Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Efeitos magneto-capacitivos em heteroestruturas Metal / Isolante + Nanofios Metálicos / Metal

Gabriel Moraes Oliveira

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Dissertação apresentada ao Instituto de Física da
Universidade de São Paulo para a obtenção do
título de Mestre em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo - Orientador (IF - USP)

Prof. Dr. Eduardo Padron Hernandez (Departamento de Física - UFPE)

Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo (LSI - EPUSP)

São Paulo

2018

FICHA CATALOGRÁFICA
Preparada pelo Serviço de Biblioteca e Informação
do Instituto de Física da Universidade de São Paulo

Oliveira, Gabriel Moraes

Efeitos magneto-capacitivos em heteroestruturas metal / isolante + nanofios metálicos / metal. São Paulo, 2018.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Física, Depto de Física de Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo
Área de Concentração: Física

Unitermos: 1. Magnetismo; 2. Nanocapacitância; 3. Efeito magnetoelétrico.

USP/IF/SBI-002/2019

University of São Paulo
Physics Institute

Magneto-capacitive effects in Metal / Insulator + Metal Nanowires / Metal heterostructures

Gabriel Moraes Oliveira

Supervisor: Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo

Dissertation submitted to the Physics Institute of
the University of São Paulo in partial fulfillment
of the requirements for the degree of Master of
Science.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo - Orientador (IF - USP)

Prof. Dr. Eduardo Padron Hernandez (Departamento de Física - UFPE)

Prof. Dr. Walter Jaimes Salcedo (LSI - EPUSP)

São Paulo

2018

Agradecimentos

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior) pela concessão da bolsa durante todo o período de realização deste mestrado.

Resumo

A busca por dispositivos que possuam uma estrutura micrométrica ou nanométrica, tem sido um tópico relevante de pesquisa, pois esse tipo de estrutura permite o estudo de efeitos ainda em análise e com várias questões em aberto, como por exemplo, efeito magnetoelétrico, o qual pode estar atrelado à um efeito de superfície. Estes tipos de efeitos podem surgir em dispositivos elétricos de modo a alterarem suas propriedades.

Neste trabalho, desenvolveu-se uma heteroestrutura capacitiva composta por dois eletrodos metálicos (Al na base e Ag no topo) com Al_2O_3 nanoporoso como separador dielétrico. O NAM foi obtido a partir de uma folha de Al de alta pureza por meio do processo de anodização em duas etapas. Esta técnica permite que, naturalmente, um dos planos da folha original permaneça inalterado, preservando uma fina camada de Al. Antes de revestir o plano oposto com Ag (via pulverização catódica), os nanofios (Nanofios(Nf)) foram eletrodepositados no arranjo poroso hexagonal (poros de aproximadamente 50nm de diâmetro e $\sim 3\mu\text{m}$ de comprimento). A heteroestrutura foi caracterizada por difração de raios X e por Microscopia Eletrônica de Varredura. As medições de capacitância versus tensão para frequências entre 1KHz e 5MHz foram realizadas utilizando uma estação de sonda Cascade Microtech controlada por um analisador B1500A e foram obtidas capacitâncias por unidade de área planar de cerca de 50 nF para esta nanoestrutura. A presença de Nf no capacitor permite estudar o comportamento da capacitância em função da magnetização deles. Os testes de capacitância foram realizados deixando os Nf em estados magnéticos bem definidos. Primeiro, mediu-se a capacitância com os fios no estado desmagnetizado e, em seguida, com eles em estado remanescente após a saturação magnética no plano. Por fim, mediu-se a capacitância com os fios no estado remanescente após a saturação magnética ao longo do eixo do Nf. Após essas medidas, constatou-se o aumento na capacitância quando a magnetização do Nf aumenta. Este efeito magnetoelétrico é uma evidência experimental do acoplamento de interface entre um dielétrico e um metal polarizado por spin.

Palavras-chaves: nanocapacitância; efeito magnetoelétrico; nanodispositivo

Abstract

The search for devices that have a micrometric or nanometric structure, has been a relevant research topic, since this type of structure allows the study of effects still under analysis and with several open questions, such as, for example, magnetoelectric effect, which can be tied to a surface effect. These types of effects can arise in electrical devices in order to change their properties.

In this work, we have developed a capacitive heterostructure consisting of two metal electrodes (Al at the base and Ag at the top) with nanoporous Al₂O₃ as the dielectric separator. The NAM was obtained starting from a high-purity Al sheet, using the two-step anodization process. This technique allows one of the planes of the original sheet to remain unaltered naturally, preserving a thin layer of Al. Before coating the opposite plane with Ag (via sputtering), nano-wires (NW) were electrodeposited in the hexagonal pore array (pores of approximately $\sim 60nm$ of diameter and $\sim 10\mu m$ of length). The heterostructure was characterized by X-ray diffraction. Measurements of capacitance versus voltage for frequencies between 1KHz e 5MHz were performed using a Cascade Microtech probe station controlled by a B1500A Analyzer and there were obtained capacitances per unit of planar area of around 50 nF for this nanostructure. The presence of NW in the capacitor allows the study of the behavior of the capacitance as a function of the magnetization of the NW. The capacitance tests were performed by leaving the NW in well-defined magnetic states. First, the wires were measured in the demagnetized state, than with them in a remanent state after the in-plane magnetic saturation. Finally, measures of capacitance were taken when the wires were in the remanent state after the magnetic saturation along the axis of the NW. There was seen the increase in capacitance when the magnetization of the NW increases. This magnetoelectric effect is an experimental evidence of the interface coupling between a dielectric and a spin-polarized metal.

Keywords: nanocapacitance; magnetoelectric effect; nanodevice

Lista de Abreviações

NAM	Membrana de Alumina Nanoporosa
nf	Nanofio
NW	Nanowire
DRX	Difração de Raio X
FM	Ferromagnético
AFM	Antiferromagnético
bcc	Cúbica de Corpo Centrado
cfc	Cúbica de Face Centrada
H	Campo magnético aplicado
H_C	Campo coercivo
Mag	Magnetização
M_S	Magnetização de saturação
M_R	Magnetização remanente
λ	Distribuição linear de carga
σ	Distribuição superficial de carga
ρ	Distribuição volumétrica de carga
m	Momento magnético
μ_B	Magneton de Bohr
T_C	Temperatura crítica
ddp	Diferença de Potencial
B	Campo MAgnético
Condutor-Alumina-Condutor	CAC
EM	Efeito Magnetoelético

Lista de Figuras

2.1	Ilustração para o cálculo do Momento Magnético.	4
2.2	Ilustração com os três possíveis casos para a mínima energia e suas respectivas magnetizações.	8
2.3	Ilustração de uma curva de Histerese com magnetização inicial.	9
2.4	Ilustração da curva de Histerese com destaque para remanência, campo coercivo e saturação.	10
2.5	Ilustração para a descrição da direção da magnetização (M) utilizando os vetores α_1 , α_2 e α_3 . Ref [1]	12
2.6	Tabela com os valores das constantes K_i , para o Ni-fcc (cúbica de face centrada), Fe-bcc (cúbica de corpo centrado) e Co-hcp (hexagonal compacta). Ref. [1]	14
2.7	Gráfico de Momento Magnético por campo aplicado (H) para o caso da anisotropia magnetocristalina do Ni, cuja estrutura do cristal (fcc) pode ser vista no canto direito inferior da figura. No canto superior direito, encontra-se a imagem dos orbitais do cristal (fcc) do Ni. Adaptado de Ref. [1, 2, 13]	15
2.8	Cristal Hexagonal do Co [hcp], com o destaque da direção de fácil magnetização. Adaptado de Ref. [3]	16
2.9	Capacitor de placas planas [4].	22
2.10	Capacitor de placas planas sem dielétrico.	24
2.11	Capacitor de placas planas com dielétrico entre as placas.	24
2.12	Ilustração da energia do nível de fermi (E_f) em relação à energia correspondente à banda de valência (E_v) e à banda de condução (E_c) para um metal.	27
2.13	Ilustração da função trabalho em relação à energia da banda de condução para um momento do elétron na direção x.	28
2.14	Ilustração do método das imagens, na qual um portador de carga sente uma atração cuja intensidade pode ser comparada a de outro portador com carga oposta atraindo-a.	29

