

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

CARLOS HENRIQUE SANTOS VERBENO

NANOFIOS CRESCIDOS POR *MAGNETRON SPUTTERING* COM FEIXE DE VAPOR EM INCIDÊNCIA RASANTE: MECANISMO DE CRESCIMENTO DAS NANOESTRUTURAS E CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS

VITÓRIA
2019

CARLOS HENRIQUE SANTOS VERBENO

NANOFIOS CRESCIDOS POR *MAGNETRON SPUTTERING* COM FEIXE DE VAPOR EM INCIDÊNCIA RASANTE: MECANISMO DE CRESCIMENTO DAS NANOESTRUTURAS E CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Física do Centro de Ciências Exatas da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para obtenção do grau de Doutor em Física na área de concentração Física da Matéria Condensada.

Orientador: Prof. Dr. Edson Passamani Caetano

VITÓRIA
2019

Ficha catalográfica disponibilizada pelo Sistema Integrado de Bibliotecas - SIBI/UFES e elaborada pelo autor

V477n Verbeno, Carlos Henrique Santos, 1988-
Nanofios crescidos por magnetron sputtering com feixe de vapor em incidência rasante : mecanismo de crescimento das nanoestruturas e características magnéticas. / Carlos Henrique Santos Verbeno. - 2019.
122 f. : il.

Orientador: Edson Passamani Caetano.
Coorientador: Thiago Eduardo Pedreira Bueno.
Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Espírito Santo, Centro de Ciências Exatas.

1. Nanotecnologia. 2. Nanofios. 3. Pulverização catódica. 4. Safira vicinal. I. Caetano, Edson Passamani. II. Bueno, Thiago Eduardo Pedreira. III. Universidade Federal do Espírito Santo. Centro de Ciências Exatas. IV. Título.

CDU: 53



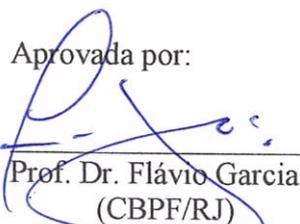
UNIVERSIDADE FEDERAL DO ESPÍRITO SANTO
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA

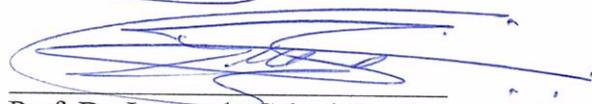
“NANOFIOS CRESCIDOS POR MAGNETRON SPUTTERING COM FEIXE DE VAPOR EM INCIDÊNCIA RASANTE: MECANISMO DE CRESCIMENTO DAS NANOESTRUTURAS E CARACTERÍSTICAS MAGNÉTICAS”

Carlos Henrique Santos Verbena

Tese submetida ao Programa de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Espírito Santo como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Física.

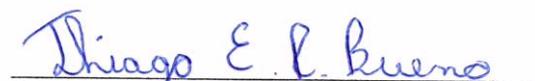
Aprovada por:

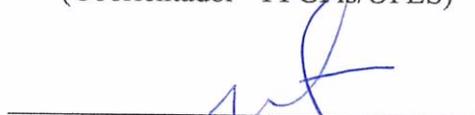

Prof. Dr. Flávio Garcia
(CBPF/RJ)


Prof. Dr. Leonardo Cabral Gontijo
(IFES/ES)


Prof. Dr. Jair Carlos Checon de Freitas
(PPGFis/UFES)


Prof. Dr. Edson Passamani Caetano
(Orientador - PPGFis/UFES)


Prof. Dr. Thiago Eduardo Pedreira Bueno
(Coorientador - PPGFis/UFES)


Prof. Dr. José Rafael Cápua Proveti
(DFis/UFES)

Vitória-ES, 31 de outubro de 2019.

AGRADECIMENTOS

A Deus por ter me proporcionado mais uma conquista em meus estudos.

Ao meu orientador Prof. Edson Passamani, por todo o tempo que dedicou a me ajudar durante o processo de realização deste trabalho.

Ao meu co-orientador Prof. Thiago Bueno, pela supervisão e conselhos que tanto me auxiliaram nesta pesquisa.

Ao meu orientador do estágio sanduíche na Universidade de Manitoba (Canadá), Prof. Johan van Lierop, pela paciência e orientação em parte desta pesquisa.

Esta pesquisa utilizou recursos do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), uma instalação nacional aberta do Ministério da Ciência, Tecnologia, Inovações e Comunicações (MCTIC) operada pelo Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Agradeço à equipe da Linha de Luz XRD2 pela assistência durante os experimentos.

Ao LMC (Laboratório de Materiais Carbonosos-UFES) por conceder suas instalações/equipamentos para realização dos tratamentos térmicos.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

Também sou grato pelo suporte financeiro da CAPES no programa de doutorado sanduíche (PDSE) processo nº {88881.190057/2018-01}.

Às agências FINEP, CNPq, FAPES e à UFES pelas bolsas de estudos concedidas ao Programa de Pós-Graduação em Física e pelos patrocínios na compra de equipamentos para a pesquisa em diversas áreas dessa universidade.

Aos demais professores integrantes do grupo LEMAG, Carlos Larica, José Proveti, Valberto Pedruzzi, os quais colaboraram para a interpretação dos resultados.

Aos amigos, integrantes do LEMAG, Alisson, Anderson, Murillo, Rafael, Camila, Simone e Wallace, pela amizade e por todas as colaborações durante minha pesquisa.

Ao amigo e técnico do LEMAG, Rafael Oliari, pelo trabalho fundamental prestado para manter em funcionamento os equipamentos do laboratório.

Ao servidor do PPGFis, José Carlos Coutinho, por estar sempre disposto a ajudar.

Aos meus pais, Jonas e Carmem, pelo suporte, motivação e orações.

À minha esposa Lislely, pelo companheirismo, suporte e orações.

RESUMO

Nesta tese, uma adaptação experimental foi desenvolvida para a fabricação de nanofios de W, Co e W/Co sobre superfícies vicinais de safira. Foi utilizado um equipamento *sputtering* com *magnetrons* montados em uma geometria confocal, na qual o feixe de vapor atinge o substrato em uma incidência rasante. Foi definida a melhor condição de tratamento térmico dos substratos de safira ($T = 1300$ °C durante 5 h) para estabelecer uma estrutura vicinal padronizada com uma alta ordem de correlação para o crescimento de nanofios. Diferentes morfologias superficiais (nanofios ou nanopartículas) foram estudadas quando o tungstênio foi depositado variando o ângulo de deposição β . Foi possível estabelecer a condição que permite preferencialmente o crescimento de nanofios, ou seja, foi demonstrado que nanofios podem ser produzidos quando $\beta \approx \Omega$ (*misct angle* do substrato vicinal). Nanofios de Co, com diferentes dimensões (espessuras e larguras), foram depositados diretamente sobre a superfície vicinal da safira ou sobre nanofios de W (com a função de camada semente) formando bicamadas W/Co. Um modelo para o mecanismo de crescimento dos nanofios de Co foi proposto: a fase do Co-hcp é primeiramente estabilizada com tensão interfacial; esta, por sua vez, reduz à medida que sua espessura aumenta, favorecendo à fase do Co-fcc. Quando o Co é depositado sobre o nanofio de W-bcc, há um aumento da fração da fase do Co-fcc, pois as tensões interfaciais do descasamento dos parâmetros de redes são reduzidas quando comparadas com o crescimento direto do Co sobre a safira. Embora diferentes contribuições das anisotropias tenham sido consideradas, as propriedades magnéticas são dominadas pelos efeitos da anisotropia de forma (eixo fácil orientado ao longo da direção longitudinal aos nanofios). No entanto, em nanofios de Co mais espessos, a contribuição da anisotropia magnetocristalina também se mostrou relevante. Usando modelos clássicos para o comportamento do campo coercivo em função da temperatura $H_c(T)$, foi demonstrado que para os nanofios com maior área seccional, a reversão da magnetização é governada pelo mecanismo de rotação por ondulação. Por outro lado, os nanofios de Co com menor área seccional têm sua magnetização revertida pelo modo de rotação coerente.

Palavras-chave: Nanotecnologia. Nanofios. Pulverização Catódica. Safira Vicinal

ABSTRACT

In this thesis, an experimental setup was developed for production of W, Co and W/Co nanowires (NWs) on sapphire vicinal surfaces, using sputtering equipment with magnetrons positioned in a confocal geometry, in which the vapor beam reaches the substrate in a grazing incidence. The suitable conditions to obtain a nanoscale corrugated surface with a high-order correlation were determined concerning the annealing procedure (1300 °C for 5 h) of the sapphire substrates. Depending on the entrance angle β of the tungsten vapor beam, different nanoparticles and/or nanowires were systematically produced under controlled conditions. It was possible to establish the condition that preferentially allows the growth of nanowires, that is, it was demonstrated that nanowires can be produced when $\beta \approx \Omega$ (miscut angle of the vicinal substrate). Co nanowires with different dimensions (thickness and width) were deposited directly on the sapphire vicinal surface or on W nanowires (with seed layer function) producing W/Co bilayers. Co nanowires are polycrystalline and are composed of the hcp and fcc phases, whose relative fractions depend on the time of Co deposition and the presence (or absence) of the W-bcc seed layer. A model to explain how the Co nanowires grow is proposed: hcp Co phase is firstly stabilized on the vicinal sapphire substrate (or W seed layer), but as the NW thickness increases, a structural relaxation leads to fcc Co phase. Though different contributions of anisotropies are considered, the magnetic properties are dominated by shape effects with an easy axis oriented along the average direction of the wire axis. Thicker nanowire arrays also have a significant contribution from the magnetocrystalline anisotropy. From the behavior of the temperature dependent magnetization, we find that for nanowires with larger sectional area the magnetization reversal is governed by a curling reversal mode, whereas nanowires with smaller sectional area switch their magnetization via coherent rotation. The effective volumes (V^*) of the magnetic domains involved in the magnetization reversal were estimated at $\sim 10^3 \text{ nm}^3$, which occur in smaller volumes than those calculated for nanowire dimensions ($\sim 10^5 \text{ nm}^3$).

Keywords: Nanotechnology, Nanowires, Sputtering, Vicinal Sapphire

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	9
2 FUNDAMENTOS	17
2.1 SUBSTRATO DE SAFIRA.....	17
2.2 MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS.....	22
2.2.1 Vapor-líquido-sólido	22
2.2.2 Deposição induzida por feixe de elétrons focalizado.....	23
2.2.3 Deposição em matrizes nanoporosas	24
2.2.4 Litografia	25
2.2.5 Deposição em incidência rasante sobre substratos vicinais	27
2.3 NANOFIOS DE TUNGSTÊNIO	29
2.4 NANOFIOS DE COBALTO.....	30
2.5 MAGNETISMO EM NANOFIOS.....	31
2.5.1 Anisotropia Magnetocristalina	31
2.5.2 Anisotropia Magnetoelástica/Magnetostrictiva	33
2.5.3 Anisotropia de Forma	33
2.5.4 Interação Dipolar entre Nanofios.....	35
2.5.5 Mecanismos de Reversão da Magnetização.....	36
3 MATERIAIS E MÉTODOS	41
3.2 CONFIGURAÇÃO DO MAGNETRON SPUTTERING PARA DEPOSIÇÃO DE NANOFIOS.....	44
3.3 DETALHES DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS.....	47
3.3.1 Tratamento Térmico no Substrato de Safira	47
3.3.2 Nanoestruturas de W em função de β	48
3.3.3 Nanofios magnéticos: Co e W/Co	49
3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISES.....	50
3.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)	50
3.4.2 Difração de Raios X	52
3.4.3 Medidas de magnetização	58

4 RESULTADOS.....	61
4.1 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA SAFIRA VICINAL.....	62
4.2 NANOESTRUTURAS DE W EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE DEPOSIÇÃO β ..	67
4.3 NANOFIOS DE COBALTO.....	71
4.3.1 <i>Caracterização da Morfologia Superficial.....</i>	<i>71</i>
4.3.1 <i>Caracterização Estrutural.....</i>	<i>76</i>
4.3.2 <i>Caracterização das Propriedades Magnéticas.....</i>	<i>82</i>
5 CONCLUSÃO	97
APÊNDICE A	100
APÊNDICE B	103
LISTA DE PUBLICAÇÕES.....	109
REFERÊNCIAS.....	110

Capítulo I

1 INTRODUÇÃO

A síntese de nanoestruturas unidimensionais (duas de suas dimensões em escala nanométrica, tais como: nanofios, nanotubos, nanobastões e nanotiras; do inglês, *nanowires*, *nanotubes*, *nanorods* e *nanostrips*, respectivamente) é um tema atual e fundamental em nanotecnologia tanto do ponto de vista científico como da aplicação tecnológica desses nanobjetos [1]. Os métodos experimentais para a fabricação de materiais nanoestruturados podem ser divididos de acordo com parâmetros de preparação dos nanomateriais. Em geral, há duas principais categorias: *top-down* e *bottom-up*. Na abordagem *top-down*, a nanoestrutura é “esculpida” a partir de um pedaço maior do material. Na abordagem *bottom-up* (como o nome sugere), o material é fabricado a partir de minúsculos “blocos/sementes” de construção (por exemplo, átomos ou moléculas), os quais são montados para formar uma nova nanoestrutura [1].

Das técnicas *top-down*, a litografia é a mais comum. O processo é iniciado com grandes estruturas e emprega o encolhimento das mesmas por meio de corte e remoção, até que as nanoestruturas sejam formadas. A litografia é tipicamente usada para a preparação de nanomateriais padronizados (formas geométricas “definidas”), tais como: nanotiras e nanofios [2]. Os limites de resolução espacial na nanolitografia de alta produção estiveram, por muitos anos, por volta de ~100-200 nm; mas avanços recentes chegaram entre ~10-20 nm [3]. Outro método, a escrita direta assistida por feixe de íons focalizado (do inglês, *direct writing assisted*), é baseada na dissociação local de um gás precursor direcionado para a superfície do substrato, o que permite a formação direta de nanofios à medida que o feixe focalizado é varrido no substrato, criando, então, um depósito de material com a mesma forma da varredura do feixe. Por meio de tal procedimento é possível a criação de nanopadrões de alta resolução, como exemplo, nanofios de Pt de 10 nm [4]. Por meio da ablação a laser pulsado de filmes finos dopados tem sido possível

produzir também nanofios ultrafinos (entre 3 a 7 nm de diâmetro) [5]. Para o caso da produção de nanofios de Co, por exemplo, a formação espontânea desses nanofios é alcançada através da ablação de filmes epitaxiais de óxido de cério (CeO_2) dopados com Co sobre substrato de SrTiO_3 (001) [6].

Os processos *bottom-up* que fazem uso de deposições químicas são geralmente os preferidos pela comunidade científica, pois permitem a síntese de estruturas mais complexas (fios verticais não retos, nanotubos e até mesmo mudanças de composição química ao longo da estrutura) e, o mais importante, com grande proporção de comprimento/diâmetro (no caso dos nanobjetos 1D). Eles ainda possibilitam o controle da composição das nanoestruturas e podem fornecer grandes quantidades de materiais durante uma deposição [1]. Além disso, tais métodos são relativamente mais econômicos do que os citados nos processos *top-down* [1]. Em particular, na abordagem *bottom-up*, outra distinção pode ser feita de acordo com a utilização ou não de um molde (do inglês, *template*), que dá às nanoestruturas finais a forma adequada. Como exemplo, pode ser citado o método de eletrodeposição em *templates* de matrizes porosas, o qual vem sendo muito aplicado para o crescimento de nanofios orientados verticalmente e constituídos de metais puros (Co, Ni, Fe e Au [7–9]) ou multicamadas (Co/Cu, Co/Ni e Au/Co/Au [10–12]). Essas nanoestruturas medem entre 1 a 20 μm de comprimento e tem seus diâmetros entre 10 a 200 nm.

Como citado anteriormente, diferentes métodos de produção de nanofios (nanobjetos 1D) vêm sendo desenvolvidos, testados e reportados na literatura [13–18]. No entanto, os desafios, principalmente experimentais, permanecem. Enquanto as técnicas litográficas possuem um limite na resolução espacial para a fabricação das nanoestruturas [19]; a escrita direta assistida por feixe de íons focalizado permite maior flexibilidade especialmente para fabricação de nanoestruturas verticais, no entanto, seu rendimento é baixo [1]. Por sua vez, as rotas químicas geralmente resultam apenas em nanoestruturas orientadas aleatoriamente [20] e a eletrodeposição de nanomateriais em *templates* porosos produz nanofios embutidos dentro de uma matriz, limitando sua faixa de operações práticas [21]. Portanto, a integração de um procedimento de fabricação de nanobjetos 1D em um processo industrial simples e de baixo custo provou ser recentemente um grande desafio.

Uma possibilidade eficaz, que foi desenvolvida para a fabricação de nanofios planares (nanobjetos 1D) em grandes áreas de superfície (vários cm^2), é baseada na deposição de vapor em incidência rasante sobre substratos vicinais (como *templates*) [18,22]. Nesse método de fabricação, os átomos são evaporados em direção à superfície corrugada do substrato em ângulos de incidência muito pequenos ($< 2^\circ$), de modo que as bordas das facetas sombreiam parte da superfície durante a deposição (*shadowing effect* [23]), conseqüentemente, nanofios planares bem ordenados são crescidos nas bordas dos degraus das facetas. A periodicidade lateral das nanoestruturas segue o padrão da superfície vicinal do substrato. Esse procedimento experimental apresenta uma grande vantagem quando comparado, por exemplo, aos nanofios de orientação aleatória preparados por rotas químicas [24]. Qualquer tipo de substrato (óxidos, metálicos ou semicondutores) pode ser usado para preparar as nanoestruturas, além disso, é um processo de etapa única, enquanto a fabricação de nanofios usando litografia exige várias etapas, como a de remoção de material que pode deixar rejeitos na amostra.

Os substratos de safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) têm sido muito utilizados como *templates* no método de deposição rasante para o crescimento de nanofios, devido às suas excelentes propriedades físicas e, principalmente, por ser possível induzir a formação de estruturas vicinais em sua superfície com o tratamento térmico em temperaturas entre 800 e 1400°C [25]. Trabalhos relatados na literatura têm mostrado que sua superfície vicinal (dimensões dos terraços e degraus) é determinada pelos seguintes parâmetros: temperatura e tempo de tratamento e, também, pelo valor do *miscut angle* Ω (ângulo entre o plano ideal de corte da safira e o plano real de corte da máquina) [26–28]. Dessa forma, um aspecto importante que deve ser ressaltado é que o ordenamento dos nanofios é determinado pelo padrão da superfície vicinal do substrato utilizado (*template*). Dito isso, é de suma importância, pelo menos, (i) a compreensão da cinética de formação da morfologia vicinal, (ii) o domínio dos parâmetros de processo para produção da mesma com o ordenamento desejado e (iii) a garantia de reprodução dessa morfologia.

Duas técnicas de deposição física de vapores atômicos têm sido utilizadas na configuração de deposição em incidência rasante para o crescimento de nanofios: epitaxia por feixe molecular (MBE, do inglês, *molecular beam epitaxy*) e deposição

por feixe iônico (IBD, do inglês, *ion beam deposition*) [29,30]. Por outro lado, outros processos, tais como, a evaporação térmica por filamentos e a pulverização catódica com campo magnético (do inglês, *magnetron sputtering*), não foram sistematicamente aplicados para a produção de nanoestruturas 1D nessa geometria rasante por apresentarem feixes de vapores não colimados, além do fato de possuírem altas taxas de deposições ($> 0,01$ nm/s) na maior parte desses equipamentos. Além disso, inclusive no método MBE há necessidade de colimação do feixe atômico e, para isso, o substrato é instalado afastado da fonte de emissão do vapor, requerendo uma alteração nos sistemas de deposição convencionais [22].

Dessa forma, neste trabalho de tese foi empregado um arranjo experimental que utiliza a característica confocal do *magnetron sputtering DC* para uma deposição em incidência rasante. Essa adaptação do sistema possibilita alterar a quantidade de átomos incidentes por meio da variação do ângulo de deposição do feixe (β). Dessa maneira, foi possível fabricar nanofios planares de cobalto e, também, de tungstênio, sobre a superfície vicinal dos substratos de safira (0001) previamente preparados neste trabalho (os parâmetros de tratamento térmico foram obtidos após 12 meses de trabalho continuado).

O crescimento de nanofios de W foi motivado pelo fato dessas nanoestruturas serem um tópico atrativo de pesquisa nas últimas décadas [31,32]. Suas propriedades mecânicas diferem fundamentalmente do tungstênio em *bulk* (material que não possui dimensões em escala nanométrica) em decorrência da alta razão superfície/volume, como também, da formação de uma camada superficial de óxido e da natureza cristalina única dessas nanoestruturas [33]. Os nanofios de W são comumente produzidos a partir de um precursor em *bulk*, seguido por uma etapa de oxidação térmica para controlar a morfologia em termos de comprimento e proporção [34]. Tais materiais, tanto na forma metálica (W) ou na forma de óxidos (W_xO_y), são candidatos promissores para uma vasta gama de aplicações tecnológicas, incluindo revestimentos inteligentes [35], catalisadores de baterias de íon de lítio [36] e materiais eletrocromáticos [15]. Além disso, essas nanoestruturas têm desempenhos exclusivos para aplicações de sensoriamento, pois apresentam alta sensibilidade e estabilidade em longo prazo. Para essas aplicações sensoriais há relatos que os nanofios de W ou W_xO_y têm alta sensibilidade na detecção de

vários gases como amônia, dióxido de nitrogênio, sulfeto de hidrogênio, hidrogênio, entre outros [37–39].

Por outro lado, as nanoestruturas magnéticas 1D (tais como nanofios, nanofitas ou nanotiras) também têm sido um tópico de muitos trabalhos na física fundamental por causa de suas potenciais aplicações em diversos campos de novas tecnologias, tais como: na eletrônica, no sensoriamento biológico e na ótica. Por exemplo, redes de nanofios (do inglês, *nanowire arrays*) como uma futura mídia de gravação magnética [40] em uma geometria na qual a anisotropia favorece um alinhamento perpendicular da magnetização, pois há uma perspectiva de exceder as densidades de *bits* alcançadas na atualidade utilizando essas nanoestruturas com espaçamentos adequados e com posicionamentos ordenados e controlados [41]. Outra possibilidade é que os nanofios magnéticos são, cada vez mais, atraentes para aplicações biológicas e biomédicas, pois provaram ser uma ferramenta flexível para manipulação e posicionamento de células [42]. Na abordagem biológica, por exemplo, os nanofios são funcionalizados com uma proteína e expostos às células que serão avaliadas. A célula alvo se liga ao conjunto nanofio/proteína, então, devido às interações magnéticas dipolares dos nanofios, essas células se auto-organizam, também, como estruturas do tipo 1D. Além disso, os conjuntos com *arrays* magnéticos formam padrões bidimensionais ordenados de células; sendo útil para uma variedade de aplicações de pesquisa, diagnóstico e biosensores, incluindo separação e classificação de células [17,42]. Nanofios magnéticos também têm aplicabilidade na fabricação de diversos tipos de sensores, como, por exemplo, (i) *arrays* de nanofios de Co/Cu são propostos para serem usados como sensores GMR (dispositivos que utilizam o efeito da magnetorresistência gigante) para sistemas automotivos de posicionamento sem contato [43]; (ii) pinças ótico-magnéticas utilizam um gradiente de campo magnético (altamente localizado e induzido perto da ponta de um nanofio magnético) para fornecer fortes forças de aprisionamento de nanopartículas com boa resolução espacial; fato também de extrema relevância em muitos processos biológicos [44].

Dessa forma, levando em consideração o interesse da física fundamental e aplicada na fabricação das nanoestruturas magnéticas 1D, um parâmetro essencial para pesquisa, visando a aplicabilidade desses materiais, é a anisotropia magnética. A anisotropia magnética determina a configuração da magnetização e desempenha

um papel significativo em várias aplicações de grande impacto, tais como, em dispositivos de gravação magnética e na spintrônica [45,46]. As estruturas ferromagnéticas de baixa dimensionalidade são caracterizadas pela presença de uma forte anisotropia de forma (K_s), que depende da geometria espacial dessas nanoestruturas (largura, comprimento e espessura) [9,29,47]. Ao contrário dos materiais 3D (*bulk*), as nanoestruturas 1D podem fornecer mais graus de liberdade para ajustar a anisotropia magnética, por exemplo, variando tamanho e morfologia. Outro fato importante é que, quando a anisotropia magnética de forma é intensificada, os mecanismos de reversão da magnetização por rotação coerente (do inglês, *coherent*) e por ondulação (do inglês, *curling*) são mais favoráveis quando comparados com o mecanismo de movimento de parede de domínio (do inglês, *domain wall motion*) [2,48,49]. Portanto, especialmente para o controle da dinâmica magnética de tais nanoestruturas, em curtas escalas de tempo (por exemplo, para aplicações em spintrônica), é primordial uma adequada caracterização e estudo, os quais permitirão a manipulação dessas propriedades. Para ajudar a enfrentar os desafios de pesquisa mencionados anteriormente, também relatamos nesta tese de doutorado um estudo detalhado das propriedades estruturais e magnéticas de nanofios planares de Co, com diferentes espessuras, depositados diretamente sobre substratos vicinais de safira (0001) ou sobre nanofios de W (com função de camada semente). Tais nanoestruturas foram crescidas realizando uma adaptação no arranjo experimental do *magnetron sputtering* DC confocal Orion 8 da empresa americana *AJA international Inc.*

Tendo em vista as considerações abordadas acima, primeiramente, as superfícies vicinais dos substratos de safira (0001) [com *misct angle* $\Omega = 0,3^\circ$] foram preparadas e estudadas por meio da microscopia de força atômica com o objetivo de entender a cinética de formação da morfologia vicinal, obtendo, assim, os melhores parâmetros de tratamento térmico para a formação da superfície vicinal mais adequada para ser utilizada como *template* no crescimento de nanofios. Então, após definidas as condições (reprodutíveis) para produção da superfície vicinal da safira, um arranjo experimental no *magnetron sputtering* DC, em uma geometria de deposição rasante, foi utilizado para produzir, primeiramente, nanoestruturas de W com diferentes morfologias (nanopartículas e/ou nanofios); tais morfologias são dependentes do ângulo β de deposição. Assim, foi verificado que para a condição

em que $\beta \approx \Omega$, é possível depositar os átomos preferencialmente nos degraus da superfície vicinal, formando nanofios de W. Após esse estudo, utilizando essa condição de $\beta \approx \Omega$, nanofios de cobalto (Co) com diferentes espessuras foram crescidos diretamente sobre o substrato de safira ou sobre nanofios de W (utilizado como uma camada semente), formando monocamadas (Co) ou bicamadas (W/Co) de nanofios. As nanoestruturas magnéticas foram então analisadas por técnicas de difração em incidência rasante na geometria coplanar GIXRD (do inglês, *grazing incidence x-ray diffraction*) e na geometria não-coplanar GID (do inglês, *grazing incidence diffraction*), de modo a entender primeiro o processo de crescimento das fases e depois o processo de reversão da magnetização em medidas com campos magnéticos externos. Dessa forma, as diferentes contribuições para a anisotropia magnética foram estudadas por meio de curvas de magnetização $M(H)$ e $M(T)$, e o processo de reversão da magnetização dos nanofios de Co foram avaliados utilizando modelos teóricos clássicos, que propõem uma dependência do campo coercivo em função temperatura [$H_C(T)$].

Os demais capítulos desta tese estão organizados da seguinte forma:

- No Capítulo 2 são apresentados os resultados relatados na literatura a respeito do substrato vicinal de safira, bem como resultados relevantes reportados sobre a produção de nanofios de Co e o magnetismo envolvido nesse sistema.
- No Capítulo 3 é descrito o arranjo experimental utilizado para produção de nanofios no *magnetron sputtering* e, também, as técnicas de caracterização dos materiais produzidos.
- No Capítulo 4 são discutidos os resultados de microscopia de força atômica envolvendo (i) a cinética de formação da superfície vicinal dos substratos safira e (ii) as condições para o crescimento de nanofios sobre os substratos vicinais. Em seguida, são apresentados os resultados experimentais obtidos com a caracterização estrutural e magnética dos nanofios de Co: difração em

incidência rasante na geometria coplanar (GIXRD) e não coplanar (GID), magnetização em função da temperatura $M(T)$ e do campo aplicado $M(H)$.

- O Capítulo 5 é destinado para as conclusões do presente trabalho.
- Nos Apêndices estão disponibilizados alguns resultados adicionais.

Capítulo II

2 FUNDAMENTOS

Neste capítulo serão abordados temas associados ao que será desenvolvido nesta tese de doutorado, trazendo dados reportados na literatura, que possam contribuir na discussão dos resultados.

2.1 SUBSTRATO DE SAFIRA

A alumina (Al_2O_3) possui excelentes propriedades físicas, propiciando aplicações em diversas áreas tecnológicas, entre elas: eletrônica, óptica, catálise química e mecânica [50–52]. Sua fase α ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), também chamada de corundum (ou simplesmente de safira), é a mais termodinamicamente estável em condições de equilíbrio; tornando este material um substrato muito atraente para diversos estudos em física e ciências dos materiais. Os quatro planos cristalográficos dos monocristais de safira mais empregados para deposição de filmes finos estão representados na Figura 2.1: c -(0001), r -(1012), a -(11 $\bar{2}$ 0) e m -(10 $\bar{1}$ 0).

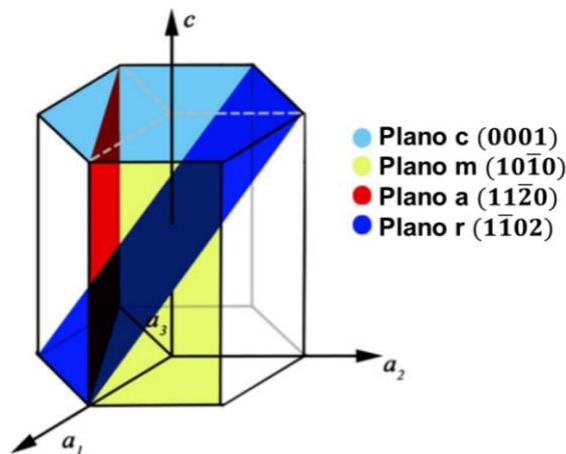


Figura 2.1: Representação dos principais planos cristalográficos da safira [26].

O substrato de safira com superfície contendo o plano (0001), em particular, é amplamente utilizado em estudos científicos, uma vez que em interfaces alumina/metal algumas aplicações tecnológicas relevantes podem ser esperadas,

por exemplo: diodos emissores de luz e/ou díodos de laser [53,54]; nitretos para dispositivos SAW (do inglês, *surface acoustic wave*) [55]; óxidos de zinco para dispositivos semicondutores WBG (do inglês, *wide band-gap*) [56]; revestimentos de barreira térmica [57]; e dispositivos microeletrônicos [58]. Além disso, a safira vicinal (0001) é um padrão adequado para o crescimento de nanofios e/ou nanofitas, devido à sua capacidade de fornecer degraus bem ordenados na superfície quando tratada termicamente de maneira controlada [59–61].

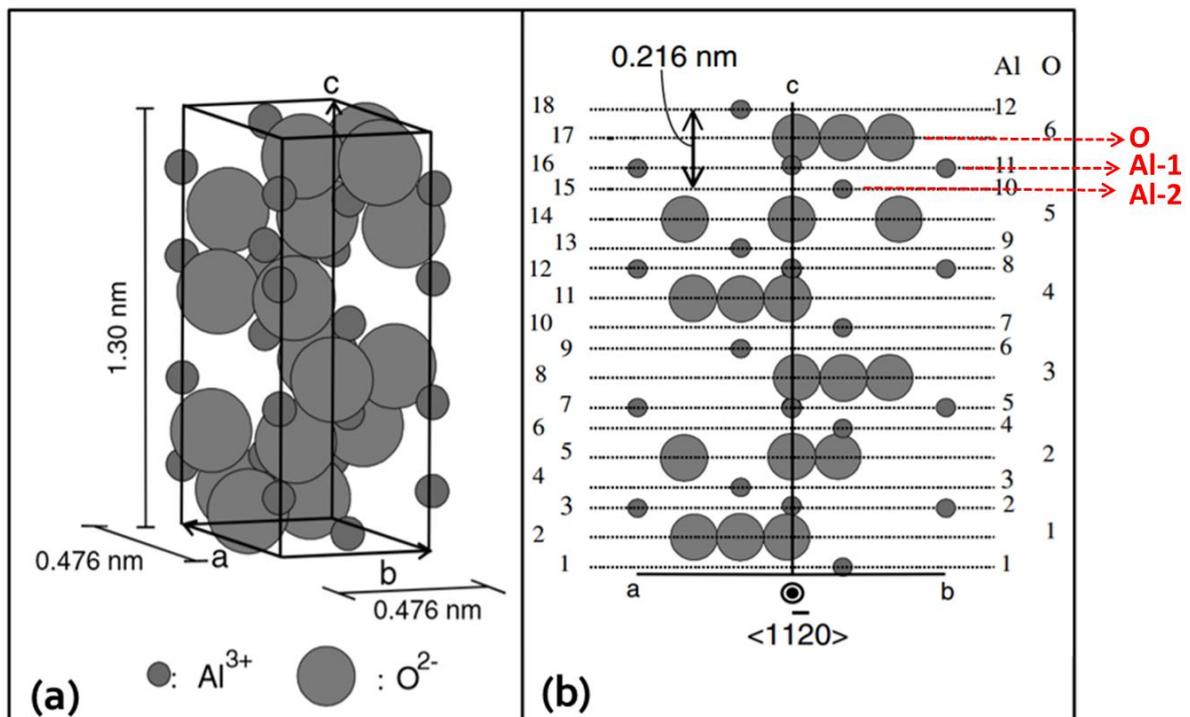


Figura 2.2: (a) Visão 3D da célula unitária da safira (fase α -Al₂O₃) e (b) visão bidimensional da célula unitária projetada na direção $[11\bar{2}0]$, mostrando a disposição dos átomos de Al e O. O número de cada camada de O e Al são exibidos no lado esquerdo (adaptação da referência [25]).

A safira (α -Al₂O₃) possui uma estrutura cristalina do tipo hexagonal compacta (hcp, do inglês, *hexagonal compact*) e pertence ao grupo espacial $R\bar{3}c$, com parâmetros de rede $a = 0,476$ nm e $c = 1,30$ nm (Figura 2.2a). A estrutura do cristal ao longo do eixo $[0001]$ é composta por um empilhamento sucessivo de uma camada de oxigênio (esferas grandes) e duas de alumínio (esferas pequenas). As camadas de Al (identificadas como Al-1 e Al-2) são intercaladas por camadas de O, conforme visualizado na Figura 2.2b. Assim, a célula unitária da fase α -Al₂O₃ tem um arranjo

de doze camadas de Al, com distância de 0,216 nm entre os planos de Al adjacentes; valor que equivale à sexta parte do seu parâmetro de rede c [25].

Quando monocristais da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ são clivados e/ou cortados em máquinas de cortes especiais (que controlam o ângulo de corte relativo um plano específico), três terminações atômicas diferentes são possíveis para a superfície do plano (0001): (i) terminação com a camada de O; (ii) com a camada do tipo Al-1; (iii) ou ainda com a camada do tipo Al-2, todas especificadas na Figura 2.2b. A partir de cálculos de minimização de energia total de superfície da fase $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, foi previsto que a configuração atômica do tipo Al-2 é a que possui a menor energia superficial total, enquanto que a terminação com planos de átomos de oxigênio tem a maior energia superficial [62]. Dessa forma, o intervalo entre as sucessivas terminações atômicas de menor energia é de 0,216 nm ($c/6$).

Por outro lado, como não há clivagem perfeita, muito menos, processos de corte de substratos monocristalinos em nível atômico, a camada atômica do topo da superfície dos substratos de safira sempre possuirá uma “falsa-orientação” dos planos atômicos (em decorrência do erro de corte da máquina, geralmente, $<0,5^\circ$). Logo, como a estrutura atômica (manifestada na superfície de um substrato de $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) não corresponde perfeitamente ao plano (0001), é definido assim o parâmetro denominado de *misct angle* (Ω), que corresponde ao ângulo entre o plano ideal (perpendicular à direção [0001] da safira) e o plano de corte da máquina, como ilustrado na Figura 2.3.

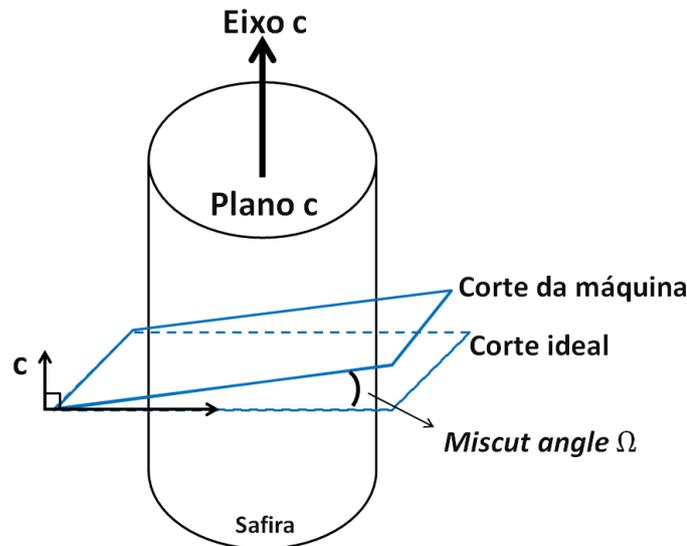


Figura 2.3: Esquema de um cilindro de safira, com o eixo-c definido, mostrando o *miscut angle* Ω , que corresponde ao ângulo entre plano-c ideal da safira e o plano de corte real da máquina.

Utilizando o fato de que os planos mais favoráveis energeticamente na safira sejam os do tipo Al-2 (com espaçamentos de 0,216 nm entre si), o tratamento térmico controlado da safira (0001) pode induzir rearranjos atômicos na superfície do material de modo a gerar configurações atômicas de mínima energia em forma de degraus. Portanto, o efeito da “falsa-orientação” dos planos favorece a formação de uma superfície vicinal (superfície formada por terraços e degraus), que está representada na Figura 2.4. Os terraços consistem em camadas atômicas do tipo Al-2, enquanto que a altura mínima dos degraus torna-se 0,216 nm. Essa corrugação superficial pode ser experimentalmente verificada, por exemplo, com medidas de microscopia de força atômica (AFM, do inglês, *atomic force microscopy*).

Kurnosikov *et al.* [27,63] mostraram que a estrutura superficial (dimensões dos terraços e degraus) resultante do tratamento térmico é definida não apenas pela temperatura (T) e tempo (τ) de tratamento térmico, mas também pelo valor do *miscut angle* Ω . Muitas vezes é difícil separar as influências desses parâmetros T , τ e Ω sobre a formação da estrutura vicinal. Entretanto, há vários estudos que têm sido realizados para compreender a evolução da formação da superfície vicinal em altas temperaturas, além disso, a microscopia de força atômica tem sido amplamente usada nesses trabalhos [26–28,64,65].

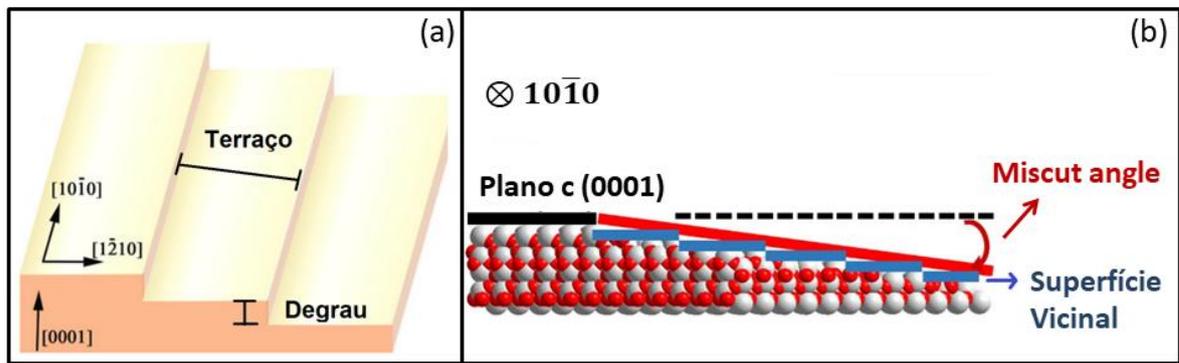


Figura 2.4: (a) Representação 3D da morfologia vicinal do substrato de safira após tratamento térmico [26]. (b) Ilustração do *miscut angle* (adaptado da referência [66]). Átomos de Al são representados pelas esferas vermelhas, enquanto que as esferas prateadas representam os átomos de oxigênio.

