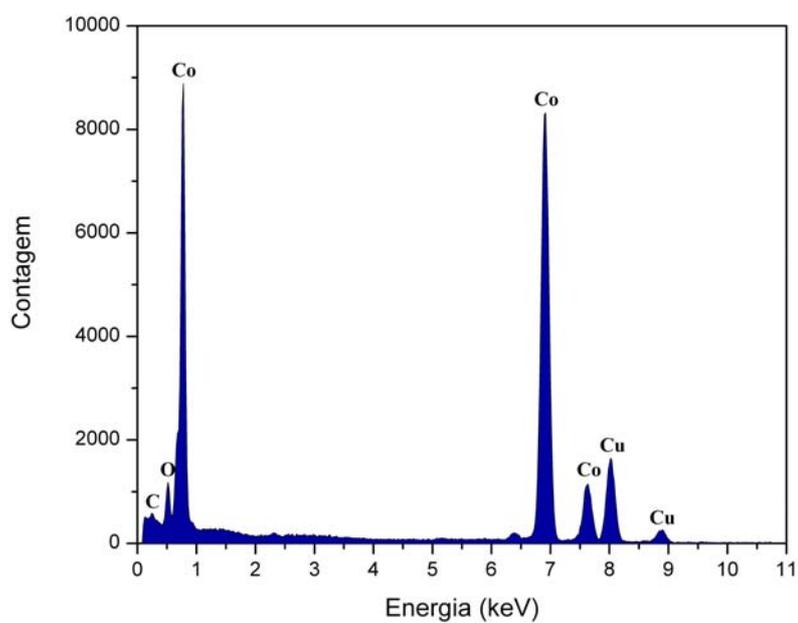


Figura 4.50: Gráfico de EDS utilizando os sinais gerados por poucos nanofios de cobalto.

Figura 4.51: EDS amostra *am15*.Figura 4.52: EDS amostra *am16*.

Figura 4.53: EDS amostra *am18*.Figura 4.54: EDS da amostra *am20*.

4.6 Contato Elétrico em um Nanofio de Cobalto

4.6.1 Deposição dos Contatos

Nosso objetivo era fazer os contatos elétricos em um nanofio de cobalto, sabendo exatamente suas dimensões para, após o crescimento dos contactos elétricos, realizarmos as medidas de transporte eletrônico. Utilizamos o microscópio de feixe duplo Nova Nanolab da FEI com resolução do feixe de elétrons (canhão FEG) de $1,1 \text{ nm}$ e do FIB de 7 nm (pertencente ao INMETRO). Pigamos a solução com nanofios sobre o substrato de silício, como a superfície possuía uma camada de 300 nm de óxido de silício, o sistema fio-platina mateve-se eletricamente isolado. Logo após, procuramos um nanofio que estivesse isolado, depois obtivemos imagens desse nanofio (figura 4.55)