2.15 Ilustração do abaixamento da função trabalho por conta da carga imagem e o campo elétrico forte.	29
2.16 Ilustração da função trabalho abaixada por um fator que depende do campo elétrico forte aplicado. [5]	31
3.1 Gráfico de densidade de corrente pelo tempo, o qual é fruto da superposição da formação do filme com a dos nanoporos, obtendo-se assim a típica curva do processo de anodização, ou do crescimento da camada de alumina.	36
3.2 Exemplo de curva de corrente por diferença de potencial para anodização, ou formação da Alumina.	37
3.3 Formação desordenada do nanoporos para a 1ª Anodização. Fonte [6] .	39
3.4 Curva da 1º Anodização para a amostra que não vão possuir nanofios. .	39
3.5 Curva da 1º Anodização para a amostra que vai ser utilizada para obtenção de nanofios de Cu.	40
3.6 Curva da 1º Anodização para a amostra que vai ser utilizada para obtenção de nanofios de Co.	40
3.7 Curva da 1º Anodização para a amostra que vai ser utilizada para obtenção de nanofios de Ni.	41
3.8 Forma para os nanoporos após a remoção. Fonte [6]	41
3.9 Curva da 2º Anodização para a amostra sem nanofios.	42
3.10 Curva da 2º Anodização para a amostra com nanofios de Cu.	42
3.11 Curva da 2º Anodização para a amostra com nanofios de Co.	43
3.12 Curva da 2º Anodização para a amostra com nanofios de Ni.	43
3.13 Poros alinhados após a 2º Anodização. Fonte [6]	44
3.14 Ilustração do preenchimento dos poros após a etapa de deposição. Fonte [6]	44
3.15 Curva de deposição para a amostra com nanofios de Cu.	45
3.16 Curva de deposição para a amostra com nanofios de Co.	45
3.17 Curva de deposição para a amostra com nanofios de Ni.	46
3.18 Representação esquemática do canhão do <i>magnetron sputtering</i>	47
3.19 Porta substratos utilizado para deposição dos filmes no <i>magnetron sputtering</i>	48
3.20 Visão geral do equipamento <i>magnetron sputtering</i> e detalhes dos instrumentos.	49
3.21 Amostra final, onde temos a visão frontal idealizada na esquerda da figura e uma fotografia com vista de cima como exemplo de uma das amostras finais obtidas para análise.	50
3.22 Ilustração para a difração de raio x.	51

3.23	Ilustrações da difração pelo cristal à esquerda e do Difratoograma obtido a partir destas difrações à direita. Ref.[7]	52
3.24	Difratoograma obtido para as amostras sem nanofios (Al_2O_3).	53
3.25	Difratoograma obtido para as amostras com nanofios de níquel (Nf Ni).	53
3.26	Difratoograma obtido para as amostras com nanofios de cobalto (Nf Co).	53
3.27	Resultado da microscopia para a amostra com nanofios de Cu, com destaque para os elementos: O, Al, Cu e Ag	55
3.28	Resultado da microscopia para a amostra com nanofios de Co, com destaque para os elementos: Al, Co e Ag	56
3.29	Ilustração da disposição dos nanofios nos poros após microscopia de varredura.	57
3.30	Equipamento utilizado na caracterização elétrica. Adaptado de Ref.[8]	60
4.1	ilustração da orientação do campo aplicado, com o campo perpendicular ao plano da amostra (fig à esquerda) e com o campo paralelo ao plano da amostra (fig à direita).	61
4.2	Curvas de histerese para a amostra com nanofios de Ni com o campo perpendicular (90°) e paralelo (0°) ao plano da amostra.	62
4.3	Curvas de histerese para a amostra com nanofios de Co com o campo perpendicular (90°) e paralelo (0°) ao plano da amostra.	63
4.4	Circuito utilizado pelo equipamento para a autocalibração e medição para as curvas de CV.(Imagem tirada da própria tela do equipamento)	64
4.5	Ilustração para contato das agulhas do Prob Station.	65
4.6	Ilustração do esquema para o circuito utilizado a esquerda, onde temos a fonte de ddp (V) o resistor (R) em paralelo com o capacitor comercial (C), a direita temos a imagem do circuito real utilizado na medida.	66
4.7	Medida de corrente para o capacitor comercial utilizado na verificação da calibração do aparelho.	66
4.8	Medida de capacitância para o capacitor comercial utilizado na verificação da calibração do aparelho.	67
4.9	Ilustração para as posições das pontas de prova (agulhas).	68
4.10	Curva de corrente para a amostra sem nanofios.	68
4.11	Curva de corrente para a amostra com nanofios Cu.	69
4.12	Curva de corrente para a amostra com nanofios Co.	69
4.13	Curva de corrente para a amostra com nanofios Ni.	69
4.14	Curva de corrente para testa a voltagem zero.	70
4.15	Curva de corrente para o ruído nas medidas do equipamento.	70
4.16	Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a mostra sem nanofios.	73

4.17 Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Cu.	73
4.18 Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co.	74
4.19 Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Ni.	74
4.20 Ilustração para a distância total entre as placas do nanodispositivo sem nanofios de materiais condutores.	75
4.21 Ilustração para área efetiva das placas dos nanodispositivos com nanofios de Ni, Co e Cu e a distância total entre as placas quando há nanofios.	76
4.22 Curva CV para a amostra sem nanofios.	76
4.23 Curva CV para a amostra com nanofios de Cu.	77
4.24 Curva CV para a amostra com nanofios de Co.	77
4.25 Curva CV para a amostra com nanofios de Ni.	77
4.26 Ilustração para os eixos cartesianos em relação a direção dos nanofios e o plano da amostra.	78
4.27 Curva de corrente para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção +Z.	79
4.28 Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção +Z.	79
4.29 Curva de corrente para a amostra com nanofios de Ni após magnetização na direção +Z.	79
4.30 Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Ni após magnetização na direção +Z.	80
4.31 Curva de CV para o Co(a) e o Ni (b) após a magnetização na direção +Z.	80
4.32 Ilustração de uma Desmagnetização-AC.	81
4.33 Curva de corrente para a amostra com nanofios de Co após Desmag-AC.	82
4.34 Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co após Desmag-AC.	82
4.35 Curva de corrente para a amostra com nanofios de Ni após Desmag-AC.	83
4.36 Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Ni após Desmag-AC.	83
4.37 Curvas de CV para o Co (a) e o Ni (b) após a Desmagnetização-AC.	84
4.38 Curva de corrente para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção +X.	85
4.39 Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção +X.	85
4.40 Curva de corrente para a amostra com nanofios de Ni após magnetização na direção +X.	86