Cabe ressaltar que a evolução temporal da superfície da safira durante um processo de tratamento térmico é complexa e envolve diferentes processos, os quais podem ser identificados durante a formação da superfície vicinal, tais como: (i) coalescência e decomposição dos degraus [64], (ii) facetamento dos degraus (do inglês, *step-faceting*) e (iii) o empilhamento dos degraus (do inglês, *step-bunching*) [65,67]. Todavia, o *step-bunching* é um dos processos mais importantes envolvidos na formação da estrutura vicinal, pois promove a junção de vários mono-degraus, permitindo a formação de um macro-degrau com uma altura maior (múltiplo de $c/6$). Assim, é esperado que o processo de *step-bunching* seja um fenômeno transitório que precede o *step-faceting*. Além disso, sua taxa de desaparecimento está relacionada, entre outros parâmetros, ao *miscut angle* Ω , pois quanto maior for o valor de Ω , mais lenta será a taxa de desaparecimento do *step-bunching* [27,63].

Dito isso, o estudo da formação da superfície vicinal da $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ é ainda um tópico atual e que deve ser realizado de modo que as condições ótimas do experimento sejam estabelecidas (determinação de T e τ para um dado substrato). Essa morfologia vicinal tem um grande interesse científico e tecnológico, pois pode ser usada na preparação de nanofios.

2.2 MÉTODOS DE CRESCIMENTO DE NANOESTRUTURAS

Uma breve discussão das principais técnicas experimentais empregadas atualmente para a preparação de nanofios, abrangendo tanto abordagens *bottom-up* quanto *up-down*, será apresentada de modo a guiar o leitor para a proposta deste trabalho de tese.

2.2.1 Vapor-líquido-sólido

A técnica vapor-líquido-sólido (VLS, do inglês, *vapour-liquid-solid*), descrita por Wagner e Ellis [68], usa partículas de ouro (Au) como catalisador para crescer nanobastões cristalinos de silício com uma pequena concentração de impureza de ouro (Si:Au). Um esquema desse processo de crescimento é mostrado na Figura 2.5.

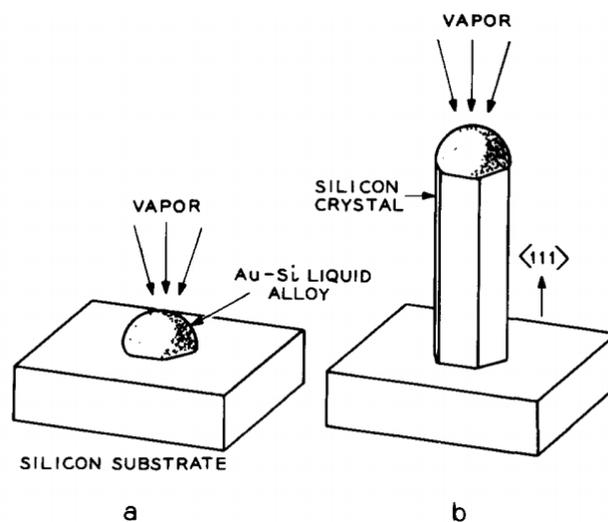


Figura 2.5: Ilustração do crescimento de um nanobastão de silício pela técnica VLS. (a) Condição inicial com a gotícula de líquido (Au-Si) sobre o substrato de silício (Si). (b) Crescimento do cristal com gotículas na ponta [68].

Uma gota de Au é depositada na superfície de um substrato de Si (111), que tem sua temperatura aumentada para 950 °C, tal que uma nova gotícula da liga Au-Si seja formada na interface entre a gota de Au e o substrato de Si. Posteriormente, uma mistura de hidrogênio e SiCl_4 (vapor) é introduzida no ambiente onde se encontra a gota. Então, a partir da decomposição do SiCl_4 , o ouro líquido absorve átomos de silício, que por sua vez, são congelados em forma de nanobastões. A

direção de crescimento dessa nanoestrutura normalmente é a mesma que a orientação do substrato, que no caso da Figura 2.5 é a direção [111]. Os nanobastões de Si crescem em comprimento até que todo o material líquido de Au seja consumido ou até que as condições de formação sejam alteradas. A principal característica da VLS é a possibilidade de formar, principalmente, nanofios semicondutores com alta cristalinidade [68].

2.2.2 Deposição induzida por feixe de elétrons focalizado

A deposição induzida por feixe de elétrons focalizado [69] (FEBID, do inglês, *focused electron beam induced deposition*) permite a formação direta de nanoestruturas com o feixe de elétrons de um microscópio eletrônico de varredura (MEV) equipado com um sistema de injeção de gás, que é usado como precursor da formação das nanoestruturas. Na Figura 2.6 está esquematizada a técnica FEBID. O feixe de elétrons focalizado dissocia o precursor organometálico, que então é adsorvido em um substrato. O metal é depositado principalmente na região de localização do feixe, com uma resolução espacial de algumas dezenas de nanômetros [69].

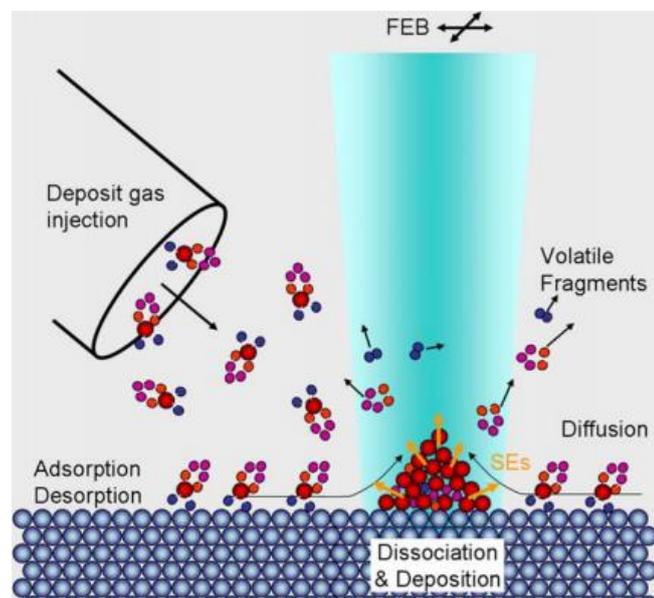


Figura 2.6: Esquema de deposição induzida por feixe de elétrons focalizado. “SEs” significa elétrons secundários, que são responsáveis pela dissociação de um precursor e pela deposição [69].

Pelo fato de se trabalhar com gases ricos em precursores organometálicos, o carbono do precursor também é incorporado na deposição. Sem um processo de recozimento em hidrogênio ou deposição assistida por laser, o conteúdo metálico, em geral, atinge patamares inferiores a 50 %. Por meio de um processo de purificação, pureza acima de 95% pode ser atingida [1]. As nanoestruturas depositadas são, em geral, moles magneticamente e crescidas como pequenos cristalitos embutidos em uma matriz rica em carbono (precursor organometálico). Com este método, é possível: (i) preparar fios sobre uma superfície, nanofios verticais e estruturas do tipo núcleo-casca (do inglês, *core-shell*; por exemplo, fios de Cu cobertos com Pt); (ii) ajustar o diâmetro do nanofio durante o crescimento; (iii) e criar formas distintas (curvas ou até mesmo hélices), controlando as variáveis do processo [1].

2.2.3 Deposição em matrizes nanoporosas

Esta técnica é baseada na utilização de estruturas porosas para o crescimento dos objetos nanométricos. A alumina anódica e as membranas poliméricas têm sido bastante empregadas para dar um formato às nanoestruturas em forma de fio [70]. Os *templates* de alumina anódica podem ser considerados como canais em nanoescala, que são preenchidos com materiais por outras técnicas de preparação, tais como: o método de sol-gel, soluções ou eletrodeposição (a técnica mais utilizada). Quando as membranas poliméricas são utilizadas como *templates*, estas podem ser removidas com a aplicação de uma solução química adequada para dissolver o material da membrana, resultando somente no material depositado nos poros previamente preparados [71].

Diferentes materiais já foram sintetizados usando este processo denominado de deposição em matrizes porosas; dentre eles podem ser citados: metais puros de Co, Ni, Fe e Au [7], ligas NiMn, CoNi e até nanofios crescidos com empilhamento alternado de materiais, por exemplo, multicamadas de Co/Cu, Co/Ni e Au/Co/Au [10–12]. A possibilidade de crescimento de objetos em nanoescala nessa grande variedade de configurações sugere que esse método é muito versátil. Há algumas desvantagens, tais como, a dificuldade em obter nanomateriais com uma estrutura de monocristais, além do agravante relacionado à homogeneidade no crescimento

(coalescência entre os grãos, etc) e reprodutibilidade dos produtos, já que os poros nos *templates* de alumina anódica, por exemplo, não são reprodutíveis com facilidade [11].

Na Figura 2.7 é apresentado um esquema de um *template* usado para o crescimento de nanofios, onde se destacam os poros previamente “esculpidos” no material da membrana polimérica. A membrana polimérica é geralmente crescida sobre um substrato de um metal para atuar como um eletrodo no processo. As dimensões dos nanofios são definidas pelo diâmetro dos poros, já que a deposição do material vai ocorrer nesses espaços vazios.

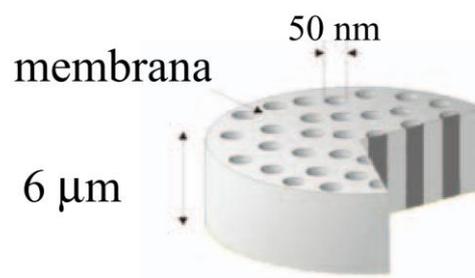


Figura 2.7: Esquema de um *template* típico utilizado para o crescimento de nanofios [71].

2.2.4 Litografia

A litografia é um processo empregado para produzir padrões geométricos em uma superfície (geralmente filmes) por meio de uma máscara. Essa técnica consiste na irradiação de uma superfície com o uso de luz, ou íons carregados ou feixes de elétrons, que geram um padrão específico de uma máscara pré-fabricada disposta sobre um filme fino ou um substrato *bulk*. Por meio de uma série de tratamentos, o padrão transferido é gravado quimicamente ou um novo material é depositado. Na Figura 2.8 é apresentado o esquema das etapas de um processo litográfico utilizando luz UV (fotolitografia). Uma camada de um material fotossensível é depositada sobre um substrato de silício (Si) coberto por um filme de óxido de silício (SiO₂). Com o auxílio de uma máscara, parte do material fotossensível é protegido durante a exposição à luz ultravioleta. Assim, é possível formar sulcos em regiões dessa camada fotossensível, formando um padrão definido pela máscara. Posteriormente, a camada de SiO₂ dentro dos sulcos é retirada via corrosão química. Por fim, é feita a remoção do filme fotossensível remanente, permanecendo a

camada de SiO_2 com o padrão definido pela máscara. O comprimento de onda da radiação eletromagnética é uma chave para a resolução espacial dessa abordagem. O tamanho mínimo final do material alvo também depende das propriedades da máscara e da camada termoresistiva (ou fotoresiste) [72].

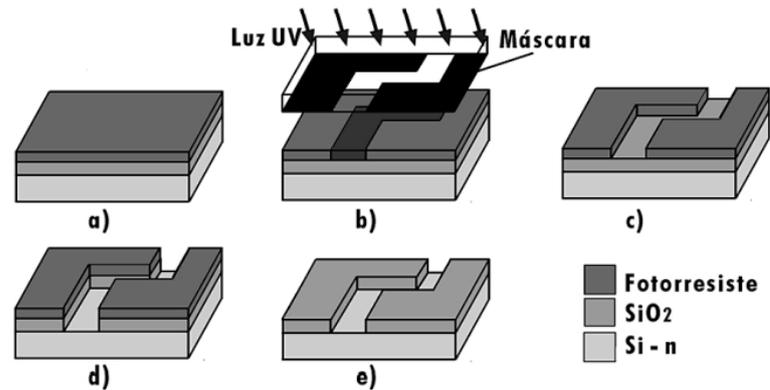


Figura 2.8: Processo de fotolitografia: (a) uma lâmina de silício contendo um filme de SiO_2 e uma camada fotoresiste (resina sensível à luz ultravioleta UV); (b) exposição do material resiste à luz UV, com uma parte da superfície coberta com uma máscara do padrão desejado; (c) revelação do fotoresiste; (d) corrosão química do SiO_2 ; (e) remoção do fotoresiste remanente definindo o padrão da máscara [73].

Em contraste com as técnicas de litografia, que empregam irradiação para criar padrões controlados, a nanoimpressão (do inglês, *nanoimprint*) usa um molde mecânico para delinear a geometria padrão que se deseja, como ilustrado na Figura 2.9. Esse procedimento gera padrões, em nanoescala, ao deformar fisicamente um material depositado sobre um substrato. Portanto, essa moldagem, em escala nanométrica, pode ser usada para impressão direta de nanomateriais ou, em uma combinação da nanoimpressão e da litografia, o material submetido à impressão pode ser um fotoresiste que será removido posteriormente, como na litografia convencional. A nanoimpressão tem muitas vantagens sobre as técnicas de padronização baseadas em irradiação, incluindo uma alta resolução de padrões e capacidades de produção em larga escala e padronização 3D [74,75].

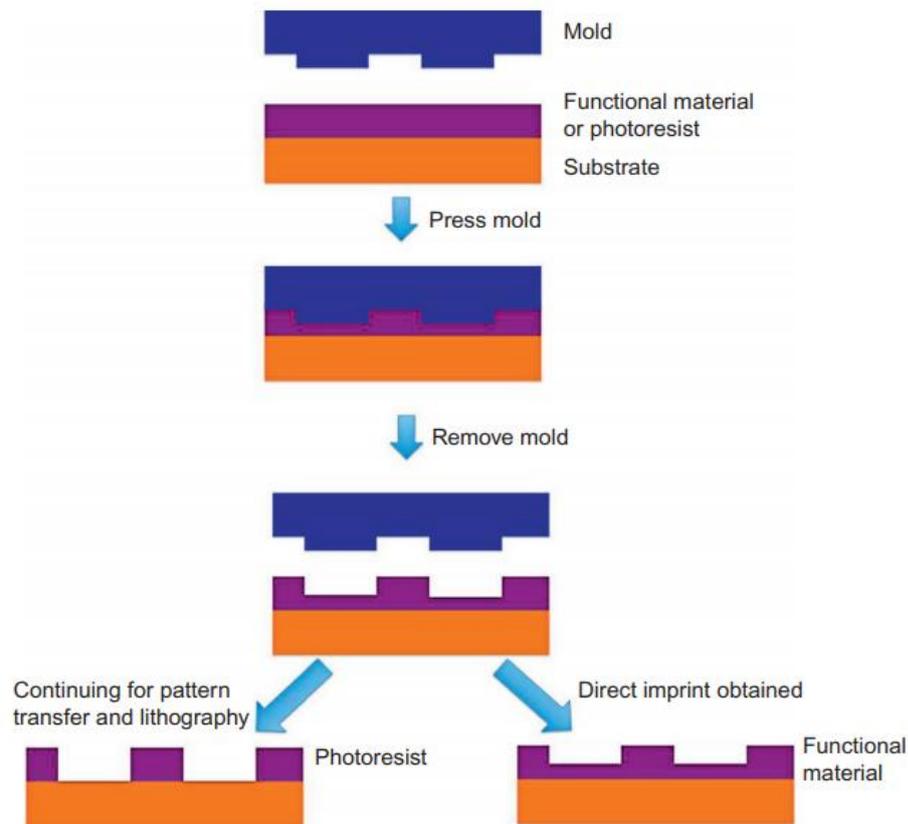


Figura 2.9: Esquema de técnicas do tipo *nanoimprint*, onde um molde mecânico é utilizado para delinear a geometria padrão que se deseja deformando fisicamente um material depositado sobre um substrato. Assim, é possível realizar a impressão direta de nanomateriais ou em uma combinação da nanoimpressão com a litografia, o material submetido à impressão pode ser um fotoresiste que será removido posteriormente [72].

2.2.5 Deposição em incidência rasante sobre substratos vicinais

O método de deposição em incidência rasante tem sido empregado com sucesso no crescimento de nanofios sobre morfologias vicinais de substratos [22]. Na Figura 2.10 é apresentado um esquema da configuração de deposição rasante para a produção de nanoestruturas. O feixe de vapor (com um baixo fluxo atômico) deve ser colimado e orientado na direção perpendicular e no sentido ascendente a borda dos degraus da estrutura vicinal do substrato. O ângulo entre o feixe de vapor atômico e a superfície do substrato vicinal é muito pequeno (geralmente menor que 2°), para que algumas áreas dos terraços sejam expostas, enquanto outras sejam geometricamente sombreadas pelos degraus durante a incidência do feixe de vapor atômico, efeito conhecido na literatura como *shadowing* [23]. Este arranjo experimental de acomodação dos átomos adsorvidos também favorece o processo

de relaxamento atômico para posições correspondentes à energia potencial mínima. Assim, as bordas dos degraus, possuindo várias regiões de alto grau de ligação, são os pontos onde a nucleação atômica da fase ocorre.

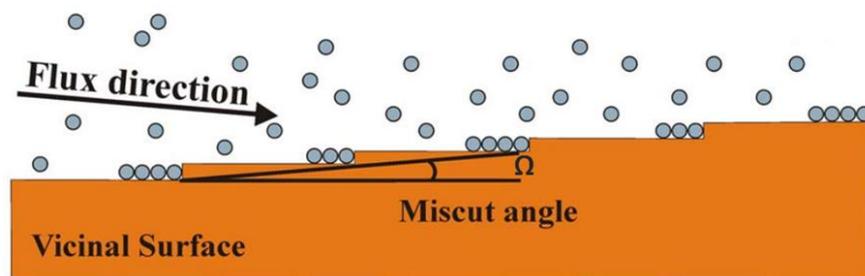


Figura 2.10: Esquema de deposição em incidência rasante na superfície vicinal de um substrato levando à deposição de nanofios na borda dos degraus [22].

O material depositado cresce formando nanoestruturas planares ao longo das bordas dos degraus, seguindo o padrão de ordenamento da morfologia vicinal do substrato. Cuccuredu *et al.* [22] relataram que: (i) o ângulo de deposição altera a largura do nanofio produzido e (ii) o tempo de deposição define a espessura dos fios. Duas técnicas de deposição física de vapores atômicos têm sido utilizadas nessa configuração para o crescimento de nanofios: *molecular beam epitaxy* (MBE) e *ion beam deposition* (IBD) [29,30]. Por outro lado, outros processos de deposição de vapores (evaporação térmica por filamentos, *magnetron sputtering*, etc.) não foram sistematicamente aplicados para a fabricação de nanofios na geometria rasante por apresentarem altas taxas de deposições ($> 0,01$ nm/s), além do fato de que os feixes de vapores não são colimados na grande maioria desses equipamentos de deposição. Todavia, neste trabalho de tese, foi desenvolvido um arranjo experimental que utiliza a incidência rasante dos feixes atômicos de W e Co para preparar nanofios por meio do método *magnetron sputtering*, conforme será descrito no Capítulo 3.

2.3 NANOFIOS DE TUNGSTÊNIO

O tungstênio é um dos metais com o mais alto ponto de fusão (~3695 K) e tem sido largamente utilizado na construção de aeronaves, em tubos de raios X (filamentos para produção de feixes de elétrons), superligas (que possuem distintas propriedades mecânicas em altas T), entre outros [76,77]. Na forma de nanoestruturas 1D, o tungstênio pode ser cristalizado em duas fases: α ou β . A fase α tem uma estrutura cúbica de corpo centrado (bcc, do inglês, *body-centered cubic*) e é a mais estável energeticamente [78]. A fase β , chamada de A15 cúbica [79]; é metaestável, mas pode coexistir com a fase α dependendo do processo de síntese e, também, devido à presença de impurezas. Ao contrário da fase α , que cristaliza em grãos isométricos, a fase β exibe um padrão colunar.

Publicações que reportam a produção do tungstênio nanoestruturado relatam o crescimento, principalmente, do α -W, uma vez que é a fase mais estável. Alguns destes trabalhos podem ser citados: (i) Zavodinsky *et al.* [80] fabricaram nanofios de W orientados na direção [111] em um crescimento epitaxial, utilizando a redução de um precursor NiWO_4 em atmosfera gasosa de CO. Os cristais de W possuíam uma seção transversal em forma de lápis. Essas nanoestruturas, também chamadas *whiskers*, tinham entre 10 e 50 μm de comprimento e uma espessura de 200 a 300 nm; (ii) Chen *et al.* [81] cresceram o tungstênio na forma de nanofios individuais e, também, rede de nanofios usando a deposição induzida por feixe de elétrons sem injeção de precursor. O estudo estrutural desses nanomateriais revelou uma composição de tungstênio metálico puro orientado na direção $[\bar{2}21]$ para o caso do nanofio individual e [001] para o caso da rede de nanofios. Além desses estudos, outros autores também têm reportado a produção de nanoestruturas de W desordenado/amorfo. Como exemplo, Yeong e Thong [32], que fabricaram nanofios com 5 nm de diâmetro e comprimento de várias centenas de nanômetros pela técnica de crescimento induzido por emissão de campo. Considerando (i) o potencial de aplicação tecnológica do tungstênio e (ii) a busca de dispositivos miniaturizados, nanofios de tungstênio têm alto interesse da comunidade científica e também da indústria de tecnologia, por isso é uma das nanoestruturas preparadas nesta tese de doutorado.

2.4 NANOFIOS DE COBALTO

O cobalto metálico é magnético à temperatura ambiente (300 K) e pode ser encontrado na fase hexagonal compacta (hcp) ou na cúbica de face centrada (fcc, do inglês *face-centered cubic*), sendo a fase hcp magneticamente dura. Em forma de filmes finos (2D), a fase fcc tem sido mais encontrada, principalmente quando crescida sobre substrato metálicos onde a estrutura cristalina dominante tem simetria cúbica [82].

Em se tratando de nanofios de Co (1D), tais materiais têm sido comumente produzidos por deposição eletroquímica na alumina anódica porosa ou em membranas poliméricas [8,9,21,83]. O que tem sido reportado na literatura é que essas nanoestruturas de cobalto são dispostas em um arranjo perpendicular ao substrato e medem entre 1 a 6 μm de comprimento, com diâmetro entre 10 a 120 nm. O controle dos parâmetros geométricos dos nanofios é realizado pelas condições de anodização. Também foi relatado a produção de *arrays* de nanofios de Co, com diâmetro abaixo de 10 nm, utilizando o método de laser pulsado de filmes epitaxiais de CeO_2 dopados com Co sobre SrTiO_3 (001) [5,6,84]. Nesses casos, os nanofios são policristalinos e crescem espontaneamente incorporados em uma matriz de CeO_2 e orientados ao longo da direção de crescimento perpendicular ao plano da matriz. Em geral, os nanofios de Co, obtidos por essas técnicas, estão na fase hcp ou em uma mistura entre as fases hcp e fcc; mistura das fases hcp e fcc para o Co é muito comum em diversos métodos de fabricação desses materiais 1D [29,85,86].

O comportamento magnético dos nanofios de Co é determinado pelo caráter magnético intrínseco das nanoestruturas individuais e interações entre pares desses nanofios que dependem das dimensões e ordenamentos internos dos seus spins. Dessa forma, é importante discutir as várias contribuições para a energia magnética que podem existir em um conjunto de nanofios de Co, buscando entender propriedades globais obtidas através de medidas de magnetização. Para isso, há necessidade de discutir as contribuições para a anisotropia magnética efetiva dos nanofios e tentar determinar como se pode controlar a direção da magnetização ao longo dos eixos paralelo/perpendicular aos seus comprimentos. Um desafio que está

ligado ao grande interesse tecnológico deste tipo de material, por exemplo, na aplicação tecnológica em spintrônica.

2.5 MAGNETISMO EM NANOFIOS

Nas próximas subseções serão discutidas as principais fontes de anisotropia magnética, que devem estar presentes em nanofios (nanoestruturas 1D). Em seguida, uma breve descrição sobre as interações dipolares entre nanofios magnéticos será realizada e, por fim, serão abordados alguns dos possíveis mecanismos de reversão da magnetização para esses materiais.

2.5.1 Anisotropia Magnetocristalina

A energia de anisotropia cristalina, ou magnetocristalina (E_C), é originada da interação entre a distribuição de carga eletrônica não esférica (momento angular orbital) dos átomos magnéticos com o campo elétrico cristalino criado pelos átomos vizinhos (rede cristalina do sólido). Em outras palavras, o campo elétrico dos sítios atômicos da rede tende a orientar os momentos angulares dos íons magnéticos em uma direção que minimize a energia do sistema [87]. Portanto, essa contribuição para a anisotropia magnética está intimamente relacionada à simetria da estrutura cristalina do sólido. Em um sistema cuja distribuição de cargas não seja esfericamente simétrica ($L \neq 0$), a contribuição orbital e de spin estão acopladas (momento angular total), então, os momentos dos átomos magnéticos terão uma direção preferencial dentro do sólido para a qual a energia (elétrica e magnética) seja mínima. Consequentemente, a magnetização ao longo de certas orientações é energeticamente favorecida (pouca energia de um campo magnético externo é necessária para levar o sistema ao estado saturado magneticamente).

Tomando o fato de que a maior parte dos metais se cristaliza ou em uma das fases cúbicas (fcc ou bcc) ou na hexagonal compacta (hcp), como é o caso do cobalto tema desta tese, esses dois casos particulares serão aqui apresentados. Maiores detalhes sobre a anisotropia magnetocristalina podem ser obtidos na literatura [87,88].

Para o caso de um cristal cúbico e usando definição de cossenos diretores, a energia magnética anisotrópica é escrita como uma série com constantes (K_i) que têm dimensões de energia por unidade de volume, conforme apresentado abaixo [88]:

$$E_c = K_0 + K_1(\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2 + \cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \cos^2\theta_3\cos^2\theta_1) \quad (2.1) \\ + K_2\cos^2\theta_1\cos^2\theta_2\cos^2\theta_3 + \dots,$$

onde $K_0, K_1, K_2 \dots$ são constantes (J/m^3) que dependem do material e da temperatura e θ_1, θ_2 e θ_3 são ângulos entre a direção de magnetização e os três eixos principais do cristal. K_0 é independente do ângulo e não pode ser mensurado (em geral, o que interessa é determinar a diferença de energia gasta pelo campo magnético aplicado para atingir o estado magnético saturado em duas direções distintas do monocristal, logo, o termo K_0 desaparece). Em muitos casos, termos envolvendo o K_2 são pequenos, logo também desprezados. Basta, assim, analisar os valores de K_1 . Se $K_1 > 0$, a energia magnetocristalina E_c é mínima (eixo de fácil magnetização) nas direções $\langle 100 \rangle$ (ex. Co metálico). Inversamente, se $K_1 < 0$, o eixo de fácil magnetização corresponde à direção $\langle 111 \rangle$ (ex. Ni metálico).

Para um cristal hcp, a energia da anisotropia magnetocristalina associada é escrita como sendo a soma de funções senos de ordens pares, dada por [88]:

$$E_c = K_0 + K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta, \quad (2.2)$$

onde K_0, K_1 e K_2 são também constantes (J/m^3) e θ é o ângulo entre a direção de magnetização e o eixo-c do cristal hcp. Como mencionado anteriormente, (i) K_0 é independente do ângulo e não poderá ser determinado e (ii) para a maioria dos casos K_2 é desprezado. Portanto, da equação (2.2) só o termo K_1 irá prevalecer. Logo, se $K_1 > 0$, a energia é menor quando $\theta = 0$; o que implica que a magnetização buscará a direção do eixo-c do cristal hcp (eixo de fácil magnetização). Se $K_1 < 0$, o plano basal se torna o eixo de fácil magnetização. Como consequência, a anisotropia magnetocristalina para uma simetria hcp é do tipo uniaxial (duas posições de mínima energia em um ciclo para $K_1 > 0$) [89].

2.5.2 Anisotropia Magnetoelástica

Outra contribuição para a anisotropia do sistema vem da energia magnetoelástica, que surge em um sólido sob tensão. O campo elétrico cristalino (devido aos átomos da rede) diminui com o quadrado da distância, então, ao alterar as distâncias interatômicas, os íons magnéticos têm seus momentos angulares reorientados. Logo, essa contribuição é indiretamente associada à anisotropia magnetocristalina (anteriormente discutida) [87].

Em se tratando de variação de comprimento do sólido, por efeito do campo magnético ou por efeito de tensão, uma quantidade física importante é a deformação linear relativa $\xi = \delta l/l_0$ do sólido, onde $\delta l = (l - l_0)$. Considerando deformações elásticas (lei de Hook) em sólidos cúbicos, em condição de saturação da magnetização, com magnetostricção isotrópica e campo de tensão unidirecional, a contribuição da energia magnetoelástica do sistema sob tensão (ρ) é escrita como [87,88]:

$$E_{me} = -\xi_s(\rho/2)(3\cos^2 \theta - 1), \quad (2.3)$$

onde ξ_s é a magnetostricção de saturação, θ é o ângulo entre a magnetização e o eixo de deformação máxima ϵ , uma vez que $\rho = \epsilon E$, e E é o módulo de Young. Ao comparar a equação (2.3) com uma expressão usual de energia de anisotropia uniaxial ($E_a = K_u \sin^2 \theta$, onde K_u é a constante de anisotropia uniaxial), é possível concluir que ambas são equivalentes desde que se assuma verdadeira a relação

$$K_u = \frac{3}{2} \xi_s \rho \quad [87,88].$$

2.5.3 Anisotropia de Forma

Considerando um material policristalino na forma esférica, onde a contribuição da anisotropia magnetocristalina é desprezível (ou mesmo nula), a magnetização em resposta a um campo aplicado será independente da orientação do campo (magnetização isotrópica). Se o objeto não for esférico, a prática e a teoria mostram que será mais fácil magnetizá-lo ao longo de sua dimensão maior e mais difícil ao longo de sua dimensão menor, o que decorre do fator de desmagnetização. Tal fator está relacionado a um campo magnético interno no material devido à existência de

momentos magnéticos não compensados na superfície do sólido quando o mesmo é magnetizado por um campo magnético. As densidades de cargas magnéticas superficiais não simétricas criam um vetor de campo desmagnetizante \mathbf{H}_d , que atua na direção oposta ao vetor de magnetização \mathbf{M} e é proporcional a mesma: $\mathbf{H}_d = -N_d \mathbf{M}$ (onde N_d é o tensor 3 x 3 de desmagnetização). Então, como \mathbf{H}_d diminui com o quadrado da distância entre os polos, se um campo magnético externo estiver na direção de maior dimensão da amostra, o estado de saturação magnética é alcançado para valores menores de campo (menor energia) do que quando o mesmo estiver aplicado ao longo da menor dimensão da amostra. Assim, a forma do sólido magnético é outra fonte de anisotropia magnética e, em alguns casos, é a principal contribuição [87,88].

O tensor de desmagnetização N_d depende da forma do corpo. Por se tratar de uma grandeza que depende fortemente da geometria do sólido, é uma quantidade que não tem uma expressão geral, exceto sólidos que tenham uma geometria com boa simetria. Um bom exemplo de um objeto com boa simetria é um elipsoide. Assim, ao assumir uma magnetização uniforme no interior desse elipsoide, é possível escrever uma expressão geral para sua anisotropia magnética, tal que o campo \mathbf{H}_d seja o responsável pelo direcionamento da magnetização, ou seja, o campo interno que altera a energia magnética do sistema, por isso, chamado de contribuição magnetostática. Por sua vez, a energia magnetostática E_D (J/m³) pode ser então escrita como [90]:

$$E_D = \frac{\mu_0}{2} N_d \mathbf{M}_s^2, \quad (2.4)$$

onde \mathbf{M}_s é a magnetização de saturação do material (A/m) e N_d é o fator de desmagnetização ao longo da direção de magnetização.

Para um elipsoide com $c \geq b \geq a$, onde a , b e c são os semieixos do elipsoide, o tensor de desmagnetização tem somente termos na diagonal e, portanto, só possui contribuições ao longo dos respectivos semieixos, que são dados por: N_a , N_b e N_c , respectivamente. Tais fatores de desmagnetização estão relacionados pela expressão $N_a + N_b + N_c = 1$ (no sistema de unidades SI) [90]. O caso particular de um esferoide prolato (onde $c > a = b$) é uma boa aproximação para um fio

(infinitamente longo). Então, para o caso em que a razão $(c / a) > 10$, ao longo do eixo duro, o fator de desmagnetização é igual $N_a = 1/2$, e ao longo do eixo fácil, temos $N_c = 0$. Assim, a diferença de energias anisotrópicas dos dois eixos, obtidos da equação (2.4), é escrita como: $K_u = \Delta E_D = E_{Da} - E_{Dc} = \frac{\mu_0}{4} M_S^2$, ou seja, depende do quadrado da magnetização de saturação do fio [90].

Adicionalmente, considerando as contribuições das energias de forma e Zeeman (campo magnético externo) e supondo um elipsoide com $(c / a) > 10$ e com a magnetização de saturação (M_S) formando um ângulo θ relativo ao semieixo maior do elipsoide, é possível demonstrar, minimizando as duas contribuições acima da energia magnética do sistema, que existe um campo magnético efetivo de anisotropia (H_{Ani}) dado por:

$$H_{Ani} = 2K / \mu_0 M_S, \quad (2.5)$$

onde K é anisotropia de forma, μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo. Em um laço magnético $M(H)$, o campo coercivo ($H_C =$ quando a magnetização é nula) é praticamente igual ao H_{Ani} .

2.5.4 Interação Dipolar entre Nanofios

Quando dois magnetos em forma de barra são aproximados, seus polos opostos se atraem e, caso esses ímãs estejam livres, irão se alinhar com as magnetizações apontando em direções opostas (como se fossem domínios magnéticos opostos), pois o sistema busca reduzir sua energia magnetostática. De fato, trabalhos relatados na literatura [2,91] têm mostrado que a interação dipolar magnetostática favorece uma configuração antiparalela das magnetizações individuais dos nanofios, mas também depende da direção do campo interno, da razão entre os comprimentos, da largura dos nanofios e da distância relativa entre os mesmos. Portanto, o estudo das interações magnéticas dipolares entre os nanofios é extremamente importante para fins de aplicação, uma vez que reduzir a densidade de bits significa diminuir a separação entre os componentes magnéticos.

Supondo nanofios de monodomínios magnéticos paralelos (magnetizados na mesma direção), é esperado que a energia magnetostática deste sistema, formado por N nanofios, seja relativamente alta. A reversão de um nanofio individual produz uma diminuição da energia magnetostática E_V , que é definida como sendo a barreira de anisotropia magnética ΔE . Assim, o valor do campo coercivo macroscópico (H_C) da amostra pode ser descrito em função de E_V , tal que [29,92]:

$$H_C = \frac{2K}{\mu_0 M_s} \left[1 - \left(\frac{NE_V}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2.6)$$

onde μ_0 é a permeabilidade magnética do vácuo, M_s a magnetização de saturação, o fator $2K/\mu_0 M_s$ denota a coercividade intrínseca devido a suas anisotropias (K) e E_V é a energia de interação magnetostática entre dois nanofios. Essa interação é derivada considerando que: (i) o nanofio é homogeneamente magnetizado devido à sua anisotropia uniaxial com “carga magnética” em ambas as bordas ($\sigma=|M|$) e (ii) a razão entre a espessura (d) e o comprimento (L) dos nanofios são dadas por uma condição como $d/L \ll 1$. Então, segundo Vazquez *et al.* [92], a energia de interação dipolar, que define o valor do campo coercivo [H_C definido na equação (2.6)], incluindo componentes multipolares, é escrita como:

$$E_V = \frac{\mu_0}{8\pi} M_1 M_2 \left(\frac{d^2}{\lambda L} \right) \left[1 - \left(1 + \left(\frac{L}{\lambda} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right], \quad (2.7)$$

onde M_1 e M_2 são os componentes de magnetização de cada nanofio e λ a distância entre os pares de nanofios, L é o comprimento do nanofio e d o seu diâmetro. Logo, a variação da energia E_V implicará na mudança do campo H_C .

2.5.5 Mecanismos de Reversão da Magnetização

Uma questão primordial no magnetismo dos nanofios é o entendimento do modo de reversão da magnetização do nanofio individualmente e depois os efeitos conjugados (interação entre nanofios), uma vez que esses mecanismos influenciarão o tempo de inversão e a estabilidade da magnetização do sistema de

nanofios. Esses fatores são fundamentais quando se pensa em aplicações tecnológicas destes materiais [90].

No caso mais simples, elipsoides de revolução perfeitos (forma geométrica gerada pela rotação de uma semi-elipse em torno de um de seus eixos) sujeitos a um campo paralelo ao longo do maior eixo, a inversão da magnetização pode ocorrer por rotação coerente (do inglês, *coherent*) ou rotação por ondulação (do inglês, *curling*), embora ainda exista uma possibilidade remota de ocorrer pelo modo de rotação por dobramento (do inglês, *buckling*) [47]. De um modo geral, na ausência de um campo magnético aplicado, os momentos magnéticos preferencialmente se alinham ao longo do eixo de fácil magnetização, que é o semieixo maior do elipsoide. No modelo de rotação coerente (Figura 2.11), todos os momentos magnéticos permanecem paralelos entre si e giram para longe do eixo fácil durante o processo de reversão da magnetização, minimizando assim a energia de troca magnética entre os spins do sistema. No entanto, quando existe uma componente de magnetização ao longo do eixo difícil, a energia magnetostática (por causa do termo de desmagnetização) aumenta em intensidade substancialmente.

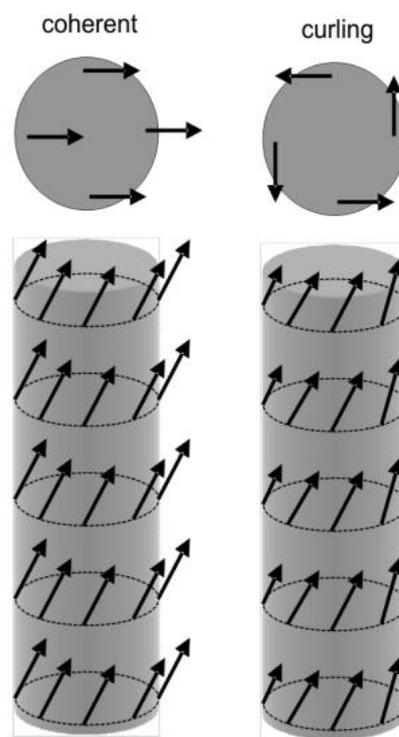


Figura 2.11: Ilustração dos modos de reversão da magnetização: rotação coerente e rotação por ondulação [93].

No modelo de rotação por ondulação (Figura 2.11), a energia magnética de troca entre os spins não domina, conseqüentemente, os spins atômicos não são forçados a buscarem uma configuração de paralelismo, permitindo a formação de configurações de spins, tal que a magnetização líquida, ao longo do eixo difícil, seja nula, pois isto leva a uma energia magnetostática baixa. Por outro lado, se os spins não estão paralelos entre si, a energia magnética de troca aumenta [90].

Dessa forma, o mecanismo de reversão da magnetização é determinado pela competição entre a energia de troca e a energia de desmagnetização, tal que a transição entre os dois modos (coerente e ondulação) depende de um diâmetro crítico (d_c). Para cilindros infinitos, a rotação coerente ocorre quando o diâmetro é menor que o d_c , definido pela equação (2.8), onde j é a constante de rigidez magnética (do inglês, *exchange stiffness*) [47]:

$$d_c = 2.08 j^{1/2} / M_s . \quad (2.8)$$

Para estudar o processo de reversão da magnetização em nanofios ferromagnéticos, dominados por anisotropia magnética de forma, Zeng *et al.* [47] propuseram um modelo da dependência do campo coercivo em função temperatura [$H_c(T)$]. Usando o formalismo de Néel e Brown [94,95] de reversão da magnetização, Zeng *et al.* [47] sugeriram que a energia magnética do sistema estaria relacionada a uma barreira de potencial dependente do campo $E(H)$, tal que esta barreira de energia corresponde a dois estados de magnetização distintos e de mínima energia. Em outras palavras, essa barreira $E(H)$ seria a responsável pelo processo de bloqueio da inversão da magnetização e, seria então escrita como [47]:

$$E(H) = E_0 [1 - (H/H_0)^m] , \quad (2.9)$$

onde E_0 é a barreira de energia a campo zero e H_0 é o campo de inversão (do inglês, *switching field*) para $T = 0$ K. O valor do expoente m depende do tamanho e distribuição dos eixos de anisotropia em relação ao campo magnético aplicado, de forma que para os modos de reversão coerente e por ondulação seus valores são 3/2 e 2, respectivamente.

Todavia, a equação (2.9) não leva em consideração efeitos térmicos para a dependência de $E(H)$. Considerando (i) o efeito da temperatura T e (ii) o caso de uma barreira de energia controlada basicamente pela anisotropia de forma, a variação do H_C com a temperatura [$H_C(T)$] é modelada pela seguinte expressão [47]:

$$H_C(T) = H_{c,0} \frac{M_s(T)}{M_{s,0}} \left[1 - \left(\frac{25K_B T M_{s,0}^2}{E_0 M_s^2(T)} \right)^{\frac{1}{m}} \right], \quad (2.10)$$

onde $H_{c,0}$ é o campo coercivo em 0 K, E_0 a barreira de energia para reversão da magnetização relacionada á anisotropia de forma. $M_s(T)$ e $M_{s,0}$ são, respectivamente, as magnetizações de saturação a temperatura T e em 0 K.