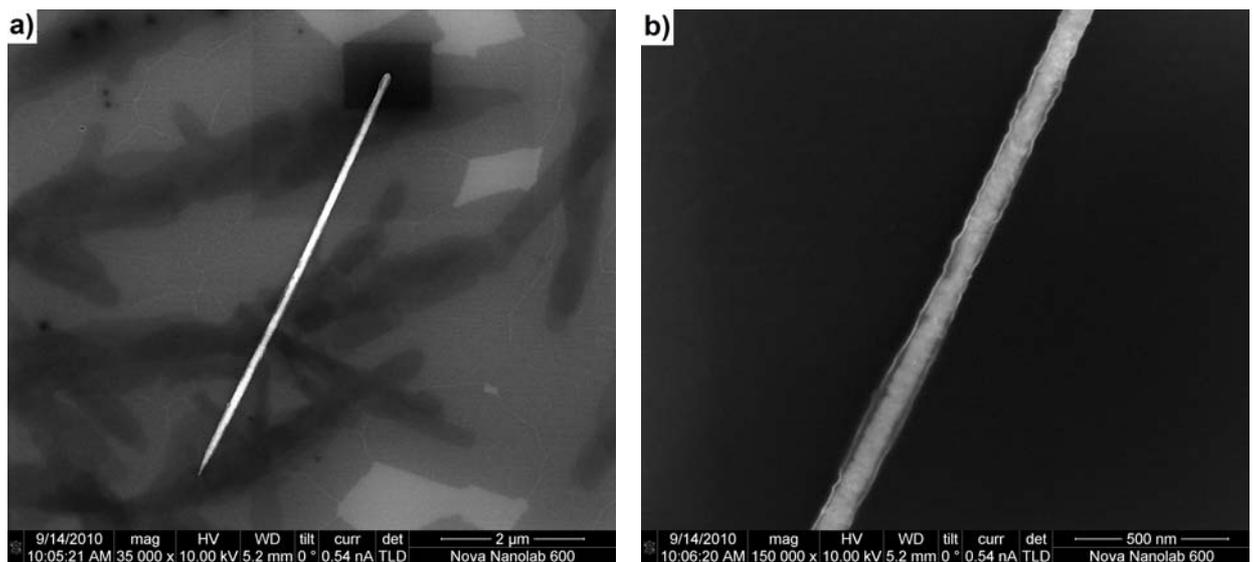


Figura 4.55: Imagem do fio individual no qual fizemos contatos elétricos por FIB.

O próximo passo foi fazer o depósito da platina (utilizamos o sistema de injeção de gás organo-metálico) de modo que fizéssemos os contactos elétricos no nanofio. Os passos seguidos podem ser acompanhados nas imagens da figura 4.56.