4.41	Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a mostra com nanofios de Ni após magnetização na direção +X. . .	86
4.42	Curva de CV para o Co(a) e o Ni (b) após a magnetização na direção +X. . .	87
4.43	Curva de corrente para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção -Z.	88
4.44	Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a mostra com nanofios de Co após magnetização na direção -Z. . .	88
4.45	Curva de corrente para a amostra com nanofios de Ni após magnetização na direção -Z.	88
4.46	Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a mostra com nanofios de Ni após magnetização na direção -Z. . .	89
4.47	Curva de CV para o Co(a) e o Ni (b) após a magnetização na direção -Z. . .	89
4.48	Ilustração do circuito de caráter estável com o chip 555, os resistores e o nanodispositivo que é nosso capacitor a ser medido. Ref.[9]	91
4.49	Ilustração do circuito impresso do arranjo experimental, com destaque para a fonte V_{cc} , os resistores (R1 e R2), o chip 555 e o nanodispositivo .	91
4.50	Visualização da resposta do osciloscópio com o circuito impresso entre as placas do VSM, com o campo de saturação ($\vec{H}$) primeiro paralelo ao plano da amostra (a), depois perpendicular ao plano da amostra (b), paralelo ao plano (c) e novamente perpendicular (d), como está indicado nas ilustrações dentro de cada imagem.	92
4.51	Ilustração da geometria dos nanofios para o cálculo da razão área por volume.	96

Lista de Tabelas

3.1	Tabela para os parâmetros de rede dos materiais obtidos a partir do Difratograma..	54
4.1	Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$)..	75
4.2	Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$) após magnetização na direção +Z. . .	81
4.3	Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$) após Desmagnetização-AC.	84
4.4	Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$) após magnetização na direção +X. . .	87
4.5	Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$) após magnetização na direção -Z. . .	90
4.6	Coeficientes angulares relativos (α_r) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ para os nanofios de Ni e Co.	97

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Estrutura da Dissertação	2
2	Revisão Bibliográfica	4
2.1	Fundamentos de Magnetismo	4
2.2	Fundamentos de Eletrostática	19
2.2.1	Dielétricos	25
2.3	Efeito de Campo Elétrico Intenso Sobre Nanoestruturas	31
3	Técnicas Experimentais e Produção de Amostras	35
3.1	Produção das Amostras por Técnicas de Eletrodeposição.	35
3.2	Pulverização Catódica (<i>Sputtering</i>)	46
3.3	Difração de Raio X	51
3.4	Microscopia Eletrônica de Varredura	54
3.5	Caracterização Magnética Via VSM	57
3.6	Caracterização Elétrica Via Estação de Prova	59
4	Resultados / Análise	61
4.1	Resultados Magnéticos / Análise	61
4.2	Resultados Elétricos / Análise	64
5	Discussões Finais e Conclusões	99

CAPÍTULO 1

Introdução

Dispositivos que apresentam uma eletrônica com influência de spin é um tópico recente na ciência, onde tem-se a manipulação do spin do elétron diretamente. Já se sabe de possíveis aplicações para esses tipos de dispositivos, como por exemplo, sensores de magnetoresistência gigante e magnetorresistência de túnel [27]. Sendo que essa manipulação de spin pode também acarretar em fenômenos não usuais em dispositivos eletrônicos. Como por exemplo, efeito magnetoelétrico, o qual foi explorado neste trabalho. Estudos recentes mostram que este tipo de efeito pode ocorrer por conta de efeitos como efeito de superfície [27], onde os componentes da estrutura deste dispositivo podem ter influência nas propriedades eletrônicas dele, por conta da geometria destes componentes serem da ordem de nanômetros ou micrômetros.

Neste presente trabalho, procurou-se obter um dispositivo com características nanocapacitivas, o qual foi obtido a partir de uma matriz nanoporosa ou nanoporos de óxido de alumínio (Al_2O_3) crescidos a partir de uma folha de alumínio. Esta matriz nanoporosa foi feita por meio de processos eletroquímicos, ou etapas de anodização. Seguindo a sequência de preparo dos dispositivos, preencheu-se os poros da matriz nanoporosa com material condutor e ferromagnético, utilizando-se também processos eletroquímicos de deposição, conseguindo, então, nanofios de níquel (Ni), cobalto (Co) e cobre (Cu), chegando-se, assim, à alumina com e sem nanofios. Por fim, sobre esta matriz nanoporosa com e sem nanofios, depositou-se um filme de prata (Ag), resultando no dispositivo, o qual se assemelha a um capacitor plano, com a folha de alumínio (Al) e o filme de prata (Ag) atuando como as placas de um capacitor e o óxido de alumínio (Al_2O_3) ocupando o papel de dielétrico. Procurou-se, então, analisar suas propriedades elétricas, de modo a constatar suas propriedades capacitivas. Esta análise foi feita utilizando-se um B1500A - Analisador de dispositivos semicondutores - o qual foi devidamente ajustado para sua autocalibração, a qual foi depois confirmada utilizando-se um nanocapacitor comercial de capacitância nominal conhecida. Então, obteve-se curvas consistentes para corrente, ou corrente de escape (leakage current), as quais puderam ser fitadas por curvas exponenciais, com suas devidas constantes

para os parâmetros do sistema, como comprimento dos nanofios e distância efetiva entre as placas, que, neste trabalho, constatou-se que são por volta de $\sim 3\mu m$. Pôde-se também investigar qual o mecanismo responsável por essas correntes de fuga. Para a capacitância, chegou-se a valores satisfatórios, por exemplo, valores de até $\sim 50nF$ para dispositivos com nanofios de níquel. A outra importante constatação deste trabalho foi a de que os nanofios com material ferromagnético influenciaram fortemente a alteração da capacitância após a utilização de campos magnéticos de saturação para os nanofios. A capacitância para os nanodispositivos com nanofios de Ni aumentou por volta de 3 vezes do seu valor inicial sem magnetização, após os nanofios serem magnetizados na direção do eixo principal que passa pelo centro deles. Para os nanofios de Co, o aumento foi de 8 vezes do seu valor inicial sem magnetização, quando eles eram magnetizados perpendicularmente ao plano que passa no eixo principal deles, o que mostrou uma forte dependência da capacitância com a direção de magnetização dos nanofios nos nanodispositivos.

1.1 Estrutura da Dissertação

Este trabalho está estruturado da seguinte maneira: primeiro, é feita uma introdução teórica dos conceitos básicos necessários para a compreensão do trabalho. Este capítulo está intitulado como Revisão Bibliográfica (capítulo 2). Nele, é feita uma revisão de conceitos de magnetismo, indo do mais básico a conceitos mais complexos, por exemplo, anisotropia magnetocristalina. Então, mostram-se os conceitos de eletroestática para a análise e caracterização das amostras. Em seguida, destacam-se noções mais avançadas para materiais dielétricos, os quais possuem extrema relevância neste trabalho. Uma vez obtidos os nanodispositivos, faz-se um panorama geral dos mais conhecidos e bem consolidados conceitos a respeito de nanoestruturas para que se possa analisá-las e concluir se elas são ou não nanoestruturas que permitam propriedades capacitivas no nanodispositivo, ou seja, o uso delas para a formação e análise na obtenção de um nanocapacitor. Há também um destaque para o efeito Magnetoelétrico e o modo como ele é analisado e abordado na literatura, uma vez que se obteve este efeito para os dispositivos utilizados neste trabalho.

Depois, no capítulo 3, mostram-se as principais teorias e técnicas experimentais utilizadas para a produção das amostras e para a verificação dos resultados dessas técnicas de obtenção de amostra já com os primeiros resultados mais básicos sendo apresentados. Primeiro, esclarece-se como e quais são as propriedades principais para a produção das amostras, como as técnicas de eletrodeposição. Em seguida, introduzem-se conceitos de Difração de Raio x, os quais serão necessários para a análise da composição da amostra. Após, é feita uma caracterização das amostras utilizando-se Microscopia de Varredura, técnica esta usada para complementar a análise da composi-

ção dos nanodispositivos e como eles estavam dispostos no nanodispositivo. Por fim, apresentam-se as respectivas caracterizações utilizadas para confirmação do comportamento magnético e elétrico das amostras, com um rápido apontamento dos equipamentos utilizados nessas caracterizações.