Como as contribuições de energias dipolar e de forma têm a mesma dependência $M_s^2(T)$, ao incluir a contribuição dipolar, a dependência do campo coercivo $H_C(T)$ ainda pode ser modelada pela equação (2.11), com algumas redefinições. A quantidade E_0 agora resulta do equilíbrio desses dois termos (forma e dipolar). Adicionalmente, no caso particular dos nanofios de Co, estudados nesta tese, a magnetização de saturação praticamente não muda para a faixa de temperatura estudada, dessa forma, é possível desprezar a variação na magnetização de saturação e escrever o campo H_C como sendo [6]:

$$H_C(T) = H_{c,0} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{E_0} \right)^{\frac{1}{m}} \right]. \quad (2.11)$$

Existe ainda a possibilidade da dependência de $H_C(T)$ ter contribuições da energia de anisotropia magnetocristalina. Então, a quantidade E_0 agora também deve conter a contribuição relativa ao termo magnetocristalino. Em outras palavras, ao levar em conta também a contribuição da anisotropia magnetocristalina e limitando a análise ao efeito do termo principal K_1 (assumindo condições acima discutidas), a barreira de energia pode ser escrita como: $E^* \cong E_0 \pm \gamma K_1$, onde γ tem dimensão de volume. No caso dos nanofios de Co com possibilidade de fases hcp e fcc, o sinal positivo da contribuição de K_1 reflete o fato de que a direção [001] do Co-hcp (eixo fácil) está ao longo do fio, contribuindo para anisotropia efetiva de modo aditivo ás outras contribuições (forma e dipolar). Por outro lado, o sinal negativo corresponderia ao

caso em que a direção [111] do Co-fcc (eixo difícil) estiver ao longo do fio, indicando uma competição entre as contribuições magnetostáticas e magnetocristalina.

Portanto, como feito acima, a dependência de $H_c(T)$ pode ser aproximada pela expressão abaixo [6]:

$$H_c(T) = H_{c,0} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{E^*} \right)^{\frac{1}{m}} \right]. \quad (2.12)$$

Usando a equação (2.12) para ajustar os dados experimentais de H_c , obtidos de várias curvas $M(H)$, é possível obter informações a respeito do mecanismo de reversão da magnetização bem como das contribuições de forma e dipolar, separadamente da contribuição magnetocristalina.

Antes de encerrar este capítulo, cabe fazer uma pequena discussão dos efeitos das anisotropias em nanofios. Enquanto a forte anisotropia de forma dos nanofios favorece a configuração magnética ao longo do comprimento dos fios, as interações magnetostáticas entre os fios levam a uma redução da anisotropia longitudinal efetiva, o que significa uma diminuição do campo longitudinal coercivo e remanente [96,97]. No caso dos *arrays* de nanofios de Co, o comportamento magnético é determinado principalmente pela anisotropia de forma [16,29]. Isso leva principalmente à orientação da magnetização ao longo do eixo dos nanofios.

Por outro lado, há vários trabalhos que têm relatado a produção de nanofios de Co com fase hcp, com o eixo-c perpendicular à direção longitudinal dos nanofios [6,9,83]. A presença da fase hcp com esta orientação cristalográfica relativa ao comprimento do fio faz com que a contribuição magnetocristalina, que tem a mesma ordem de grandeza (10^5 J/m^3) da anisotropia de forma, induza à uma competição entre essas anisotropias, provocando uma redução na anisotropia magnética efetiva dos nanofios de Co com orientação cristalográfica da fase hcp (eixo-c) perpendicular ao comprimento do fio. Portanto, a preparação de nanofios de Co, bem como o controle de suas propriedades pelo processo de fabricação, ainda são tópicos de atual interesse de pesquisa e de grande potencial tecnológico. Sendo assim, será tema desta tese de doutorado.

Capítulo III

Neste capítulo, será apresentado o arranjo experimental usado no crescimento das nanoestruturas. Os detalhes de preparação das amostras serão abordados e divididos em três seções: (i) tratamentos térmicos na safira; (ii) crescimento de nanoestruturas de W em função do ângulo de deposição; (iii) crescimento de nanofios de Co. Por fim, detalhes experimentais das técnicas utilizadas para as caracterizações morfológica, estrutural e magnética das amostras serão discutidos.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MAGNETRON SPUTTERING DC

As deposições das nanoestruturas (nanofios) foram realizadas com o equipamento *Magnetron Sputtering DC*, modelo ATC-Orion-8, da empresa AJA International instalado no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer e Magnetometria (LEMAG), do Departamento de Física da Universidade Federal do Espírito Santo (UFES) [98]. A técnica de deposição é baseada na pulverização catódica (do inglês, *Sputtering*); um fenômeno no qual partículas (átomos ou moléculas) de um material sólido (alvo) são ejetadas de sua superfície devido ao bombardeamento por íons energéticos gerados em uma descarga a plasma [99]. O plasma ocorre pela ionização de um gás, geralmente inerte, por meio de uma diferença de potencial aplicada (utilizando fontes RF ou DC) entre dois eletrodos no *magnetron*, que fica instalado na câmara de deposição. Neste trabalho foi usado gás de argônio (Ar) a uma pressão de 1,6 mTorr. Os íons de Ar (Ar^+) são acelerados e atingem o material do alvo (W ou Co). Quando a energia dos íons Ar^+ é superior a quatro vezes a entalpia de formação do material do alvo, átomos (W ou Co) são ejetados de sua superfície [98]. Dessa forma, o feixe dessas partículas (formando um ângulo sólido) é direcionado ao substrato, que é montado em um porta-substrato no centro e acima de um conjunto de sete *magnetrons* montados na configuração confocal (veja a seguir Figuras 3.1 e 3.2).

Em se tratando de técnicas de deposição de vapores para produção de nanofios, há necessidade de se trabalhar com baixas taxas de deposição e com feixes atômicos bem colimados [22]. Um ponto importante que deve ser mencionado é que enquanto na deposição por *sputtering* a energia dos íons do plasma pode chegar até alguns keV, provocando altas taxas de deposição da ordem 0,01 até 0,1 nm/s, na deposição por *molecular beam epitaxy* (MBE) as taxas de evaporação são menores, (~0,001 nm/s) uma vez que as energias envolvidas são da ordem de meV. Assim, é muito mais fácil atingir as condições de produção de nanofios no caso do MBE. No entanto, na deposição pelo método *sputtering* existe a necessidade de colimação e redução da taxa de deposição. Foram exatamente estes parâmetros que foram controlados no sistema *magnetron sputtering DC*, modelo ATC-Orion-8 utilizado neste trabalho.

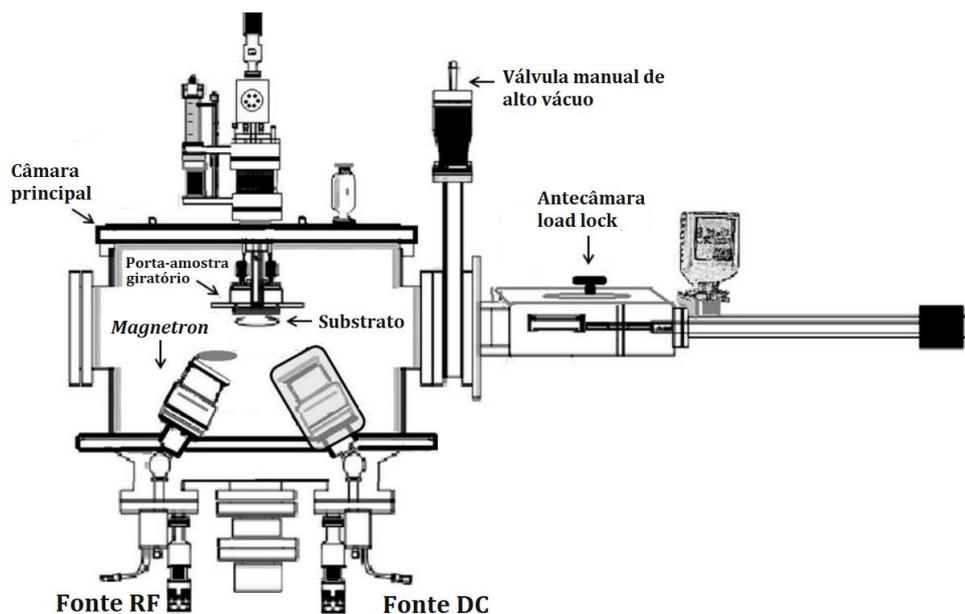


Figura 3.1: Desenho esquemático do *magnetron sputtering* instalado no LEMAG [98]

Na Figura 3.1 é apresentado um desenho esquemático do sistema *Sputtering* ATC-Orion-8. Na câmara principal estão posicionados sete *magnetrons* (canhões de evaporação) na configuração confocal (ângulo de aproximadamente 33° com a normal à base da câmara onde estão instalados os *magnetrons*). Dentro de cada um dos *magnetrons* está disposto o respectivo material a ser vaporizado (alvo). Para obtenção do vácuo, o sistema dispõe de uma bomba turbo-molecular (obtenção do ultra alto vácuo), que está conectada a uma bomba mecânica (bombeamento no regime contínuo - vácuo até 5×10^{-3} Torr). Na câmara principal é possível atingir uma

pressão da ordem de 2×10^{-8} Torr, após dois dias caso a câmara tenha sido aberta para troca de alvos. O sistema *Sputtering* ATC-Orion-8 tem uma antecâmara (*load lock*) que viabiliza a troca de amostras, dessa maneira, durante essas operações, a pressão máxima da câmara principal é de 5×10^{-7} Torr (Figura 3.1).

Como dito anteriormente, o sistema *Sputtering* ATC-Orion-8 tem a configuração confocal entre os sete *magnetrons*, conforme esquematizado na Figura 3.2. Esses canhões estão dispostos em uma base circular de raio de 100 mm e formam um ângulo de $51,4^\circ$ entre si. No centro da base da câmara há também uma célula para evaporação térmica (usada somente quando os *magnetrons* estão desligados).

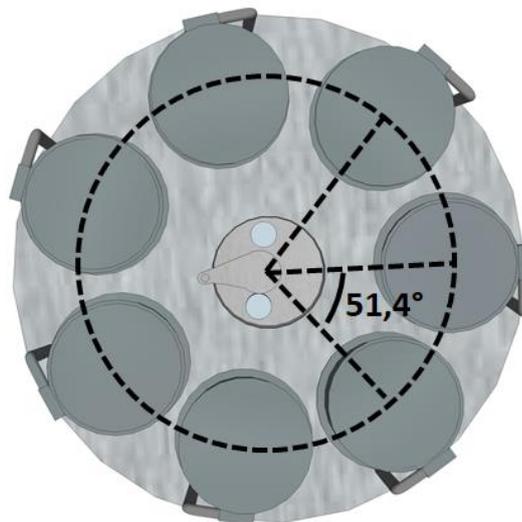


Figura 3.2: Disposição dos alvos no interior da câmara principal do sistema *Sputtering* ATC-Orion-8 em uma vista de cima da parte inferior da câmara de deposição.

Na Figura 3.3 estão esquematizados os *magnetrons* e o porta-substrato, que pode ser rotacionado permitindo a mudança de orientação do substrato com relação ao feixe de vapor incidente. O posicionamento do substrato e os ângulos envolvidos no processo de deposição também são evidenciados na Figura 3.3 (a linha tracejada, formando um ângulo de 57° relativo ao plano do porta-amostra, corresponde ao centro do ângulo sólido do feixe de partículas ejetado do alvo).

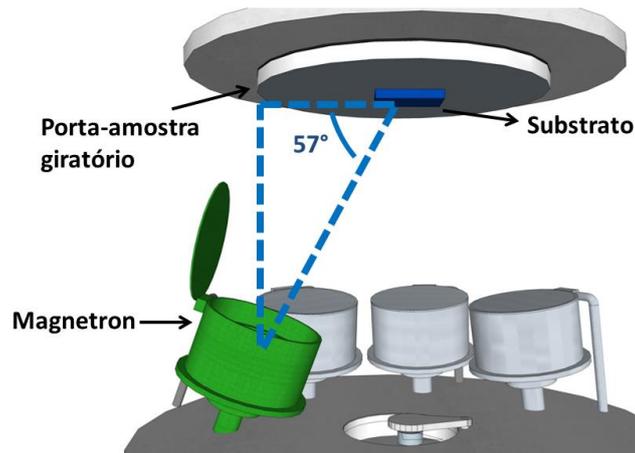


Figura 3.3: Desenho esquemático de um *magnetron* no interior da câmara principal na configuração convencional de deposição de filmes no sistema *Sputtering* ATC-Orion-8.

3.2 CONFIGURAÇÃO DO MAGNETRON SPUTTERING PARA DEPOSIÇÃO DE NANOFIOS

Como mencionado anteriormente, no sistema *sputtering* as taxas de deposição são relativamente altas e os feixes de vapores atômicos são pouco colimados (focalizados). Tendo esse fato como premissa, neste trabalho de tese foi preparada uma configuração de deposição em incidência rasante no sistema *Sputtering* ATC-Orion-8, com o objetivo de crescer nanofios sobre a morfologia vicinal de substratos de safira. Nessa configuração houve necessidade de utilizar a borda do feixe de vapor para que houvesse colimação e baixa taxa de deposição. Assim, um suporte metálico foi fabricado e montado no porta-amostra, conforme mostrado na Figura 3.4. Durante o processo de deposição das amostras o porta-substrato foi mantido sem rotação (fixo). Portanto, o substrato de safira, posicionado sobre esse suporte que possui um ângulo de inclinação adequado, possibilita uma incidência rasante do feixe de vapor atômico que alcança a superfície do substrato.

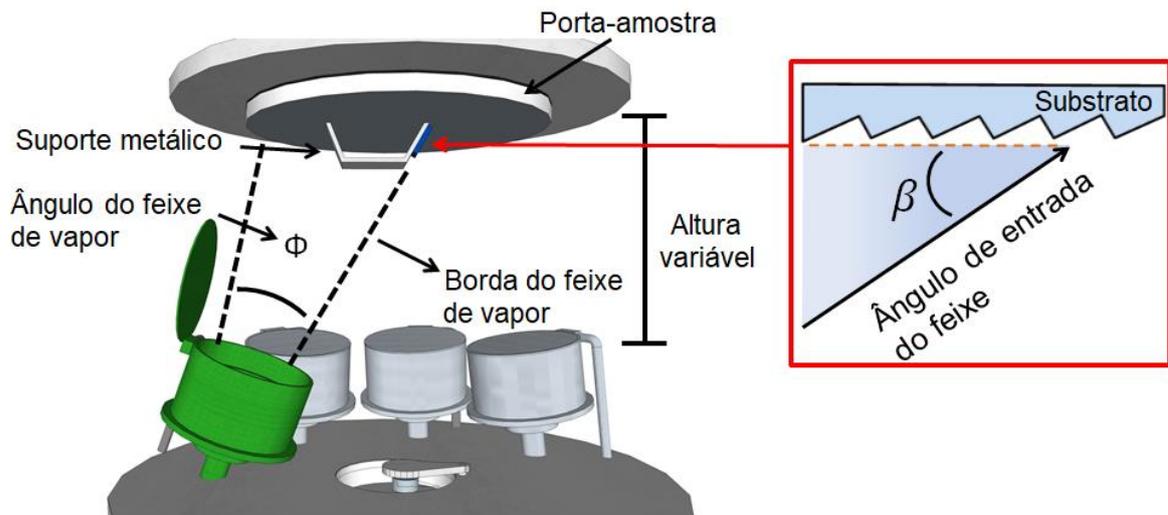


Figura 3.4: Desenho esquemático de um *magnetron* confocal na configuração de incidência rasante: o substrato é posicionado sobre um suporte metálico (em forma de cunha) no limite de deposição do feixe do vapor.

Como o feixe de vapor atômico do *magnetron* (canhão de evaporação) tem forma de cone (o ângulo de abertura entre as bordas do feixe possui um valor de $\Phi = 33^\circ$) e a posição vertical da amostra pode ser ajustada (alterando a altura do porta-amostra com o parafuso de rosca fina), foi possível variar a altura do porta-amostra relativo a posição da borda do cone do vapor atômico e conduzir a uma deposição do tipo incidente rasante (Figura 3.4 - lado direito). Em outras palavras, o ângulo de entrada do feixe de deposição (β) relativo ao plano do substrato pode ser variado para que a deposição rasante seja atingida. Esse ângulo foi estimado geometricamente com uma incerteza de $\pm 0,5^\circ$, no caso deste trabalho. Diferentes valores de β podem ser obtidos pelo movimento vertical da amostra em relação ao ângulo Φ (feixe atômico), ajustando um parafuso com precisão de 0,1 mm. Determinada a geometria do suporte metálico (placa inclinada) e instalado no porta-amostra do sistema *Sputtering* ATC-Orion-8, o substrato de safira foi montado de modo a ser posicionado na borda do cone do feixe de vapor (Figura 3.4 lado esquerdo – seta vermelha), ou seja, no limite de deposição de Φ . Esta condição permite limitar a quantidade de vapor atômico que atinge a superfície do substrato, possibilitando a deposição com uma taxa relativamente baixa e a focalização dos átomos sobre os degraus do substrato de safira. O valor de β igual a zero foi determinado quando nenhum material atinge o substrato, para isso, várias deposições foram realizadas com o substrato posicionado em diferentes alturas (ajustadas com parafuso), então,

por meio de medidas de AFM foi verificado o posicionamento em que nenhum material é depositado na superfície do substrato, ou seja, $\beta = 0^\circ$.

Quando o feixe atômico é direcionado para a borda dos degraus da superfície vicinal da safira, a morfologia superficial do material depositado dependerá do ângulo β e do *miscut angle* Ω . Para $\beta > \Omega$ (Figura 3.5a), ocorre a deposição do vapor sobre os terraços, como também pode ocorrer uma aglomeração de material nas bordas dos degraus devido ao efeito *shadowing*. No entanto, quando $\beta \approx \Omega$, como mostrado na Figura 3.5b, o efeito *shadowing* é intensificado, favorecendo a aglomeração do material nas bordas dos degraus. Neste último caso, foi possível produzir nanoestruturas (nanofios) planares ao longo da superfície vicinal do substrato de safira tratado termicamente. Além disso, o fato do porta-amostra ser giratório e o sistema *Sputtering* ATC-Orion-8 possuir vários *magnetrons*, abriu uma possibilidade para a deposição de nanofios em forma de mono, bicamadas e até multicamadas de diferentes materiais, como ilustrado na Figura 3.5c. Neste trabalho, foram preparados nanofios de W, Co e W/Co.

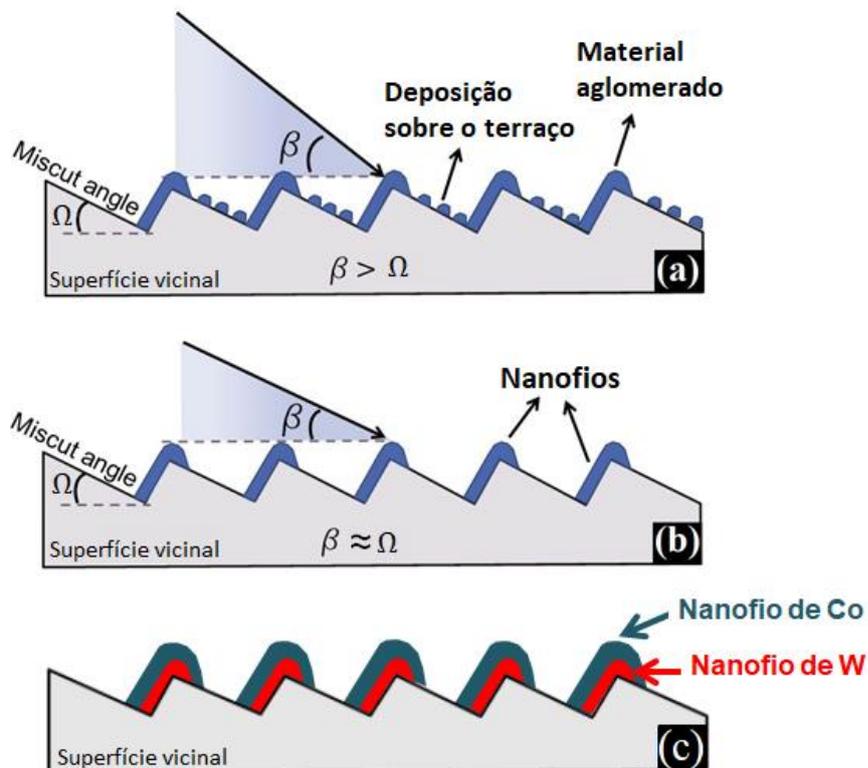


Figura 3.5: Esquema para deposição em incidência rasante em superfícies vicinais. Ω é o *miscut angle* do substrato descrito no Capítulo 2, enquanto β corresponde ao ângulo entre a borda do feixe de vapor e a superfície da amostra: (a) $\beta > \Omega$ e (b) $\beta \approx \Omega$. (c) Deposição de duas camadas de nanofios de diferentes materiais.

Considerando que o substrato foi montado em uma configuração de inclinação em relação ao feixe de vapor, a taxa de deposição efetiva (ϕ_{ef}) é dependente do ângulo β e, em boa aproximação, pode ser escrita como:

$$\phi_{ef} = \phi \text{ sen}\beta . \quad (3.1)$$

Considerando primeiramente uma deposição homogênea na superfície do substrato (filme), é possível estimar a espessura (y) da seguinte forma: $y = \phi_{ef} \cdot t$, onde o parâmetro t é o tempo de deposição.

3.3 DETALHES DE PREPARAÇÃO DAS AMOSTRAS

3.3.1 Tratamento Térmico no Substrato de Safira

Conforme discutido no capítulo anterior, as superfícies vicinais de substratos de safira (largura do terraço e altura do degrau) dependem do *miscut angle* Ω do substrato, da temperatura T e do tempo τ de tratamento térmico. Uma série de tratamentos térmicos foi realizada, visando entender a cinética envolvida na formação da estrutura vicinal do substrato de safira. Em outras palavras, foram investigados os parâmetros ótimos T , τ para obter uma distribuição regular e homogênea dos terraços no substrato de safira com $\Omega = 0,3^\circ$. Um *wafers* de safira (0001), com diâmetro de 51 mm e com *miscut angle* de $0,3^\circ$ na direção [1210], foi dividido em vários pedaços de $3 \times 4 \text{ mm}^2$ no laboratório LNNano (Laboratório Nacional de Nanotecnologia-CNPEM). Esses pedaços de safira cortados foram limpos utilizando um agitador de ultrassom, seguindo uma sequência de banhos de detergente neutro/água destilada, acetona, álcool isopropílico e, finalmente, água deionizada, conforme metodologia já estabelecida no LEMAG [98]. Os substratos limpos e secos foram inseridos em um forno resistivo do Laboratório de Materiais Carbonos (UFES). Os tratamentos térmicos foram realizados em atmosfera ambiente para diferentes valores de T e τ , ou seja, para $T = 1000, 1100, 1200$ e $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ durante os períodos de tempo $\tau = 5, 10, 15$ e 20 h . As rampas de aquecimento e de resfriamento do forno/substrato foram mantidas as mesmas para todas as condições de tratamentos: taxas médias de 10 e $3^\circ\text{C}/\text{min}$, respectivamente.

Com auxílio da técnica de microscopia de força atômica (AFM), operando à temperatura ambiente, foram estudadas as superfícies dos substratos de safira submetidas aos diferentes tratamentos térmicos. Para cada tratamento térmico, no mínimo, três amostras foram preparadas de modo a comprovar reprodução da superfície vicinal da safira para aquela condição. Houve necessidade de aprendizagem das condições de limpeza dos substratos para que a superfície ficasse livre de depósitos de materiais indesejáveis. Essa busca por um processo sistemático e reprodutivo para obtenção das superfícies vicinais demorou aproximadamente um ano de trabalho continuado.

3.3.2 Nanoestruturas de W em função de β

Determinadas as condições ótimas de tratamento térmico (T e τ) para a safira com $\Omega = 0,3^\circ$ e garantindo a reprodutibilidade da estrutura vicinal, nanoestruturas de tungstênio foram primeiramente depositadas sobre a safira vicinal, utilizando a modificação discutida na seção 3.2 para o sistema *Sputtering* ATC-Orion-8. Foi preparada uma série de nanoestruturas de W, depositadas para diferentes ângulos de entrada β , e suas morfologias superficiais foram analisadas por AFM. As deposições das nanoestruturas de W foram realizadas à temperatura ambiente (300 K) com uma pressão de trabalho de argônio de 1,6 mTorr (o valor da pressão foi determinado considerando que o plasma deveria ficar estável e a taxa de deposição seria a mais baixa possível). Antes de cada deposição, a pressão de base na câmara principal sempre foi mantida em $3,0 \times 10^{-8}$ Torr. A atmosfera residual da câmara de deposição foi sempre controlada com o analisador residual de gás (RGA – *residual gas analyzer*), ou seja, a cada semana foi testado os constituintes dos gases da câmara de deposição (controle dos gases e as pressões parciais). O fluxo nominal de vapor atômico, utilizado no crescimento das nanoestruturas, foi de $\phi_w = 0,01$ nm/s para uma incidência normal ($\beta = 90^\circ$). Esse valor foi determinado a partir da calibração obtida do ajuste da curva de refletividade de raios X para um filme de 25 nm de W (o alvo de W utilizado tem 99,95% de pureza). Nanoestruturas de W foram primeiramente preparadas variando o ângulo de entrada β em valores de 57° ; 5° ; 2° ; $0,3^\circ$, para um tempo de deposição fixo em 1 h. Em seguida, a fim de compreender o efeito do tempo de deposição na formação das nanoestruturas,

foram preparadas amostras adicionais onde o crescimento do W foi realizado para $\beta = 0,3^\circ$ (condição para o crescimento de nanofios) para os tempos de deposição de 0,5 e 2 h. Duas amostras foram reproduzidas para garantir que as observações eram do sistema e não características particulares das amostras.

3.3.3 Nanofios magnéticos: Co e W/Co

Duas séries de nanofios magnéticos foram depositadas sobre a safira vicinal na configuração de incidência rasante com o ângulo de entrada $\beta = 0,3^\circ$ (previamente determinada para o alvo de W). As amostras foram crescidas com diferentes espessuras, variando o tempo de deposição com base nas medidas de AFM e nas taxas de deposição. Na Série-A, nanofios de cobalto foram crescidos diretamente sobre a safira para tempos de deposição $t_{Co} = 1, 2$ e 3 h. Essas amostras são intituladas por: Co_{1h} , Co_{2h} e Co_{3h} , respectivamente. Na Série-B, nanofios de Co foram crescidos (com tempo de deposição fixo, $t_{Co} = 3$ h) sobre a camada semente de nanofios de W depositados em diferentes tempos ($t_w = 0,5, 1$ e 2 h); amostras intituladas por: $W_{0,5h}/Co_{3h}$, W_{1h}/Co_{3h} e W_{2h}/Co_{3h} . Dessa forma, o objetivo principal foi verificar a influência do substrato e da camada semente (W) sobre a formação das fases cristalinas fcc e hcp do cobalto, que têm sido reportadas na literatura [85,86]. É importante dizer que as bordas das amostras eram obstruídas durante as deposições, utilizando pequenas peças de safira que eram coladas nessas regiões impedindo, assim, a deposição de material sobre essas áreas (isto garante que o sinal magnético vem somente da superfície da safira). As amostras foram todas preparadas com o substrato mantido a 300 K e para uma pressão de trabalho de Ar de 1,6 mTorr. Novamente, a pressão de base da câmara de deposição antes do crescimento de cada filme foi de $3,0 \times 10^{-8}$ Torr. O alvo de Co tem 99,95% de pureza. Novamente, as calibrações das taxas dos alvos de Co e W foram realizadas ajustando curvas de refletividade de raios X obtidas de filmes dos alvos com espessura nominal de 25 nm. Os valores dos fluxos nominais de vapor em uma incidência normal ($\beta = 90^\circ$) calculados para o Co e W foram de $\phi_{Co} = 0,01$ nm/s e $\phi_w = 0,05$ nm/s, respectivamente. Por fim, após a deposição de cada amostra, a morfologia superficial foi estudada usando o AFM. Em seguida, a amostra foi novamente inserida na câmara de deposição e um filme de Al de 3 nm (*cap layer*) foi

depositado sobre esses nanofios preparados em deposição rasante, com o objetivo de proteger contra o processo gradual de oxidação dessas nanoestruturas.

3.4 TÉCNICAS DE ANÁLISES

3.4.1 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Os modos de operação do AFM são determinados pela distância entre a sonda e a amostra, ou seja, modo *contato* e modo *não contato*. Na Figura 3.6 são ilustradas, de forma simplificada, as forças envolvidas de acordo com a distância que separa a sonda da amostra.

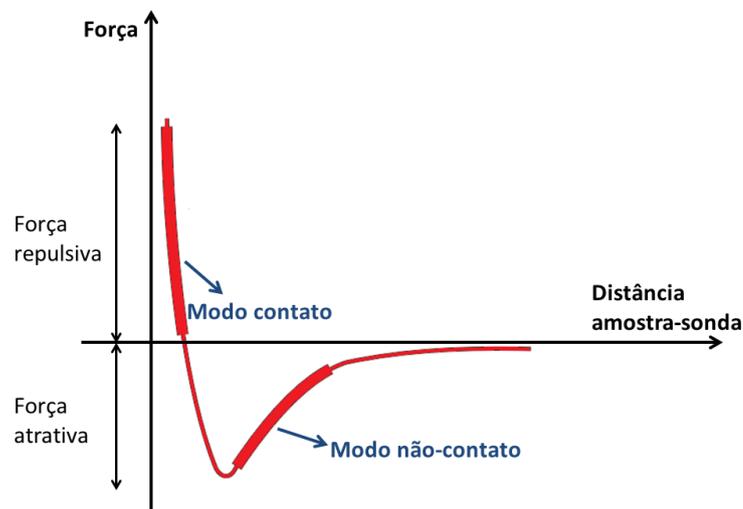


Figura 3.6: Curva de força em função da distância de separação entre a sonda e amostra em um AFM [100].

As forças de van der Waals dominam a interação entre dois corpos eletricamente neutros e não magnéticos afastados por uma ou várias dezenas de nanômetros. Tais forças são consideradas atrativas. Ao diminuir a distância de afastamento entre os dois corpos, para alguns angstroms, as forças dominantes serão as forças repulsivas, o que se deve principalmente à componente de força coulombiana [100]. No *modo contato*, a sonda varre a superfície da amostra mantendo a menor distância possível, na faixa das distâncias interatômicas, de forma que as forças envolvidas são de repulsão e com magnitudes no intervalo entre 10^{-6} a 10^{-9} N [100,101]. No *modo não contato*, somente forças de interação de longo alcance atuarão: van der Waals, eletrostática e força de dipolo magnético. Neste caso, a

intensidade dessa interação são forças da ordem de 10^{-12} N, correspondendo a uma separação da sonda em relação à amostra entre 10 a 100 nm [100,101].

O princípio de funcionamento do AFM, no *modo contato*, pode ser visualizado tomando como base o esquema mostrado na Figura 3.7. A morfologia superficial de uma amostra é analisada por meio de uma sonda extremamente fina (~10 nm de diâmetro na extremidade) que varre a superfície em inspeção. A sonda é fixada sobre a extremidade de uma haste móvel, que mede cerca de 100 a 200 nm de comprimento. Com a aproximação da sonda na superfície da amostra, forças de interação sonda-amostra surgem e fazem a haste defletir. Ao passo que a sonda varre a superfície da amostra, esta deflexão é medida usando um fotodetector. Para isso, um feixe de laser incide na parte superior da haste e reflete sobre o fotodetector que envia as informações de desvio da haste para o controle de realimentação, que por sua vez, reajusta a posição da amostra. Dessa forma, o computador gera um mapa da morfologia da superfície utilizando esse sinal de deflexão da haste [100,101].

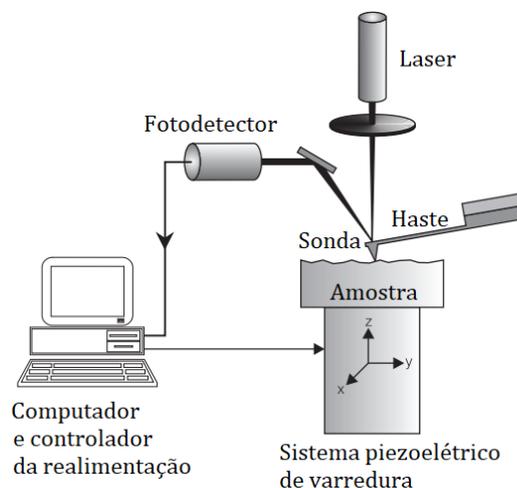


Figura 3.7: Representação de um microscópio de força atômica [100].

Nesta tese, as morfologias das superfícies das amostras foram estudadas usando um microscópio de força atômica SPM-9600 Shimadzu (instalado no LEMAG), operando no *modo contato* em temperatura ambiente. As medidas foram realizadas utilizando o *scanner* padrão do equipamento, o qual possibilita uma varredura máxima de $30 \times 30 \times 5 \mu\text{m}^3$ (X,Y,Z). O *cantilever* (conjunto suporte, haste e sonda) usado nas análises, modelo OMCL-TR800PSA-1, possui uma haste no formato

retangular, é fabricado em SiN e coberto com filme refletivo de Au. Os tratamentos dos dados das imagens de AFM foram realizados no programa de código aberto Gwyddion versão 2.52 [102].

Informações quantitativas a respeito da ordem e da anisotropia da topografia superficial dos substratos vicinais foram obtidas pela análise da função de auto-correlação 2D (ACF-2D, do inglês, *auto-correlation function*) por meio de imagens de AFM. Na ACF-2D a altura de um ponto (x_1, y_1) é comparada com a altura em um segundo ponto (x_2, y_2) , então, essa comparação é mapeada como uma função da distância entre esses dois pontos [103,104]. Portanto, qualquer ondulação de superfície com espaçamento aproximadamente uniforme produz oscilações na ACF-2D [105]. Três parâmetros importantes foram obtidos a partir da ACF-2D: a periodicidade lateral (L), a dispersão lateral (Z) e o comprimento de correlação (ϵ). A periodicidade lateral (L) das corrugações corresponde à largura dos terraços. A dispersão lateral é definida como $Z=(\sigma/L).100$, onde σ é o desvio padrão, de modo que Z mostra a extensão da variação da periodicidade lateral em relação a um valor médio [105]. Por outro lado, com o ajuste do decaimento do primeiro pico do perfil ACF-2D foi obtido o comprimento de correlação (ϵ). Tal parâmetro de comprimento quantitativo define uma distância média de um ponto arbitrário na amostra até que a correlação no arranjo das unidades estruturais seja perdida [103,104]. Portanto, uma alta periodicidade lateral (L) e uma baixa dispersão lateral (Z) indica uma estrutura vicinal com terraços largos e uniformes. Por outro lado, um grande comprimento de correlação ϵ está associado á terraços com um grande comprimento longitudinal.

3.4.2 Difração de Raios X

Para métodos convencionais de difração de raios X, como por exemplo, a configuração Bragg-Brentano (θ - 2θ acoplado), o sinal de difração de raios X de nanoestruturas depositadas na superfície de substratos é tipicamente 10^{-6} vezes mais fraco do que o espalhamento proveniente do próprio substrato. Esse fato dificulta o estudo dessas nanoestruturas se um equipamento comercial for utilizado [106]. Em se tratando de filmes finos, uma alternativa é a utilização de técnicas de difração de raios X rasante, onde o feixe primário entra na amostra em ângulos

muito pequenos de incidência, de modo que a profundidade de penetração dos raios X é restrita em alguns nanômetros da superfície da amostra. Conseqüentemente, as informações estruturais contidas no difratograma obtido na configuração rasante são originadas preferencialmente do filme fino. No caso dos nanofios, onde o volume de material é ainda menor, além das técnicas de difração rasante, há uma necessidade da utilização de fontes de radiação mais intensas, como as produzidas nos laboratórios sincrotron [106]. Portanto, considerando que nossas nanoestruturas são nanofios preparados em substratos muito pequenos ($3 \times 4 \text{ mm}^2$), os experimentos de difração de raios X foram conduzidos no Laboratório Nacional de Luz Sincrotron (LNLS), na linha XRD2, em Campinas/Brasil.

Duas variantes da configuração de incidência rasante foram utilizadas neste trabalho: a geometria coplanar GIXRD (do inglês, *grazing incidence x-ray diffraction*) e a geometria não-coplanar GID (do inglês, *grazing incidence diffraction*) [106]. Na Figura 3.8 é apresentado um esquema da medida coplanar GIXRD. Nesse método, similarmente à configuração simétrica θ - 2θ , o vetor de onda incidente \mathbf{K}_0 , o vetor de onda espalhada \mathbf{K} e o vetor \mathbf{n} (normal à amostra) estão todos no mesmo plano, portanto, pertencem às chamadas geometrias coplanares.

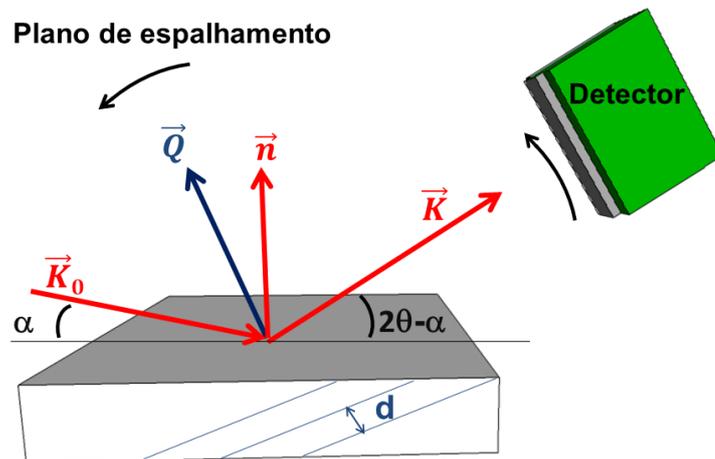


Figura 3.8: Esquema da geometria coplanar GIXRD que é caracterizada pelo pequeno ângulo de incidência α que é mantido constante durante a varredura em 2θ . Estão representados nesta figura o vetor de onda incidente \mathbf{K}_0 , o vetor de onda espalhada \mathbf{K} , o vetor normal à amostra \mathbf{n} e o vetor transferência de momento \mathbf{Q} (direção sondada).

A obtenção de um padrão de difração de raios X é realizada fixando um valor do ângulo α do feixe de entrada, enquanto o detector é movido ao longo do círculo 2θ ,

de modo que o ângulo entre o feixe de saída e a superfície da amostra é $2\theta - \alpha$. Essa geometria tem importantes consequências para a orientação do vetor de espalhamento \mathbf{Q} (direção que está sendo sondada) e da óptica do feixe. Na configuração simétrica θ - 2θ acoplado, o vetor de espalhamento \mathbf{Q} é sempre paralelo ao vetor \mathbf{n} normal à superfície. Na configuração GIXRD, o vetor \mathbf{Q} não é paralelo ao vetor \mathbf{n} (vide Figura 3.8) e sua orientação não é constante durante a varredura angular do detector, ou seja, a orientação do vetor \mathbf{Q} muda no curso da medição; a partir da posição inicial próximo da direção do vetor \mathbf{n} , em direção a uma posição final cada vez mais próximo do feixe de entrada \mathbf{K}_0 [106].

O método não coplanar GID foi introduzido por Marra, Eisenberger e Cho em 1979 [107]. Esse método foi originalmente denotado pelos autores como sendo de técnica de difração-reflexão. Várias terminologias têm sido adotadas na literatura desde então [30,108], mas aqui será abreviado pelo acrônimo mais estabelecido, GID, embora seja, na verdade, uma técnica de difração de incidência rasante/saída rasante. Nessa configuração, a amostra é girada em torno do eixo normal à sua superfície e um padrão de difração é registrado enquanto o ângulo do feixe de entrada e saída é mantido em valores constantes muito pequenos [106]. Uma representação esquemática da configuração GID é mostrada na Figura 3.9. Os ângulos de incidência e de saída do feixe (no plano vertical à amostra) são agora denominados α_i e α_f . A intensidade difratada é detectada a um ângulo 2θ , sendo que o círculo ω define o ângulo entre os planos atômicos e o feixe incidente (no plano horizontal à amostra).

Como é feito nos experimentos habituais de difração de raios X, o registro do padrão de difração prossegue continuamente com o aumento do ângulo de espalhamento 2θ . Porém, no método GID, o feixe de raios X e o detector operam muito próximo do plano da superfície da amostra. Assim, o vetor de onda incidente \mathbf{K}_0 e o difratado \mathbf{K} estão quase confinados ao plano da superfície, enquanto que o vetor de transferência de momento \mathbf{Q} ($= \mathbf{K} - \mathbf{K}_0$) é quase perpendicular ao vetor normal ao substrato ($\mathbf{Q} \perp \mathbf{n}$).