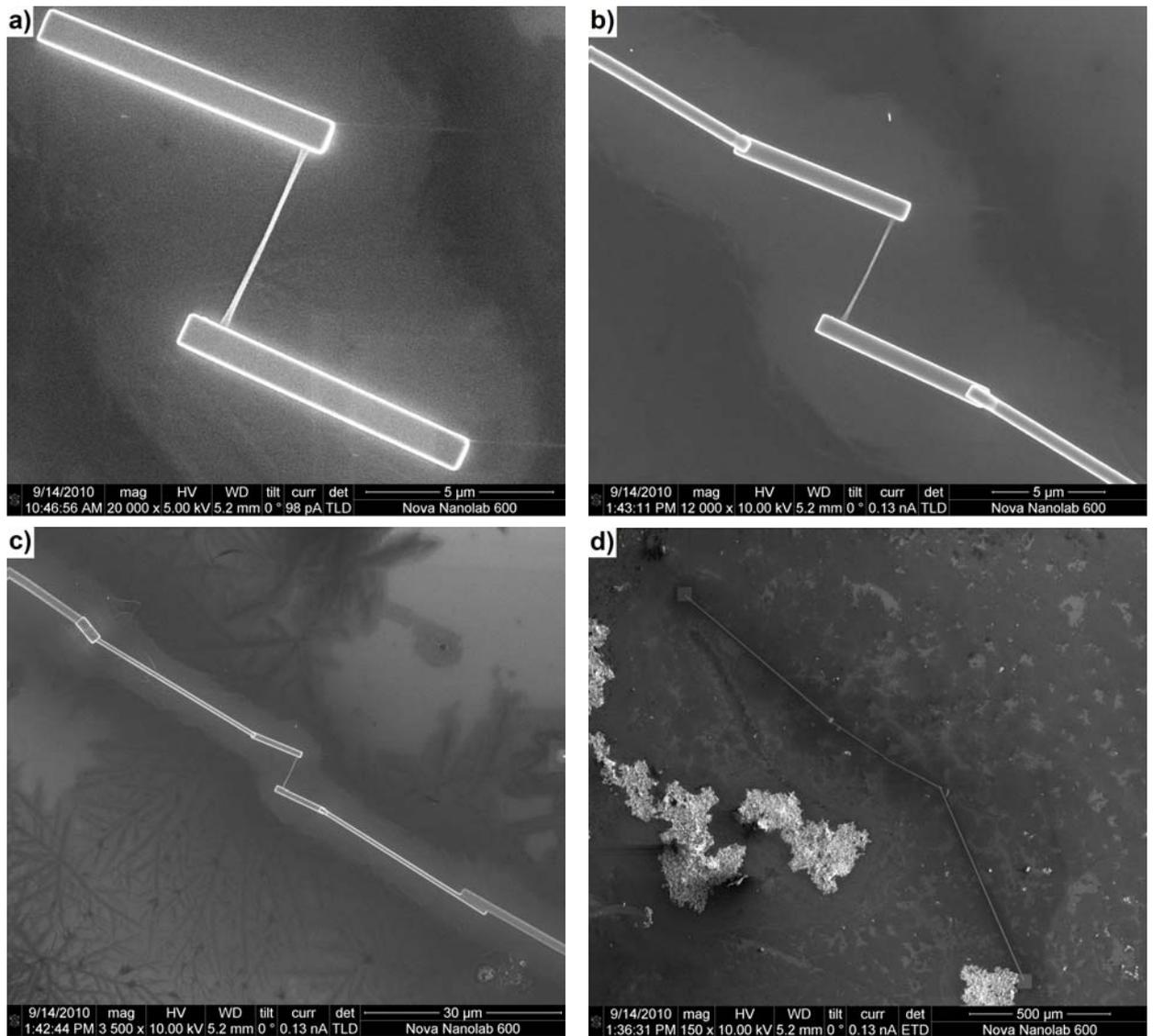


Figura 4.56: Contatos elétricos feitos pela deposição da platina. As deposições ordenaram-se da seguinte forma: $8 \mu\text{m} \times 800 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$, $30 \mu\text{m} \times 500 \text{ nm} \times 300 \text{ nm}$, $200 \mu\text{m} \times 1 \mu\text{m} \times 300 \text{ nm}$ e $700 \mu\text{m} \times 2 \mu\text{m} \times 300 \text{ nm}$. Para finalizar foi depositado nas extremidades um quadrado com as seguintes dimensões: $50 \mu\text{m} \times 50 \mu\text{m} \times 50 \text{ nm}$. Nesse quadrado o fio de ouro foi fixado.

4.6.2 Medida de Corrente em função da Voltagem

Após a fabricação dos contactos de platina um fio de ouro de espessura de micrometros fez a ligação entre esses contactos e o suporte que nos permitiu fazer as medições. Obtivemos o gráfico da figura 4.57, que mostra um comportamento metálico, obedece à Lei de Ohm. Utilizando a lei de Ohm equação 2.23 pudemos calcular a resistência que teve um valor de $30\text{ k}\Omega$. A resistência neste caso é a soma da resistência do contacto da platina (filme de platina) de um lado do nanofio, da resistência do próprio nanofio e do contacto do outro lado do nanofio. Pela referência [29] sabemos que os filmes de platina possuem uma resistência de aproximadamente $30\text{ k}\Omega$. Não sabendo o valor preciso dessa resistência não conseguimos estimar ao certo o valor da resistência do nanofio.

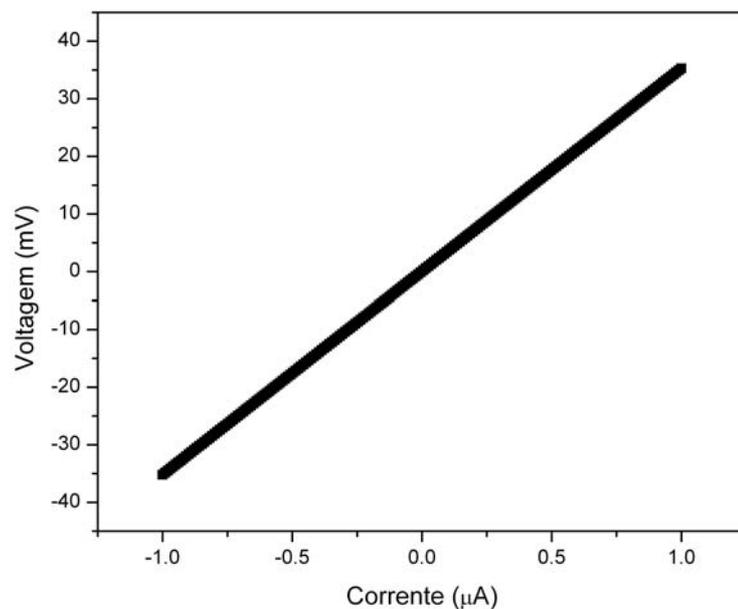


Figura 4.57: Gráfico da voltagem em função da corrente aplicada.

Faremos outros contactos para medirmos transporte eletrônico nos nanofios individuais de cobalto e para sabermos estimar o valor da resistência de uma forma mais precisa. Esses resultados são preliminares, por isso, não será feita uma discussão mais aprofundada.