Já no capítulo 4, aplicam-se os conceitos do capítulo 2 para avaliação das caracterizações magnética e elétrica dos nanodispositivos. A caracterização magnética será necessária para a confirmação da presença de nanofios nas amostras e suas características. Já para a elétrica, procura-se confirmar características capacitivas dos nanodispositivos aqui produzidos. Ainda na caracterização elétrica, o capítulo se encerra com a explicação principal proposta aqui para a interpretação dos fenômenos mais importante deste trabalho, por exemplo, a forte relação entre capacitância e magnetização.

Um pequeno fechamento e uma indicação dos próximos passos a serem tomados é feito no capítulo 5.

Neste trabalho, não utilizaremos o SI, pois manteremos as mesmas unidades dos trabalhos apresentados em nossa área. Desta maneira, apresentaremos o momento magnético (**m**) em **emu**ⁱ, a magnetização específica (σ) em **emu g**^{-1 ii} e o campo magnético aplicado (H) em **Oe**ⁱⁱⁱ.

ⁱDo inglês *electromagnetic unit*. $1 \text{ emu} = 10^{-3} \text{ A m}^2$.

ⁱⁱ $1 \text{ emu g}^{-1} = 1 \text{ A m}^2 \text{ kg}^{-1}$.

ⁱⁱⁱOersted. $1 \text{ Oe} = 10^3/4\pi \text{ A m}^{-1}$.

CAPÍTULO 2

Revisão Bibliográfica

Neste capítulo, será apresentado de maneira qualitativa e ilustrativa como se dão as noções de magnetismo, eletrostática e mecânica estatística para a compreensão da caracterização magnética e elétrica dos nanodispositivos e dos fenômenos magnéticos e elétricos observados neste projeto.

2.1 Fundamentos de Magnetismo

Conceitos Básicos

Quando se fala de magnetismo, pode-se pensar, como uma primeira abordagem, no conceito de Momento Magnético, pensando primeiramente do ponto de vista da eletrodinâmica clássica. Sabe-se que uma corrente elétrica (I) que passa por um fio tem, associado a ela, um momento magnético infinitesimal, o qual pode ser calculado pegando-se um loop infinitesimal que fecha uma área (dA):

Figura 2.1: Ilustração para o cálculo do Momento Magnético.

Logo, o momento magnético infinitesimal pode ser obtido com[1, 10]:

$$d\vec{m} = I d\vec{A} \quad (2.1)$$

Como se pode observar na fig(2.1), pela regra da mão direita tem-se que o momento magnético e o vetor infinitesimal da área tem a mesma direção, então, se é feita a integração da eq(2.1), pode-se obter o momento magnético total produzido por este fio

com corrente. Agora, pode-se falar de um dos conceitos mais importantes para este trabalho, a Magnetização ($\vec{M}$), a qual surge do momento magnético total pelo volume [1]:

$$\vec{M} = \vec{m} \frac{N}{V} \quad (2.2)$$

Este é o Momento Magnético total por unidade de volume, no qual N é o número de momentos magnéticos e V o volume do material magnético. Pensando agora em indução magnética, tem-se que a resposta de um material a um campo magnético externo $\mathbf{H}$ é chamado de indução magnética, ou fluxo de densidade magnética $\mathbf{B}$. A relação entre $\mathbf{H}$ e $\mathbf{B}$ dependerá inteiramente das características do próprio material. No vácuo, por exemplo, a relação entre ambos é linear:

$$\vec{B} = \mu_0 \vec{H} \quad (2.3)$$

Já dentro de um material, essa relação vai depender diretamente da Magnetização total do material em resposta ao campo indutor. Então, tem-se que

$$\vec{B} = \mu_0 (\vec{H} + \vec{M}) \quad (2.4)$$

Se a magnetização total do material (M) é proporcional ao campo (H), então:

$$\vec{M} = \chi \vec{H} \quad (2.5)$$

sendo χ a susceptibilidade magnética. Pensando então na eq(2.5) substituindo o valor de M da eq(2.5) na eq(2.4), tem-se que:

$$\vec{B} = \mu_0 (1 + \chi) \vec{H} \quad (2.6)$$

na qual o fator $(1 + \chi)$ é a permeabilidade magnética relativa do material.

Tipos de Materiais Magnéticos

Agora que foi introduzido o conceito de Suceptibilidade, pode-se falar sobre os comportamentos magnéticos importantes que dizem respeito aos materiais utilizados neste trabalho, pois, para cada tipo de material diferente, têm-se respostas diferentes a uma magnetização induzida, então, pode-se também diferenciá-los em relação a susceptibilidade [1, 10]:

-Diamagnetismo: Este é um efeito que surge por conta de um campo magnético $\mathbf{H}$ ser responsável por induzir dipolos magnéticos que se orientam antiparalelo a este campo, ou seja, produz um campo contrário ao campo $\mathbf{H}$, estando este efeito de acordo com a Lei de Lenz. Pensando no conceito de Suceptibilidade, tem-se que para um

material diamagnético, sua susceptibilidade é negativa:

$$\chi^{dia} < 0 \quad (2.7)$$

Essa característica diamagnética está presente em todos os materiais.

-Paramagnetismo: Uma das principais características deste tipo de material é o fato de eles apresentarem dipolos magnéticos permanentes. Estes dipolos se orientam no sentido do campo magnético aplicado H .

$$\chi^{para} = \chi^{para}(T) > 0 \quad (2.8)$$

A magnetização destes materiais pode ser afetada por flutuações térmicas. Os momentos magnéticos podem ser localizados ou de origem itinerante, ou seja, não localizados, por exemplo, os momentos magnéticos de elétrons de condução:

- **Momentos Localizados** Surgem por conta de elétrons localizados em uma camada mais interna (que não a camada de valência), e são sentidos apenas parcialmente, como os:

- Elétrons da camada $4f$, como metais de terra rara.
- Elétrons da camada $5f$, como os actínídeos (Ac, Th, U e Pu).

Essa classe de materiais apresenta o chamado paramagnetismo de Langevin, na qual se tem que a susceptibilidade $\chi^{Langevin}$ depende da temperatura. Já para temperaturas altas, vale a lei de Curie:

$$\chi^{Langevin}(T) = \frac{C}{T} \quad (2.9)$$

-Momentos não localizados (Magnetismo Itinerante): Ocorrem para os elétrons na camada de valência, ou, então, que estão na banda de condução, que aqui podem ser considerados quase livres. Eles possuem um momento magnético permanente de $1\mu_B$, no qual μ_B é o magneton de Bohr. Este tipo de magnetismo é conhecido como paramagnetismo de Pauli, sendo que sua susceptibilidade é praticamente independente da temperatura:

$$\frac{\partial \chi^{Pauli}}{\partial T} \approx 0 \quad (2.10)$$

A relação entre esses dois tipos de susceptibilidade é:

$$\chi^{Pauli} \ll \chi^{Para} \quad (2.11)$$

-Magnetismo Coletivo: Este é o tópico mais importante para este trabalho, pois aqui será introduzido o conceito de Ferromagnetismo, o tipo de material mais utilizado nesta pesquisa. O magnetismo coletivo é resultado da interação de troca entre os dipolos magnéticos permanentes, sendo esta interação explicada do ponto de vista da Mecânica Quântica. Já o comportamento da susceptibilidade é um pouco mais complicado do que as susceptibilidades apresentadas anteriormente devido ao tipo de interação de troca:

$$\chi^{col}(T, H, Hist) \quad (2.12)$$

Como se pode notar, a susceptibilidade neste caso depende da temperatura, do campo magnético e da história do comportamento magnético do material, ou seja, do estado em que ele se encontrava antes de ser feita a medida para a susceptibilidade, ou qualquer outra que se refira às suas propriedades magnéticas. A dependência dos materiais com magnetismo coletivo em relação à temperatura é um tópico muito importante, pois, abaixo de uma determinada temperatura crítica (T^*), ocorre uma magnetização espontânea nesses materiais, sendo que os dipolos magnéticos apresentam uma certa orientação, a qual não foi provocada por nenhum campo magnético externo. Novamente, pode-se separar o magnetismo coletivo em momentos magnéticos localizados (Gd, EuO, ...), ou momentos magnéticos itinerantes (Fe, Co e Ni). Há três tipos de magnetismo coletivo:

-Ferromagnetismo:

Apresenta uma temperatura crítica (T^*), chamada de temperatura de Curie (T_C), abaixo da qual os dipolos magnéticos apresentam uma orientação preferencial, sendo que, acima desta temperatura, os momentos não possuem direção preferencial:

$T > T_C$ ($\uparrow \searrow \leftarrow \nearrow \downarrow \swarrow \rightarrow \nearrow$).