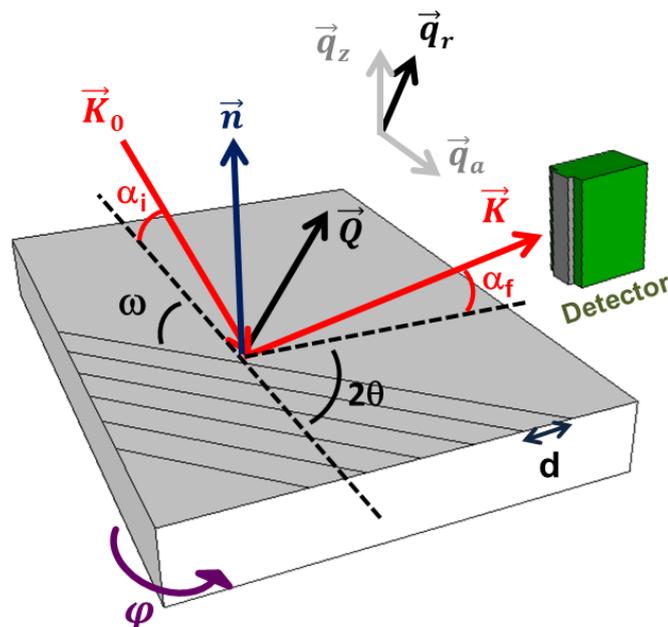


Figura 3.9: Esquema da medida na configuração não-coplanar GID. A intensidade difratada é detectada em um ângulo 2θ , sendo que o círculo ω define o ângulo entre os planos atômicos e o feixe incidente (no plano horizontal á amostra). Estão representados nesta figura o vetor de onda incidente \mathbf{K}_0 , o vetor de onda espalhada \mathbf{K} , o vetor normal à amostra \mathbf{n} , o vetor de espalhamento \mathbf{Q} (direção sondada) e suas componentes (radial \mathbf{q}_r , angular \mathbf{q}_a e vertical \mathbf{q}_z), além dos ângulos de incidência α_i e de saída α_f (no plano vertical á amostra).

Como a estrutura cristalina da amostra é sempre sondada na direção do vetor de espalhamento \mathbf{Q} em difração, a técnica GID investiga o espaçamento interplanar de planos da rede inclinados verticalmente com relação ao plano do substrato. Essa é a primeira distinção importante em comparação com a varredura convencional θ - 2θ e/ou GIXRD. Uma característica adicional do método GID é sua extrema sensibilidade superficial, mas para isto, há necessidade de se ter fontes de emissão de radiação bastante intensas, principalmente em se tratando de estudos de nanoestruturas [106].

No sistema de coordenadas radial-angular, considerando espalhamentos elásticos $|\mathbf{K}| = |\mathbf{K}_0| = 2\pi / \lambda$, \mathbf{Q} pode ser decomposto nas seguintes componentes [109]:

$$q_r = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right), \quad (3.2)$$

$$q_a = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right) \sin\left(\frac{2\theta}{2} - \omega\right), \quad (3.3)$$

$$q_z = \frac{4\pi}{\lambda} \text{sen}(\alpha_i) + \text{sen}(\alpha_f). \quad (3.4)$$

A componente radial (q_r) sonda variações das distâncias interplanares como na lei de Bragg para difração coplanar. A componente angular (q_a) sonda o tamanho e a forma do centro espalhador para um valor fixo de parâmetro de rede e está relacionada ao desvio $\Delta\omega$ da condição de Bragg $\omega = (2\theta)/2$. O vetor de transferência de momento vertical (q_z) traz informações a respeito de variações na densidade eletrônica e estrutura cristalina na direção normal à superfície [109]. Informações mais detalhadas sobre esta geometria (GID) podem ser encontradas na referência [109].

Neste trabalho de tese, as medidas de difração na geometria GID foram realizadas em uma varredura dita radial. Para isso, o valor do ângulo ω da amostra foi centrado em $(2\theta)/2$ e o ângulo 2θ foi variado. Nesta condição, a componente q_a é muito pequena, podendo ser desprezada. Além disso, q_z também é praticamente zero considerando que tanto α_i quanto α_f são muito pequenos nessa geometria. Dessa forma, essa varredura pode ser descrita como uma contribuição apenas da componente q_r , ou seja, uma varredura radial, a qual é sensível aos parâmetros de rede dos planos inclinados verticalmente à amostra [110].

A linha de luz XRD2 do LNLS é uma estação experimental multi-propósito destinada para experimentos de espalhamento e difração na faixa de raios X duros (5 a 15 keV). A fonte da XRD2 é proveniente de um dipolo de 1,67 T [111]. Essa estação experimental contém um versátil difratômetro Huber de 6+2 círculos, que permite realizar uma grande gama de técnicas de difração em diversas configurações. Tal montagem experimental é mostrada na Figura 3.10.

As medidas de difração foram obtidas com o feixe de luz síncrotron focado na posição da amostra em um plano de espalhamento vertical. A ótica para focalização do feixe de radiação era composta por um espelho de Rh para focalização vertical (ajustado para o infinito para obter a menor divergência de feixe possível) e um monocromador de Si(111) com focalização sagital na horizontal. O tamanho do foco era de 0,5 mm x 1,5 mm (FWHM) na posição da amostra. Além disso, a linha XRD2

é equipada com um moderno detector linear Mythen 1k Dectris, com capacidade de aquisição de 1280 canais (pixels) com $50\ \mu\text{m}$ cada, o que equivale a uma resolução angular de $\sim 0,006^\circ$ por canal [111].

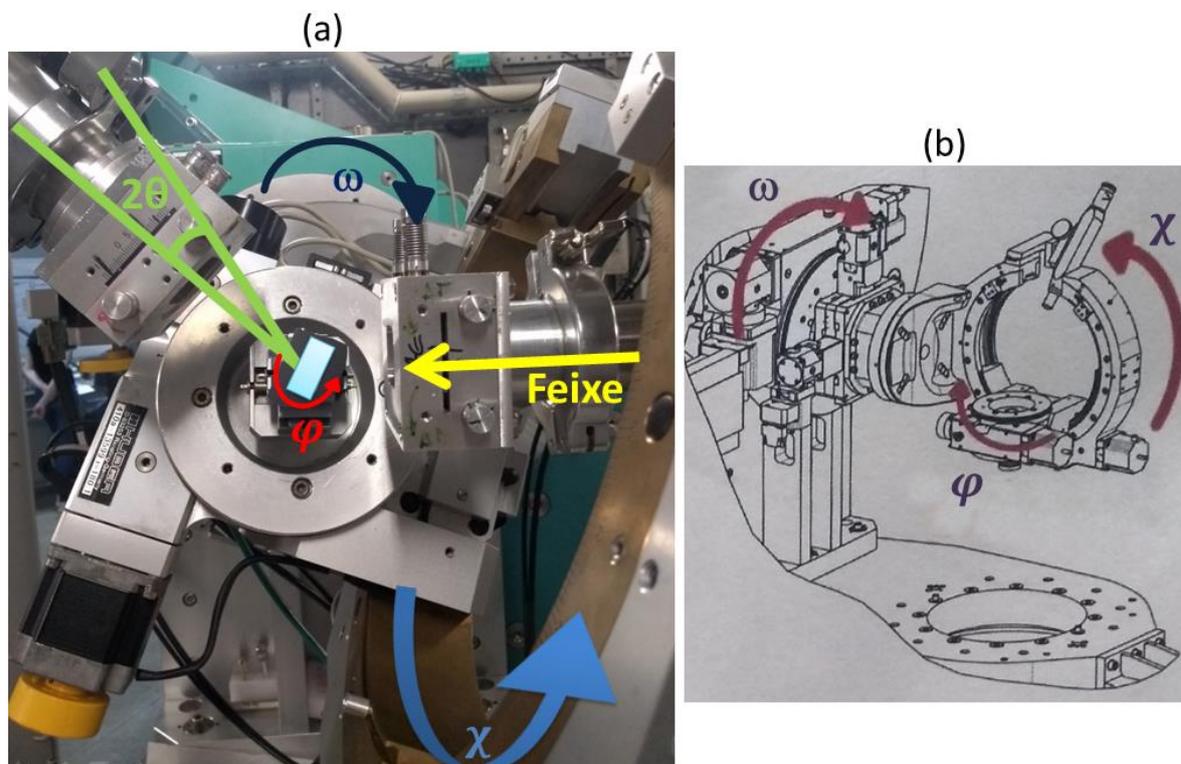


Figura 3.10: (a) Montagem experimental para difração de raios X por incidência rasante nos difratômetro Huber da linha XRD2 com os respectivos ângulos. (b) Esquema do braço do porta-amostra do difratômetro Huber.

O comprimento de onda da radiação foi fixado em $\lambda = 1,54971\ \text{Å}$. Na geometria GIXRD coplanar, as medidas foram realizadas com o feixe de raios X incidente mantido paralelo ao comprimento dos nanofios. O ângulo de incidência em relação à superfície foi fixado em $\alpha = 0,3^\circ$ ou 1° e o ângulo 2θ foi variado no intervalo de 25° a 80° . A contagem foi obtida para 900 pontos com 5 s de exposição por passo. Para as medidas na geometria GID não-coplanar, as amostras foram orientadas com a superfície normal rodadas no ângulo χ do difratômetro Huber em 20° (vide definição do ângulo χ na Figura 3.10b). Nesta configuração, o vetor de espalhamento \mathbf{Q} está quase paralelo ao plano da superfície da amostra sondada. Foram tomados diversos padrões GID para cada amostra, tal que a mesma era rotacionada em torno do eixo do ângulo azimute φ (ver Figuras 3.9 e 3.10) para alinhar o vetor de espalhamento \mathbf{Q} paralelo ($\varphi = 0^\circ$) ou perpendicular ($\varphi = 90^\circ$) ao eixo longitudinal dos nanofios

(previamente determinados pela marcação feita na parte de trás do substrato após medidas de AFM). Dessa forma, os padrões de difração GID foram registrados para direções no plano em varreduras radiais com o vetor de espalhamento apontando no intervalo de $\varphi = 0^\circ$ a $\varphi = 90^\circ$, permitindo assim investigar a cristalinidade dos fios em seu comprimento ou largura, respectivamente. Com o objetivo de evitar efeitos de variação do *footprint* do feixe na amostra (por se tratar de uma amostra retangular e não circular), o valor de ω foi centrado em $22,5^\circ$ e o ângulo 2θ foi variado no intervalo de 30° a 60° . A contagem foi obtida para 200 pontos com 2 s de exposição por passo. Como dito anteriormente, essa varredura pode ser descrita como uma varredura radial, ou seja, com contribuição apenas da componente q_r . Dessa forma, os difratogramas serão plotados em função da componente q_r , dada pela equação 3.2 [$q_r = \frac{4\pi}{\lambda} \sin\left(\frac{2\theta}{2}\right)$]. Os picos dos padrões de difração foram ajustados usando uma função do tipo lorentziana.

3.4.3 Medidas de magnetização

As propriedades magnéticas dos nanofios foram obtidas no Laboratório de Nanomagnetismo da Universidade de Manitoba (Canadá), durante os seis meses de doutorado sanduíche (CAPES). Foi utilizado o equipamento de medida de propriedades magnéticas (MPMS, do inglês, *magnetic property measurement system*) fabricado pela empresa americana Quantum Design. Esse instrumento consiste em quatro componentes principais supercondutores: (i) o eletroímã responsável pela geração do campo DC (máximo 5 T); (ii) as bobinas de detecção calibradas; (iii) a proteção (*shielding*) dos campos magnéticos externos; (iv) e o dispositivo SQUID. Todos esses itens do MPMS ficam imersos no Dewar de hélio líquido. No centro do eletroímã DC, as bobinas de detecção supercondutoras envolvem a câmara da amostra. À medida que a amostra é movida dentro das bobinas de detecção, há uma mudança no fluxo magnético que, por sua vez, é proporcional a magnetização \mathbf{M} da amostra (valor de M estabelecido, em geral, pela intensidade do campo magnético DC e da temperatura T de medida). Essa corrente induzida é então transmitida através de fios supercondutores para permitir o acoplamento indutivo ao detector SQUID (Figura 3.11). O dispositivo SQUID é baseado no efeito Josephson e na quantização do fluxo magnético em um circuito

supercondutor fechado. O sistema eletrônico desse dispositivo produz uma tensão de saída que é proporcional à corrente que flui na bobina de entrada, funcionando como um conversor de corrente para tensão altamente sensível. Devido ao alto grau de sensibilidade no SQUID, esse dispositivo é isolado do magneto supercondutor por um escudo (*shielding*) supercondutor [112]. Dessa forma, qualquer alteração no fluxo magnético, proveniente do movimento da amostra, resulta em uma variação na corrente persistente no circuito fechado formado pelas bobinas de detecção, pelos fios de conexão e pela bobina de entrada SQUID. Essa variação na corrente das bobinas de detecção produz variações correspondentes na tensão de saída do SQUID, que é proporcional ao momento magnético da amostra [112].

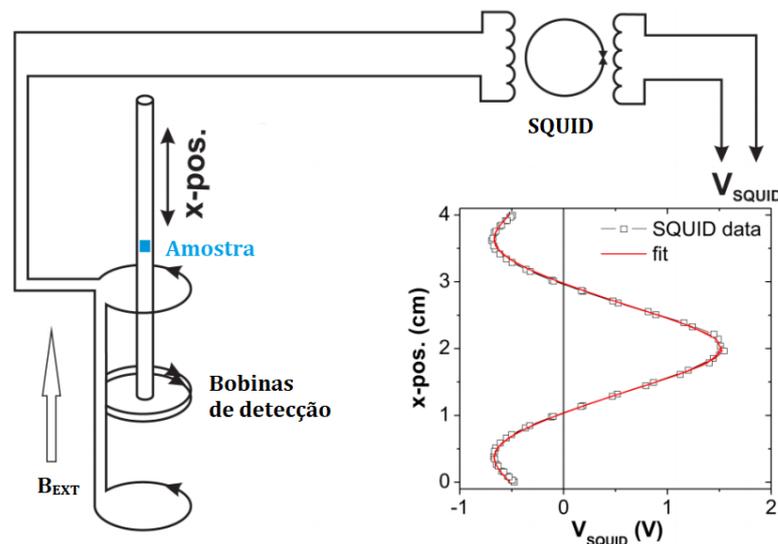


Figura 3.11: Representação esquemática de um magnetômetro SQUID [113].

Neste trabalho, foram tomados laços de histerese [curvas $M(H)$] dos nanofios de cobalto, da Série-A: $\text{Co}_{1\text{h}}$, $\text{Co}_{2\text{h}}$ e $\text{Co}_{3\text{h}}$ e da Série-B: $\text{W}_{0,5\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$, $\text{W}_{1\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$ e $\text{W}_{2\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$ em temperaturas variadas na configuração de resfriamento da amostra em campo magnético nulo (*zero field cooling* – ZFC). As curvas $M(H)$, até o estado saturado magneticamente, foram medidas para $T = 10, 50, 100, 200, 300$ e 400 K, com o campo aplicado no plano do substrato em duas orientações: paralelo (H_{\parallel}) e perpendicular (H_{\perp}) ao comprimento dos nanofios.

Curvas de magnetização em função de T [$M(T)$] também foram registradas para as duas séries, para o intervalo de temperatura de 10 a 400 K, com um campo de prova aplicado no plano do substrato paralelo ao comprimento dos nanofios ($H_{||}$). Nessas medidas $M(T)$ foram realizados dois protocolos:

- (i) Protocolo *ZFC*: a amostra é resfriada desde uma temperatura inicial (300 K), sem a presença de um H_{ap} , até a temperatura mais baixa de medida (~10 K). Em seguida, o H_{ap} de prova é então aplicado (100 Oe), e os dados de magnetização são adquiridos durante o processo de aquecimento da amostra.
- (ii) Protocolo *FC*: na presença de um H_{ap} (100 Oe), os dados de magnetização são coletados durante o processo de resfriamento da amostra até a temperatura mais baixa de medida (~10 K).

Todas as curvas $M(T)$ apresentavam caráter ferromagnético a 300 K e com uma magnetização praticamente independente de T , ou seja, o valor da temperatura de Curie (T_C) estava bem acima de 300 K. Para evitar deterioração das amostras nenhuma medida foi realizada acima de 400 K (evitar possíveis interdifusões).

Capítulo IV

Neste capítulo serão apresentados os resultados experimentais, que estão distribuídos em três seções que tratam: (i) da cinética de formação da superfície vicinal no substrato de safira, fundamental para o crescimento dos nanofios; (ii) do crescimento dos nanofios de W em função do ângulo de deposição e (iii) da deposição e propriedades dos nanofios de Co crescidos sobre safira com e sem a utilização do *buffer* (camada semente) de nanofios de W.

4 RESULTADOS

Daqui em diante todos os resultados experimentais serão apresentados no sistema centímetro-grama-segundo (CGS), uma vez que a maior parte da literatura relacionada ao tópico desta tese utiliza tal sistema. Para obter os valores das grandezas no CGS, os valores correspondentes do sistema internacional (SI) devem ser multiplicados pelos fatores de conversão. Estão exibidas na Tabela 4.1 algumas grandezas magnéticas, importantes para a discussão neste capítulo, com seus respectivos fatores de conversão [87].

Tabela 4.1: Grandezas magnéticas e unidades. Para obter os valores das grandezas no CGS, os valores correspondentes do SI devem ser multiplicados pelos fatores de conversão.

Grandeza	CGS	SI	Fator de conversão
Intensidade de campo magnético (H)	Oe	A.m ⁻¹	$4\pi / 10^3$
Momento magnético (m)	emu	A.m ²	10^3
Densidade de energia magnética (E)	erg.cm ⁻³	J.m ⁻³	10
Fator de desmagnetização (N _d)	-	-	4π
Permeabilidade do vácuo (μ_o)	G.Oe ⁻¹	H.m ⁻¹	$10^7/4\pi$

4.1 CINÉTICA DE FORMAÇÃO DA SAFIRA VICINAL

Para estudar a cinética de formação das superfícies vicinais dos substratos de safira, com *miscut angle* nominal de $0,3^\circ$, foram realizados tratamentos térmicos em temperaturas $T = 1000, 1100, 1200$ e 1300 °C durante os períodos de tempo $\tau = 5, 10, 15$ e 20 h. Os resultados das análises por AFM dos substratos de safira tratados são apresentados na Figura 4.1. As funções de auto-correlação 2D, obtidas a partir dessas imagens de AFM, também foram plotadas como inserções na Figura 4.1. Como pode ser visto nas imagens de AFM, há mudanças significativas na superfície do substrato de safira na medida em que os parâmetros T e τ são modificados.

Especificamente, nas imagens de AFM é observado que as bordas das facetas são paralelas à direção $[10\bar{1}0]$ e perpendiculares à direção nominal do *miscut* $[1\bar{2}10]$, como indicado na Figura 4.1e. O ângulo médio determinado para essas facetas foi de aproximadamente $0,3^\circ$ (por meio do perfil de imagem do AFM), o que está de acordo com o valor do parâmetro *miscut angle* nominal do substrato de safira. Também foi confirmado que as características morfológicas são reproduzíveis em todas as áreas da amostra, indicando que as amostras (substratos de safira) tratadas termicamente são homogêneas. Cabe frisar que cada condição de tratamento térmico foi realizada em, no mínimo, três pedaços diferentes de safira, com o objetivo de confirmar a reprodutibilidade da cinética responsável pela formação das superfícies vicinais.

De forma geral, dois tipos de estruturas vicinais podem ser observados nas imagens de AFM. A primeira (Figura 4.1b) é formada por um conjunto de mono-degraus com alturas de $0,216$ nm, que corresponde a $1/6$ do valor do parâmetro c da célula unitária da safira ($c = 1,299$ nm). A segunda estrutura vicinal (vide Figura 4.1n) exibe a formação de macro-degraus. Sendo assim, o processo de *step-bunching*, um dos mais importantes para a formação da superfície vicinal, é assumido ser devido às mudanças locais das densidades dos degraus durante o tratamento térmico. Nesse processo, dois ou mais mono-degraus adjacentes se empilham, levando à formação de apenas um macro-degrau com altura de um múltiplo de $c/6$ [26,64].

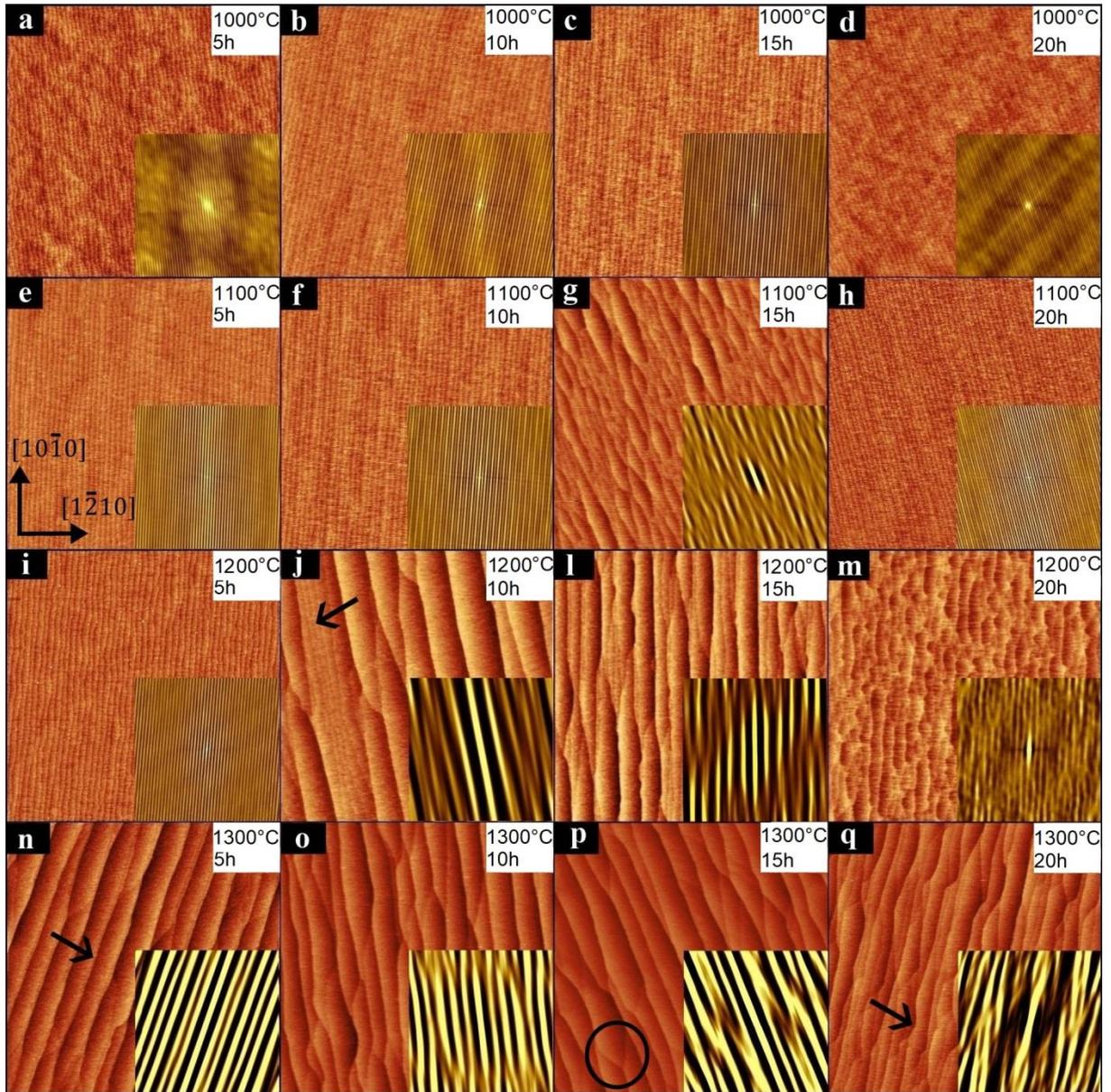


Figura 4.1: Imagens de AFM ($4 \times 4 \text{ um}^2$) dos substratos de safira tratados termicamente por $\tau = 5, 10, 15$ e 20 h nas temperaturas T de $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ (a) - (d), $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (e) - (h), $1200 \text{ }^\circ\text{C}$ (i) - (m) e $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ (n) - (q). As funções de auto-correlação 2D obtidas a partir das imagens de AFM estão nas respectivas inserções. O círculo na figura (p) destaca a formação das junções Y. As setas nas figuras (j), (n) e (q) indicam, respectivamente, um processo de *step-bunching* não concluído, um *macro-step* e uma flutuação nas bordas dos degraus [114].

Resultados experimentais relatados na literatura sugerem que o *step-bunching* é um processo ativado termicamente [26,27,63]. Nossos resultados também indicam que a temperatura de ativação do *step-bunching* pode depender do parâmetro τ , uma vez que os valores de τ , onde os macro-degraus começam a ser observados, diminuem à medida que a temperatura T aumenta [$1100 \text{ }^\circ\text{C} / 15$ h (Figura 4.1g); $1200 \text{ }^\circ\text{C} / 10$ h (Figura 4.1j); $1300 \text{ }^\circ\text{C} / 5$ h (Figura 4.1n)].

Para $T = 1000$ °C a estrutura vicinal é formada predominantemente por mono-degraus. Em $T = 1100$ °C, a evolução morfológica também se inicia com a formação de mono-degraus, no entanto, para $\tau \geq 15$ h é possível observar a ativação do processo *step-bunching* (Figura 4.1g). Além disso, pode ser notada uma morfologia com a cinética do *step-bunching* não concluída, ou seja, uma sequência alternada de macro-degraus seguida por mono-degraus. Além disso, os comprimentos longitudinais dos macro-degraus são menores quando comparados com a condição de 1200 °C/15 h (Figura 4.1l), uma vez que em $T = 1100$ °C, a difusão atômica ao longo dos terraços é menor.

Para $T = 1200$ °C, o processo *step-bunching* é ativado com 10 h de tratamento, mas a temperatura também não é suficientemente alta para que esse processo seja concluído de forma uniforme em toda a superfície (veja a seta na Figura 4.1j). Para 20 h de tratamento, a superfície se torna irregular (Figura 4.1m) e as estruturas vicinais não são mais vistas (os terraços ficam com um aspecto de pequenas ilhas alongadas de diferentes tamanhos). Tal observação pode ser atribuída à coalescência dos degraus, que passa pela formação de ilhas locais (terraços com pequeno comprimento transversal), seguido pelo transporte de massa dessas ilhas para os terraços adjacentes, produzindo uma redução da altura do degrau e largura do terraço, como mencionado por Ribic e Bratina [28]. Portanto, a redução dos comprimentos dos terraços, para longos tempos de tratamento térmico, parece ser uma característica do substrato de safira com um *miscut angle* menor do que 0,6°; este fato está de acordo com outros resultados relatados na literatura [28,64].

Para $T = 1300$ °C, a energia térmica é maior e já é suficiente para que o processo de *step-bunching* seja concluído de forma uniforme na superfície da amostra (morfologia composta por macro-degraus em toda superfície) com pouco tempo de tratamento ($\tau = 5$ h). Esses resultados podem ser explicados assumindo o que é relatado por Kurnokisov *et al.* [27]. Nesse trabalho, os autores consideram que o processo de *step-bunching* é um fenômeno intermediário que precede o processo de *step-faceting* e sua taxa de desaparecimento está intrinsecamente relacionada ao *miscut angle* Ω do substrato de safira e à temperatura T de tratamento térmico. Então, com o aumento do tempo de tratamento τ , a morfologia superficial evolui para condições em que o processo de *step-faceting* é intensificado. Tal processo consiste

na mudança de direção de uma fração do degrau para outra orientação de baixo índice cristalográfico [27,63,64].

Como foram observados (ao longo da direção longitudinal dos macros-degraus) com nossos resultados de AFM, os terraços são frequentemente bloqueados por junções em forma de Y (círculo na Figura 4.1p), ou seja, regiões da superfície vicinal em que vários degraus estão convergindo. Nas regiões próximas a essas “fusões Y”, os degraus paralelos mudam de direção (*step-faceting*); um processo que segue esquematicamente um movimento semelhante a um “zíper” [65]. Assim, a evolução temporal da morfologia da safira é conduzida pela minimização da energia livre da superfície, que está associada à formação de novas facetas com diferentes orientações e/ou com flutuação das bordas dos degraus, como indicado pela seta na Figura 4.1q [115].

Como discutido na seção 3.4.1, a ACF-2D é uma importante ferramenta pela qual é possível obter os parâmetros quantitativos a respeito do ordenamento de uma superfície vicinal. Os principais parâmetros foram definidos no Capítulo 3 e são eles: comprimento de correlação (ϵ), periodicidade lateral (L) e dispersão lateral (Z). Na Figura 4.2 são mostrados os comportamentos de tais parâmetros [obtidos a partir da análise da ACF-2D em imagens de AFM ($10 \times 10 \text{ um}^2$)] dos substratos de safira tratados termicamente. Em geral, as amostras tratadas em $T \leq 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ apresentam valores baixos para os parâmetros ϵ e L , indicando que as estruturas vicinais são formadas principalmente por mono-degraus. Para $T = 1200$ e $1300 \text{ }^\circ\text{C}$, por outro lado, valores maiores para os parâmetros ϵ e L foram obtidos, o que está associado à ativação do processo de *step-bunching*, uma vez que, a formação dos macros-degraus se inicia, aumentando então a periodicidade lateral (L) dos terraços. No entanto, quando o processo de *step-bunching* não está completo sobre toda a superfície da amostra, a dispersão lateral (Z) é relativamente alta, conforme observado, principalmente, nas amostras tratadas a $T = 1200 \text{ }^\circ\text{C}$ e com $\tau = 10$ e 15 h, as quais apresentaram um valor de $Z \approx 45 \%$.

Para $T = 1200$ e 1300 °C, as amostras formadas por macro-degraus têm uma tendência de redução do comprimento de correlação ε à medida que o valor de τ aumenta. Devido à ativação do processo de *step-faceting* nas superfícies vicinais, o parâmetro ε pode ser associado às junções Y, uma vez que, a ordem dos macro-degraus é perdida nesses locais ao longo da direção $[10\bar{1}0]$. Dessa forma, esse comportamento (formação de junções Y) pode ser entendido como uma intensificação do processo de *step-faceting*, que favorece o aumento da densidade de junções do tipo Y, bem como um aumento das flutuações nas bordas, que estão relacionadas aos altos valores das dispersões laterais Z, como exibido na Figura 4.2c.

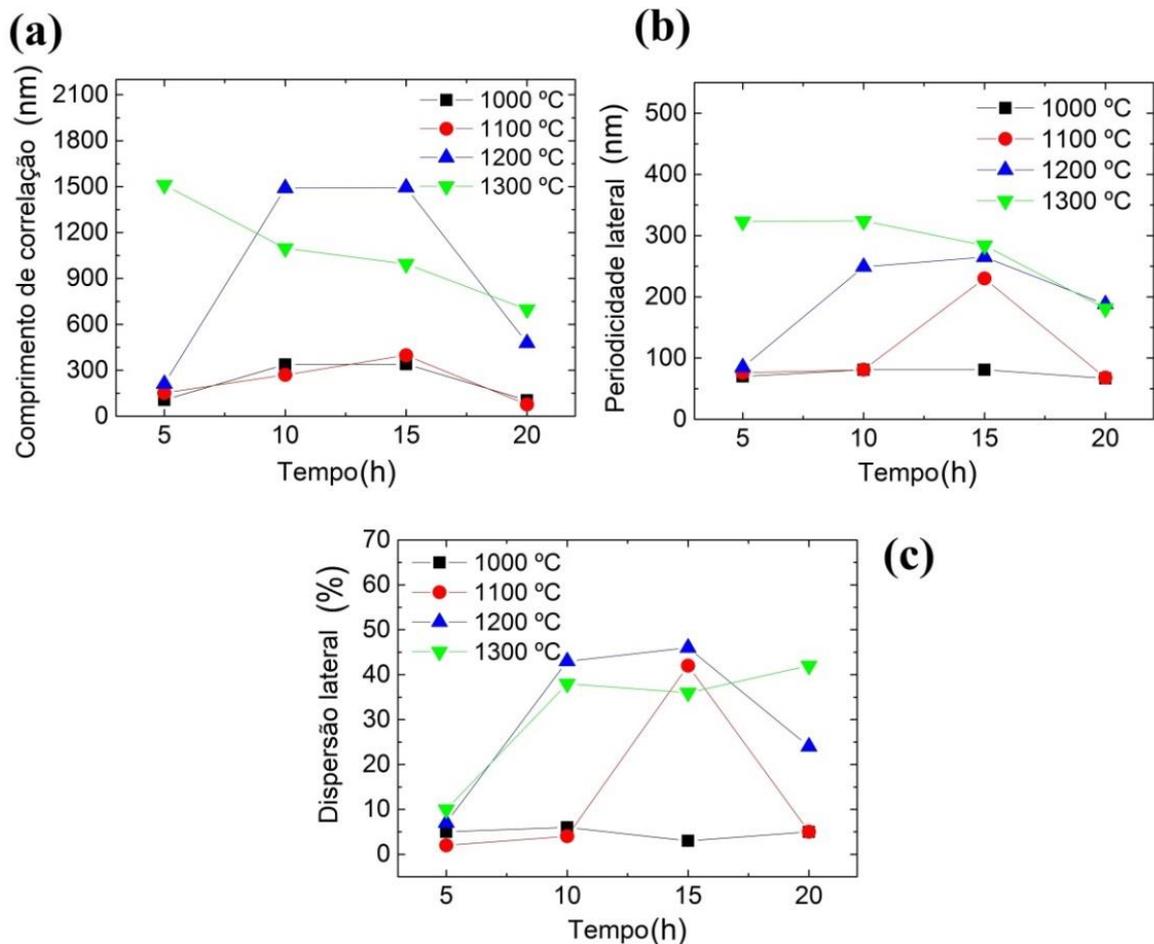


Figura 4.2: (a) Comprimento de correlação ε para direção $[10\bar{1}0]$, (b) periodicidade lateral média L para direção $[1\bar{2}10]$ e (c) dispersão lateral Z, obtidos através da análise de ACF-2D em imagens de AFM ($10 \times 10 \mu\text{m}^2$) [114].

Para $T = 1300 \text{ °C}$ e $\tau = 5 \text{ h}$ (Figura 4.1n), os parâmetros ACF-2D indicam estruturas vicinais com terraços fortemente correlacionados (alto valor de comprimento de correlação) e com baixa dispersão lateral Z . Tal resultado confirma a uniformidade 1D de longo alcance dessa superfície vicinal e, conseqüentemente, a condição de tratamento térmico para o substrato de safira (com $\Omega = 0,3^\circ$) adequada para sua utilização para o crescimento de nanoestruturas ordenadas. Logo, essa condição de tratamento térmico ($T=1300 \text{ °C}$ e $\tau =5 \text{ h}$) foi utilizada para a preparação de todos os substratos de safira vicinal utilizados neste trabalho de tese para o crescimento de nanoestruturas, cujos resultados serão apresentados a seguir.

4.2 NANOESTRUTURAS DE W EM FUNÇÃO DO ÂNGULO DE DEPOSIÇÃO β

Como dito acima, a imagem de AFM da safira tratada a 1300 °C por 5 h (Figura 4.3a) apresenta uma superfície vicinal ordenada e bem distribuída, com a altura dos degraus dentro da faixa de $0,4$ a $0,9 \text{ nm}$, a periodicidade lateral (L) de 323 nm e uma rugosidade quadrática média da superfície (R_{rms}) de aproximadamente $0,1 \text{ nm}$. Diferentes morfologias (analisadas por AFM) do W depositado por 1 h sobre a safira vicinal são apresentadas na Figura 4.3 (b – e). As deposições foram realizadas variando a quantidade de átomos de W que atinge o substrato, ajustando o ângulo de entrada β em valores de 57° ; 5° ; 2° ; $0,3^\circ$, como indicado na Figura 4.3. Os perfis das imagens de AFM (linhas indicadas nas imagens) são plotados no lado direito da Figura 4.3. É importante dizer que o efeito de alargamento lateral do perfil dos nanofios (devido ao efeito de convolução sonda-amostra do AFM) foi avaliado, seguindo os critérios reportados na literatura [116]. Por meio de considerações relatadas por Canet-Ferrer *et al.* [117], o desvio no processo de convolução sonda-amostra foi estimado em $\sim 3,0 \text{ nm}$. Este valor é consistente, já que a altura dos nanofios é pequena e a sonda do AFM tem bordas íngremes (ângulo nominal de $\sim 82^\circ$), ou seja, a região mais importante do ápice da sonda está envolvida na geração das imagens [116]. Portanto, os valores das larguras dos nanofios deste trabalho foram corrigidos por este valor de 3 nm .

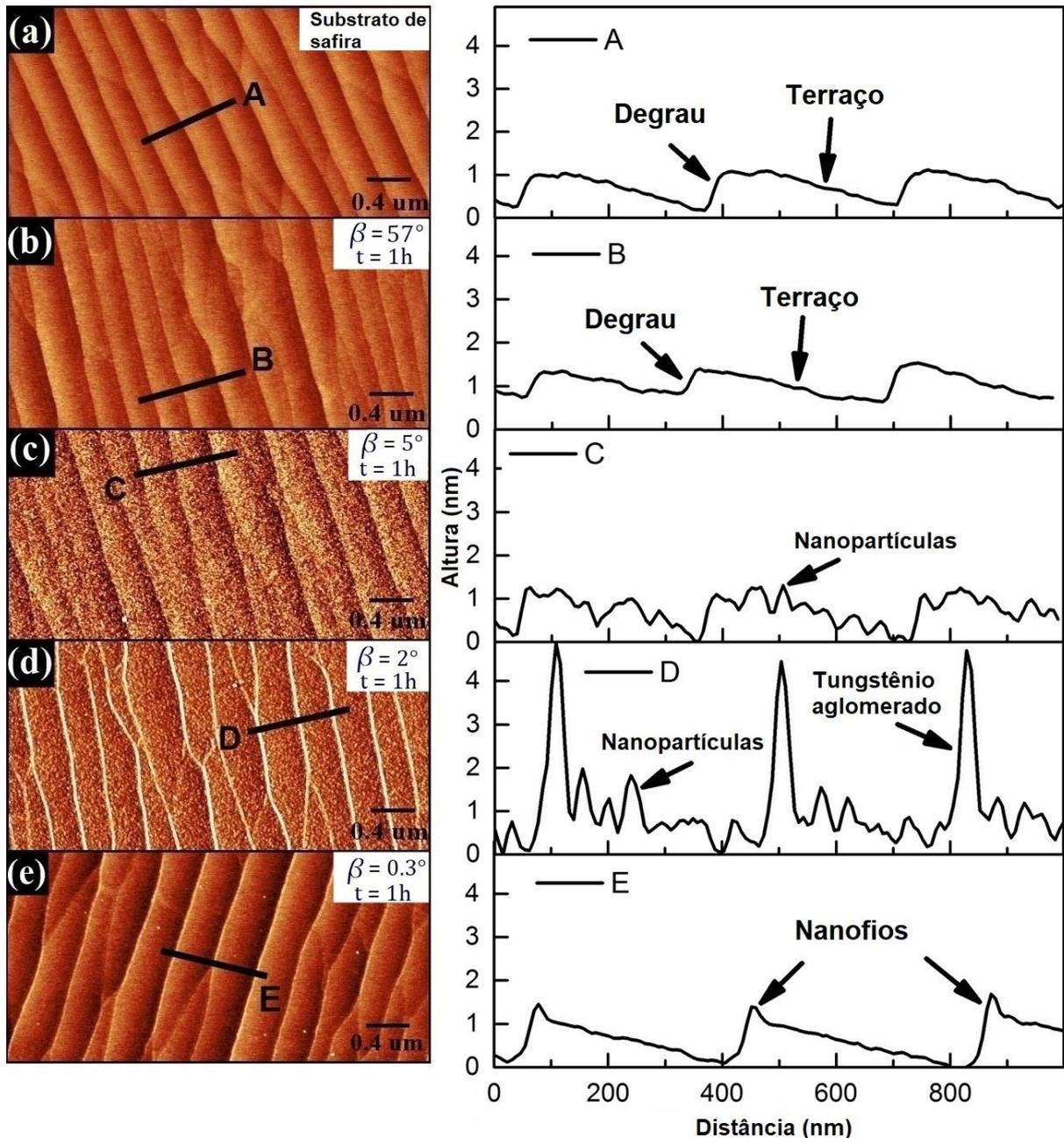


Figura 4.3: Do lado esquerdo: imagens de AFM ($4 \times 2 \mu\text{m}^2$) (a) apenas do substrato de safira tratado a $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ por 5 h e com tungstênio depositado durante 1 h mas com diferentes ângulos β [57° , 5° , 2° e $0,3^\circ$, respectivamente, (b-e)] . Do lado direito: perfil da linha transversal de alturas [114].