4.7 Medidas de Transporte Eletrônico em Nanofios de Diferentes Cristalinidades

Como última etapa do trabalho, realizamos as medidas de transporte eletrônico, mais precisamente da resistência em função da temperatura, em nanofios de dois diferentes pH's que apresentaram diferentes cristalinidades. Como mostrado acima, eletrodepositando com a solução $120 \text{ g/l } CoSO_4 \cdot 7H_2O + 30 \text{ g/l } H_3BO_3$ de pH 2,65, com o potencial fixado em -1 V e utilizando o eletrodo de referência de calomelano, obtivemos nanofios mais policristalinos. E eletrodepositando com a solução $238,48 \text{ g/l } CoSO_4 \cdot 7H_2O + 30 \text{ g/l } H_3BO_3$ de pH 6,0 (ajustado com a adição de $NaOH$), com o potencial fixado em $-0,95 \text{ V}$ e utilizando o eletrodo de referência de prata/cloreto de prata, obtivemos nanofios monocristalinos.

A maneira como preparamos a amostra foi semelhante à seção 4.1 onde, na parte superior da membrana que serviu de suporte para o crescimento dos nanofios, depositamos um filme de ouro de $\sim 25 \text{ nm}$ de espessura e na parte inferior de $\sim 200 \text{ nm}$. A membrana utilizada possuía as seguintes dimensões: $6 \mu\text{m}$ de espessura (o que define o comprimento do nanofio) e 50 nm (média estimada do diâmetro dos poros a partir da imagem apresentada da figura 4.6) de diâmetro.

Essa membrana foi fixada em um suporte semelhante ao mostrado na figura 3.13 – esse suporte é necessário para que após a eletrodeposição a membrana possa ser fixada no suporte específico do PPMS, instrumento onde são realizadas as medidas de transporte eletrônico – e logo após, esse conjunto, membrana/suporte, era fixado à superfície do suporte mostrado na figura 3.11 para ser possível a eletrodeposição.

A eletrodeposição foi interrompida quando ocorreu, abruptamente, um aumento em módulo da corrente elétrica. Com esse método crescemos apenas um fio com comprimento de $6 \mu\text{m}$ que é conectado pelas duas superfícies onde depositamos ouro na membrana, assim, nos permitindo efetuar as medidas de resistência.

Após a eletrodeposição o porta-amostra foi inserido no PPMS (figura 3.12) e realizamos as medidas de resistência em função da temperatura, até a temperatura do hélio líquido

(4 K). Obtivemos o gráfico mostrado na figura 4.58 para a amostra que possuía o pH 2,65 (os parâmetros de deposição foram os descritos acima) e que pelas imagens e análises utilizando o microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução nos mostraram que esses nanofios eram os que possuíam a estrutura mais policristalina de todos os observados.

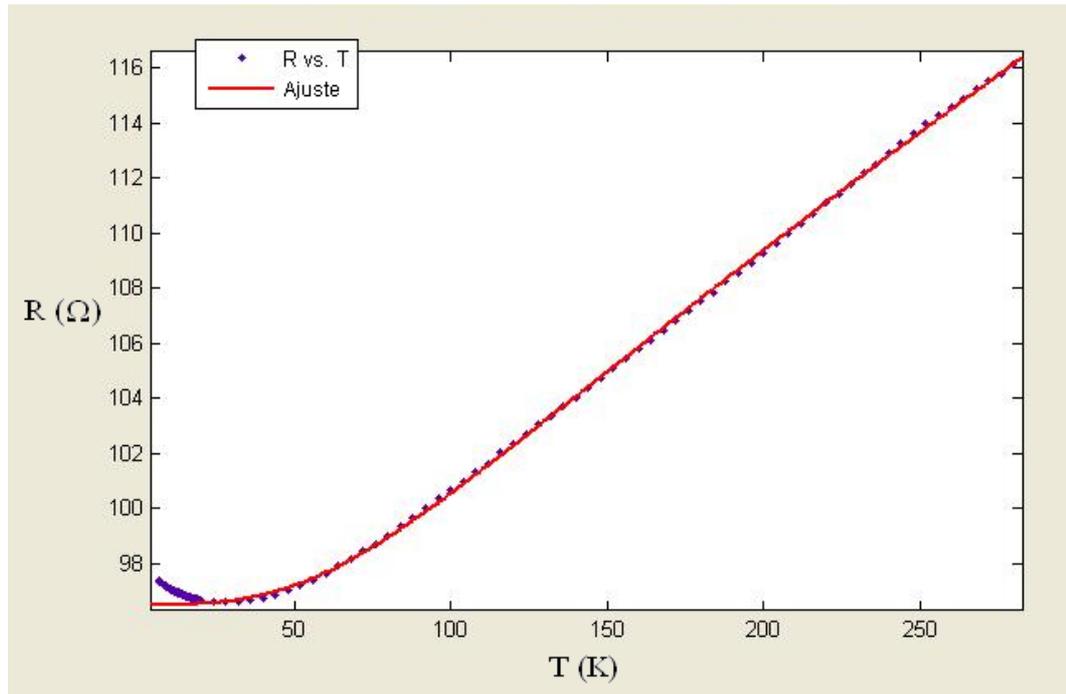


Figura 4.58: Gráfico da resistência em função da temperatura para nanofios de cobalto crescidos com solução de pH 2,65. Abaixo de $\sim 20 K$ houve um aumento da resistência que será comentado logo a diante.