$T < T_C$ ($\uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow \uparrow$)

Um modo de se descrever a energia para um sistema ferromagnético é utilizando uma função do parâmetro de ordem, na qual se utiliza uma série de potência na magnetização (M). Esse modelo é o modelo de Landau [1]:

$$F(M) = F_0 + a(T)M + bM^2 + cM^3 + dM^4 + \dots XM^n \quad (2.13)$$

Há, nesse caso, uma dependência direcional para a energia, ou seja, ela apresentará valores distintos para direções distintas, porém, para uma dada direção, a energia terá o mesmo valor em ambos os sentidos: ($F(\uparrow) = F(\downarrow)$):

$$F(-M) = F(M) \quad (2.14)$$

Então, tem-se que os termos ímpares vão sumir da eq. (2.13). Assim, ela fica:

$$F(M) = F_0 + b(T)M^2 + dM^4 \quad (2.15)$$

na qual se tem que F_0 e d são constantes, mas $b(T)$ obviamente possui uma dependência com a temperatura, a qual será analisada a seguir. Para obter o estado fundamental deste sistema ferromagnético, precisa-se minimizar a função $F(M)$, então, tem-se que a derivada primeira com relação a M deve ser zero. Logo:

$$\frac{\partial F}{\partial M} = 2bM + 4dM^3 = 0 \quad (2.16)$$

$$M = \begin{cases} 0 (M_0), & \text{para : } b > 0 \\ \mp \sqrt{\frac{b}{2d}} (M_{\mp}), & \text{para : } b < 0 \end{cases} \quad (2.17)$$

Assim, têm-se dois casos possíveis de acordo com a eq. (2.16). O primeiro caso ocorre quando $b > 0$, ou seja, só é possível ter uma raiz real (M_0). Logo, o mínimo da energia é obtido para essa raiz, porém, quando $b < 0$, duas raízes reais são possíveis. Com isso, o mínimo da energia pode ser obtido para as raízes $M_{\mp}$ e isso dependerá, como já foi dito antes, se a temperatura estiver acima ou abaixo da temperatura crítica (T_c), então, o fator b carrega essa informação: $b = b_0(T - T_c)$, onde b_0 é uma constante. Logo pode-se analisar os possíveis casos para a minimização de energia [1]:

Figura 2.2: Ilustração com os três possíveis casos para a mínima energia e suas respectivas magnetizações.

Assim, pode-se concluir que há uma quebra de simetria, pois, abaixo da temperatura crítica ($T < T_c$), o sistema terá uma preferência direcional (+M ou -M), sendo essa preferência direcional o estado para a mínima energia do sistema.

-Ferrimagnetismo

Neste caso, pode-se imaginar a rede cristalina do material dividida em duas redes cris-

talinas ferromagnéticas (**A** e **B**), as quais exibem duas magnetizações distintas. Disso, tem-se que:

$$M = M_A + M_B \neq 0, \quad \text{para : } T < T_c \quad (2.18)$$

Onde M é a magnetização total do material.

-Antiferromagnetismo

Este é um caso particular do Ferrimagnetismo, na qual há uma temperatura crítica chamada de temperatura crítica de Néel (T_N), para a qual vale que:

$$|M_A| = |M_B| \neq 0, \quad \text{para : } T < T_N \quad (2.19)$$

Sendo que:

$$M_A = -M_B, \quad (\uparrow\downarrow\uparrow\downarrow) \quad (2.20)$$

Então, a magnetização total se aproxima de zero:

$$M = M_A + M_B \equiv 0 \quad (2.21)$$

Histerese

Este trabalho baseou-se apenas nos materiais Ferromagnéticos, no caso, o Ni e o Co. Uma das principais características destes materiais é o fato de se poder manipular seus momentos magnéticos totais através de um campo magnético **H** forte o suficiente para orientar sua magnetização em uma determinada direção. Com esta característica, é possível estudar estes materiais e seu comportamento magnético através da análise de uma curva chamada Histerese. Esse tipo de manipulação e sua análise foram estudados por James Ewing em 1881.[2]:

Figura 2.3: Ilustração de uma curva de Histerese com magnetização inicial. Ref. [11]

Sempre que se incide um campo magnético H sob um material ferromagnético, ele

apresenta uma resposta da magnetização não reversível (a magnetização não é invertida pelo mesmo caminho) e não linear, como se pode observar na fig. (2.3).

Figura 2.4: Ilustração da curva de Histerese com destaque para remanência, campo coercivo e saturação. Ref [2]

Inicialmente, como se observa em ambas as curvas da fig. (2.3), a magnetização está em um estado inicial considerado estado virgem, com magnetização zero, então, aumenta-se o campo $\mathbf{H}$, o que faz com que a magnetização aumente junto até um valor máximo, chamado de magnetização de saturação (M_s na fig. (2.4)). Na magnetização de saturação, a maior parte dos momentos magnéticos apontam na mesma direção e sentido, pois estão alinhados com o campo externo $\mathbf{H}$. Um detalhe importante é que, a partir deste limite de saturação para o campo, chamado campo de saturação, não importa o quanto ele seja aumentado, a magnetização não irá alterar mais o estado dele, ou seja, não aumentará mais sua magnetização total.

Em seguida, quando se diminui o campo, percebe-se que a magnetização não retorna para zero, ela percorre um caminho diferente daquele de quando havia sido aumentada. Sendo assim, o valor que a magnetização assume quando $\mathbf{H}$ chega a zero é chamado de magnetização remanente (M_r na fig. (2.4)). Dessa forma, caso continue diminuindo o campo, agora para valores negativos, vê-se que a magnetização chega a zero. Neste ponto, chama-se o campo responsável por anular a magnetização de campo coercivo (H_c na fig. (2.4)).

Após, abaixando o campo ainda mais, chega-se novamente ao ponto de saturação da magnetização, mas agora para o campo de saturação negativo, com o detalhe de que esse valor de magnetização de saturação negativo em módulo deve ser o mesmo de quando o campo de saturação é positivo ($|-M_s| = |M_s|$). Quando se volta a abaixar

o valor do campo magnético em módulo indo para zero, atinge-se o ponto de magnetização remanente, porém agora para um valor negativo ($-M_r$), o qual também deve possuir em módulo o mesmo valor da magnetização remanente positiva ($|-M_r| = M_r$). Aumentando agora o campo magnético, faz-se a magnetização total zerar, só que para um valor de campo positivo que, em módulo, deve ser o mesmo valor que zera a magnetização quando o campo é negativo ($|-H_c| = H_c$).

Todo este processo é chamado de curva de Histerese. Cabe destacar que, uma vez magnetizado o sistema, para desmagnetizá-lo ou magnetizá-lo no sentido contrário ao atual, o sistema não usa o mesmo caminho anterior, ou seja, o caminho de ida não é igual ao de volta.

Anisotropia Magnética

Outra característica de extrema importância nos materiais ferromagnéticos é a Anisotropia Magnética. As anisotropias que interessam neste trabalho são: Anisotropia Magnetocristalina e Anisotropia de forma.