Para a deposição com $\beta = 57^\circ$ (Figura 4.3b), a “camada” de W depositada apresenta uma superfície vicinal com uma periodicidade L de 320 nm e uma rugosidade semelhante à superfície do substrato, ou seja, R_{rms} com um valor de 0,1 nm e degraus no intervalo de 0,4 a 0,9 nm de altura. Esses resultados podem indicar um mecanismo de crescimento no regime de não equilíbrio devido a uma alta taxa de

deposição [87]. Quando $\beta = 5^\circ$ (Figura 4.3c), a morfologia da superfície começa a apresentar nanopartículas (NPs) de W com formato quase-esférico nas superfícies dos terraços e com aumento da rugosidade para 0,7 nm. Isso sugere que na condição de deposição em que $\beta = 5^\circ$, o mecanismo de crescimento das estruturas sobre o substrato vicinal leva à formação de ilhas nos terraços (a energia da superfície da interface safira\vácuo é menor do que a interface safira\W). De acordo com a equação 3.1 ($\phi_{ef} = \phi \cdot \sin\beta$), quando o valor do ângulo de deposição β diminui, há uma diminuição da taxa de deposição, favorecendo o processo de relaxamento atômico para posições correspondentes à energia potencial mínima; um mecanismo que é característico desse modo de crescimento [87].

Para a condição de deposição em que $\beta = 2^\circ$ (Figura 4.3d), a superfície é formada por NPs de W nos terraços com um valor de $R_{ms} = 0,5$ nm. Há também uma formação de aglomerados atômicos devido ao efeito *shadowing*; claramente visto no respectivo perfil de altura. Considerando que o feixe do *sputtering* de W é orientado em nossa geometria modificada, existe uma interação geométrica entre os átomos incidentes e as bordas da superfície da safira que favorece a formação de *clusters* de W; nesse caso, com uma altura de 4,5 nm e largura média de 35 nm ao longo das bordas.

Finalmente, para a condição de deposição em que o ângulo $\beta = 0,3^\circ$ (condição de $\beta \approx \Omega$), o vapor de W foi depositado principalmente nas bordas dos degraus, resultando em nanofios planares (com altura de 1,3 nm e largura de 27 nm) ao longo da superfície vicinal da safira (Figura 4.3e). Assim, foi demonstrado que é possível produzir nanofios em superfícies vicinais usando o sistema *magnetron sputtering* com geometria confocal desde que algumas adaptações sejam realizadas no sistema. As principais adequações foram: montagem do substrato em uma placa inclinada e o deslocamento vertical do porta-amostra para atingir diferentes regiões do cone de vapor do material ejetado do *magnetron*. Dessa maneira, foi possível obter feixes incidentes colimados e com baixas taxas de deposição; condições necessárias para preparação de nanofios usando, por exemplo, MBE [29].

A fim de compreender o efeito do tempo de deposição na formação de nanofios de W, foram preparadas amostras adicionais em que as deposições de W foram realizadas para $\beta = 0,3^\circ$, durante 0,5 h (Figura 4.4a) e 2 h (Figura 4.4b). Está claro,

tomando os resultados apresentados nas Figuras 4.4 (a-b) e 4.3e, que a mudança no tempo de deposição modifica os tamanhos dos nanofios. Quando o W é depositado durante 0,5 e 2,0 h, as alturas e larguras médias dos nanofios formados são respectivamente: 1,2 e 24 ou 2,2 e 36 nm. Esses valores são diferentes daqueles obtidos com a deposição de 1 h, descritos anteriormente. Logo, na condição $\beta \approx \Omega$, é possível controlar o tamanho dos nanofios formados variando o tempo de deposição.

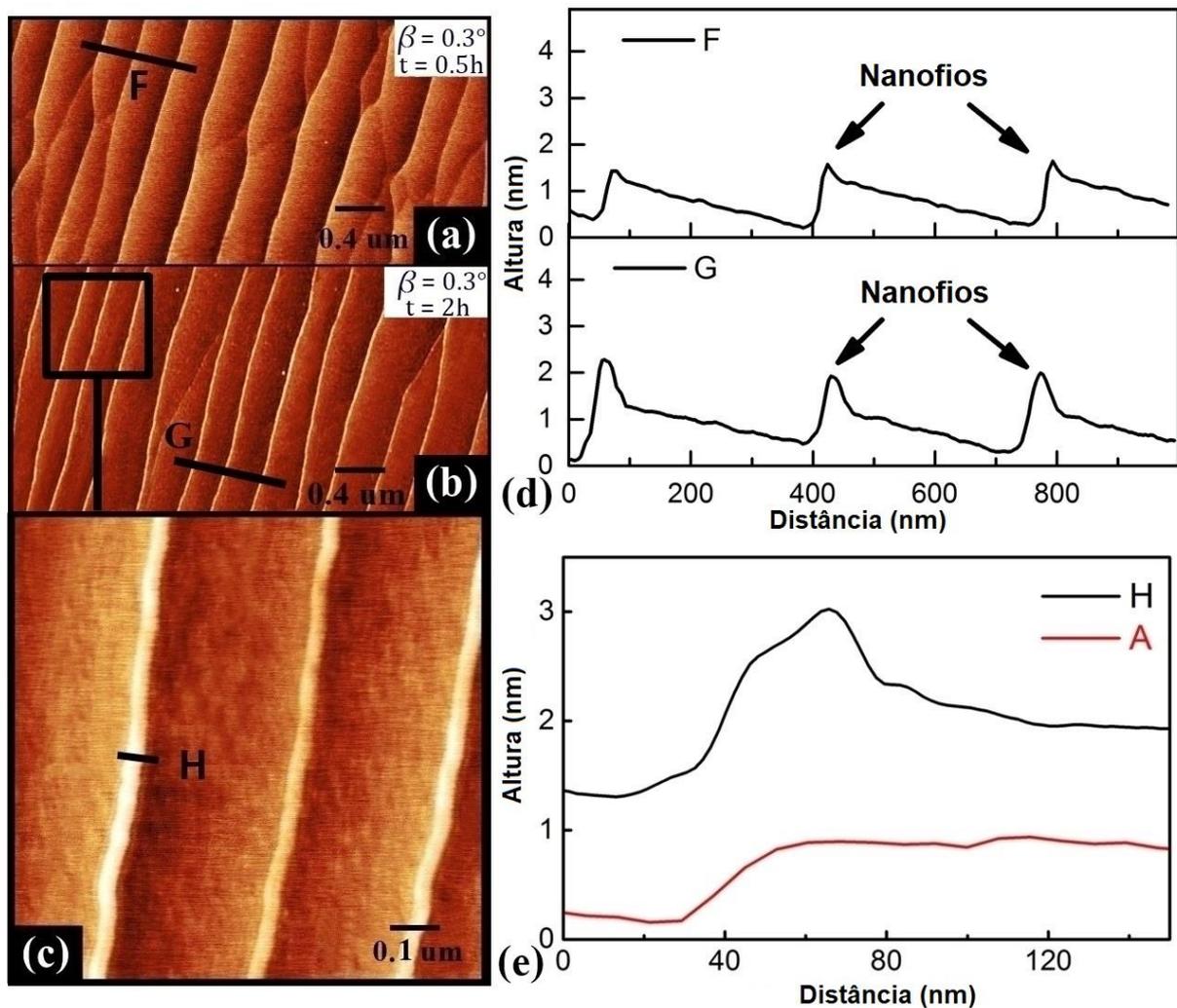


Figura 4.4: Imagens de AFM ($4 \times 2 \mu\text{m}^2$) de tungstênio crescido para $\beta = 0,3^\circ$ (em torno do valor do *misct angle* do substrato de safira) em diferentes tempos de deposição: (a) 0,5 h e (b) 2 h. Em (c) é apresentada a imagem de AFM ($1 \times 1 \mu\text{m}^2$) da área delimitada em (b). Em (d) é exibido o perfil da linha da imagem de AFM. Em (e) são comparados os perfis do substrato de safira (A) e dos nanofios de tungstênio (H) [114].

Na Figura 4.4e é apresentada uma comparação do perfil de altura dos nanofios de W com o substrato de safira, onde uma deposição preferencial de W em regiões específicas da superfície vicinal do substrato pode ser observada. Esse fenômeno pode ser atribuído aos seguintes fatores: (i) uma intensificação do efeito *shadowing*, uma vez que o sombreamento de degraus produz áreas onde o feixe incidente não pode atingir; (ii) a mobilidade dos átomos adsorvidos na superfície é relativamente baixa em temperatura ambiente, inibindo a difusão atômica que poderia ocupar vacâncias de superfície/interface; (iii) a baixa taxa de deposição para $\beta = 0,3^\circ$, que favorece o processo de relaxamento atômico para posições correspondentes à energia potencial mínima. Portanto, nas bordas dos degraus, onde existem várias regiões de alto grau de ligação, o efeito de nucleação atômica responsável pela formação das fases cristalinas é induzido, como é visto na Figura 4.5.

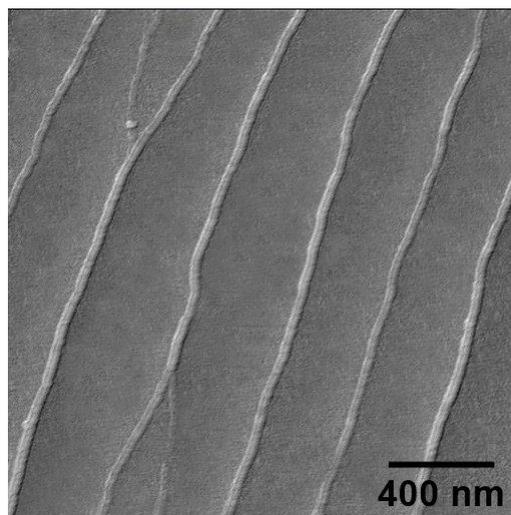


Figura 4.5: Imagem de sinal de deflexão AFM ($2 \times 2 \mu\text{m}^2$) de nanoestruturas de tungstênio crescidas em deposição rasante para um valor de $\beta = 0,3^\circ$ durante 2 h de deposição sob substrato de safira tratada a 1300°C por 5 h [114].

4.3 NANOFIOS DE COBALTO

4.3.1 Caracterização da Morfologia Superficial

Na Figura 4.6 são apresentadas algumas imagens de AFM dos nanofios de cobalto depositados em diferentes tempos sobre substrato de safira vicinal $\text{Co}_{1\text{h}}$ (a), $\text{Co}_{2\text{h}}$ (b) e $\text{Co}_{3\text{h}}$ (c) [lado esquerdo da Fig. 4.6] ou sobre os nanofios de tungstênio também crescidos sobre os substratos de safira vicinal em diferentes tempos $\text{W}_{0,5\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$ (d)

W_{1h}/Co_{3h} (e) e W_{2h}/Co_{3h} (f) [lado direito da Fig. 4.6]. Os nanofios de Co e de W foram depositados na condição de $\beta = 0,3^\circ$. A partir dessa figura, é constatado que as nanoestruturas de Co são formadas ao longo de toda a extensão das bordas dos degraus da superfície vicinal. Essa condição é definida por nossa configuração de crescimento, na qual o feixe de vapor atômico é orientado para a direção ascendente da borda do degrau (vide seção anterior). Portanto, os nanofios seguem o padrão de superfície da safira vicinal (tratada a $T = 1300^\circ\text{C}$ por $\tau = 5\text{ h}$), com uma periodicidade lateral média de 323 nm e comprimento médio de 1500 nm (comprimento de correlação).

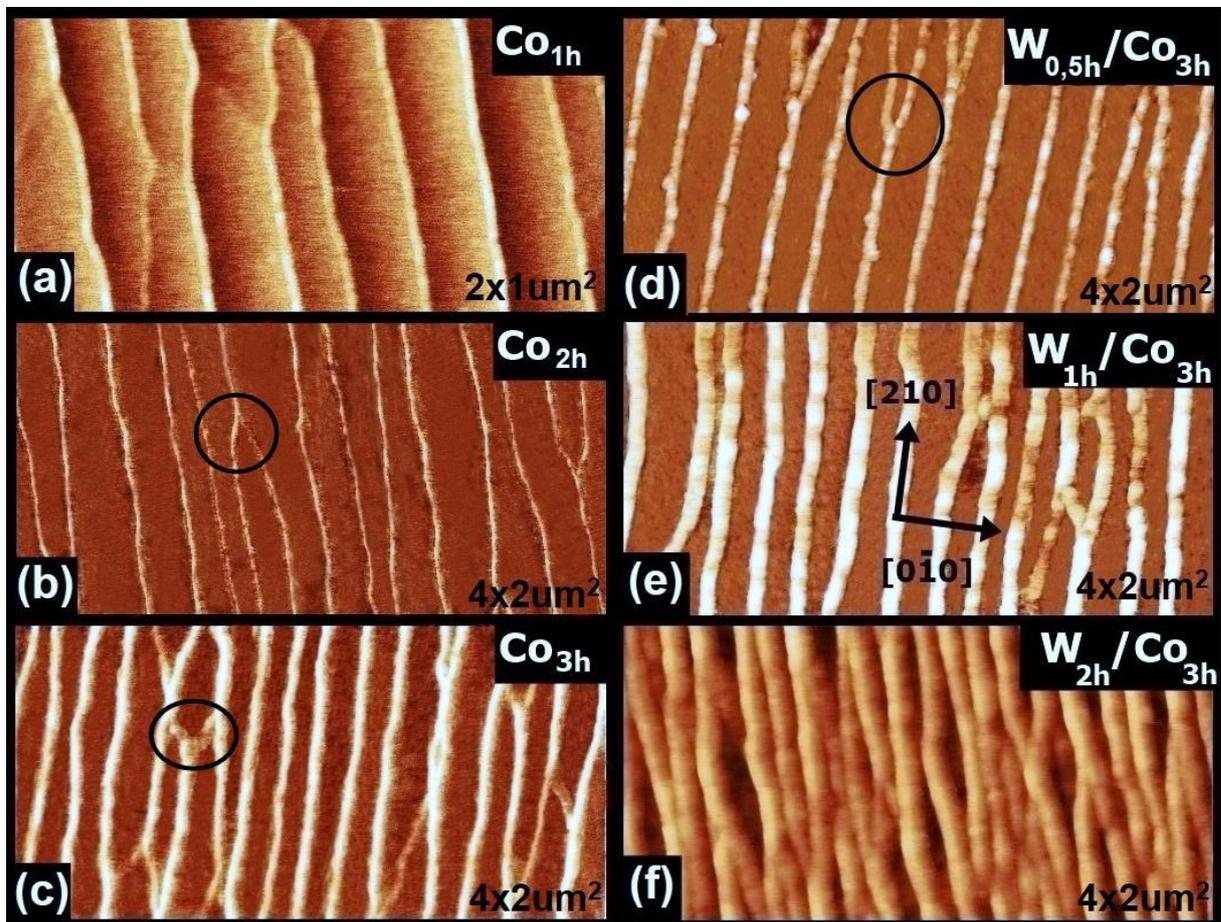


Figura 4.6: (Lado esquerdo) Imagens de AFM dos nanofios de cobalto crescidos sobre substrato de safira vicinal para $t_{Co} = 1\text{ h}$ (a), 2 h (b) e 3 h (c). (Lado direito) Imagens de AFM dos nanofios de cobalto depositados por 3 h ($t_{Co} = 3\text{ h}$) sobre *buffers* de W preparados para t_W : $0,5\text{ h}$ (d), 1 h (e) e 2 h (f). Todas as imagens são apresentadas para uma varredura de $4 \times 2\text{ um}^2$, com exceção da Figura (a) que é exibida em uma varredura de $2 \times 1\text{ um}^2$. Nos círculos são destacadas as junções Y dos nanofios. Os nanofios de Co e de W foram crescidos na condição de $\beta = 0,3^\circ$.

Primeiramente será destacada uma característica relevante da morfologia superficial dos nanofios que é observada em todas as amostras e está intrinsecamente correlacionada ao substrato de safira vicinal. As imagens de AFM [3D para a amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$ (Figura 4.7) e 2D para as demais amostras (Figura 4.6)] sugerem que os nanofios de cobalto são orientados paralelamente ao longo das bordas dos degraus, mas existe uma perda desta periodicidade (descontinuidade) que ocorre ao longo do comprimento do fio com a formação de junções do tipo Y [marcadas por círculos na Fig. 4.6 (b-d)]. Nas regiões próximas a essas junções os nanofios paralelos mudam de direção; uma morfologia que segue esquematicamente um padrão do tipo “zíper”. A partir da análise desse padrão morfológico foi estimado que ~72 % do comprimento das nanoestruturas está orientado ao longo da direção cristalográfica [210] da safira (vide indicação na Figura 4.6e). Por outro lado, ~28 % do comprimento dos nanofios possui um desvio angular médio de $\pm 20^\circ$ com relação à direção [210] da safira, tal desvio é responsável pela criação das junções do tipo Y, como mencionado acima. Essa é uma característica que é observada em todas as amostras. Por ser um material magnético, essas junções do tipo Y podem influenciar na forma das curvas de $M(H)$, mas a maior contribuição, quando o campo magnético estiver aplicado ao longo dos fios, vem dos nanofios crescidos paralelamente à direção [210] da safira. Além disso, a quantidade de material depositada nesses desvios (Figura 4.7) é menor do que a quantidade ao longo do nanofio (espessura do nanofio na junção Y é menor), levando a uma contribuição menor para as propriedades magnéticas dos nanofios.

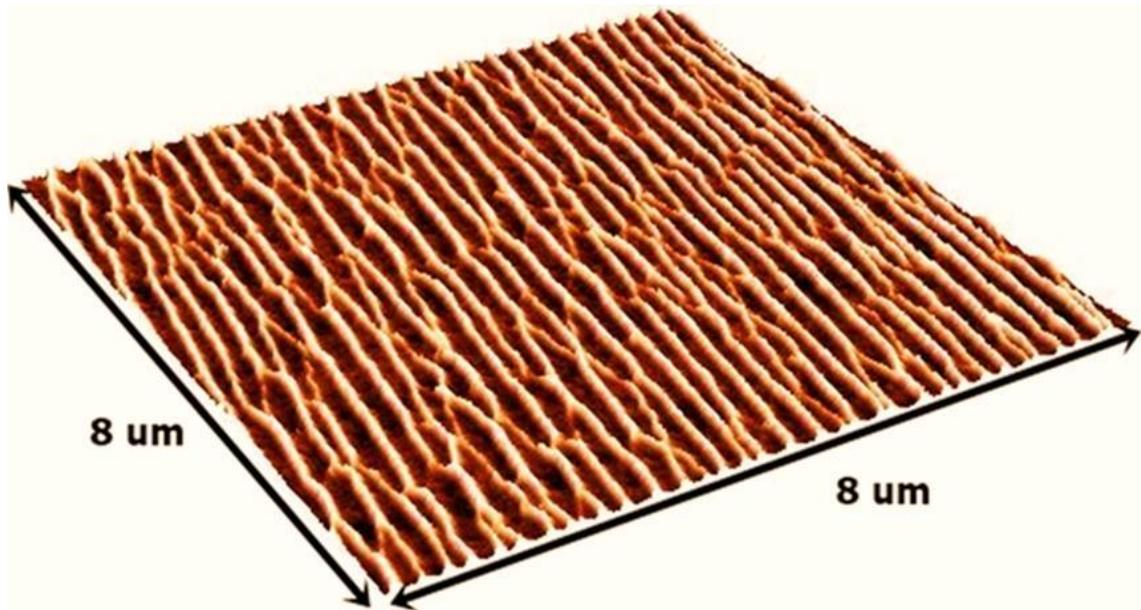


Figura 4.7: Imagem tridimensional (3D) de AFM da amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$ em uma varredura de $8 \times 8 \text{ um}^2$.

A largura (w_{Co}) e a espessura (h_{Co}) dos nanofios de Co foram calculadas e estão apresentadas na Tabela 4.1. Essas dimensões (w_{Co} e h_{Co}) foram determinadas com base nas medidas de AFM e nas taxas de deposição. Quando as nanoestruturas de Co são depositadas diretamente sobre a safira vicinal, suas dimensões (w_{Co} e h_{Co}) são basicamente controladas pelo próprio tempo de deposição do cobalto (t_{Co}). Para o caso das amostras de nanofios de Co depositados sobre os nanofios de W (com t_{Co} fixo em 3 h), diferentes valores de w_{Co} e h_{Co} são determinados pelo controle do tempo de deposição do W (t_{W}).

Tabela 4.1: Espessura h_{Co} e largura w_{Co} dos nanofios de cobalto depositados com e sem a presença do nanofio *semente* de tungstênio (*buffer*).

Amostras	Espessura do cobalto (nm)	Espessura do tungstênio (nm)	Largura (nm)
$\text{Co}_{1\text{h}}$	$1,0 \pm 0,2$	-	36 ± 4
$\text{Co}_{2\text{h}}$	$1,8 \pm 0,2$	-	56 ± 6
$\text{Co}_{3\text{h}}$	$2,9 \pm 0,3$	-	90 ± 8
$\text{W}_{0,5\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$	$2,3 \pm 0,2$	$3,5 \pm 0,5$	120 ± 9
$\text{W}_{1\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$	$1,9 \pm 0,2$	$6,0 \pm 0,6$	143 ± 8
$\text{W}_{2\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$	$1,3 \pm 0,2$	$8,0 \pm 0,6$	213 ± 9

De acordo com os dados da Tabela 4.1, à medida que o parâmetro t_w aumenta, os nanofios de Co vão se tornando mais largos e menos espessos. Esses resultados podem ser explicados considerando as energias superficiais livres γ do Al_2O_3 , Co e W, que são respectivamente $\gamma = 1,4, 2,7$ e $3,5 \text{ J.m}^{-2}$ [87]. Dessa forma, quanto maior a energia superficial do substrato ou da camada semente relativa ao do filme a ser depositado, mais forte é a tendência desse material ser depositado de forma homogênea [87]. Então, o uso dos nanofios de W como uma camada semente ($\gamma_w > \gamma_{\text{Co}}$) favorece uma boa condição para o crescimento uniforme dos nanofios de Co, pois a energia superficial diminuirá após a deposição do Co sobre o W. No caso do crescimento do Co diretamente sobre a safira (Al_2O_3), a energia superficial aumenta e, conseqüentemente, os átomos de Co preferirão se agrupar ao invés de se espalhar sobre os terraços do substrato de safira. Além disso, sob essa resolução do AFM, os nanofios apresentam uma característica morfológica não uniforme ao longo de seus comprimentos. Considerando que essas imagens de AFM não apresentam artefatos de medida [118], essas nanoestruturas de Co parecem um conjunto de grãos semelhantes a cilindros em regime de percolação (Figura 4.6d-e).

4.3.1 Caracterização Estrutural

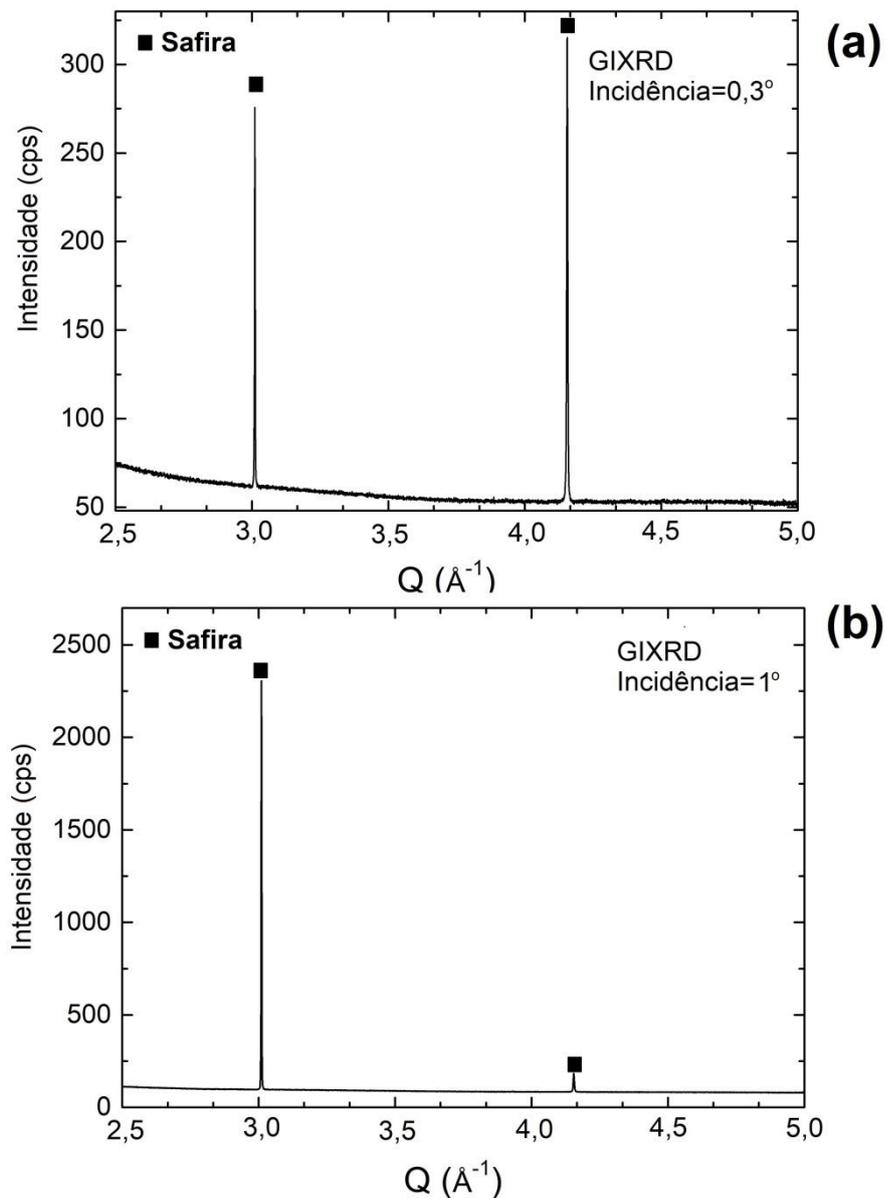


Figura 4.8: Padrões de GIXRD da amostra de nanofios de cobalto (Co_{3h}) mais espessos depositados sobre a safira vicinal; geometria coplanar com ângulo de incidência α de (a) $0,3^\circ$ e (b) 1° .

Na Figura 4.8 são apresentados dois padrões GIXRD dos nanofios de Co mais espessos depositados sobre a safira vicinal. Esses padrões da amostra Co_{3h} foram obtidos na geometria coplanar para dois ângulos distintos de incidência da radiação [$\alpha = 0,3^\circ$ (a) e $\alpha = 1^\circ$ (b)].

Nenhum pico de Bragg das fases fcc ou hcp do Co foi observado nos padrões GIXRD da Figura 4.8, sendo um indicativo de que não há planos de Bragg dessas fases de Co paralelos ao plano do substrato. Indiretamente é possível inferir que a amostra pode ser altamente texturizada em outra direção, já que as imagens de AFM mostram presença de nanofios de Co. Por outro lado, a partir da análise do padrão GIXRD para a amostra W_{2h}/Co_{3h} (Figura 4.9), foi possível identificar que o *buffer* de W cresceu com uma estrutura cúbica bcc ($W-\alpha$) com a textura (110). De fato, a maior parte das publicações que reporta a produção do tungstênio nanoestruturado relata o crescimento, principalmente, da fase α -W por ser esta sua fase mais estável energeticamente [80,81].

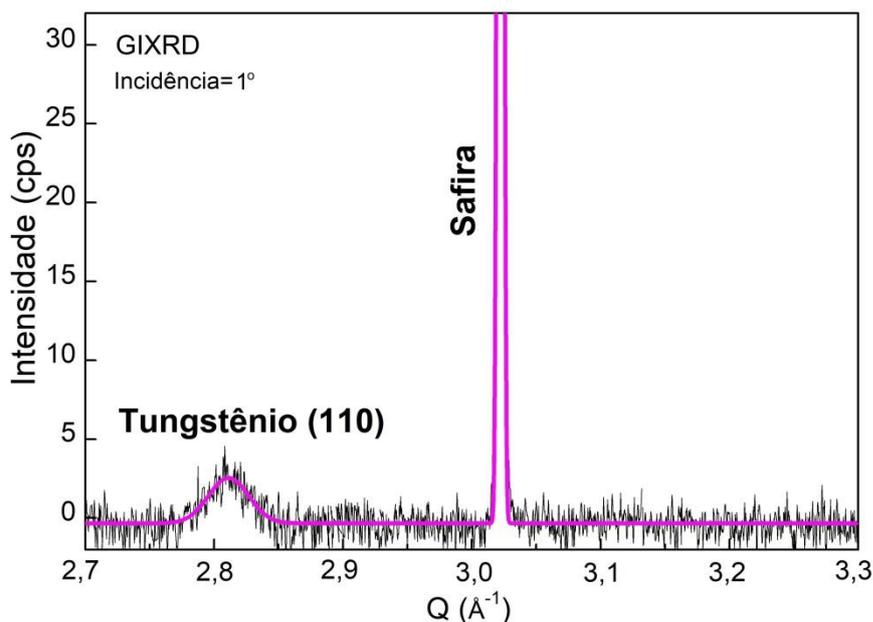


Figura 4.9: Varredura na geometria GIXRD coplanar em um ângulo de incidência de 1° para a amostra W_{2h}/Co_{3h} . A linha de cor magenta é o ajuste dos picos de Bragg.

A questão da textura cristalográfica das nanoestruturas de Co foi investigada tomando padrões de difração na geometria GID não coplanar (busca da textura de fibra). Em particular, padrões GID foram tomados variando o ângulo azimutal φ , tal que $\varphi = 0^\circ$ foi definido com relação à direção [210] da safira. Dessa forma, enquanto que $\varphi = 0^\circ$ reflete o fato de que o vetor de espalhamento é paralelo ao comprimento dos nanofios, para $\varphi = 90^\circ$, o vetor de espalhamento é perpendicular aos seus comprimentos, ou seja,

perpendicular à direção [210] da safira. Na Figura 4.10 é plotado um conjunto de varreduras radiais GID no intervalo $0^\circ \leq \varphi \leq 90^\circ$ para a amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$. No Apêndice A desta tese são exibidos os demais padrões GID tomados para as amostras $\text{Co}_{1\text{h}}$, $\text{Co}_{2\text{h}}$ e $\text{W}_{2\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$; padrões estes que apresentam características similares as que serão descritas para a amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$ (Figura 4.10).

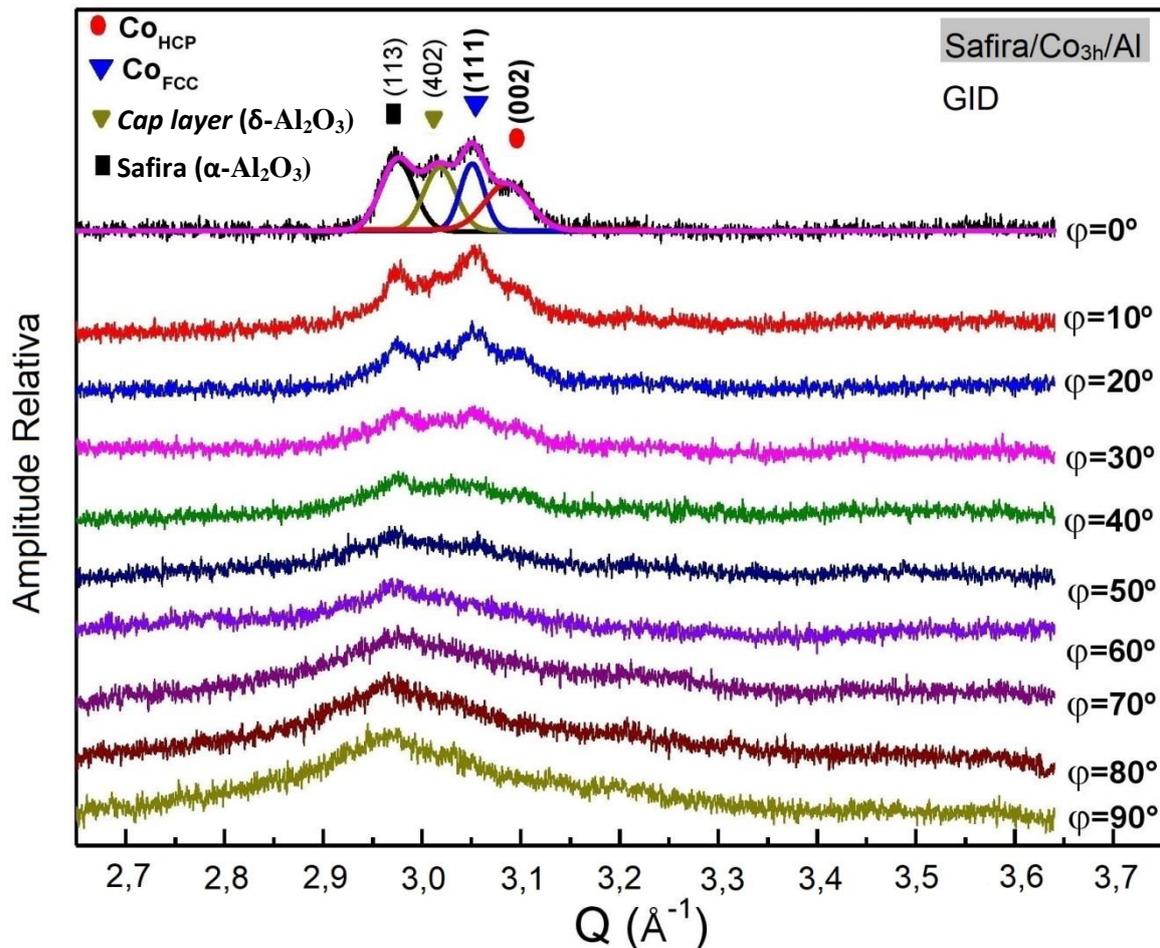


Figura 4.10: Varreduras radiais na geometria GID não coplanar para a amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$ para diferentes valores do ângulo φ , que é o ângulo entre a direção longitudinal dos nanofios (direção [210] Al_2O_3) e o vetor de espalhamento \mathbf{Q} (direção sondada). Para a varredura com $\varphi = 0^\circ$ é mostrado a deconvolução dos picos de difração com as fases identificadas e indicadas na figura [119].

Estes padrões, principalmente aquele em que $\varphi = 0^\circ$, apresentam um conjunto de picos de Bragg identificados como sendo das fases fcc (triângulo azul) e hcp (círculo vermelho) do Co, do substrato de safira ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, quadrado preto) e do *cap layer* ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, círculo verde). A fase $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ foi formada pela oxidação natural do filme fino de Al de 3 nm (*cap layer*) depositado sobre

todos os nanofios após as medidas de AFM. Em particular, o pico de difração (113) do substrato de safira foi visto em todos os valores de ângulos φ , enquanto que o (402) do *cap layer* apareceu apenas em alguns dos padrões GID da Figura 4.10. Para $0^\circ \leq \varphi \leq 40^\circ$, os padrões GID exibem as reflexões de Bragg das fases hcp e fcc do Co, que têm suas intensidades diminuídas à medida que o valor de φ aumenta. Para $\varphi \leq 40^\circ$, nenhum pico de Bragg dessas fases do Co é visto nos padrões GID. Isto sugere que esses nanofios são compostos por estruturas fcc e hcp com texturas de fibra [111] e [002], respectivamente. Combinando os resultados das Figuras 4.10 e 4.6, o cenário emergente mais provável é que os arranjos estruturais dos nanofios de Co têm uma distribuição axial orientada próximo à direção [210] Al_2O_3 ; mas alguns deles podem se afastar dessa direção até um deslocamento angular máximo de $\pm 20^\circ$.

Os resultados das varreduras radiais GID para as amostras $\text{Co}_{1\text{h}}$, $\text{Co}_{2\text{h}}$, $\text{Co}_{3\text{h}}$, $\text{W}_{2\text{h}}/\text{Co}_{3\text{h}}$ e para o substrato de safira, registrados com o vetor de espalhamento mantido paralelo ao comprimento dos nanofios ($\varphi = 0^\circ$), são respectivamente apresentados na Figura 4.11(a-e). Além disso, os comportamentos das intensidades de reflexão de Bragg do Co fcc e hcp (normalizados pelos respectivos fatores estruturais [106]) em função do tempo de deposição estão representados na Figura 4.11f.

Existe uma superposição do pico de Bragg do óxido de alumínio (402) com o do Co-hcp (002) que, conseqüentemente, “esconde” o pico (111) do Co-fcc para as amostras $\text{Co}_{1\text{h}}$ e $\text{Co}_{2\text{h}}$ (Figura 4.11a-b). Adicionalmente, a presença do pico de Bragg (111) do Co-fcc é nítida no padrão GID da amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$. Dessa forma, o modelo sugerido para os nanofios de Co (contendo as fases fcc e hcp) é baseado nas seguintes observações experimentais: (i) a linha de base dos padrões GID em valores próximos a $Q = 3,06 \text{ \AA}^{-1}$ está deslocada para cima; (ii) os ajustes dos padrões GID das amostras, sem a presença da fase fcc, apresentaram valores de erro (χ^2 , *chi-square*) mais altos do que os ajustes usando as duas fases do Co; (iii) o plano fcc (111) está presente na amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$; (iv) resultados da literatura reportam o crescimento do Co em forma de nanofios com ambas as fases cristalinas [9,16,85,86].

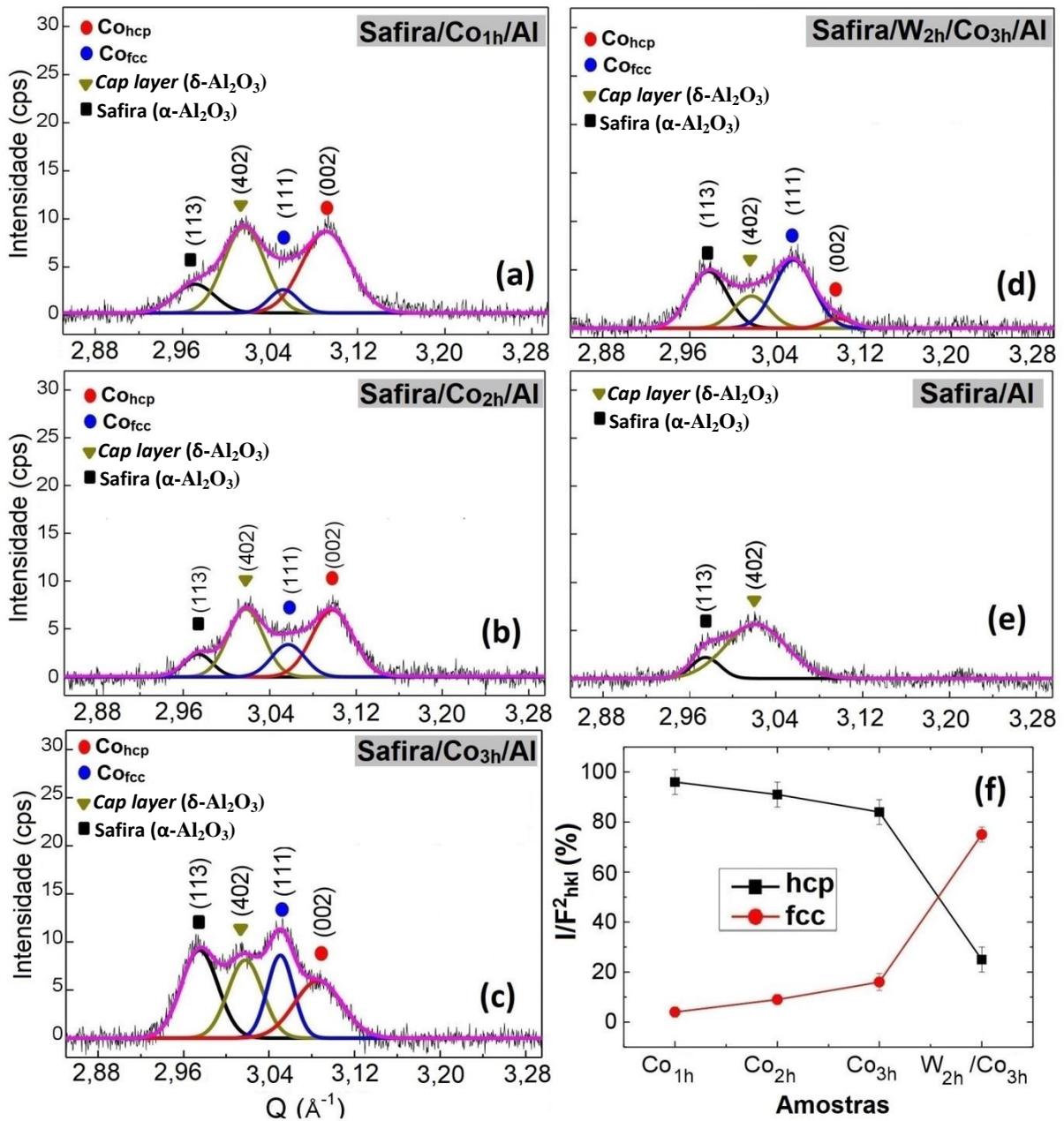


Figura 4.11: Varreduras radiais na geometria GID não coplanar ($\varphi = 0^\circ$) para as amostras de nanofios: (a) Co_{1h}; (b) Co_{2h}; (c) Co_{3h}; (d) W_{2h}/Co_{3h} e para o (e) substrato de safira coberto com um filme de Al de 3 nm. (f) Intensidades normalizadas das fases fcc e hcp Co em função do tempo de deposição de Co. Todos os padrões GID são apresentados com suas respectivas curvas de deconvolução [119].