O ajuste dessa curva mostrada na figura 4.58 foi feito, como na seção 4.1, considerando a regra de Mathiessen (equação 2.25), que considera a resistividade ρ como a soma da resistividade dependente da contribuição estrutural e independente da temperatura (ρ_0) e da resistividade resultante da interação elétron-fônon (ρ_{e-f}). Para calcular a resistividade ρ_{e-f} utilizamos a equação de Bloch-Grünëisein (equação 2.26). Notamos novamente que em ambos os casos o “fitting” só foi possível quando o expoente da equação de Bloch-Grünëisein era 3 ao invés de 5, ficando igual a equação 4.3.

Com o ajuste obtivemos os seguintes valores: para a resistividade em $T = 0$ $\rho_0 = 31 n\Omega \cdot m$; para a constante de acoplamento elétron-fônon $\alpha_{e-f} = 22 \times 10^{-9}$; e para a temperatura

de Debye $\Theta = 440,4 K$. Esses valores fornecem a curva que mais se aproxima dos dados experimentais.

Para a amostra que possuía o pH 6,0 (os parâmetros de deposição foram os descritos acima) e que pelas imagens e análises nos mostraram que esses nanofios eram os que possuíam a estrutura monocristalina.

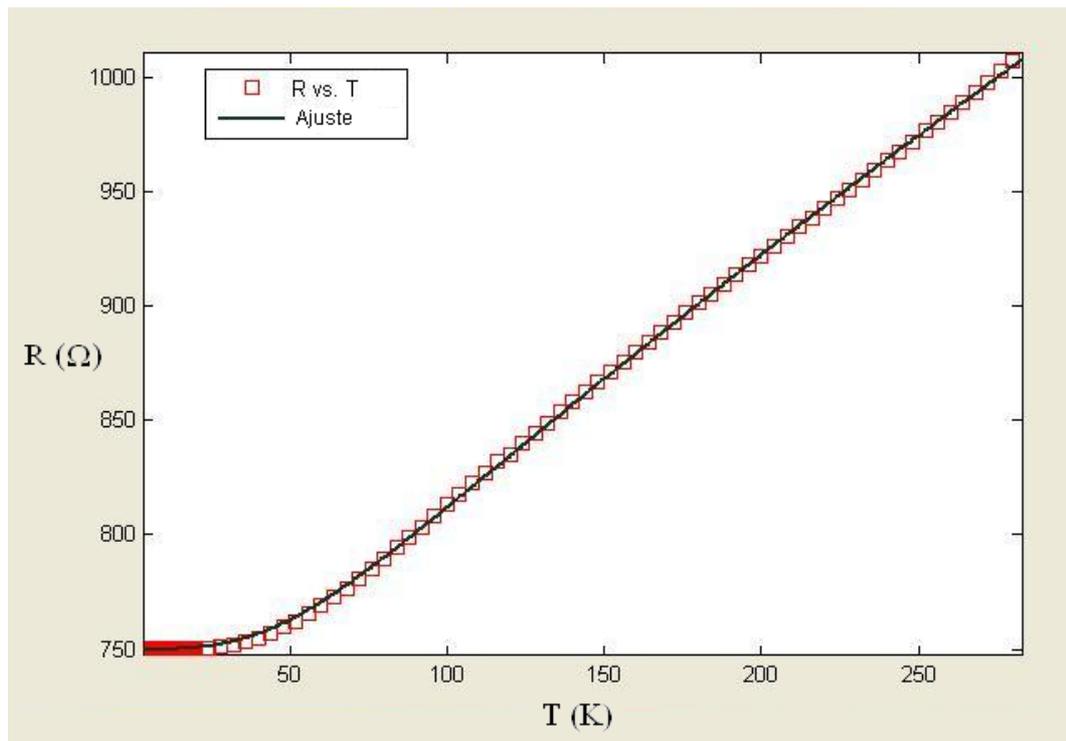


Figura 4.59: Gráfico da resistência em função da temperatura para nanofios de cobalto crescidos com solução de pH 6,0.