-Anisotropia Magneto Cristalina Pensando no cristal que forma um determinado elemento, sabe-se que haverá sempre um eixo de fácil magnetização, ou seja, um eixo para o qual será mais fácil orientar os momentos magnéticos do cristal em questão. Isso ocorre em decorrência da forte interação spin-órbita dos elétrons, sendo que os orbitais de elétrons estão ligados à estrutura cristalográfica. Devido à sua interação com os spins, estes últimos preferem alinhar-se ao longo de eixos cristalográficos bem definidos. Portanto, há direções no espaço em que um material magnético é mais fácil de magnetizar do que em outros (eixos fáceis ou eixos de fácil magnetização). A interação spin-órbita pode ser avaliada a partir de princípios básicos, no entanto, é mais fácil usar expressões fenomenológicas (expansões de séries de potência que levam em conta a simetria do cristal) e tirar os coeficientes do experimento. Também há o fato de que a simetria da estrutura da rede cristalina afeta os processos de troca, contribuindo para essa preferência direcional nos eixos de magnetização. Esta preferência na orientação dos momentos magnéticos está associada a uma energia de anisotropia magnetocristalina, a qual é mínima quando os momentos magnéticos estão orientados ao longo destes eixos, que são os eixos de fácil magnetização. Pensando então em matéria de energia, pode-se descrever um funcional para a energia - assim como feito para materiais ferromagnéticos anteriormente (eq. 2.13) - que dependa da magnetização ($\mathbf{M}$) e da direção na qual está sendo apontado o momento magnético quando é alinhado com o campo magnético ($\mathbf{H}$).

Então, pode-se adotar versores para a magnetização destes cristais, os quais vão fornecer a dependência direcional da energia em relação à direção de magnetização:

Figura 2.5: Ilustração para a descrição da direção da magnetização (M) utilizando os vetores α_1 , α_2 e α_3 . Ref [1]

Tem-se que: $m = (\alpha_1, \alpha_2, \alpha_3)$, mas:

$$m = \frac{M}{|M|} \quad (2.22)$$

Sendo que cada componente α é definido como:

$$\alpha_1 = \sin(\theta)\cos(\phi) \quad (2.23)$$

$$\alpha_2 = \sin(\theta)\sin(\phi) \quad (2.24)$$

$$\alpha_3 = \cos(\theta) \quad (2.25)$$

Com a condição de que:

$$\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2 = 1 \quad (2.26)$$

Logo, pode-se descrever uma série de potência para a energia, usando a mesma ideia da expansão para a minimização da energia de acordo com a teoria de Landau, só que agora com dependência da direção de magnetização:

$$E(M) = E_0 + \sum_i b_i \alpha_i + \sum_{ij} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{ijk} b_{ijk} \alpha_i \alpha_j \alpha_k + \sum_{ijkl} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l + O(\alpha^5) \quad (2.27)$$

Assim como para os materiais ferromagnéticos, nos quais se via que a função da energia dependente da magnetização não variava para magnetizações na mesma direção com sentidos opostos, o mesmo acontecerá aqui. Então:

$$E(M) = E(-M) \quad (2.28)$$

$$E(\alpha_i) = E(-\alpha_i) \quad (2.29)$$

Assim como para a eq. (2.13), tem-se que só os termos pares permanecerão na eq. (2.27). Logo:

$$E(M) = E_0 + \sum_{ij} b_{ij} \alpha_i \alpha_j + \sum_{ijkl} b_{ijkl} \alpha_i \alpha_j \alpha_k \alpha_l \quad (2.30)$$

Agora, será analisado rapidamente o caso de uma anisotropia magnetocristalina para um sistema cúbico, no caso, a estrutura cristalina do níquel. Como já foi dito antes, há uma simetria no sistema para magnetização na mesma direção com sentidos opostos ($E(\alpha) = E(-\alpha)$), então, tem-se que os termos de índices diferentes, ou termos cruzados ($\alpha_i \alpha_j$), são zero. Logo: $b_{ij} = 0$, para $i \neq j$.

Há de se destacar também que, no caso de um sistema cúbico, as três arestas possuem mesmo tamanho, não havendo distinção entre os índices $i = 1, 2, 3$. Logo: $b_{11} = b_{22} = b_{33}$.

Pode-se usar a mesma ideia para o termo de quarta ordem: $b_{1111} = b_{2222} = b_{3333}$, em que se tem que: $b_{1122} = b_{1133} = b_{2233} = b_{3322} = b_{3311} = b_{2211}$. E usa-se a mesma ideia para o termo de sexta ordem.

Se agora as somas forem abertas com os termos de 2º, 4º e 6º ordem e as rearranjarem utilizando essas simetrias e índices similares, tem-se que a energia para a anisotropia magnetocristalina de um sistema cúbico fica [1]:

$$E_{cub} = E_0 + b_{11} + b_{1111}(\alpha_1^4 + \alpha_2^4 + \alpha_3^4) + 6b_{1122}(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + b_{111111}(\alpha_1^6 + \alpha_2^6 + \alpha_3^6) + 15b_{111122}(\alpha_1^2 \alpha_2^4 + \alpha_1^4 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^4 + \alpha_1^4 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^4 + \alpha_2^4 \alpha_3^2) + 90b_{112233}(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) \quad (2.31)$$

Se forem colocados fatores em comum, utilizando a eq(2.26), pode-se substituir os termos de $b_{ij}, b_{ijkl}, \dots$ por constantes (K_i) que dependam de b , deixando a equação mais enxuta. Logo:

$$E_{cub} = K_0 + K_1(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_3(\alpha_1^2 \alpha_2^2 + \alpha_1^2 \alpha_3^2 + \alpha_2^2 \alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) \quad (2.32)$$

Agora, pode-se finalmente calcular os eixos de fácil magnetização para um sistema cúbico, utilizando também os α_i :

- Energia na direção E_{100} :
em que se tem que $[100]$ é a direção para $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 0^\circ$, então $\alpha_1 = 1$, $\alpha_2 = \alpha_3 = 0$. Com isso, a eq(2.32) fica:

$$E_{100} = K_0 \quad (2.33)$$

- A energia na direção E_{110} :

Em que se tem que $[110]$ é a direção para $\theta = 90^\circ$ e $\phi = 45^\circ$, logo $\alpha_1 = \alpha_2 = \frac{1}{\sqrt{2}}$ e $\alpha_3 = 0$. Assim, a eq(2.32) fica:

$$E_{110} = K_0 + \frac{K_1}{4} \quad (2.34)$$

- A energia na direção E_{111} :

Em que se tem que $[111]$ é a direção para $\theta = 54,7^\circ$ e $\phi = 45^\circ$, logo $\alpha_1 = \alpha_2 = \alpha_3 = \frac{1}{\sqrt{3}}$. Então, a eq(2.32) fica:

$$E_{111} = K_0 + \frac{K_1}{3} + \frac{K_2}{27} \quad (2.35)$$

Se forem utilizados os valores de K_i para elementos como o Ni, Fe e Co:

		bcc-Fe	fcc-Ni	hcp-Co
K_1	[J/m ³]	$5.48 \cdot 10^4$	$-12.63 \cdot 10^4$	$7.66 \cdot 10^5$
	[eV/atom]	$4.02 \cdot 10^{-6}$	$-8.63 \cdot 10^{-6}$	$5.33 \cdot 10^{-5}$
K_2	[J/m ³]	$1.96 \cdot 10^2$	$5.78 \cdot 10^4$	$1.05 \cdot 10^5$
	[eV/atom]	$1.44 \cdot 10^{-8}$	$3.95 \cdot 10^{-6}$	$7.31 \cdot 10^{-6}$
K_3	[J/m ³]	$0.9 \cdot 10^2$	$3.48 \cdot 10^3$	—
	[eV/atom]	$6.6 \cdot 10^{-9}$	$2.38 \cdot 10^{-7}$	—