Com base nas considerações anteriores, os resultados indicam que a fração de Co-fcc aumenta à medida que t_{Co} aumenta para todas as amostras crescidas sobre a safira vicinal. Por outro lado, quando os nanofios de Co com tempo de deposição fixo (3h) são depositados sobre o *buffer* de W-bcc, a

estrutura do Co-fcc domina o material (a fase Co-hcp está presente em pequena fração).

Com os dados apresentados, é possível assumir, com base no baixo valor de deformação interfacial (*mismatch* de 0,26%) entre as direções [001] Co-hcp e [210] safira, que a fase do Co-hcp é orientada pelo plano (002) de tal forma que (002) [001] Co || (100) \langle 210 \rangle safira. À medida que o tempo de deposição do Co (t_{Co}) aumenta, o Co-fcc começa a crescer devido a uma possível relaxação estrutural (Figura 4.12). Para o caso da camada semente de W-bcc, ocorre um aumento significativo do crescimento da camada de Co-fcc, uma vez que as tensões interfaciais do descasamento dos parâmetros de redes são rapidamente reduzidas (Figura 4.13). Em resumo, a quantidade de cristais hcp ou fcc depende da espessura do Co, bem como da existência ou não do nanofio semente do W-bcc (Figura 4.11f).

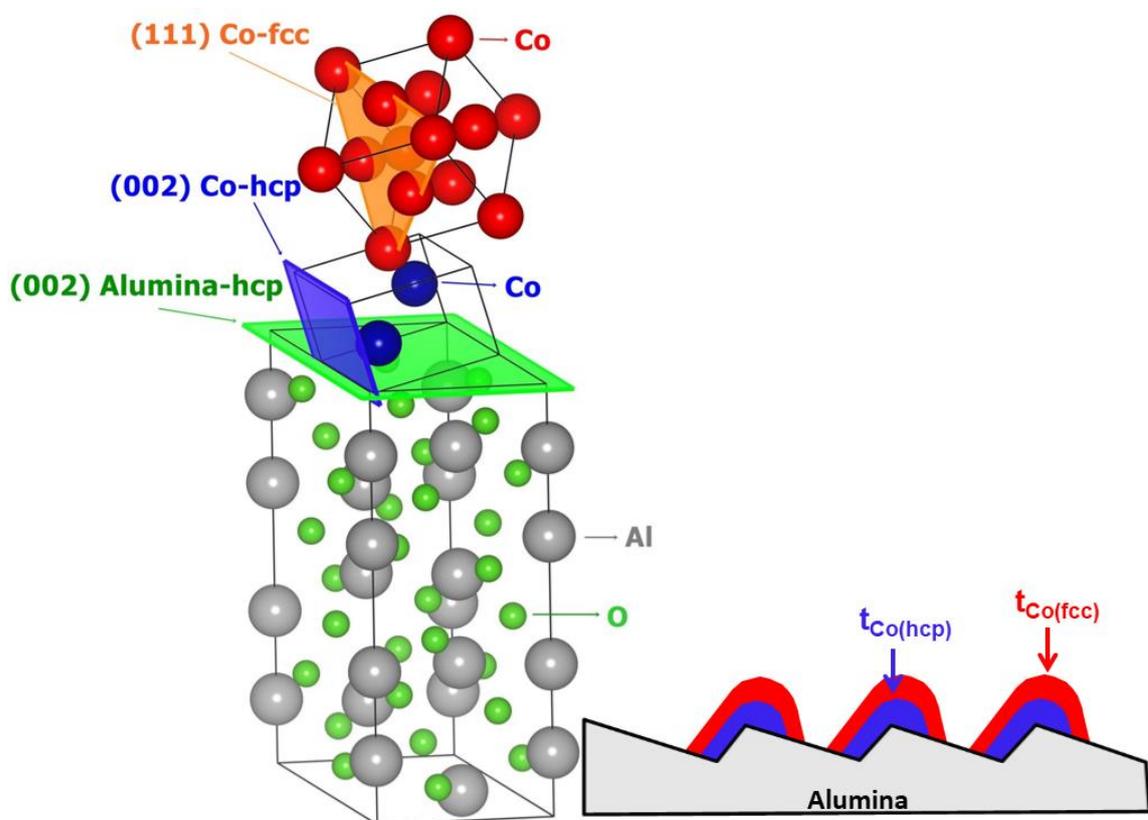


Figura 4.12: Representação do crescimento das amostras $Co_{t=1,2,3h}$. Empilhamento e orientação das camadas do Co-hcp e Co-fcc sobre o substrato de alumina (safira); representando a célula unitária de cada estrutura.

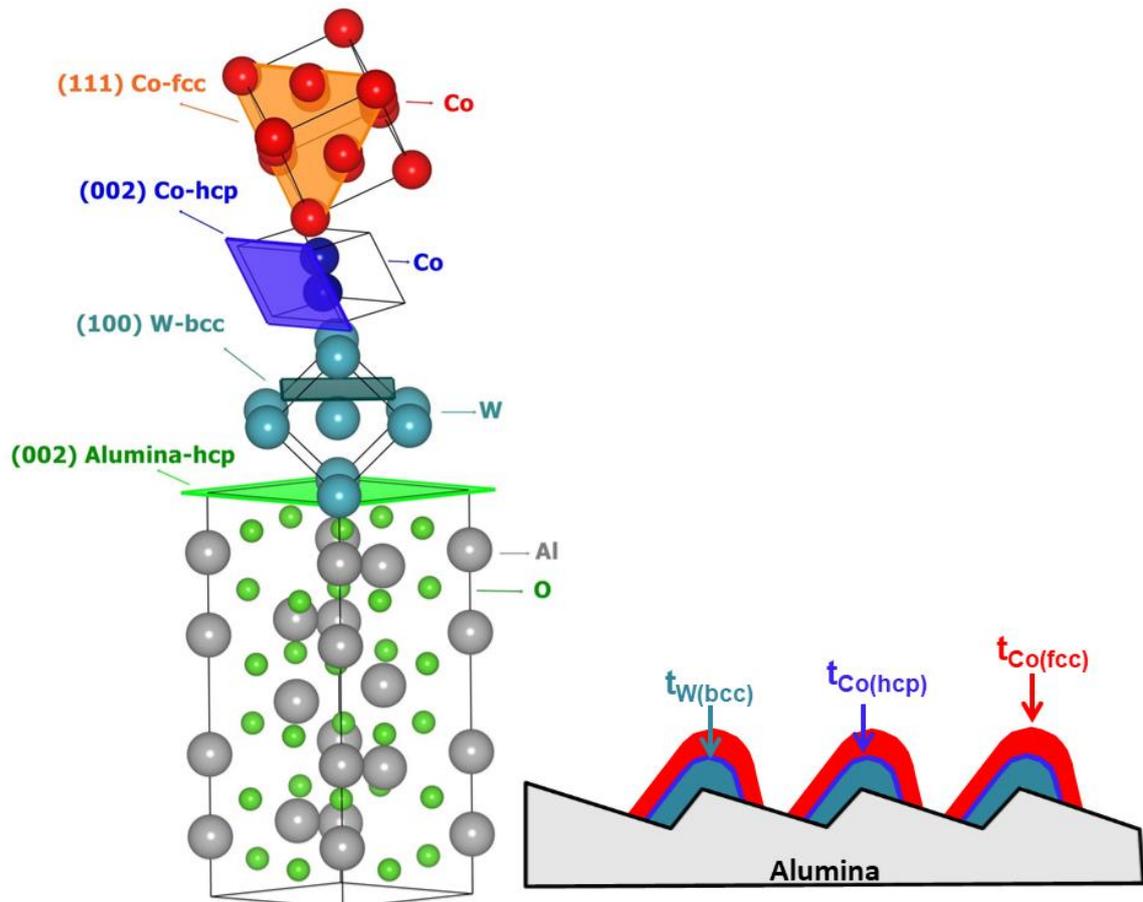


Figura 4.13: Representação do crescimento das amostras $W_{t=0.5,1,2h}/Co_{3h}$. Empilhamento e orientação das camadas do W-bcc e Co-fcc sobre o substrato de alumina (safira); representando a célula unitária de cada estrutura.

4.3.2 Caracterização das Propriedades Magnéticas

Na Figura 4.14 [$Co_{1;2;3h}$ (lado esquerdo) e $W_{0.5;1;2h}/Co_{3h}$ (lado direito)] são mostradas as curvas $M(T)$ tomadas nos protocolos ZFC e FC com o campo $H_{||} = 100$ Oe. Essas curvas $M(T)$ indicam que todos os nanofios de Co estão magneticamente ordenados até 400 K, ou seja, suas temperaturas de Curie (T_C) são maiores do que 400 K. Para os nanofios $W_{0.5;1;2h}/Co_{3h}$, as curvas $M(T)$ tomadas nos protocolos ZFC e FC apresentam comportamentos similares em função da temperatura; com valores maiores para os momentos no protocolo FC (mesmo sem passar pelo T_C de cada amostra) e uma ligeira queda nesses valores à medida que a temperatura das amostras diminui. Abaixo de 40 K, há uma queda mais acentuada nas curvas ZFC e FC.

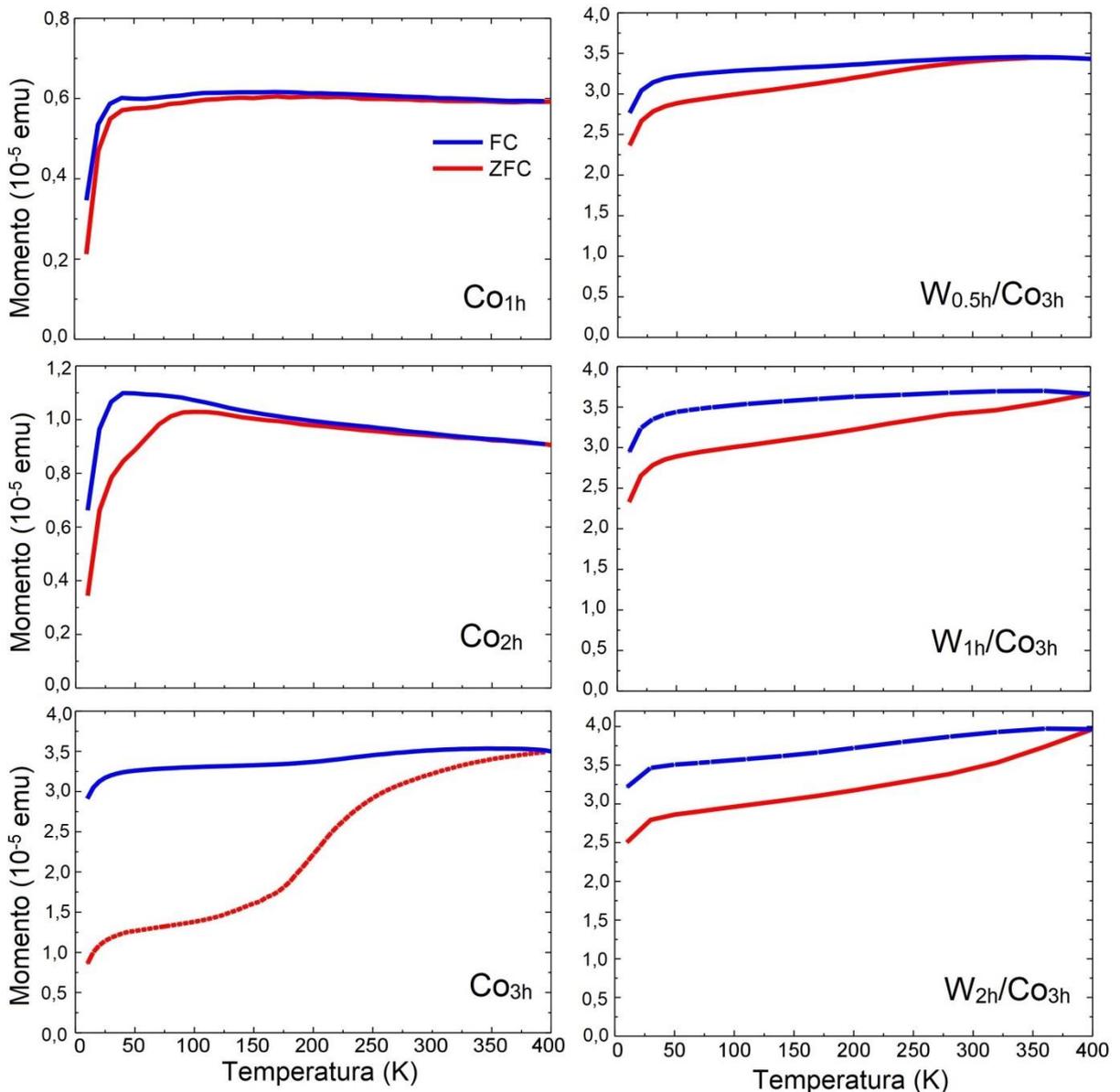


Figura 4.14: Curvas $M(T)$ nos protocolos ZFC (vermelho) e FC (azul) com um campo aplicado de 100 Oe no plano da amostra paralelo ao comprimento dos nanofios (H_{\parallel}).

Mesmo que em nenhuma das amostras as medidas de $M(T)$ no protocolo FC ultrapassaram os valores de T_C dos materiais, uma queda leve ou abrupta nas curvas ZFC e FC pode ser explicada assumindo mudanças nas estruturas de domínios magnéticos e/ou levando em conta a interação entre os domínios magnéticos das fases fcc (magneticamente mole) e hcp (dura magneticamente) do Co que estão em contato, o que leva mudanças na anisotropia magnética efetiva (K_{eff}) do sistema.

Na Figura 4.15 são apresentados os laços de histerese magnética [$M(H)$] tomados em 300 K para os dois conjuntos de nanofios de Co [$\text{Co}_{1;2;3h}$ e $\text{W}_{0.5;1;2h}/\text{Co}_{3h}$]. O campo magnético foi sempre aplicado no plano do substrato, mas em duas orientações: paralelo (H_{\parallel} - linha na cor preta) e perpendicular (H_{\perp} - linha na cor vermelha) ao comprimento dos nanofios. Ao comparar os laços $M(H)$ dessas duas orientações, para cada amostra, é possível observar como a anisotropia magnética efetiva (K_{eff}) ao longo do eixo longitudinal dos nanofios modifica significativamente para tempos de deposição mais longos. Como esperado, para os nanofios com uma grande contribuição de anisotropia de forma [22], os laços $M(H)$ tem um formato mais quadrado quando o campo magnético é aplicado paralelamente às nanoestruturas (H_{\parallel}). Porém, ligeiramente distorcidos (“inclinados” se comparado com os obtidos na configuração H_{\parallel}) quando o campo é aplicado perpendicularmente ao seu comprimento (H_{\perp}). Todas as amostras apresentaram um comportamento em que a saturação magnética é atingida mais facilmente na orientação com H_{\parallel} quando comparado com o H_{\perp} , indicando que o eixo de fácil magnetização está ao longo do comprimento do fio; como esperado no caso da contribuição dominante ser a da anisotropia de forma.

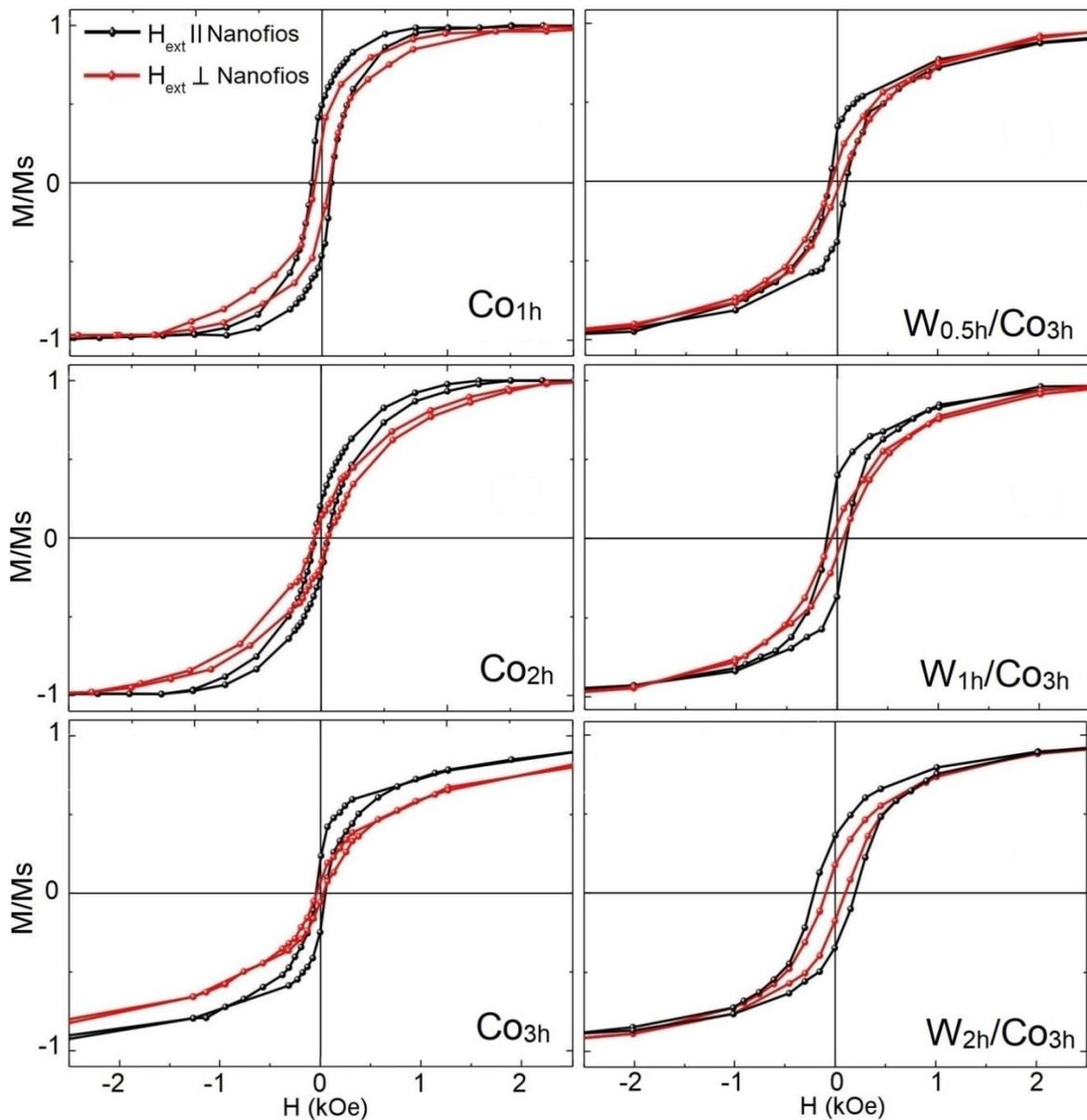


Figura 4.15: Laços de histerese magnética a 300 K para o campo aplicado no plano do substrato em duas orientações: paralelo ($H_{||}$ - linha preta) ou perpendicular (H_{\perp} - linha vermelha) ao comprimento dos nanofios de cobalto [119].

As curvas $M(H)$ a 300 K sugerem que a anisotropia magnética efetiva (K_{eff}) é alterada progressivamente com as dimensões dos nanofios (modificadas pelo tempo de deposição), uma vez que os formatos dos laços são alterados gradualmente. Como visto nos resultados de difração de raios X (Figura 4.11), à medida que o tempo de deposição aumenta as frações relativas das fases fcc e hcp do Co se alteram. Adicionalmente, há também uma mudança na morfologia dos nanofios (imagens de AFM), que também provoca mudanças

nas propriedades magnéticas. Por outro lado, os laços $M(H)$ dos nanofios de Co depositados sem o *buffer* de W, nas duas orientações de campo $H_{||}$ e H_{\perp} , são relativamente semelhantes para a amostra Co_{1h} , mas diferentes em forma e área dentro do laço para a amostra Co_{3h} . Assim, pelo menos dois parâmetros importantes podem ser responsáveis por esse comportamento observado do K_{eff} [qualitativamente associada à forma do laço $M(H)$]: (i) a variação das dimensões dos nanofios de Co e (ii) a mudança na fração da fase Co-fcc, que aumenta com o tempo de deposição t_{Co} (Figura 4.11).

Os nanofios de Co_{3h} crescidos sobre o *buffer* de W têm espessuras que diminuem com o aumento do tempo t_w . Além disso, a fase Co-hcp está presente em pequena fração, como sugerem os resultados da Fig. 4.11 para a amostra W_{2h}/Co_{3h} . Dessa forma, as alterações das anisotropias magnéticas no plano das amostras W_t/Co_{3h} são atribuídas, sobretudo às modificações nas suas dimensões, que são dependentes do tempo de deposição de W. É interessante notar que as anisotropias maiores são obtidas quando os nanofios têm uma morfologia superficial do tipo “*nanoribbons*” (baixa altura e maior largura).

A partir dos laços $M(H)$, foram determinados o campo coercivo (H_C) e a magnetização remanente relativa [$M_r(\%) = (M_R/M_S) \times 100$] exibidos na Tabela 4.2. Os parâmetros H_C e M_r dependem das dimensões dos nanofios, por exemplo, os valores do campo coercivo para a configuração com $H_{||}$ diminuem de ~77 a ~36 Oe quando o tempo de deposição (espessura da amostra) de Co aumenta de 1 a 3 h. Na Figura 4.16 são apresentados os campos coercivos (H_C) em função da espessura dos nanofios de Co a 300 K para o campo aplicado nas duas orientações no plano: $H_{||}$ (a) e H_{\perp} (b).

Tabela 4.2: Parâmetros obtidos a partir de imagens de AFM e a partir dos laços $M(H)$ a 300K para nanofios de cobalto crescidos em substrato de alumina.

Amostras	Espessura do Co (nm)	$H_{\text{ext}} \parallel \text{Nanofios}$		$H_{\text{ext}} \perp \text{Nanofios}$	
		H_c (Oe)	M_r (%)	H_c (Oe)	M_r (%)
Co _{1h}	1,0 ±0,2	77 ±4	47 ±3	57 ±3	26 ±3
Co _{2h}	1,8 ±0,2	52 ±2	22 ±2	55 ±2	14 ±2
Co _{3h}	2,9 ±0,3	36 ±3	22 ±2	27 ±3	6 ±2
W _{0.5h} /Co _{3h}	2,3 ±0,2	84 ±4	35 ±3	46 ±3	8 ±3
W _{1h} /Co _{3h}	1,9 ±0,2	98 ±8	37 ±4	57 ±4	9 ±3
W _{2h} /Co _{3h}	1,3 ±0,2	204 ±7	35 ±3	97 ±4	16 ±2

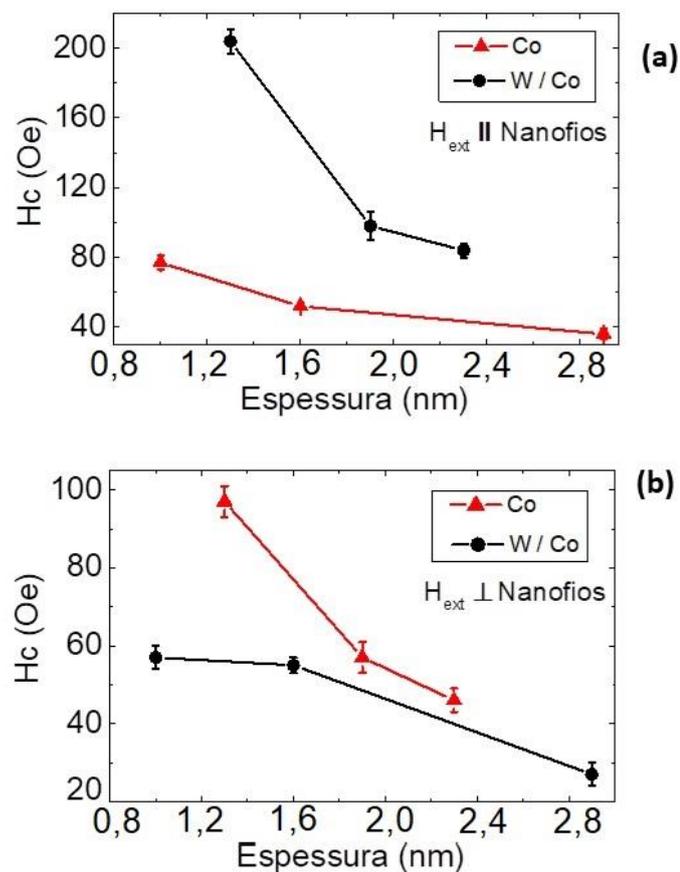


Figura 4.16: Campo coercivo (H_c) em função da espessura dos nanofios de Co a 300 K para o campo aplicado no plano do substrato: paralelo (a) ou perpendicular (b) ao comprimento dos nanofios de cobalto. As linhas (pretas e vermelhas) conectando os pontos experimentais são guias para os olhos.

Para descrever o comportamento dos campos coercivos em função da espessura dos nanofios, o efeito das interações dipolares deve ser considerado. Como discutido na seção 2.5.4, a energia de interação dipolar entre dois nanofios, incluindo componentes multipolares, é dada pela Eq. (2.7), que está transcrita abaixo.

$$E_V = \frac{1}{8\pi} M_1 M_2 \left(\frac{d^2}{\lambda L} \right) \left[1 - \left(1 + \left(\frac{L}{\lambda} \right)^2 \right)^{\frac{1}{2}} \right],$$

onde M_1 e M_2 são os componentes de magnetização de cada nanofio e λ a distância entre os pares de nanofios, L é o comprimento do nanofio e d a sua espessura. A reversão da magnetização de um nanofio individual produz uma diminuição da energia magnetostática E_V , que é definida como sendo a barreira de anisotropia magnética ΔE , provocando uma redução no valor do campo H_c , conforme definido pela Eq. (2.6) que também é reescrita abaixo:

$$H_c = \frac{2K}{M_s} \left[1 - \left(\frac{NE_V}{K} \right)^{\frac{1}{2}} \right],$$

onde M_s é a magnetização de saturação, o fator $2K/M_s$ denota a coercividade intrínseca devido a suas anisotropias (K) e N é o número de nanofios que terão uma reversão da magnetização por interações dipolares.

Por um lado, a Eq. (2.6) sugere que o aumento da espessura dos nanofios favorece um aumento da energia dipolar (E_V). Por outro lado, o aumento de E_V provoca uma redução no valor de H_c [Eq. (2.7)] devido ao aumento da interação magnetostática entre pares de nanofios de cobalto. Essa explicação simplificada é consistente com as nossas observações (Figura 4.16), que indicam uma redução do H_c quando a espessura do nanofio aumenta. Adicionalmente, conforme mostram as imagens de AFM que demonstram a presença de junções Y (círculos na Fig. 4.6), há uma intensificação das contribuições dipolares, o que também contribui para a queda dos valores de H_c , em primeira aproximação.

Os laços $M(H)$ tomados a 10 K para os dois conjuntos de nanofios [Co_{1;2;3h} e W_{0.5;1;2h}/Co_{3h}], obtidos para as duas orientações de campo aplicado no plano da amostra ($H_{||}$ e H_{\perp}), são apresentados na Figura 4.17. De forma geral, ao comparar as curvas $M(H)$ dessas duas configurações de campo $H_{||}$ e H_{\perp} para cada amostra, é possível observar que tais laços exibem características similares: os valores de H_c são semelhantes para a mesma amostra e as magnetizações de saturação também são semelhantes. No entanto, as áreas dentro das curvas $M(H)$ são ligeiramente distintas.

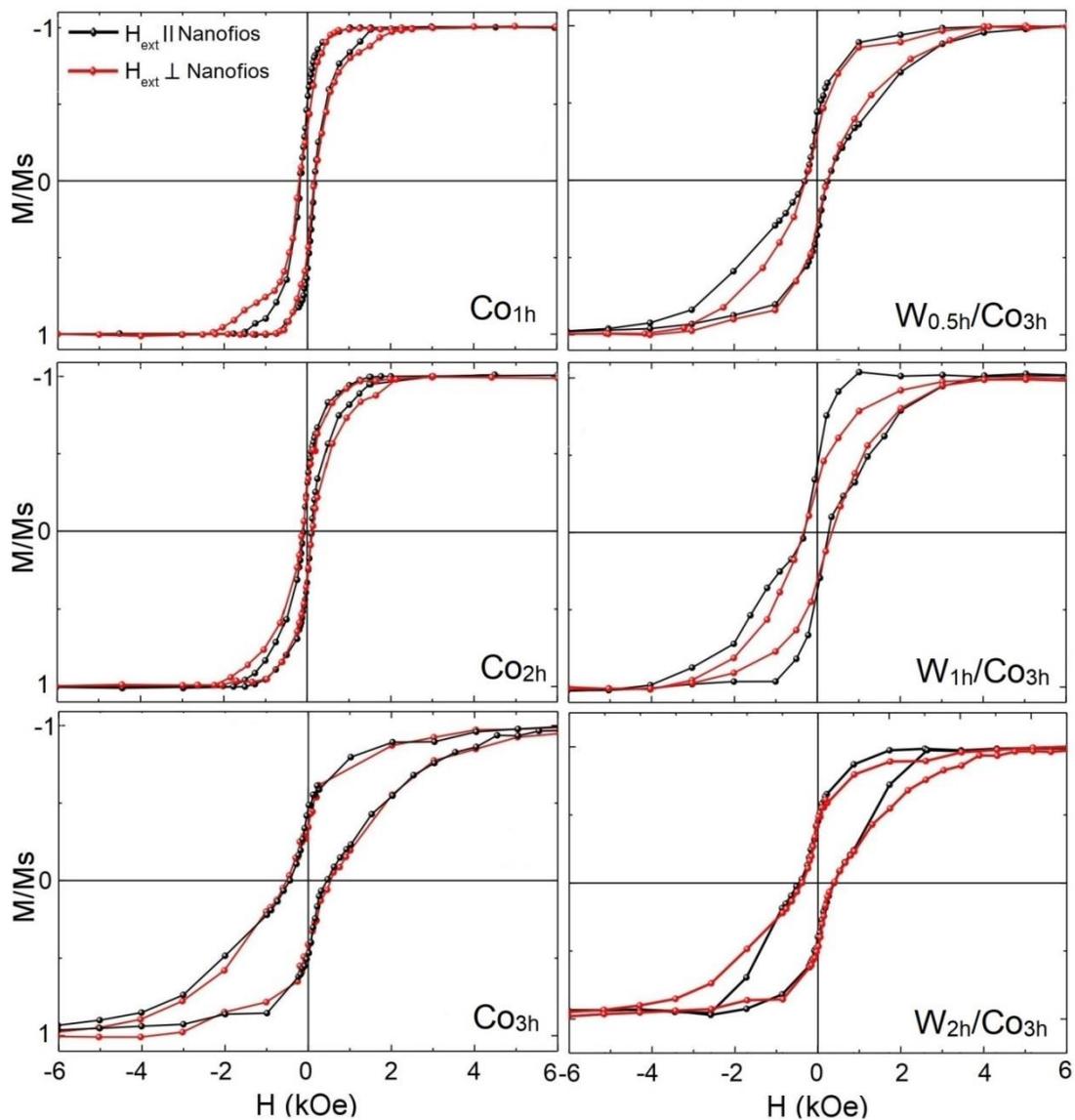


Figura 4.17: Laços $M(H)$ tomados a 10 K com o campo aplicado no plano da amostra em duas orientações: paralelo ($H_{||}$ – linha preta) ou perpendicular (H_{\perp} - linha vermelha) ao comprimento dos nanofios de cobalto [119].

Outra observação importante na Figura 4.17 é que os laços $M(H)$ dos nanofios de $\text{Co}_{t=1,2,3h}$ (à esquerda) passam gradualmente do tipo laço “quadrado/retangular” para laço do tipo cintura de vespa (do inglês, *wasp-waisted*) quando o tempo de deposição t_{Co} aumenta (morfologia e frações fcc e hcp mudam). De outro modo, os laços $M(H)$ dos nanofios W_t/Co_{3h} (à direita) sempre apresentam essa característica de cintura de vespa, a qual indica duas ou mais contribuições anisotrópicas para o comportamento de $M(H)$ [120].

O laço $M(H)$ cintura de vespa é característico de materiais com duas fases magnéticas com campos coercivos diferentes. Uma interpretação direta para esse comportamento tem sido abordada, por exemplo, em sistemas magnéticos multifásicos [120], onde o material possui uma fase magnética dura com um alto valor do campo coercivo e uma fase magnética mole com um campo coercivo com valor mais baixo [121]. Dessa forma, na Figura 4.17, esses laços $M(H)$, com uma distribuição bimodal de campos coercivos, podem ser interpretados como uma contribuição das duas fases do Co: a fase fcc (do tipo mole magneticamente) está associada a valores baixos de H_C e a fase hcp (do tipo dura magneticamente) está associada a altos valores do H_C . Vale ressaltar que, de acordo com os dados de XRD, o Co-hcp está presente em menor fração nas amostras $W_{0,5;1;2h}/\text{Co}_{3h}$. Apesar disso, a fase hcp ainda tem uma forte contribuição para o comportamento efetivo do laço $M(H)$. O efeito magnético desta contribuição é amplificado em baixas temperaturas, pois há um aumento significativo dos valores de H_C . Esse fato é explicado se for levado em conta que a anisotropia cristalina (K_1^{hcp}) tem um aumento de ~60% de seu valor em $T < 80$ K (vide Figura 4.18c, com discussão mais adiante).

Como discutido no Capítulo 2, a anisotropia efetiva (K_{eff}) tem várias fontes. As principais contribuições para o caso dos nanofios de cobalto, estudados neste trabalho, são: (i) a anisotropia magnetocristalina das duas fases magnéticas, K_1^{fcc} (fcc) e K_1^{hcp} (hcp); (ii) a K_{me} (anisotropia magnetoelástica ou de efeito de interface); (iii) a anisotropia de forma, K_s . No caso do cobalto, os valores das contribuições cristalinas, relatados na literatura, são tipicamente $K_1^{\text{fcc}} = 6.5 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ e $K_1^{\text{hcp}} = 5.3 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ a 300 K [122]. Como discutido na seção 2.5.3, para o caso particular de um esferoide prolato (aproximação para um fio infinitamente longo), a anisotropia de forma dos nanofios de Co pode

ser calculada a partir de $K_s = \pi.M_s^2 = 6.0 \times 10^6 \text{ erg/cm}^3$ (seção 2.5.3), um valor comparável ao K_1^{hcp} , porém, uma ordem de magnitude maior que a do fcc (K_1^{fcc}).

Trabalhos recentes sobre nanofios de Ni e Co mostraram que a contribuição de K_{me} podem ser também relevantes [123,124]. Os autores demonstraram que quando a temperatura da amostra (T) é reduzida, ocorre uma reorientação do eixo fácil de magnetização de uma configuração paralela ao comprimento do fio para perpendicular ao comprimento. Assim, para baixos valores de T , os nanofios de Co (depositados a 300 K) estão sob tensão interfacial devido a efeitos combinados da (i) variação de temperatura ($\Delta T = T - T_d$) em relação à temperatura de deposição (T_d) durante a fabricação dos nanofios e da (ii) diferença dos coeficientes de expansão térmica do substrato ($\alpha_{\text{safira}} = 5,0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) e Co ($\alpha_{\text{Co}} = 13 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). A contribuição de K_{me} foi calculada supondo um modelo simplificado, ou seja, foram desprezadas (i) as perdas de energia de tensão devido a uma grande diferença entre os módulos de Young do Co ($E_{\text{Co}} \sim 209 \text{ GPa}$) e da safira ($E_{\text{safira}} \sim 345 \text{ GPa}$) e (ii) o efeito de não linearidade dos coeficientes de expansão térmica em função de T . Então, considerando que $\alpha_{\text{Co}} > \alpha_{\text{safira}}$, em baixas temperaturas, os nanofios de cobalto tendem a contrair mais do que o substrato, resultando em uma força extensiva transversal, que atua perpendicularmente ao eixo do nanofio. Essa tensão axial pode ser estimada como $\epsilon_{\parallel} = -\nu \Delta T (\alpha_{\text{Co}} - \alpha_{\text{safira}})$ [123], em que ν é o coeficiente de Poisson do Co ($\nu = 0,31$) e $\Delta T = 290 \text{ K}$, o que é semelhante a uma tensão de compressão ao longo dos comprimentos dos fios e pode ser descrito (em uma primeira aproximação) como $\rho_{\parallel} = E_{\text{Co}} \epsilon_{\parallel} \sim -0,15 \text{ GPa}$. Considerando ainda que a constante magnetostrictiva (de saturação do Co) é negativa ($\xi \sim -55 \times 10^{-6}$), a tensão de compressão axial leva a uma contribuição positiva no K_{eff} ao longo da direção longitudinal do fio. Como discutido na seção 2.5.2, a anisotropia magnetoelástica máxima é dada por $K_{\text{me}} = (3\xi\rho_{\parallel})/2$; o que resulta em um valor de $1,2 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ para o caso dos nanofios de Co crescidos diretamente sobre a safira e $1,3 \times 10^5 \text{ erg/cm}^3$ para os nanofios de Co depositados sobre o W (considerando $\alpha_{\text{W}} = 4,5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Portanto, analisando os valores estimados para a anisotropia magnetoelástica

(valor máximo considerando uma adesão perfeita do Co), pode ser observado que K_{me} é menor que K_1^{fcc} e uma ordem de magnitude menor que K_S . Portanto, é improvável que a contribuição de K_{me} seja o mecanismo responsável pela reorientação da magnetização dos nanofios de cobalto que resultariam no aumento do H_C em baixas T (Figura 4.17) e redução, por exemplo, da magnetização.

Para obter informações a respeito do processo de reversão da magnetização dos nanofios de cobalto, foi utilizado um modelo que descreve a dependência do campo coercivo em função da temperatura [$H_C(T)$]. Como abordado na seção 2.5.5, para o caso de uma barreira de energia (barreira responsável pelo processo de bloqueio da inversão da magnetização) controlada basicamente pela anisotropia magnetostática, ou seja, contribuições dipolares e de forma, a variação do H_C com a temperatura [$H_C(T)$] é modelada pela Eq. (2.11) transcrita abaixo:

$$H_c(T) = H_{c,0} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{E_0} \right)^{\frac{1}{m}} \right],$$

onde E_0 é a barreira de energia a campo zero e $H_{c,0}$ é o campo coercivo em 0 K. O valor do expoente m depende do tamanho e distribuição dos eixos de anisotropia em relação ao campo magnético aplicado, de forma que para o modo de reversão coerente, $m = 3/2$ e para o modo de reversão por ondulação, $m = 2$.

Por outro lado, ao levar em conta também a contribuição da anisotropia magnetocristalina e limitando a análise ao efeito do termo principal K_1 , a barreira de energia pode ser descrita como: $E^* \cong E_0 \pm \gamma K_1$, onde γ tem dimensão de volume. A dependência de $H_C(T)$ pode ser aproximada para este caso pela expressão (2.12):

$$H_c(T) = H_{c,0} \left[1 - \left(\frac{25k_B T}{E^*} \right)^{\frac{1}{m}} \right].$$

Laços $M(H)$ dos dois conjuntos de nanofios [$Co_{1;2;3h}$ e $W_{0.5;1;2h}/Co_{3h}$] foram registrados para $T = 10, 50, 100, 200, 300$ e 400 K, com o campo aplicado no plano do substrato paralelo ($H_{||}$) ao comprimento dos nanofios (curvas $M(H)$ disponíveis no Apêndice B). Os valores dos campos coercivos H_C foram extraídos a partir de cada

curva $M(H)$. O comportamento de H_c em função da temperatura foi analisado por meio do ajuste das curvas utilizando a Eq. (2.12). Os resultados são exibidos na Figura 4.18 e os parâmetros obtidos estão dispostos na Tabela 4.3.