Com o ajuste dessa curva mostrada na figura 4.59 obtivemos os seguintes valores: para a resistividade em $T = 0$ $\rho_0 = 245 n\Omega \cdot m$; para a constante de acoplamento elétron-fônon $\alpha_{e-f} = 231 \times 10^{-9}$; e para a temperatura de Debye $\Theta = 357,1 K$. Esses valores fornecem a curva que mais se aproxima dos dados experimentais.

Os dois gráficos apresentam um comportamento típico de um metal, isto é, um bom condutor elétrico. Os valores da temperatura de Debye são muito sensíveis aos dados experimentais, se alguns pontos são ajustados em posições levemente diferentes no gráfico, o ajuste da curva teórica à experimental fornecerá um valor um pouco diferente para essa temperatura [10]. O ajuste das duas curvas apresentadas mostra que a resistividade

resultante da interação elétron-fônon descreve bem o comportamento experimental da variação da resistência em função da temperatura. Comparando os gráficos podemos ver um aumento significativo na resistência da amostra de pH 2,65 quando a temperatura estava abaixo de 20 K . Faremos, em futuro próximo, mais estudos com amostras de diferentes pH's (diferentes estruturas cristalinas) para entendermos se esse comportamento está relacionado ao efeito da estrutura cristalina.

Capítulo 5

Conclusão e Perspectivas

Foi feito um estudo do crescimento de nanofios de cobalto e de suas propriedades estruturais e de transporte eletrônico. Iniciamos com um estudo preliminar crescendo nanofios de cobalto em membranas com poros de 200 *nm* de diâmetro, utilizando a técnica de eletrodeposição. Fizemos medidas de transporte eletrônico começando pela voltagem em função da corrente aplicada, a partir daí, calculamos a resistência do fio e comprovamos que os fios de cobalto tinham comportamento metálico. Medimos também a resistência em função da temperatura, até a temperatura do nitrogênio líquido, ajustando a curva pela equação de Bloch-Grünëisein. Nos interessamos, então, por fazer medidas em nanofios de menor diâmetro e estudar sua estrutura cristalina para determinar a natureza do transporte eletrônico e correlacionar com a estrutura cristalina.

Com o objetivo de crescer nanofios para observação nos microscópios eletrônicos de varredura e de transmissão, eletrodepositamos os fios utilizando toda a membrana (~ 4 *cm* de diâmetro), diferentemente da primeira etapa descrita acima, a qual utilizava somente 1/20 da área total da membrana. Isso aconteceu devido ao processo de separação dos nanofios da membrana, pois muitos fios eram perdidos durante a troca do solvente utilizado para dissolvê-la. Ao invés da membrana com poros de 200 *nm* de diâmetro utilizamos membranas com poros de 30 *nm*.

Analisamos os nanofios nos microscópios eletrônicos de varredura de alta resolução (mo-

delo *e-LINE* / LABNANO-CBPF e o modelo Magellan XHR / INMETRO), e observamos que os nanofios eletrodepositados por 100 s tinham aproximadamente metade do tamanho que deveriam ter (2,6 de 6 μm) de comprimento e diâmetro de 85 nm. Quando diminuimos pela metade a duração do processo de crescimento os fios ficaram com comprimento de aproximadamente 1,5 μm de comprimento e 93 nm de diâmetro. Passamos, então, a eletrodepositar durante 200 s e trocar o diclorometano várias vezes, pois assim, comprovamos que alguns fios atingiram o comprimento de aproximadamente 6 μm . Com as imagens de microscopia de varredura pudemos concluir que mesmo lavando os nanofios com a mesma quantidade de troca de diclorometano, algumas amostras ficam mais limpas, com menos membrana em volta do fio, do que outras.

Passada a etapa de análise dimensional dos nanofios, partimos para a análise estrutural utilizando o microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução do INMETRO (Titan da FEI). Produzimos soluções de diferentes pH's para o crescimento dos nanofios. Para valores baixos de pH (2,65 e 2,2) obtivemos nanofios de cobalto policristalinos, de estrutura hcp e com presença de óxido de cobalto na superfície causada pela oxidação devido ao tempo entre fabricação e análise e ao armazenamento dos nanofios no álcool. Os planos que mais vezes pudemos observar através da FFT foram: (104) Co-hcp; (103) Co-hcp; (110) Co-hcp; (100) Co-hcp; (101) Co-hcp; (004) Co-hcp e (311) CoO-cúbico.