Figura 2.6: Tabela com os valores das constantes K_i , para o Ni-fcc (cúbica de face centrada), Fe-bcc (cúbica de corpo centrado) e Co-hcp (hexagonal compacta). Ref. [1]

Pode-se calcular então o eixo de fácil magnetização para o Ni, por exemplo, na qual se tem que o cristal que o forma é do tipo cúbico de face centrada (fcc), ou seja, substituindo os valores de K_1 , K_2 e K_3 da tabela(2.6) nas eqs(2.33,2.34 e 2.35), tem-se que: $E_{111} < E_{110} < E_{100}$. Logo, o eixo de fácil magnetização para a anisotropia magnetocristalina do Ni é na direção $[111]$, como se pode ver no gráfico a seguir [1, 12]:

Figura 2.7: Gráfico de Momento Magnético por campo aplicado (H) para o caso da anisotropia magneto-cristalina do Ni, cuja estrutura do cristal (fcc) pode ser vista no canto direito inferior da figura. No canto superior direito, encontra-se a imagem dos orbitais do cristal (fcc) do Ni. Adaptado de Ref. [1, 2, 13]

Como se pode ver na fig(2.7), o eixo de fácil magnetização (easy direction) em função do campo aplicado (H) é na direção [111]. Isso fica claro no gráfico, pois vemos que o momento magnético é maior para essa direção. Já o eixo mais difícil de se magnetizar o cristal (hard direction) é na direção [100], visto que a magnetização no gráfico é menor para essa direção, ou seja, exige-se mais energia para fazê-lo.

Cristal Hexagonal

Se forem refeitos todos os cálculos de anisotropia magnetocristalina para um cristal hexagonal, que seria o caso do Co, tem-se que a função para a energia fica:

$$\begin{aligned}
 E_{hex} &= K_0 + K_1(\alpha_1^2 + \alpha_2^2) + K_1(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^2 + \\
 &K_3(\alpha_1^2 + \alpha_2^2)^3 + K_4(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)(\alpha_1^2 - \alpha_2^2)(\alpha_1^4 - 14\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_2^4) = \\
 &= K_0 + K_1\sin^2\theta + K_2\sin^4\theta + K_3\sin^6\theta + K_4\sin^6\theta\cos 6\phi
 \end{aligned} \tag{2.36}$$

Como se pode ver, de acordo com a equação 2.36, o eixo de fácil magnetização ocorre quando $\theta = 0^\circ$. Logo, a direção de fácil magnetização para o Co é a [0001]:

Figura 2.8: Cristal Hexagonal do Co [hcp], com o destaque da direção de fácil magnetização. Adaptado de Ref. [3]

Anisotropia de Forma (Nanofios)

Utilizando agora o conceito de Anisotropia Magnética, pode-se discutir um pouco sobre Anisotropia de Forma, sendo que aqui será dado um foco em anisotropia de forma para nanofios, pois será pertinente mais adiante. Como foi dito, o enfoque deste trabalho é nos nanofios ferromagnéticos (Ni e Co), cuja configuração dos cristais é a de um cubo de face centrada (CFC), do qual já se sabe a anisotropia magnetocristalina, e, no caso do Co, tem-se uma estrutura hexagonal compacta (HCP), então, pensando agora no nanofio, pode-se considerar seu formato como sendo um cilindro e, neste caso, existe uma razão alta de Altura (h) por diâmetro (d). Essa razão ($\frac{h}{d}$) faz com que se tenha duas contribuições para a anisotropia de forma, uma provém da anisotropia dos grãos ferromagnéticos e a outra do formato cilíndrico dos nanofios. Primeiro, será reescrita a anisotropia devido aos grãos ferromagnéticos (anisotropia magnetocristalina da eq2.32), mas agora utilizando a forma trigonométrica dos versores α_i :

$$\begin{aligned}
 E_{cub} &= K_0 + K_1(\alpha_1^2\alpha_2^2 + \alpha_1^2\alpha_3^2 + \alpha_2^2\alpha_3^2) + K_2(\alpha_1^2 + \alpha_2^2 + \alpha_3^2) + \dots = \\
 &K_0 + K_1(\sin^4(\theta)\sin^2(\phi)\cos^2(\phi) + \sin^2(\theta)\cos^2(\theta)\cos^2(\phi) + \sin^2(\theta)\cos^2(\theta)\sin^2(\phi)) = \\
 &K_0 + K_1(\sin^4(\theta)\frac{\sin^2(2\phi)}{4} + \sin^2(\theta)\cos^2(\theta)) + \dots = \\
 &K_0 + K_1(\sin^2(\theta)\frac{\sin^2(2\phi)}{4} + \cos^2(\theta))\sin^2(\theta) + \dots
 \end{aligned} \tag{2.37}$$

Como se pode notar na eq(2.37), os termos de ordem superior ($K_2, K_3, K_4, \dots$) foram desprezados. Outro fato é o de que o eixo de fácil magnetização coincide com o eixo principal do nanofio (cilindro), sendo assim, pode-se esperar que, na média, a soma dos momentos magnéticos dos cristais coincidam com o eixo principal do na-

no fio. Para o cálculo da anisotropia de forma do nanofio, pode-se pensar que, se a amostra não é esférica, então há uma ou mais direções preferenciais para a magnetização, ou seja, direções de fácil magnetização que dependerão inteiramente do formato da amostra. Uma amostra finita apresenta polos de magnetização em sua superfície e isso pode acarretar em regiões superficiais sem orientações preferenciais, o que resulta em fatores desmagnetizantes no interior da amostra. A energia para este fator desmagnetizante da amostra pode ser estimada por:

$$E_{desm} = -\frac{1}{2} \int \mu_0 \mathbf{M} \cdot \mathbf{H}_{desm} dV \quad (2.38)$$

em que se tem que H_{desm} é o campo desmagnetizante no interior da amostra. Então, para uma amostra com determinada simetria, o campo desmagnetizante fica:

$$H_{desm} = -N\mathbf{M} \quad (2.39)$$

Logo, a eq(2.38) fica:

$$E_{desm} = \mu_0 \frac{1}{2} \int \mathbf{M} N \mathbf{M} dV = \mu_0 \frac{1}{2} V \mathbf{M} N \mathbf{M} \quad (2.40)$$

em que se tem que V é o volume total da amostra, N é o tensor diagonal cujo traço é:

$$N_{trc} = 1 \quad (2.41)$$

Então, tem-se que, para qualquer eixo de coordenadas, pode-se descrever este tensor diagonal em função dos vetores diretores $(\alpha_a, \alpha_b, \alpha_c)$, os quais podem assumir a forma de coordenadas esféricas, cilíndricas ou elípticas, logo não serão os mesmo utilizados na parte de anisotropia magnetocristalina. Aqui será pensado no formato de um elipsóide, o qual pode assumir formas desde uma esfera até algo próximo a um cilindro, tudo dependerá dos semieixos (a, b, c) . Assim, a forma do tensor diagonal fica:

$$N = \begin{pmatrix} N_a & 0 & 0 \\ 0 & N_b & 0 \\ 0 & 0 & N_c \end{pmatrix} \quad (2.42)$$

Logo, a eq(2.40) fica:

$$E_{desm} = \frac{1}{2} \mu_0 M^2 (N_a \alpha_a^2 + N_b \alpha_b^2 + N_c \alpha_c^2) \quad (2.43)$$

Considerando agora um formato de cilindro: $a = b, c = \infty$, tem-se que:

$$N = \begin{pmatrix} 1/2 & 0 & 0 \\ 0 & 1/2 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{pmatrix} \quad (2.44)$$