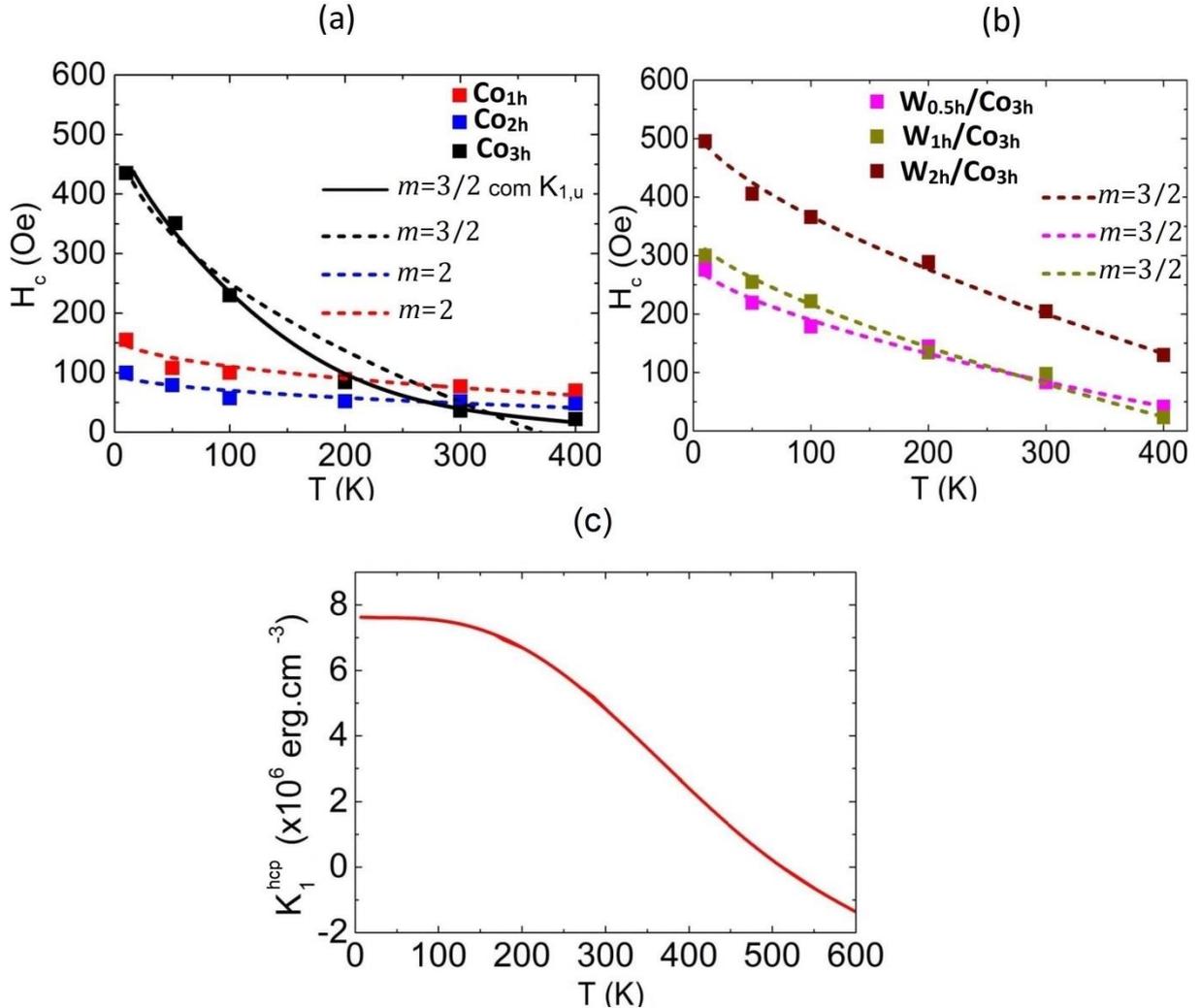


Figura 4.18: Variação do campo coercivo em função da temperatura para os nanofios (a) $Co_{1;2;3h}$ e (b) $W_{0.5;1;2h}/Co_{3h}$ medido com o campo aplicado no plano da amostra na orientação $H_{||}$. Também são mostrados os ajustes das curvas usando a equação (2.12) [119]. (c) A anisotropia magnetocristalina K_1^{hcp} do cobalto em função da temperatura (adaptada das seguintes referências: [125,126])

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos a partir dos ajustes das curvas $H_c(T)$ usando a equação 2.12. A área seccional dos nanofios (A_s) também é exibida na última coluna.

Amostra	$H_{c,0}$ ($\times 10$ Oe)	E_0 (eV)	γ ($\times 10$ nm 3)	V^* ($\times 10$ nm 3)	m	A_s ($\times 10$ nm 2)
Co_{1h}	(15,3 \pm 0,9)	(2,5 \pm 0,6)	0	(132 \pm 2)	2	(3,6 \pm 0,8)
Co_{2h}	(10,0 \pm 0,8)	(2,5 \pm 0,7)	0	(199 \pm 1)	2	(10 \pm 2)
Co_{3h}	(53 \pm 2)	(1,1 \pm 0,1)	(12 \pm 1)	(5,4 \pm 0,9)	3/2	(26 \pm 4)
$W_{0.5h}/Co_{3h}$	(28,8 \pm 0,9)	(1,09 \pm 0,02)	0	(6,8 \pm 0,4)	3/2	(28 \pm 3)
W_{1h}/Co_{3h}	(34 \pm 1)	(0,96 \pm 0,01)	0	(9,3 \pm 0,6)	3/2	(27 \pm 3)
W_{2h}/Co_{3h}	(52 \pm 1)	(1,33 \pm 0,03)	0	(15,5 \pm 0,5)	3/2	(28 \pm 4)

Para os nanofios $\text{Co}_{1\text{h}}$ e $\text{Co}_{2\text{h}}$, o comportamento de $H_C(T)$ foi bem descrito com os parâmetros $\gamma = 0$ e $m = 2$ (Figura 4.18a), o que corresponde a um modo de reversão da magnetização do tipo coerente. A boa concordância entre os resultados experimentais e o modelo teórico indica que a evolução de $H_C(T)$ pode ser bem descrita considerando uma barreira de energia associada às contribuições magnetostáticas (dipolar e de forma) independentes de T . Por outro lado, analisando a amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$, o aumento da espessura dos nanofios revela uma mudança na evolução de $H_C(T)$, uma vez que a equação (2.12) com valores de $\gamma = 0$ não ajustou adequadamente dos dados nem para $m = 2$ e nem para $m = 3/2$. Isto significa que a suposição para uma barreira de energia independente de T não é adequada para esta amostra.

Foi então necessário considerar outras fontes de anisotropia, já que a anisotropia de forma e a contribuição dipolar não são suficientes para descrever os dados $H_C(T)$ experimentais para a amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$. Como demonstraram os dados de difração de raios X, há uma mudança nas frações das fases de Co com aumento do tempo de deposição. Adicionalmente, considerando que: (i) essas fases podem apresentar um comportamento mais forte ou mais fraco com a T para suas respectivas anisotropias magnetocristalinas e (ii) que a anisotropia magnetocristalina da fase hcp é uma ordem de grandeza maior do que a fcc, foi assumido que a fase hcp dominaria a dependência do H_C com a T . Aliás, na Figura 4.18c é exibido o comportamento do termo principal da anisotropia magnetocristalina do Co-hcp em função da temperatura $K_1^{\text{hcp}}(T)$, adaptada das referências [125,126]. Usando esta dependência com a T para a contribuição de K_1^{hcp} , os dados experimentais de $H_C(T)$ foram bem ajustados para $m = 3/2$, conforme mostrado na Figura 4.18a. Esse valor sugere que para a amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$ o modo de reversão da magnetização ocorre por ondulação.

Os parâmetros obtidos para a amostra $\text{Co}_{3\text{h}}$ foram: $E_0 = 1,1$ eV, $H_{C,0} = 530$ Oe e $\gamma = 120$ nm³. Como $E_0 > \gamma K_1^{\text{hcp}}$, a anisotropia magnetostática (forma) ainda é o termo principal da anisotropia efetiva dessa amostra. Cabe dizer ainda que os valores obtidos para E_0 e $H_{C,0}$ estão em boa concordância com os

resultados relatados na literatura para nanofios de Co com espessura < 10 nm (por exemplo, $E_0 = 1,15$ eV e $H_{c,0} = 977$ Oe para nanofios de 3 nm de espessura [29]).

Por outro lado, os dados experimentais de $H_C(T)$ para as amostras $W_{0.5;1;2h}/Co_{3h}$ (Figura 4.18b) foram bem ajustados tomando valores de $\gamma = 0$ (unidade de volume) e com $m = 3/2$, indicando também que o mecanismo de reversão da magnetização por ondulação é o dominante no sistema de nanofios de Co crescidos sobre *buffer* de W. Esse resultado corrobora ainda com o fato de que a anisotropia da fase fcc do Co (K_1^{fcc}) não é o fator determinante no comportamento do $H_C(T)$, como assumimos acima, já que nestas amostras com *buffer* de W a fase fcc é dominante, mas a magnitude de K_1^{fcc} é bem menor que a contribuição de K_s e K_1^{hcp} e, além disso, mesmo com aumento de seu volume (relativo à fase hcp), a fase fcc ainda não é suficiente para determinar as propriedades magnéticas dos nanofios de Co.

Como abordado na seção 2.5.5, a transição da rotação por ondulação para a rotação coerente ocorre em um diâmetro abaixo de um valor crítico para os nanofios, definido como: $d_c = 2.08 J^{1/2}/M_s$, onde J é a *exchange stiffness* e a M_s magnetização de saturação. Considerando que a área seccional crítica (A_C) é ~ 176 nm² para o Co [47], é esperado que o mecanismo de rotação da magnetização para as amostras Co_{1h} e Co_{2h} ocorra através de rotação coerente, pois os seus valores para a área seccional ($A_S = 36$ nm² e 100 nm², respectivamente) são menores que A_C (consulte a Tabela 4.3), o que está de acordo com os resultados obtidos em nossa análise de $H_C(T)$ discutida acima.

É possível calcular uma aproximação para o volume efetivo (V^*) dos domínios magnéticos envolvidos na reversão da magnetização usando a seguinte relação da barreira de energia: $E_0 = \mu_0 H_{c,0} M_{s,0} V^*$ [47,127]. Os parâmetros obtidos nos procedimentos de ajuste estão resumidos na Tabela 4.3. Assim, pode ser notado que o valor calculado para V^* (valor máximo de 10^3 nm³) é muito menor que os volumes dos nanofios de cobalto depositados ($\sim 10^5$ nm³, considerando um comprimento médio de 1500 nm), sugerindo que a rotação da magnetização não ocorre coerentemente ao longo de todo o nanofio. Em

outras palavras, o processo de inversão da magnetização provavelmente deve ocorrer em regiões localizadas, com dimensões reduzidas (10^3 nm^3) em comparação com o tamanho dos nanofios ($\sim 10^5 \text{ nm}^3$). A presença de defeitos de superfície e da estrutura policristalina ao longo dos fios pode levar a uma “distorção” dos laços $M(H)$ [mostrados na Figura 4.15] e, também, resultar em uma localização dos modos de reversão [47]. Os modos de rotação coerente e por ondulação são deslocalizados, ou seja, as variações espaciais na magnetização ao longo de um nanofio são pequenas. De fato, do ponto de vista de uma anisotropia local (K_{eff}), variações locais na magnetização podem ser energeticamente favoráveis, porém elas custam certa energia de troca. Essa competição resulta não apenas na localização dos modos de reversão da magnetização, mas também na redução do campo de nucleação e na formação de domínios magnéticos ao longo dos nanofios [122].

Capítulo V

5 CONCLUSÃO

Nesta tese de doutorado, foi proposto usar a técnica de deposição *magnetron sputtering* adaptada para preparação de nanobjetos 1D (nanofios) de tungstênio e de cobalto devido seus potenciais para aplicação em nanotecnologia. A adaptação do sistema *sputtering* confocal foi realizada e os nanofios foram preparados usando incidência rasante do feixe de vapor sobre substrato de safira com superfície vicinal (morfologia do tipo terraços-degraus). Os nanofios de W e Co ou bicamadas de W/Co foram depositados diretamente sobre os degraus, mostrando que sistemas *sputtering* podem ser adaptados para preparação dos nanobjetos 1D.

Dessa forma, o procedimento para produzir superfícies vicinais nos substratos de safira (0001) [com *miscut angle* de 0,3°] foi estudado. Em particular, por meio da microscopia de força atômica, foram investigadas as diferentes morfologias de superfície desses substratos submetidos a tratamentos térmicos em uma ampla faixa de temperatura ($T = 1000, 1100, 1200, 1300$ °C) e diferentes tempos de tratamento ($\tau = 5, 10, 15$ e 20 h). Os dados mostram que a cinética de formação das estruturas vicinais é complexa e altamente dependente dos parâmetros T e τ . Para temperaturas < 1200 °C, as morfologias vicinais desenvolvidas são constituídas principalmente por mono-degraus de 0,2 nm. Em temperaturas ≥ 1200 °C, o processo de *step-bunching* é intensificado, levando à formação de macro-degraus com maior comprimento de correlação ε e maior periodicidade lateral L . Foi estabelecido que a condição de 1300 °C durante 5 h resulta na superfície vicinal mais adequada para ser utilizada como *template*, no caso particular de crescimento de nanofios planares bem ordenados.

Então, baseado no efeito de sombreamento (*shadowing effect*) foi desenvolvido um procedimento experimental para a fabricação de nanofios em uma configuração do *Magnetron Sputtering* DC, que opera em uma geometria confocal, possibilitando,

assim, alterar a quantidade de átomos incidentes por meio da variação do ângulo de deposição do feixe (β). Os resultados obtidos são semelhantes aos encontrados quando os nanofios foram produzidos pelos métodos reportados por IBD e MBE [22,30]. Na configuração desenvolvida neste trabalho, o *Magnetron Sputtering* operou em um método de deposição específica (colocando o substrato na borda do cone de vapor atômico), o que possibilitou limitar a quantidade de vapor atômico que chega ao substrato, permitindo a deposição de nanoestruturas com uma taxa relativamente baixa, semelhante à configuração do MBE com um feixe orientado/colimado [22]. Por meio desse procedimento, dependendo do ângulo β utilizado, nanofios e/ou nanopartículas de W (em diferentes dimensões) foram fabricados, de forma que, na condição em que o valor de β é aproximadamente igual ao valor do *misct angle* (Ω), foi possível depositar preferencialmente nanofios. Foi demonstrado que um feixe de vapor do *Magnetron Sputtering* DC pode ter sua incidência restringida em uma determinada região do substrato; isso é realizado alterando a posição do substrato em relação ao ângulo de deposição β . Essa condição foi definida posicionando o substrato em um suporte metálico (em forma de cunha) acoplado ao porta-amostra que, por sua vez, teve a altura modificada, tal que o feixe de vapor ficasse praticamente paralelo à superfície do substrato.

Assim, foi utilizada a condição de deposição, $\beta \approx \Omega$, para produção de nanofios de cobalto (com dimensões variadas) diretamente sobre o substrato de safira [$\text{Co}_{t=1,2,3h}$] ou sobre nanofios de W como uma camada semente [$\text{W}_{t=0.5,1,2h}/\text{Co}_{3h}$] produzindo bicamadas de nanofios W/Co. Essas nanoestruturas foram analisadas pelas técnicas GIXRD (não coplanar) e GID (coplanar), sendo então possível propor um modelo de crescimento dos nanofios. Para o caso das amostras $\text{Co}_{t=1,2,3h}$, inicialmente ocorre o crescimento da fase do Co-hcp devido ao baixo valor de deformação interfacial entre as direções [001] Co e [210] safira. Entretanto, à medida que o tempo de deposição do Co (t_{Co}) aumenta, a fração da fase do Co-fcc começa a crescer em volume. O aparecimento da fase Co-fcc é explicada com a relaxação estrutural da fase Co-hcp, ou seja, devido à redução das tensões interfaciais das camadas consecutivas de Co. Para o caso das amostras $\text{W}_{t=0.5,1,2h}/\text{Co}_{3h}$, a camada semente dos nanofios de W-bcc leva a um aumento significativo do crescimento da fase do Co-fcc.

Assim, a quantidade de cristais hcp ou fcc depende da espessura do Co, bem como da existência ou não do nanofio semente do W-bcc. A partir dos dados de magnetização [curvas $M(H)$ e $H_c(T)$] dos nanofios de Co fabricados, foi demonstrado que todos os nanofios estão ordenados magneticamente à temperatura ambiente e suas propriedades magnéticas são dominadas, principalmente, pelas contribuições da anisotropia de forma, apesar de outras fontes de anisotropias também ter sido consideradas, ou seja, a magnetocristalina, a magnetoelástica e as interações dipolares entre os nanofios. A reversão da magnetização foi estudada analisando o comportamento dos campos coercivos em função da temperatura e ajustando estes dados experimentais com modelos clássicos, que levam em conta as anisotropias acima mencionadas. Foi então demonstrado que a reversão da magnetização é governada pelo modo de rotação por ondulação (*curling mode*) para os nanofios com maior área seccional [Co_{3h} e $W_{t=0.5,1,2h}/\text{Co}_{3h}$] e pelo mecanismo de rotação coerente (*coherent rotation*) para os nanofios de menor área seccional [Co_{1h} e Co_{2h}]. Para a amostra com os nanofios mais espessos (Co_{3h}), a reversão da magnetização não pode ser descrita por uma barreira de energia independente da temperatura (T), ou seja, apenas por contribuições magnetostáticas (forma e interação dipolar). Nesse caso (Co_{3h}), a anisotropia magnetocristalina K_1^{hcp} mostrou ter uma contribuição relevante para o comportamento magnético dessas nanoestruturas, levando a uma anisotropia efetiva dependente de T. Os volumes de reversão da magnetização foram estimados (10^3 nm^3) e ocorrem em volumes inferiores aos calculados por meio das dimensões dos nanofios ($\sim 10^5 \text{ nm}^3$).

APÊNDICE A

Medidas de Difração de Raios X

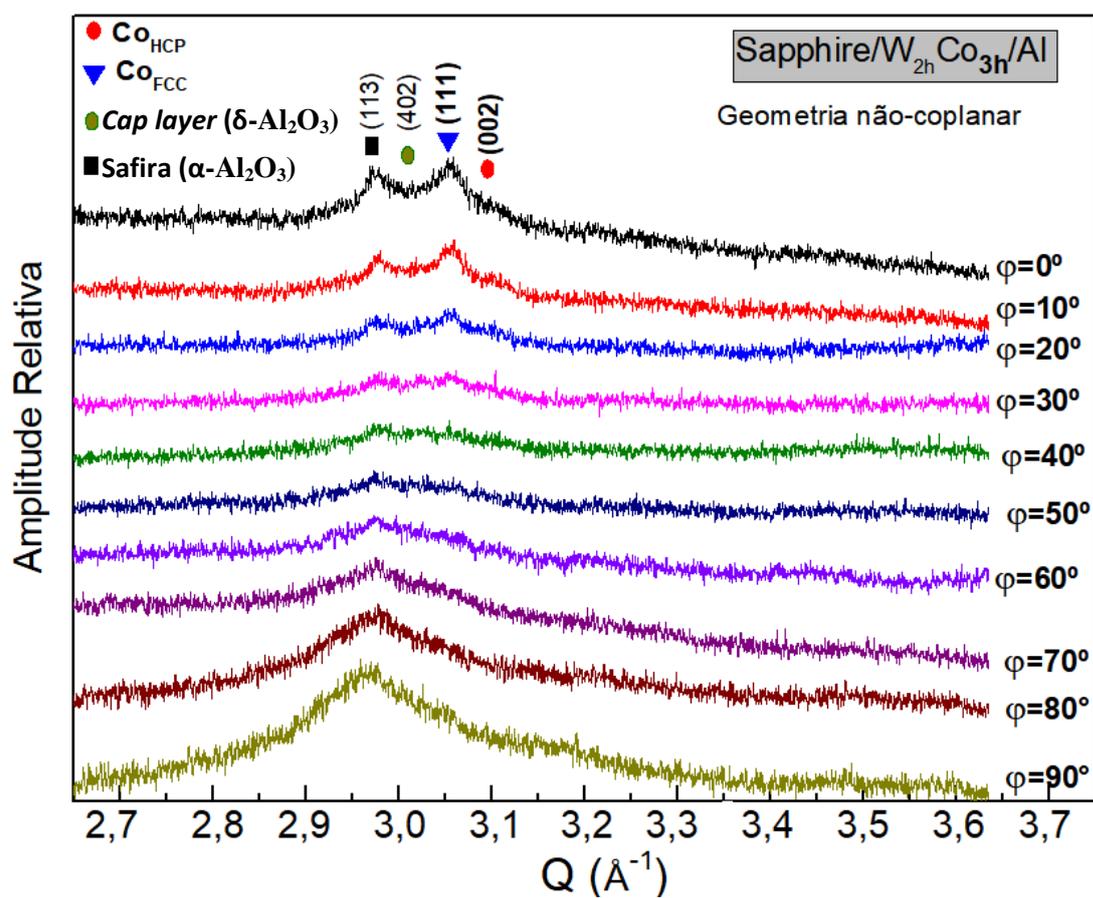


Figura A-1: Varreduras radiais na geometria GID não-coplanar para a amostra W_{2h}/Co_{3h} em diferentes ângulos ϕ .

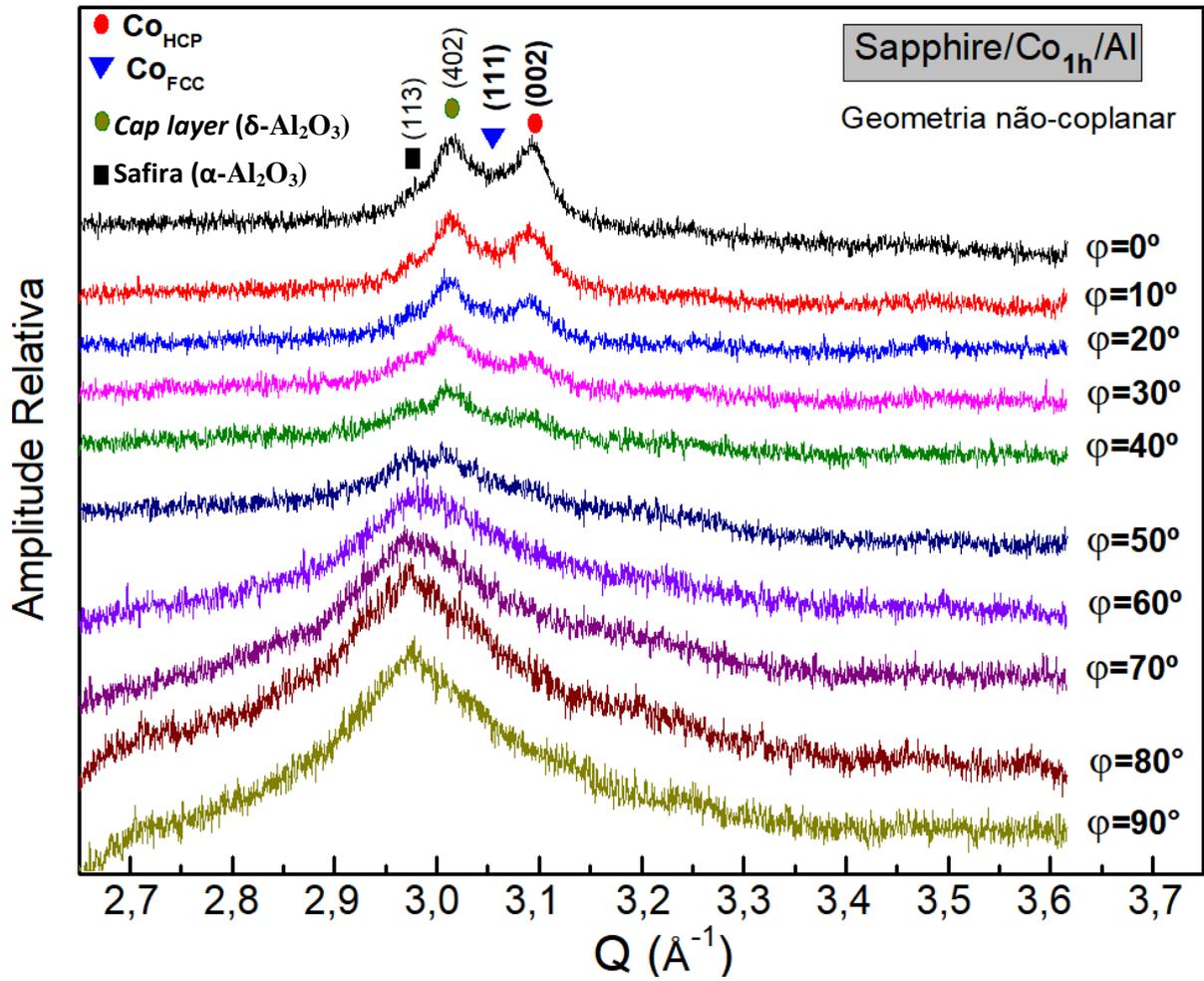


Figura A-2: Varreduras radiais na geometria GID não-coplanar para a amostra $\text{Co}_{1\text{h}}$ em diferentes ângulos ϕ .

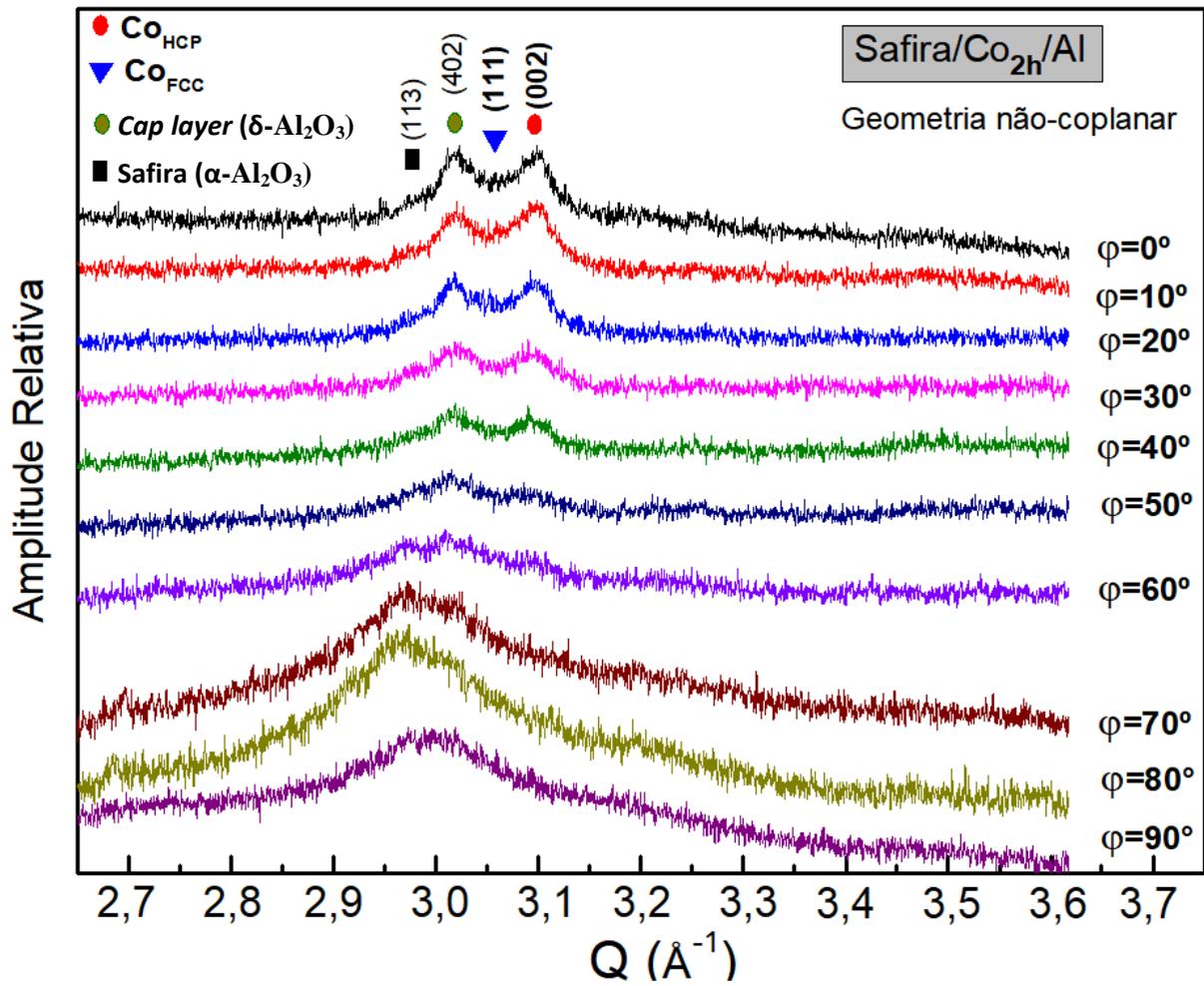


Figura A-3: Varreduras radiais na geometria GID não-coplanar para a amostra Co_{2h} em diferentes ângulos ϕ .

APÊNDICE B

Curvas M(H) em diferentes temperaturas para os nanofios de Co

Foi realizado um estudo do comportamento do campo coercivo em função da temperatura nos dois sistemas de nanofios [$\text{Co}_{1;2;3h}$ e $\text{W}_{0.5;1;2h}/\text{Co}_{3h}$], para isso foram realizadas medidas de M(H) em diferentes temperaturas, com o campo aplicado no plano da amostra paralelo ao comprimento dos nanofios ($H_{||}$). As curvas obtidas são apresentadas a seguir.

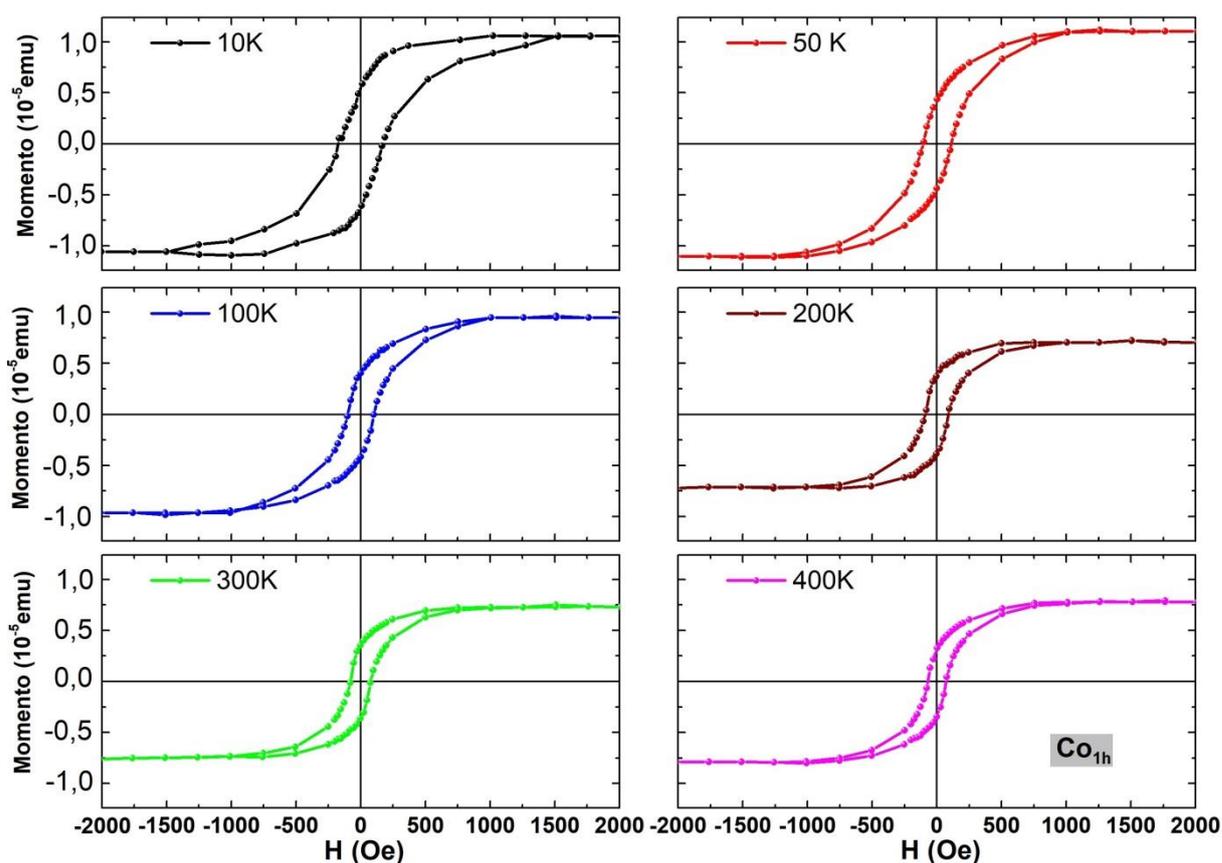


Figura B-1: Curvas M(H) da amostra Co_{1h} para diferentes temperaturas com o campo aplicado no plano do substrato e na direção paralela ao comprimento dos nanofios ($H_{||}$).

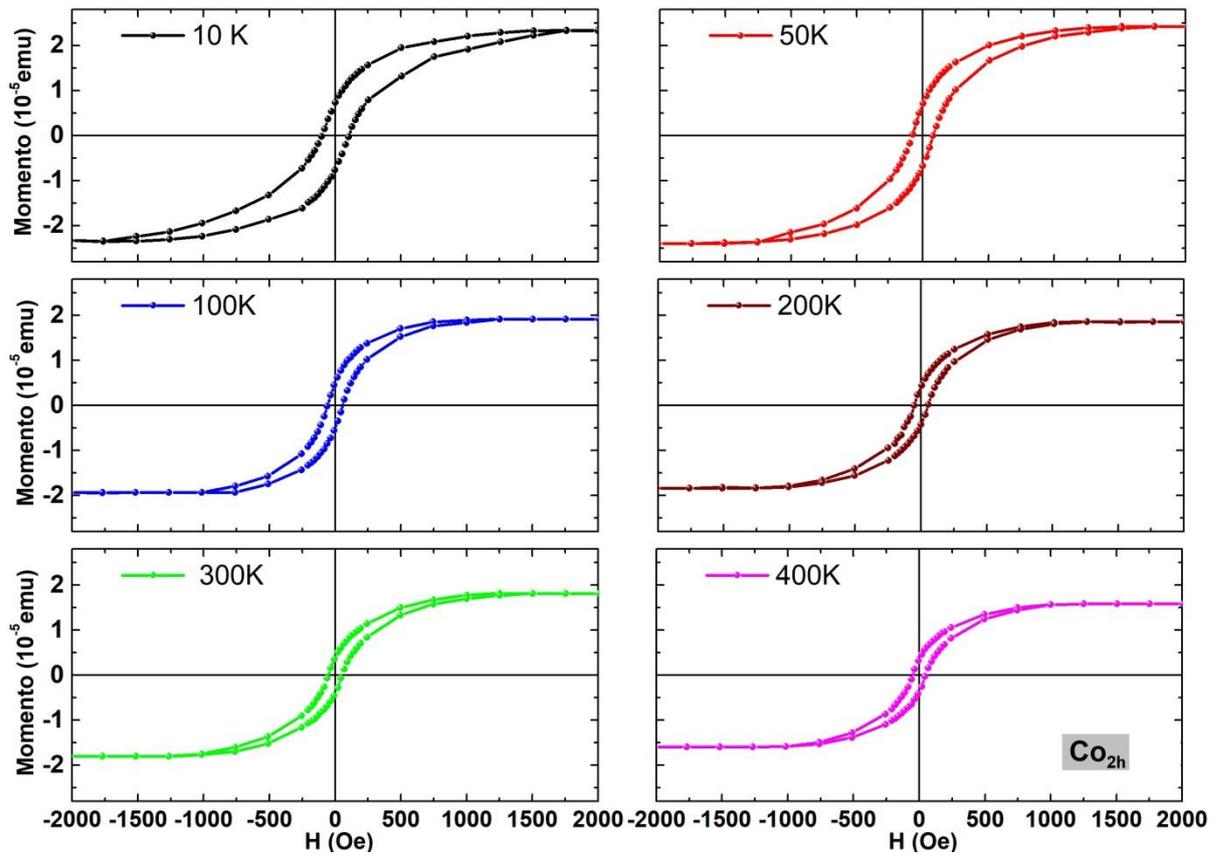


Figura B-2: Curvas $M(H)$ da amostra Co_{2h} para diferentes temperaturas com o campo aplicado no plano do substrato e na direção paralela ao comprimento dos nanofios ($H_{||}$).

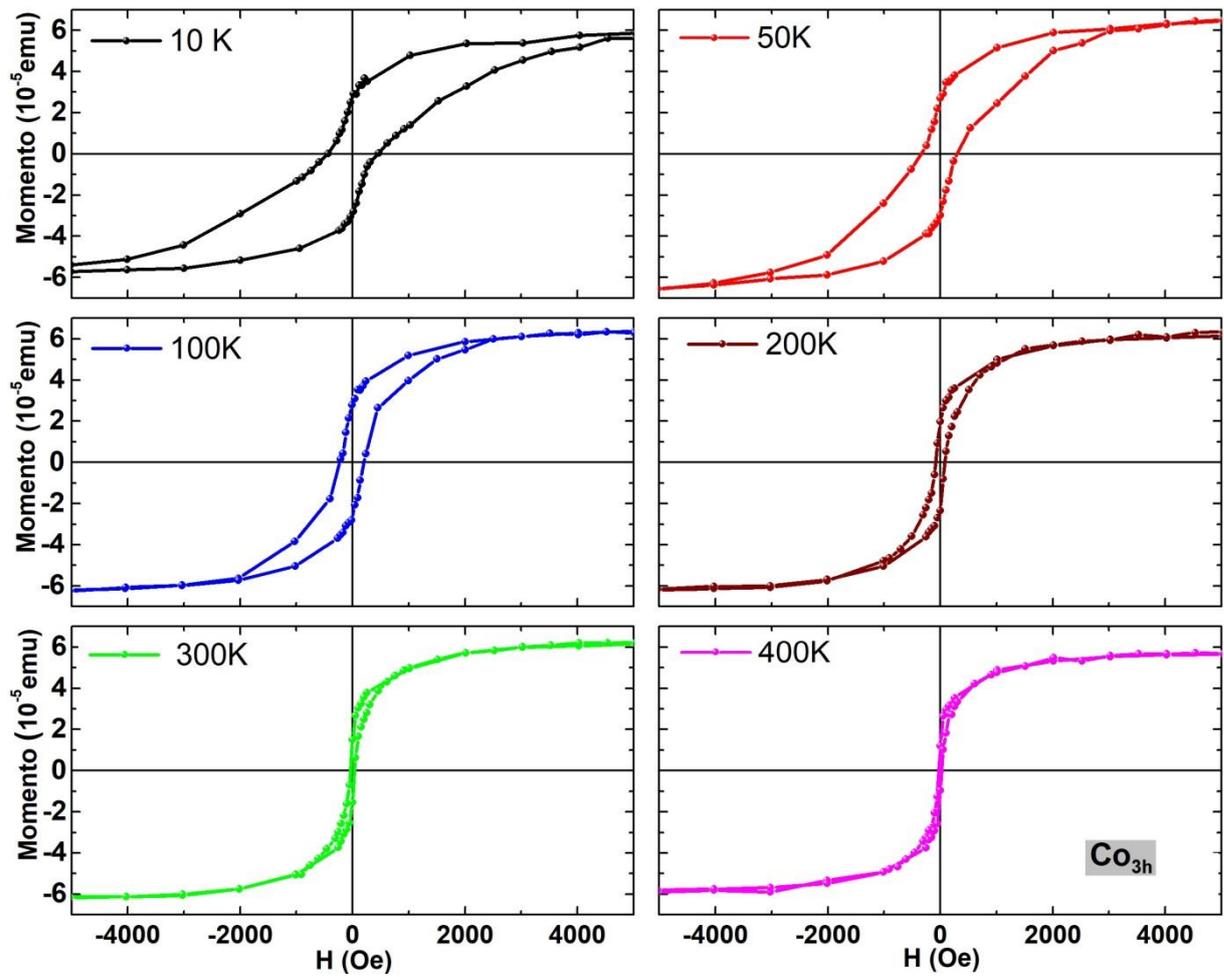


Figura B-3: Curvas $M(H)$ da amostra Co_{3h} para diferentes temperaturas com o campo aplicado no plano do substrato e na direção paralela ao comprimento dos nanofios ($H_{||}$).