Utilizando a solução da referência [20] de pH 2,65 e crescendo os nanofios por eletrodeposição com o eletrodo de referência de Ag/AgCl ao invés de calomelano, obtivemos nanofios menos policristalinos, pois, observamos na imagem de alta resolução uma menor quantidade de grãos. Já na amostra onde utilizamos a solução da referência [23] de pH 6,0 e o eletrodo de referência de Ag/AgCl, obtivemos uma estrutura monocristalina, onde os planos difratados obtidos pela FFT foram: (100) Co-hcp e (201) Co-hcp.

A análise dos elementos químicos confirmou o que esperávamos das amostras, os nanofios são feitos de cobalto. Os gráficos de EDS realizados no microscópio de transmissão possuem picos de oxigênio, o que nos confirma a presença de óxido de cobalto presente nos nanofios. Os picos de cobre e carbono são referentes à grade e ao filme utilizados para sustentar os nanofios para a realização das análises, respectivamente.

Fizemos medidas de transporte eletrônico da resistência em função da temperatura, até a temperatura de hélio líquido (4 K), com os fios presentes no interior da membrana. Dessa vez medimos os nanofios, conhecendo a estrutura cristalina das amostras, utilizando, para isso, a solução da referência [20] de pH 2,65 com eletrodo de referência de calomelano (amostra mais policristalina) e a solução da referência [23] de pH 6,0 com eletrodo de Ag/AgCl (amostra monocristalina). Os gráficos mostraram uma diferença no comportamento dessas duas amostras. Na amostra de pH 2,65 abaixo de, aproximadamente, 20 K houve um aumento na resistência. Da temperatura ambiente até 20 K o comportamento das curvas foram bem explicados pelo espalhamento elétron-fônon descrita pela equação de Bloch-Grünëisein. Continuaremos nosso estudo medindo nanofios crescidos com diferentes pH's para analisar o comportamento abaixo de 20 K até a temperatura de hélio 3 líquido (300 mK) e obter um padrão de comportamento. Caso essa subida se repita com taxas diferentes de crescimento de acordo com os pH's da solução onde foram crescidos os nanofios, poderemos afirmar que isso ocorre devido à contribuição estrutural (número de grãos, defeitos na rede cristalina, etc.) dos nanofios.

Fizemos, de maneira preliminar, contatos elétricos, no nanofio com estrutura mais policristalina, por meio do crescimento de platina, utilizando um feixe de íons focalizados (FIB / INMETRO). Fizemos uma medida de transporte elétrico preliminar onde aplicamos um intervalo de corrente na faixa de μA e comprovamos o comportamento metálico.

Como continuação, seguiremos nosso estudo realizando os contatos elétricos em nanofios crescidos em soluções de diferentes pH's, utilizando para isso o microscópio de feixe de íons focalizados ou o aparelho de litografia. Feitos os contatos, mediremos a resistência em função da temperatura em nanofios individuais, até baixas temperaturas, e, posteriormente, aplicaremos campo magnético fazendo curvas de magnetorresistência, sempre atentando nas diferenças causadas pelos diferentes pH's e na consequente mudança da estrutura cristalina.

No futuro, temos o objetivo de fabricar nanofios contendo multicamadas por eletrodeposição, mais especificadamente feitos pela junção de material magnético e semicondutor, visando futuras aplicações em spintrônica. Na spintrônica, ao invés de elétrons serem os

portadores de informação (eletrônica), são os spins que carregarão a informação através de uma corrente spin-polarizada.

O interesse em estruturas nanométricas não pára por aí, estamos interessados em fabricar nanoestruturas diferenciadas de materiais magnéticos e semicondutores utilizando a litografia por feixe de elétrons, com o objetivo de estudar suas propriedades magnéticas e de transporte eletrônico.

Referências Bibliográficas

- [1] Syeda Amber Yousaf and Salamat Ali. Why nanoscience and nanotechnology? what is there for us? *Journal of Faculty of Engineering & Technology*, pages 11–20, 2007-2008.
- [2] Alberto Passos Guimarães. *Principles of Nanomagnetism*. Springer.
- [3] Alberto Passos Guimarães. *Magnetismo e Ressonância Magnética em Sólidos*. Editora da Universidade de São Paulo, 2009.
- [4] Alberto Passos Guimarães. *Magnetism and Magnetic Resonance in Solids*. John Wiley & Sons, 1998.
- [5] David Jiles. *Introduction to Magnetism and Magnetic Materials*. Chapman & Hall, 1991.
- [6] Ivan S. Oliveira e Vitor L. B. de Jesus. *Introdução à Física do Estado Sólido*. Livraria da Física, 2005.
- [7] B. D. Cullity and C. D. Graham. *Introduction to Magnetic Materials*. John Wiley & Sons, 2009.
- [8] <http://www.ufsm.br/gef/moderna26.htm>.
- [9] Charles Kittel. *Introduction to Solid State Physics*. John Wiley & Sons, 1953.
- [10] Alexandre Medeiros Gonçalves. Fabricação e transporte eletrônico de nanofios de cobalto. Master's thesis, Rio de Janeiro, 2010.
- [11] <http://www.micromagazine.com/archive/02/07/rampf.html>.

-
- [12] George E. Possin. A method for forming very small diameter wires. *Review of Scientific Instruments*, 41(5):772–774, 1970.
- [13] T. M. Whitney, P. C. Searson, J. S. Jiang, and C. L. Chien. Fabrication and Magnetic Properties of Arrays of Metallic Nanowires. *Science*, 261(5126):1316–1319, 1993.
- [14] André Avelino Pasa and Maximiliano Luis Munford. Electrodeposition. *Encyclopedia of Chemical Processing*, pages 821–832, 2005.
- [15] <http://www.purdue.edu/rem/rs/sem.htm>.
- [16] David B. Williams and C. Barry Carter. *Transmission Electron Microscopy, A Textbook for Materials Science*. Springer, 1996.
- [17] http://commons.wikimedia.org/wiki/file:electron_microscope.png.
- [18] Marcos Farina. *Uma Introdução à Microscopia Eletrônica de Transmissão*. Livraria da Física, 2010.
- [19] J. Konrad, S. Zaefferer, and D. Raabe. Investigation of orientation gradients around a hard laves particle in a warm-rolled fe₃al-based alloy using a 3d ebsd-fib technique. *Acta Materialia*, 54(5):1369–1380, 2006.
- [20] R. A. Silva, T. S. Machado, G. Cernicchiaro, A. P. Guimarães, and L. C. Sampaio. Magnetoresistance and magnetization reversal of single co nanowires. *Phys. Rev. B*, 79(13):134434, Apr 2009.
- [21] R. L. Graham, G. B. Alers, T. Mountsier, N. Shamma, S. Dhuey, S. Cabrini, R. H. Geiss, D. T. Read, and S. Peddeti. Resistivity dominated by surface scattering in sub-50 nm cu wires. *Applied Physics Letters*, 96(4):042116–042116–3, January 2010.
- [22] T.L. Wade and J.-E. Wegrowe. Template synthesis of nanomaterials. *Eur. Phys. J. Appl. Phys.*, 29(1):3–22, 2005.
- [23] Michaël Darques, Armando Encinas, Laurent Vila, and Luc Piraux. Controlled changes in the microstructure and magnetic anisotropy in arrays of electrodeposi-
-

- ted co nanowires induced by the solution ph. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 37(10):1411, 2004.
- [24] L. Philippe, B. Cousin, Zhao Wang, D. F. Zhang, and J. Michler. Mass density of individual cobalt nanowires. *Applied Physics Letters*, 96(5):051903, 2010.
- [25] M. Darques, L. Piraux, A. Encinas, P. Bayle-Guillemaud, A. Popa, and U. Ebels. Electrochemical control and selection of the structural and magnetic properties of cobalt nanowires. *Applied Physics Letters*, 86(7):072508, 2005.
- [26] Y. Henry, K. Ounadjela, L. Piraux, S. Dubois, J.-M. George, and J.-L. Duvail. Magnetic anisotropy and domain patterns in electrodeposited cobalt nanowires. *The European Physical Journal B - Condensed Matter and Complex Systems*, 20:35–54, 2001. 10.1007/s100510170283.
- [27] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, P. Echlin, C.E. Lyman, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis*. Springer, 2003.
- [28] <http://www.fiz-karlsruhe.de/icsd.html>.
- [29] A. Vaz, M. da Silva, J. Leon, S. Moshkalev, and J. Swart. Platinum thin films deposited on silicon oxide by focused ion beam: characterization and application. *Journal of Materials Science*, 43:3429–3434, 2008. 10.1007/s10853-007-2402-3.
-