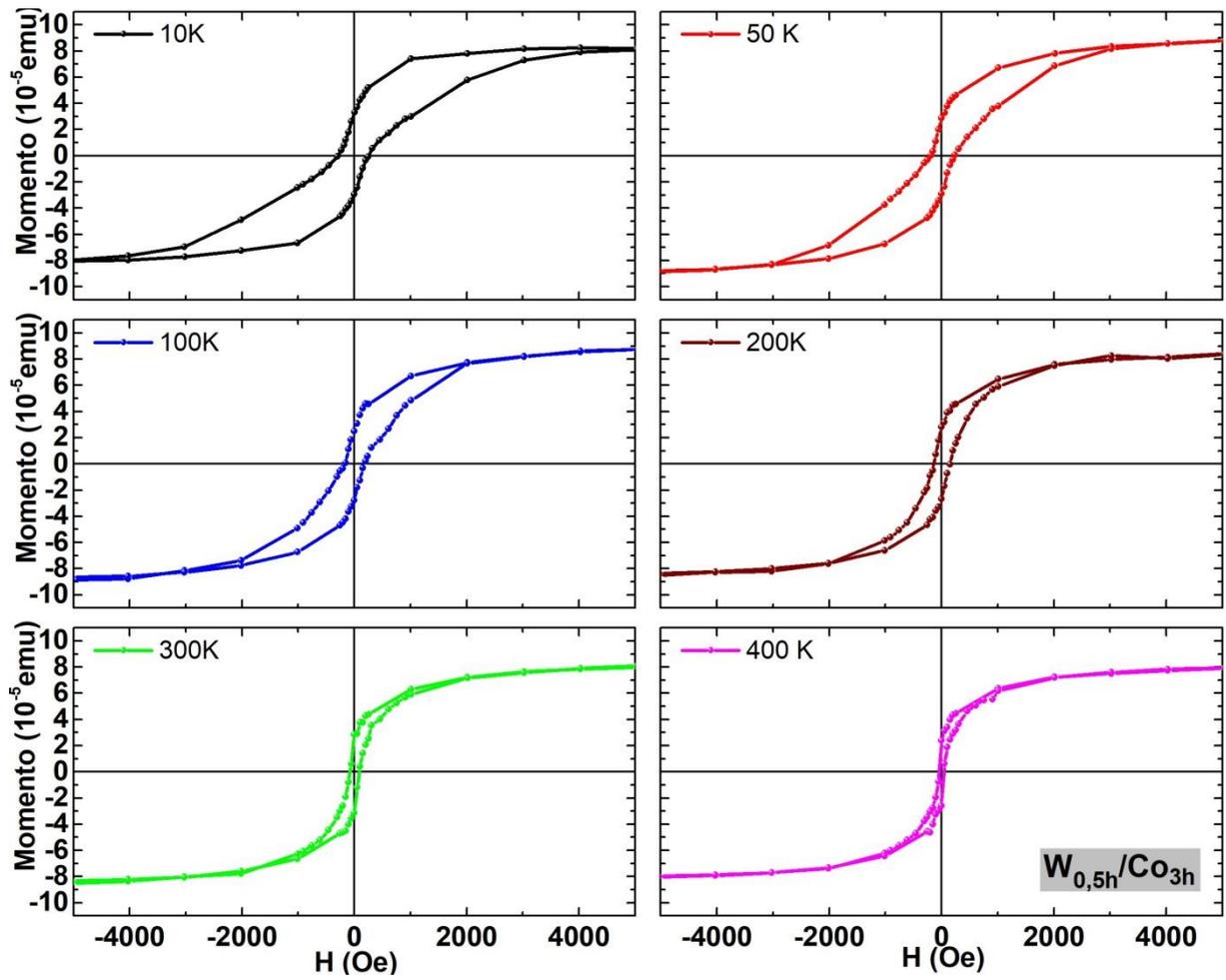


Figura B-4: Curvas $M(H)$ da amostra $W_{0,5h}/Co_{1h}$ para diferentes temperaturas com o campo aplicado no plano do substrato e na direção paralela ao comprimento dos nanofios ($H_{||}$).

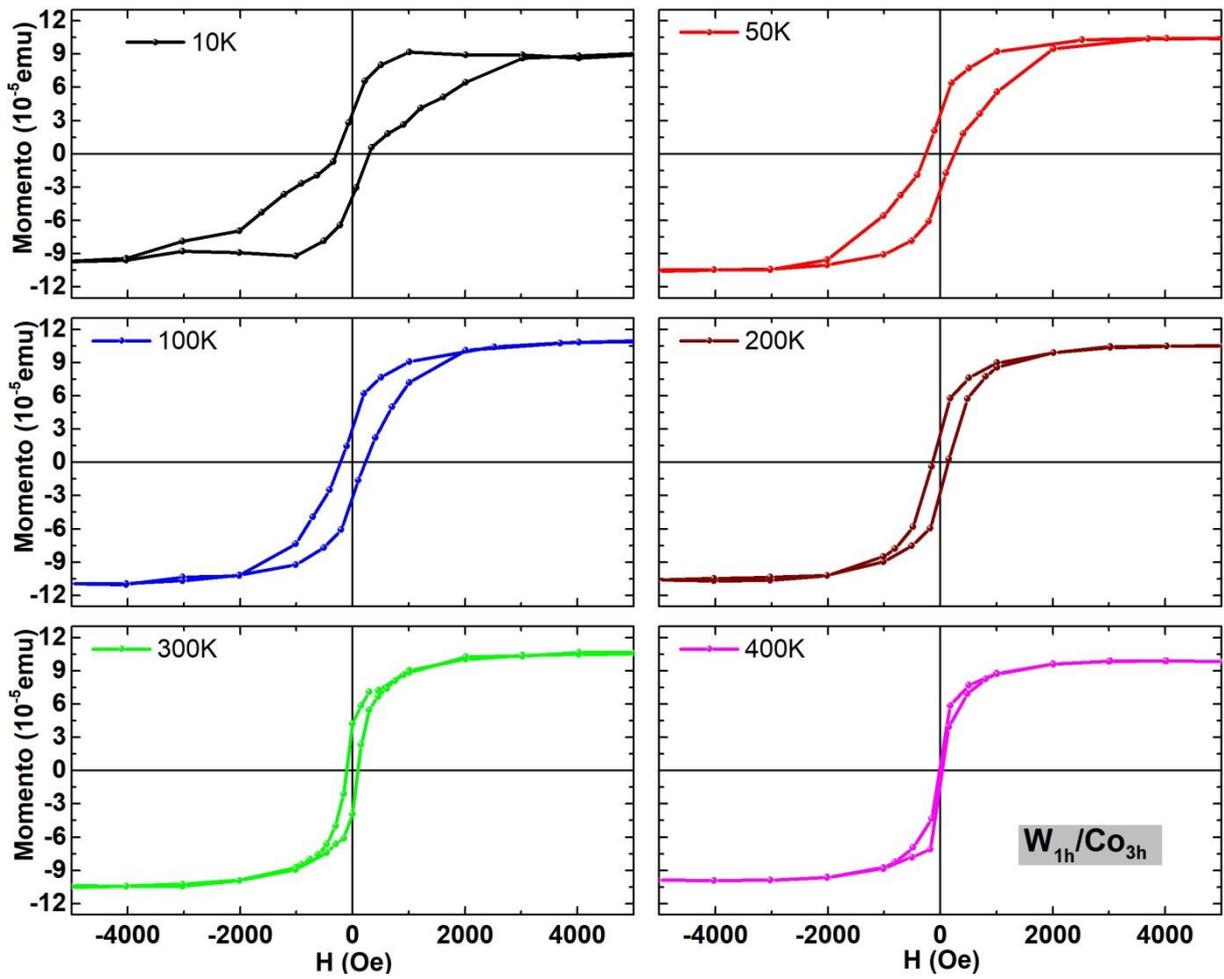


Figura B-5: Curvas $M(H)$ da amostra W_{1h}/Co_{3h} para diferentes temperaturas com o campo aplicado no plano do substrato e na direção paralela ao comprimento dos nanofios ($H_{||}$).

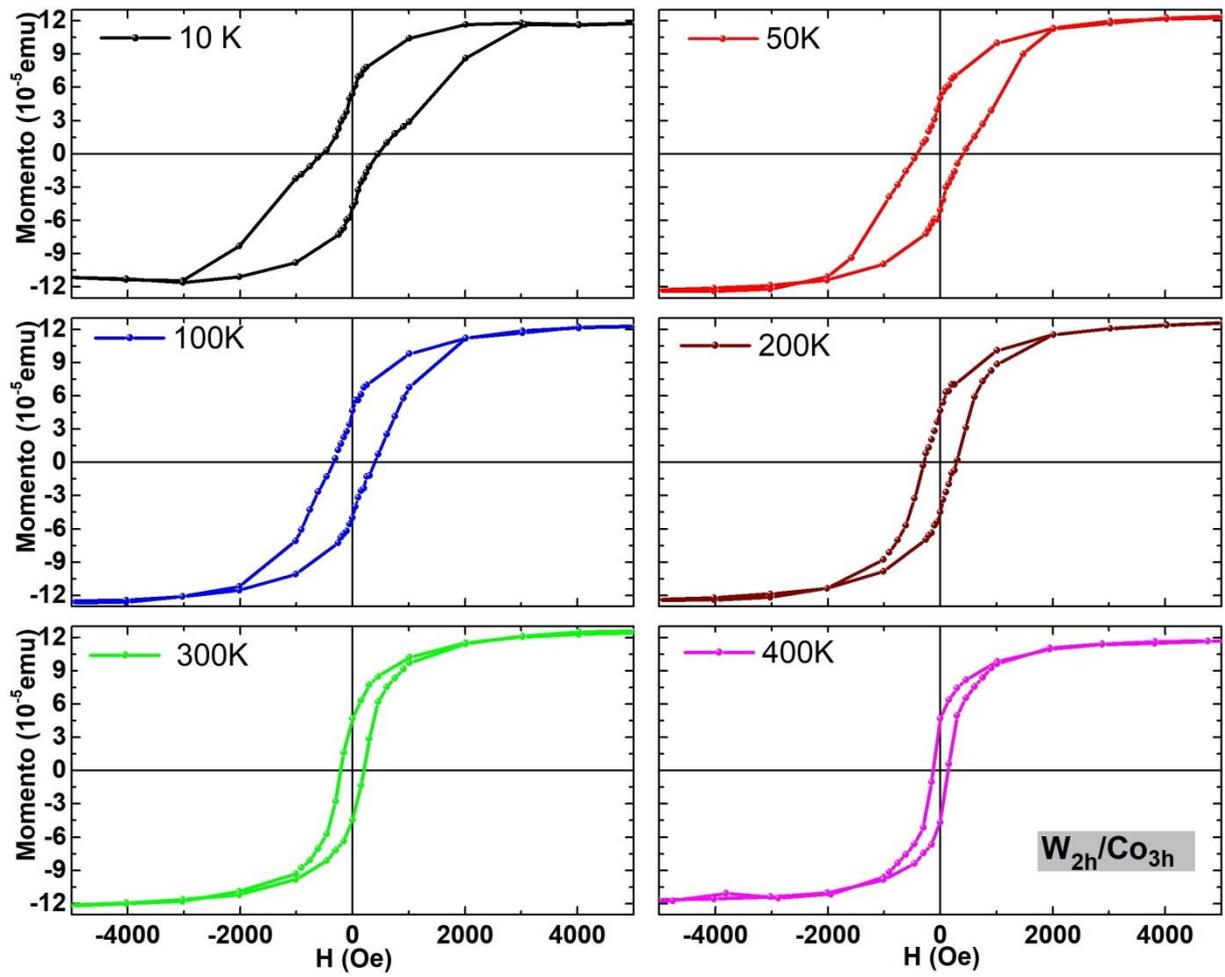


Figura B-6: Curvas $M(H)$ da amostra W_{2h}/Co_{3h} para diferentes temperaturas com o campo aplicado no plano do substrato e na direção paralela ao comprimento dos nanofios ($H_{||}$).

PUBLICAÇÕES DECORRENTES DESTE TRABALHO DE TESE

Verbeno C. H.; Krohling A. C.; Freitas T. C.; Bueno T. E. P.; Schettino M. A.; González J. C.; Larica C.; Nascimento V. P.; Passamani E. C. Tungsten Self-organization Nanowires Prepared by DC Magnetron Sputtering. **Applied Surface Science**, v. 464, n. 1, p. 360–366, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2018.09.092>>.

Verbeno C. H.; Krohling A. C.; Paschoa A.; Bueno T. P.; Soares M. M.; Mori T. J.; Larica, C.; Nascimento, V. P.; van Lierop J.; Passamani, E. C. Cobalt Nanowire Arrays Grown on Vicinal Sapphire Templates by DC Magnetron Sputtering. **Submetido**, 2019.

REFERÊNCIAS

- [1] M. Staño, O. Fruchart, Handbook of Magnetic Materials, 1 ed., Amsterdam: Elsevier (2018).
- [2] S. Goolaup, A.O. Adeyeye, N. Singh, G. Gubbiotti, Magnetization switching in alternating width nanowire arrays, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1 (2007).
- [3] N. Mojarad, J. Gobrecht, Y. Ekinici, Beyond EUV lithography: a comparative study of efficient photoresists' performance, *Scient. Repor.* **5**, 9235 (2015).
- [4] P. Peinado, S. Sangiao, J.M. De Teresa, Focused electron and ion beam induced deposition on flexible and transparent polycarbonate substrates, *ACS Nano.* **9**, 6139 (2015).
- [5] F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, D. Demaille, P. Schio, E. Fonda, B. Vodungbo, Nanowires formation and the origin of ferromagnetism in a diluted magnetic oxide, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 152510 (2009).
- [6] P. Schio, F. Vidal, Y. Zheng, J. Milano, E. Fonda, D. Demaille, B. Vodungbo, J. Varalda, A.J.A. De Oliveira, V.H. Etgens, Magnetic response of cobalt nanowires with diameter below 5 nm, *Phys. Rev. B.* **82**, 1 (2010).
- [7] J. Sarkar, G.G. Khan, A. Basumallick, Nanowires: properties, applications and synthesis via porous anodic aluminium oxide template, *Bull. Mater. Sci.* **30**, 271 (2007).
- [8] X. Han, Q. Liu, J. Wang, S. Li, Y. Ren, R. Liu, F. Li, Influence of crystal orientation on magnetic properties of hcp Co nanowire arrays, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 1 (2009).
- [9] J. Sánchez-Barriga, M. Lucas, F. Radu, E. Martin, M. Multigner, P. Marin, A. Hernando, G. Rivero, Interplay between the magnetic anisotropy contributions of cobalt nanowires, *Phys. Rev. B.* **80**, 184424 (2009).
- [10] C. Bran, J.A. Fernandez-Roldan, E.M. Palmero, E. Berganza, J. Guzman, R.P. del Real, A. Asenjo, A. Fraile Rodríguez, M. Foerster, L. Aballe, O. Chubykalo-Fesenko, M. Vazquez, Direct observation of transverse and vortex metastable magnetic domains in cylindrical nanowires, *Phys. Rev. B.* **96**, 125415 (2017).

- [11] D. Reyes, N. Biziere, B. Warot-Fonrose, T. Wade, C. Gatel, Magnetic Configurations in Co/Cu Multilayered Nanowires: Evidence of Structural and Magnetic Interplay, *Nano Lett.* **16**, 1230 (2016).
- [12] B. Jang, E. Pellicer, M. Guerrero, X. Chen, H. Choi, B.J. Nelson, J. Sort, S. Pané, Fabrication of Segmented Au/Co/Au Nanowires: Insights in the Quality of Co/Au Junctions, *ACS Appl. Mater. Interfac.* **6**, 14583 (2014).
- [13] Z. Gu, Y. Ma, W. Yang, G. Zhang, J. Yao, Self-assembly of highly oriented one-dimensional h-WO₃ nanostructures, *Chem. Commun.* **1**, 3597 (2005).
- [14] J.I. Martín, J. Nogués, K. Liu, J.L. Vicent, I.K. Schuller, Ordered magnetic nanostructures: Fabrication and properties, *J. Magn. Magn. Mater.* **256**, 449 (2003).
- [15] J. Wang, E. Khoo, P.S. Lee, J. Ma, Synthesis, assembly, and electrochromic properties of uniform crystalline WO₃ nanorods, *J. Phys. Chem. C.* **112**, 14306 (2008).
- [16] A. V. Ognev, K.S. Ermakov, A.Y. Samardak, A.G. Kozlov, E. V. Sukovatitsina, A. V. Davydenko, L.A. Chebotkevich, A. Stancu, A.S. Samardak, Self-organization and FORC-based magnetic characterization of ultra-high aspect ratio epitaxial Co nanostrips produced by oblique deposition on an ordered step-bunched silicon surface, *Nanotechnology.* **28**, 095708 (2017).
- [17] N. Gao, H. Wang, E.H. Yang, An experimental study on ferromagnetic nickel nanowires functionalized with antibodies for cell separation, *Nanotech.* **1**, 21 (2010).
- [18] O. Ualibek, R. Verre, B. Bulfin, V. Usov, K. Fleischer, J.F. McGilp, I. V. Shvets, Manipulating and probing the growth of plasmonic nanoparticle arrays using light, *Nanoscale* **5**, 4923 (2013).
- [19] T. Ito, S. Okazaki, Pushing the Limits of Tolerance, *Nature* **406**, 1029 (2000).
- [20] J. Su, X. Feng, J.D. Sloppy, L. Guo, C.A. Grimes, Vertically Aligned WO₃ Nanowire Arrays Grown Directly on Transparent Conducting Oxide Coated Glass: Synthesis and Photoelectrochemical Properties, *Nano Lett.* **11**, 203 (2011).
- [21] A.K. Srivastav, R. Shekhar, Crystal anisotropy induced temperature dependent magnetization in cobalt nanowires electrodeposited within alumina template, *J. Magn. Magn. Mater.* **349**, 21 (2014).

- [22] F. Cuccureddu, V. Usov, S. Murphy, C.O. Coileain, I. V. Shvets, Planar nanowire arrays formed by atomic-terrace low-angle shadowing, *Rev. Sci. Instrum.* **79**, 5 (2008).
- [23] D. Vick, L.J. Friedrich, S.K. Dew, M.J. Brett, K. Robbie, M. Seto, T. Smy, Self-shadowing and surface diffusion effects in obliquely deposited thin films, *Thin Sol. Film.* **339**, 88 (1999).
- [24] X. Teng, W.-Q. Han, W. Ku, M. Hücker, Synthesis of Ultrathin Palladium and Platinum Nanowires and a Study of Their Magnetic Properties, *Angew. Chemie Int. Ed.* **47**, 2055 (2008).
- [25] Y. Shiratsuchi, M. Yamamoto, Y. Kamada, Surface structure of self-organized sapphire (0001) substrates with various inclined angles, *Japanese J. Appl. Phys.* **41**, 5719 (2002).
- [26] F. Cuccureddu, S. Murphy, I. V. Shvets, M. Porcu, H.W. Zandbergen, N.S. Sidorov, S.I. Bozhko, Surface morphology of c-plane sapphire (α -alumina) produced by high temperature anneal, *Surf. Sci.* **604**, 1294 (2010).
- [27] O. Kurnosikov, L. Pham Van, J. Cousty, High-temperature transformation of vicinal (0001) Al_2O_3 - α surfaces: An AFM study, *Surf. Interface Anal.* **29**, 608 (2000).
- [28] P.R. Ribič, G. Bratina, Behavior of the (0 0 0 1) surface of sapphire upon high-temperature annealing, *Surf. Sci.* **601**, 44 (2007).
- [29] S.K. Arora, B.J. Odowd, B. Ballesteros, P. Gambardella, I. V. Shvets, Magnetic properties of planar nanowire arrays of Co fabricated on oxidized step-bunched silicon templates, *Nanotech.* **23**, 235702 (2012).
- [30] M. Garel, D. Babonneau, A. Boulle, F. Pailloux, A. Coati, Y. Garreau, A. Ramos, C. Tolentino, Self-organized ultrathin FePt nanowires produced by glancing-angle ion-beam codeposition on rippled alumina surfaces, *Nanoscale* **7**, 1437 (2015).
- [31] Y. Li, X. Li, Z. Deng, B. Zhou, S. Fan, J. Wang, X. Sun, From Surfactant–Inorganic Mesostructures to Tungsten Nanowires, *Angew. Chemie Int. Ed.* **41**, 333 (2002).
- [32] K.S. Yeong, J.T.L. Thong, Field-emission properties of ultrathin 5 nm tungsten nanowire, *J. Appl. Phys.* **1**, 100 (2006).
- [33] A.W. Hassel, V. Cimalla, C.C. Röhlig, J. Pezoldt, M. Niebelschütz, O. Ambacher, K. Brückner, M. Hein, J. Weber, S. Milenkovic, A.J. Smith, Nanomechanics of single crystalline tungsten nanowires, *J. Nanomater.* **1**,

- 638947 (2008).
- [34] M. Liu, P. Jin, Z. Xu, D.A.H. Hanaor, Y. Gan, C.Q. Chen, Two-dimensional modeling of the self-limiting oxidation in silicon and tungsten nanowires, *Theor. Appl. Mech. Lett.* **6**, 195 (2016).
- [35] A. Azens, C.G. Granqvist, Electrochromic smart windows: Energy efficiency and device aspects, *J. Solid State Electrochem.* **7**, 64 (2003).
- [36] Z. Gu, H. Li, T. Zhai, W. Yang, Y. Xia, Y. Ma, J. Yao, Large-scale synthesis of single-crystal hexagonal tungsten trioxide nanowires and electrochemical lithium intercalation into the nanocrystals, *J. Solid State Chem.* **180**, 98 (2007).
- [37] G. Wang, Y. Ji, X. Huang, X. Yang, P.-I. Gouma, M. Dudley, Fabrication and Characterization of Polycrystalline WO₃ Nanofibers and Their Application for Ammonia Sensing, *J. Phys. Chem. B* **110**, 23777 (2006).
- [38] J. Polleux, A. Gurlo, N. Barsan, U. Weimar, M. Antonietti, M. Niederberger, Template-Free Synthesis and Assembly of Single-Crystalline Tungsten Oxide Nanowires and their Gas-Sensing Properties, *Angew. Chemie Int. Ed.* **45**, 261 (2006).
- [39] C.S. Rout, M. Hegde, C.N.R. Rao, H₂S sensors based on tungsten oxide nanostructures, *Sensors Actuators B Chem.* **128**, 488 (2008).
- [40] L. Cheng-Zhang, J.C. Lodder, The influence of the packing density on the magnetic behaviour of alumite media, *J. Magn. Mater.* **88**, 236 (1990).
- [41] H. Schlörb, V. Haehnel, M.S. Khatri, A. Srivastav, A. Kumar, L. Schultz, S. Fähler, Magnetic nanowires by electrodeposition within templates, *Phys. Status Solid.* **247**, 2364 (2010).
- [42] A. Hultgren, M. Tanase, C.S. Chen, D.H. Reich, High-yield cell separations using magnetic nanowires, *IEEE Trans. Magn.* **40**, 2988 (2004).
- [43] D. Pullini, G. Innocenti, D. Busquets, A. Ruotolo, Investigation of multilayer local tilt within long portion of single Co/Cu nanowires, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 133106 (2007).
- [44] K.K. Mehta, T.H. Wu, E.P.Y. Chiou, Magnetic nanowire-enhanced optomagnetic tweezers, *IEEE Engineered and Mol. Syst.* **1**, 5 (2009).
- [45] Y. Tian, S.R. Bakaul, T. Wu, Oxide nanowires for spintronics: materials

- and devices, *Nanoscale* **4**, 1529 (2012).
- [46] S. Bochmann, A. Fernandez-Pacheco, M. Mačković, A. Neff, K.R. Siefertmann, E. Spiecker, R.P. Cowburn, J. Bachmann, Systematic tuning of segmented magnetic nanowires into three-dimensional arrays of ‘bits,’ *RSC Adv.* **7**, 37627 (2017).
- [47] H. Zeng, R. Skomski, L. Menon, Y. Liu, S. Bandyopadhyay, D.J. Sellmyer, Structure and magnetic properties of ferromagnetic nanowires in self-assembled arrays, *Phys. Rev. B* **65**, 134426 (2002).
- [48] K. Ounadjela, R. Ferré, L. Louail, J.M. George, J.L. Maurice, L. Piraux, S. Dubois, Magnetization reversal in cobalt and nickel electrodeposited nanowires, *J. Appl. Phys.* **81**, 5455 (1997).
- [49] S. Goolaup, N. Singh, A.O. Adeyeye, V. Ng, M.B.A. Jalil, Transition from coherent rotation to curling mode reversal process in ferromagnetic nanowires, *Eur. Phys. J. B* **44**, 259 (2005).
- [50] P.E. Dyer, S.R. Jackson, P.H. Key, W.J. Metheringham, M.J.J. Schmidt, Excimer laser ablation and film deposition of Ti:sapphire, *Appl. Surf. Sci.* **96**, 849 (1996).
- [51] I. Stará, V. Nehasil, V. Matolín, Influence of substrate structure on activity of alumina supported Pd particles: CO adsorption and oxidation, *Surf. Sci.* **365**, 69 (1996).
- [52] T.J. Minvielle, R.L. White, M.L. Hildner, R.J. Wilson, Temperature dependence of the epitaxial growth of Pt on basal-plane sapphire, *Surf. Sci.* **366**, L755 (1996).
- [53] Y.J. Lee, J.M. Hwang, T.C. Hsu, M.H. Hsieh, M.J. Jou, B.J. Lee, T.C. Lu, H.C. Kuo, S.C. Wang, Enhancing the output power of GaN-based LEDs grown on wet-etched patterned sapphire substrates, *IEEE Photonics Technol. Lett.* **18**, 1152 (2006).
- [54] I. Akasaki, S. Sota, H. Sakai, T. Tanaka, M. Koike, H. Amano, Shortest wavelength semiconductor laser diode, *Electron. Lett.* **32**, 1105 (1996).
- [55] T. Aubert, O. Elmazria, B. Assouar, L. Bouvot, M. Oudich, Surface acoustic wave devices based on AlN/sapphire structure for high temperature applications, *Appl. Phys. Lett.* **96**, 1 (2010).
- [56] J. Grabowska, K.K. Nanda, E. McGlynn, J.P. Mosnier, M.O. Henry, Studying the growth conditions, the alignment and structure of ZnO nanorods, *Surf. Coatings Technol.* **200**, 1093 (2005).

- [57] D.R. Mumm, G.A. Evans, Mechanisms controlling the performance and durability of thermal barrier coatings, *Key Eng. Mater.* **197**, 199 (2001).
- [58] C.C. Young, J.G. Duh, C.S. Huang, Improved characteristics of electroless Cu deposition on Pt–Ag metallized Al₂O₃ substrates in microelectronics packaging, *Surf. Coatings Tech.* **145**, 215 (2001).
- [59] D. Tsivion, M. Schwartzman, R. Popovitz-Biro, E. Joselevich, Guided Growth of Horizontal ZnO Nanowires with Controlled Orientations on Flat and Faceted Sapphire Surfaces, *ACS Nano.* **6**, 6433 (2012).
- [60] M. Yoshimoto, A. Sasaki, S. Akiba, Nanoscale epitaxial growth control of oxide thin films by laser molecular beam epitaxy—towards oxide nanoelectronics, *Sci. Technol. Adv. Mater.* **5**, 527 (2004).
- [61] D.Y. Kim, J.Y. Son, Horizontal ZnO Nanowires for Gas Sensor Application: Al-Doping Effect on Sensitivity, *Electrochem. Solid-State Lett.* **12**, J109 (2009).
- [62] S. Blonski, S.H. Garofalini, Molecular dynamics simulations of α -alumina and γ -alumina surfaces, *Surf. Sci.* **295**, 263 (1993).
- [63] O. Kurnosikov, L. Pham Van, J. Cousty, About anisotropy of atomic-scale height step on (0001) sapphire surface, *Surf. Sci.* **459**, 256 (2000).
- [64] L. Pham Van, O. Kurnosikov, J. Cousty, Evolution of steps on vicinal (0001) surfaces of α -alumina, *Surf. Sci.* **411**, 263 (1998).
- [65] J.R. Heffelfinger, M.W. Bench, C.B. Carter, Steps and the structure of the (0001) α -alumina surface, *Surf. Sci.* **370**, L168 (1997).
- [66] R. Wang, D. Guo, G. Xie, G. Pan, Atomic Step Formation on Sapphire Surface in Ultra-precision Manufacturing, *Sci. Rep.* **6**, 29964 (2016).
- [67] J.R. Heffelfinger, C.B. Carter, Mechanisms of surface faceting and coarsening, *Surf. Sci.* **389**, 188 (1997).
- [68] R.S. Wagner, W.C. Ellis, VAPOR-LIQUID-SOLID MECHANISM OF SINGLE CRYSTAL GROWTH, *Appl. Phys. Lett.* **4**, 89 (1964).
- [69] I. Utke, P. Hoffmann, J. Melngailis, Gas-assisted focused electron beam and ion beam processing and fabrication, *J. Vac. Sci. Technol. B Microelectron. Nanom. Struct.* **26**, 1197 (2008).
- [70] L.F. Liu, S.S. Xie, W.Y. Zhou, From Co/Pt multilayered nanowires to Co-Pt alloy nanowires: Structural and magnetic evolutions with annealing

- temperatures, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **42**, 1 (2009).
- [71] T.L. Wade, J.-E. Wegrowe, Template synthesis of nanomaterials, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **29**, 3 (2005).
- [72] L. Yang, *Fundamentals of nanotechnology and orthopedic materials*, 1 ed., Amsterdam: Woodhead (2015).
- [73] M.V. Dos Santos, Desenvolvimento de processos de obtenção de nanofios de silício para dispositivos mos 3d utilizando feixe de íons focalizados e litografia por feixe de elétrons. Dissertação (Mestrado em Engenharia Elétrica) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Elétrica, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, Campinas, p. 9 (2013).
- [74] R.F. Pease, S.Y. Chou, Lithography and Other Patterning Techniques for Future Electronics, *Proc. IEEE* **96**, 248 (2008).
- [75] R.D. Piner, J. Zhu, F. Xu, S. Hong, C.A. Mirkin, “Dip-Pen” Nanolithography, *Science* **283**, 661 (1999).
- [76] M. Williams, E.H. Piepmeier, Commercial Tungsten Filament Atomizer for Analytical Atomic Spectrometry, *Anal. Chem.* **44**, 1342 (1972).
- [77] S. Wöllmer, T. Mack, U. Glatzel, Influence of tungsten and rhenium concentration on creep properties of a second generation superalloy, *Mater. Sci. Eng. A* **319**, 792 (2001).
- [78] S. Wang, Y. He, X. Fang, J. Zou, Y. Wang, H. Huang, P.M.F.J. Costa, M. Song, B. Huang, C.T. Liu, P.K. Liaw, Y. Bando, D. Colberg, Structure and field-emission properties of sub-micrometer-sized Tungsten-whisker arrays fabricated by vapor deposition, *Adv. Mater.* **21**, 2387 (2009).
- [79] T. Karabacak, A. Mallikarjunan, J.P. Singh, D. Ye, G.C. Wang, T.M. Lu, B-Phase Tungsten Nanorod Formation By Oblique-Angle Sputter Deposition, *Appl. Phys. Lett.* **83**, 3096 (2003).
- [80] V.G. Zavodinsky, N. V. Lebukhova, N.F. Karpovich, M.A. Pugachevsky, Growth of tungsten whiskers oriented in $\langle 111 \rangle$ direction, *Cryst. Res. Technol.* **45**, 969 (2010).
- [81] C.L. Chen, K. Arakawa, H. Mori, Two-dimensional metallic tungsten nanowire network fabricated by electron-beam-induced deposition, *Nanotechnology* **21**, 1 (2010).
- [82] J.J. de Miguel, A. Cebollada, J.M. Gallego, R. Miranda, C.M. Schneider, P. Schuster, J. Kirschner, Influence of the growth conditions on the

- magnetic properties of fcc cobalt films: from monolayers to superlattices, *J. Magn. Magn. Mater.* **93**, 1 (1991).
- [83] Y. Ren, Q.F. Liu, S.L. Li, J.B. Wang, X.H. Han, The effect of structure on magnetic properties of Co nanowire arrays, *J. Magn. Magn. Mater.* **321**, 226 (2009).
- [84] A. Novikova, E. Fonda, Y. Dumont, Y. Zheng, D. Demaille, F. Vidal, Structural stability of cobalt ferromagnetic nanowires embedded in CeO₂/SrTiO₃ (0 0 1) after oxidative/reductive annealing, *J. Phys. D. Appl. Phys.* **48**, 235001 (2015).
- [85] J.U. Cho, J.-H. Wu, J.H. Min, S.P. Ko, J.Y. Soh, Q.X. Liu, Y.K. Kim, Control of magnetic anisotropy of Co nanowires, *J. Magn. Magn. Mater.* **303**, 281 (2006).
- [86] V. Scarani, B. Doudin, J.P. Ansermet, Microstructure of electrodeposited cobalt-based nanowires and its effect on their magnetic and transport properties, *J. Magn. Magn. Mater.* **205**, 241 (1999).
- [87] A. Guimarães, Principles of Nanomagnetism, 1 ed., New York: Springer (2009).
- [88] B. Cullity, C. Graham, Introduction to Magnetic Materials, 2. ed., New Jersey: Wiley-IEEE Press (2009).
- [89] S. Chikazumi, Physics of Magnetism, 2 ed., New York: Oxford Univ. Press (1978).
- [90] L. Sun, Y. Hao, C.-L. Chien, P.C. Searson, Tuning the properties of magnetic nanowires, *IBM J. Res. Dev.* **49**, 79 (2005).
- [91] F. Zighem, T. Maurer, F. Ott, G. Chaboussant, Dipolar interactions in arrays of ferromagnetic nanowires: A micromagnetic study, *J. Appl. Phys.* **109**, 013910 (2011).
- [92] M. Vázquez, K. Pirota, M. Hernández-Vélez, V.M. Prida, D. Navas, R. Sanz, F. Batallán, J. Velázquez, Magnetic properties of densely packed arrays of Ni nanowires as a function of their diameter and lattice parameter, *J. Appl. Phys.* **95**, 6642 (2004).
- [93] K.M. Lebecki, Modelling of magnetization reversal for long ferromagnetic nanotubes, *Mater. Sci. Pol.* **26**, 983 (2008).
- [94] W.F. Brown, Thermal fluctuations of a single-domain particle, *Phys. Rev.* **130**, 1677 (1963).

- [95] L. Néel, Thermoremanent Magnetization of Fine Powders, *Rev. Mod. Phys.* **25**, 293 (1953).
- [96] J. Escrig, D. Altbir, M. Jaafar, D. Navas, A. Asenjo, M. Vázquez, Remanence of Ni nanowire arrays: Influence of size and labyrinth magnetic structure, *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1 (2007).
- [97] V. Raposo, J.M. Garcia, J.M. González, M. Vázquez, Long-range magnetostatic interactions in arrays of nanowires, *J. Magn. Magn. Mater.* **222**, 227 (2000).
- [98] I.L.C. Merino, Fenômenos de Exchange Bias e Exchange Spring em Tricamadas NiFe / IrMn / Co: A Influência da Textura Cristalográfica da camada IrMn. Tese (Doutorado em Física) - Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal do Espírito Santo-UFES, Vitória, (2013).
- [99] P.J. Kelly, R.D. Arnell, Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications, *Vacuum* **56**, 159 (2000).
- [100] P.S.P. Herrmann, M.A.P. da Silva, R. Bernardes F^o, A.E. Job, L.A. Colnago, J.E. Frommer, L.H.. Mattoso, Microscopia de varredura por força: uma ferramenta poderosa no estudo de polímeros, *Polímeros* **7**, 51 (1997).
- [101] F.J. Giessibl, Advances in atomic force microscopy, *Rev. Mod. Phys.* **75**, 1 (2003).
- [102] D. Nečas, P. Klapetek, Gwyddion: an open-source software for SPM data analysis, *Open Phys.* **10**, 181 (2012).
- [103] H. Assender, V. Bliznyuk, K. Porfyrakis, How Surface Topography Relates to Materials' properties, *Science* **297**, 973 (2002).
- [104] V. Bliznyuk, Vi. Burlakov, H. Assender, G.A.D. Briggs, Y. Tsukahara, Surface structure of amorphous PMMA from SPM: auto-correlation function and fractal analysis, *Macromol. Symp.* **167**, 89 (2001).
- [105] E. Cruz-Hernández, S. Shimomura, V.H. Méndez-García, Highly ordered self-assembled nanoscale periodic faceting in GaAs(631) homoepitaxial growth, *Appl. Phys. Lett.* **101**, 0 (2012).
- [106] M. Birkholz, *Thin Film Analysis by X-Ray Scattering*, 1st ed., Weinheim: Wiley-VCH (2006).
- [107] W.C. Marra, P. Eisenberger, A.Y. Cho, X-ray total-external-reflection-

- Bragg diffraction: A structural study of the GaAs-Al interface, *J. Appl. Phys.* **50**, 6927 (1979).
- [108] L.C. Campos, S.H. Dalal, D.L. Baptista, R. Magalhães-Paniago, A.S. Ferlauto, W.I. Milne, L.O. Ladeira, R.G. Lacerda, Determination of the epitaxial growth of zinc oxide nanowires on sapphire by grazing incidence synchrotron x-ray diffraction, *Appl. Phys. Lett.* **90**, 18 (2007).
- [109] A .M. Souza, X-ray Study of Strain, Composition, Elastic energy and Atomic ordering in Ge islands on Si(001). Tese (Doutorado em Física)-Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte (2005).
- [110] A. M. Souza, Espalhamento de raios-X em ilhas auto-construídas de InAs, Dissertação (Mestrado em Física)-Programa de Pós-graduação em Física, Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG, Belo Horizonte (2002).
- [111] XRD2-LNLS. Disponível em: <https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xrd2/>. Acesso em: 27 set. (2019).
- [112] L.C. Sampaio, F. Garcia, G.R.C. Cernicchiaro, A.Y. Takeuchi, Técnicas de Magnetometria, *Rev. Bras. Ensino Fisic.* **22**, 406 (2000).
- [113] M. Buchner, K. Höfler, B. Henne, V. Ney, A. Ney, Tutorial: Basic principles, limits of detection, and pitfalls of highly sensitive SQUID magnetometry for nanomagnetism and spintronics, *J. Appl. Phys.* **124**, 161101 (2018).
- [114] C.H. Verbeno, A.C. Krohling, T.C. Freitas, T.E.P. Bueno, M.A. Schettino, J.C. González, C. Larica, V.P. Nascimento, E.C. Passamani, Tungsten self-organization nanowires prepared by DC magnetron sputtering, *Appl. Surf. Sci.* **464**, 360 (2019).
- [115] C. Misbah, O. Pierre-Louis, Y. Saito, Crystal surfaces in and out of equilibrium: A modern view, *Rev. Mod. Phys.* **82**, 981 (2010).
- [116] J. Shen, D. Zhang, F.-H. Zhang, Y. Gan, AFM tip-sample convolution effects for cylinder protrusions, *Appl. Surf. Sci.* **422**, 482 (2017).
- [117] J. Canet-Ferrer, E. Coronado, A. Forment-Aliaga, E. Pinilla-Cienfuegos, Correction of the tip convolution effects in the imaging of nanostructures studied through scanning force microscopy, *Nanotechnology* **25**, 395703 (2014).
- [118] S.B. Velegol, S. Pardi, X. Li, D. Velegol, B.E. Logan, AFM Imaging Artifacts due to Bacterial Cell Height and AFM Tip Geometry, *Langmuir*

- 19**, 851 (2003).
- [119] C.H. Verbeno, A.C. Krohling, A. Paschoa, T.E.P. Bueno, M.M. Soares, T.J. Mori, C. Larica, V.P. Nascimento, J. van Lierop, E.C. Passamani, Cobalt Nanowire Arrays Grown on Vicinal Sapphire Templates by DC Magnetron Sputtering, *Submetido para Appl. Surf. Sci.* **xx**, xx (2019).
- [120] J.R. Andrez, E.C. Passamani, A.Y. Takeuchi, C. Larica, A. Biondo, Wasp waisted-like hysteresis loops observed in the γ -Fe₂MnGa compound, *J. Alloys Compd.* **701**, 366 (2017).
- [121] Xiaoming Kou, Xin Fan, Hao Zhu, Rong Cao, J.Q. Xiao, Microwave Permeability and Tunable Ferromagnetic Resonance in Cobalt Nanowire Arrays, *IEEE Trans. Magn.* **46**, 1143 (2010).
- [122] L. He, C. Chen, Effect of temperature-dependent shape anisotropy on coercivity for aligned Stoner-Wohlfarth soft ferromagnets, *Phys. Rev. B* **75**, 184424 (2007).
- [123] K.R. Pirota, E.L. Silva, D. Zanchet, D. Navas, M. Vázquez, M. Hernández-Vélez, M. Knobel, Size effect and surface tension measurements in Ni and Co nanowires, *Phys. Rev. B* **76**, 233410 (2007).
- [124] O. Kazakova, B. Daly, J.D. Holmes, Tunable magnetic properties of metal/metal oxide nanoscale coaxial cables, *Phys. Rev. B* **74**, 184413 (2006).
- [125] F. Ono, H. Maeta, Thermal Expansion and Magnetocrystalline Anisotropy in HCP Cobalt, *Phys. B* **161**, 134 (1989).
- [126] D.M. Paige, B. Szpunar, B.K. Tanner, The magnetocrystalline anisotropy of cobalt, *J. Magn. Mater.* **44**, 239 (1984).
- [127] W. Wernsdorfer, E.B. Orozco, K. Hasselbach, A. Benoit, B. Barbara, N. Demoncy, A. Loiseau, H. Pascard, D. Mailly, Experimental Evidence of the Néel-Brown Model of Magnetization Reversal, *Phys. Rev. Lett.* **78**, 1791 (1997).