Pensando em coordenadas esféricas eqs(2.23, 2.24, 2.25), tem-se que a eq(2.43) fica:

$$E_{desm} = \frac{1}{2}\mu_0 M^2 \frac{1}{2}(\sin^2(\theta)\cos^2(\phi) + \sin^2(\theta)\sin^2(\phi)) = \frac{1}{4}\mu_0 M^2 \sin^2(\theta) \quad (2.45)$$

Cabe perceber que, para uma anisotropia de forma para um cilindro, o ângulo θ representa o ângulo entre o eixo principal dos nanofios e a direção de magnetização. Já para o ângulo ϕ , há uma simetria azimutal (ângulo ϕ). Logo, reescrevendo a eq(2.37), tem-se:

$$E_{desm} = K_0 + K_1(\sin^2(\theta)\frac{\sin^2(2\phi)}{4} + \cos^2(\theta))\sin^2(\theta) \quad (2.46)$$

$$4(E_{desm} - K_0) = E_{liv} = K_1(\sin^2(\theta)\sin^2(2\phi) + 4\cos^2(\phi))\sin^2(\theta)$$

Entretanto, como há simetria para o ângulo azimutal (ϕ), tem-se que a eq(2.46) fica:

$$E_{liv} = 4K_1(\cos^2(\theta)\sin^2(\theta)) \quad (2.47)$$

Com isso, a anisotropia total será a soma da anisotropia magnetocristalina eq(2.47) mais a anisotropia de forma do cilindro eq (2.45):

$$E_{tot} = 4K_1(\cos^2(\theta)\sin^2(\theta) + K_u\sin^2(\theta)) \quad (2.48)$$

Sendo:

$$K_u = \frac{\mu_0 M^2}{16} \quad (2.49)$$

Para a eq(2.48) vê-se que, se $\theta = 0^\circ$ (eixo principal dos nanofios), a equação zera, mas se $\theta = \phi/2$, então, o termo K_u prevalece. Logo, o segundo termo da eq(2.48) é dominante, sendo assim, é interessante fazer a substituição:

$$K_u = K_{eff}K_1 \quad (2.50)$$

Logo a eq(2.48) fica:

$$E_{tot} = K_1\sin^2(\theta)(4\cos^2(\theta) + K_{eff}) \quad (2.51)$$

Logo, fica clara a dependência direcional da energia do sistema com relação à direção de magnetização dele em relação ao plano que passa no eixo central dos nanofios. Dessa forma, o eixo de fácil magnetização para os nanofios de Ni e Co coincidem com

o eixo principal que passa pelo centro dos nanofios ($\theta = 0^\circ$).

2.2 Fundamentos de Eletrostática

Conceitos Basicos de Eletrostática

Para iniciar a reflexão sobre eletrostática, cabe lembrar que, havendo duas cargas no espaço, elas ou se atrairão ou se repelirão. Assim, pode-se associar a isso uma força, a qual pode ser também atrativa ou repulsiva, o que vai depender do sinal dessas cargas. Sabe-se também que esta força cai com o inverso da distância, sendo assim, há uma região onde esta força é mais ou menos expressiva, da mesma forma que para a Lei da Gravitação, em que, por existir uma força gravitacional, há uma campo gravitacional associado a ela, pode-se também associar um campo elétrico a estas cargas, por causa desta força.

Como se bem sabe, para existir um campo elétrico, basta que exista uma carga fonte que o produza, sendo que, se houver um par de cargas com sinais contrários no espaço, pode-se associar a ele o conceito de dipolo elétrico, pois há dois polos elétricos neste espaço, então, pode-se também definir um momento de dipolo a elas.

É comum definir o vetor momento de dipolo como sendo [14]:

$$\vec{p} = |Q|\vec{d} \quad (2.52)$$

Como se pode ver, a polarização é diretamente proporcional às cargas. Logo, pode-se escrever a polarização em função do campo elétrico como:

$$\vec{P} = \epsilon_0 \chi_e \vec{E} \quad (2.53)$$

em que χ_e é um fator de susceptibilidade elétrica do meio em que se está polarizando as cargas ou os íons, o qual dependerá da estrutura microscópica do meio (a qual não se entrará muito em detalhes aqui de como surge a partir desta estrutura). Sendo assim, se é colocado um material dielétrico (o qual pode ser o ar ou, no caso deste trabalho, o óxido de alumínio) sob um campo elétrico externo E_0 , então, tem-se um deslocamento das cargas neste material que possui uma susceptibilidade elétrica e uma polarização das cargas por causa deste campo elétrico. Pode-se, então, introduzir um fator que leve em conta este campo e a polarização, chamado deslocamento elétrico [15]:

$$D = \epsilon_0 E + P = \epsilon_0 (1 + \chi_e) E \quad (2.54)$$

em que se vê surgir a permissividade do material:

$$\epsilon \equiv (1 + \chi_e) \quad (2.55)$$

Então, pode-se pensar em uma permissividade relativa do material:

$$\epsilon_r = (1 + \chi_e) = \frac{\epsilon}{\epsilon_0} \quad (2.56)$$

Logo, tem-se que a permissividade fica:

$$\epsilon = \epsilon_r \epsilon_0 \quad (2.57)$$

em que ϵ_r é a permissividade do material em questão. Um detalhe importante a se destacar é que, novamente se for pensado em materiais como condutores ou isolantes (dielétricos), sabe-se que os dielétricos não conduzem cargas, sendo assim, todo material dielétrico pode ser associado a uma certa rigidez dielétrica, a qual pode ser calculada e verificada. Essa rigidez dielétrica representa um valor limite de campo elétrico aplicado sobre a espessura do material (kV/mm) [15], logo, se for ultrapassado o valor dessa rigidez dielétrica, a qual resiste à condução, o dielétrico se rompe, o que é chamado de rompimento dielétrico, e deixa de ser um material isolante, passando a conduzir. Um exemplo disso é o relâmpago, pois, se o ar for imaginado como sendo um dielétrico, a ocorrência de um relâmpago indica que a rigidez dielétrica do ar foi ultrapassada e este sofreu um rompimento dielétrico passando a conduzir. Logo, a condução de cargas é vista através do relâmpago.

Agora que se tem conhecimentos sobre força e campo elétrico, pode-se fazer também uma associação entre **trabalho** para a mecânica clássica e para a eletrostática. Cabe lembrar que, para a mecânica clássica, dada uma força constante, o trabalho é [4]:

$$W = \int_C \vec{F} \cdot d\vec{l} \quad (2.58)$$

Então, se for posta uma carga Q na origem $r' \equiv 0$, a força sobre uma carga q que está a uma distância r desta será:

$$\vec{F} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Qq}{r^2} \hat{r} \quad (2.59)$$

Logo, de acordo com a eq(2.53), o trabalho realizado para se deslocar a carga $\mathbf{q}$ de uma posição r_i para uma r_f será:

$$W = \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_i} - \frac{1}{r_f} \right] \quad (2.60)$$

sendo que este resultado independe do caminho $\mathbf{C}$ tomado pela carga $\mathbf{q}$. Pensando

agora no sistema isolado formado apenas pelas duas cargas, se for considerada a energia potencial interna do sistema isolado U , assim como para a mecânica clássica, pode-se obter na eletrostática um potencial elétrico V . Logo, a energia potencial interna fica:

$$W = -\Delta U = \frac{Qq}{4\pi\epsilon_0} \left[\frac{1}{r_f} - \frac{1}{r_i} \right] \quad (2.61)$$

Como o potencial elétrico (V) é:

$$U = qV \quad (2.62)$$

ele pode ser definido como:

$$V(\vec{r}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{Q}{|\vec{r} - \vec{r}'|} \quad (2.63)$$

Assim, basta haver uma carga no espaço e um caminho para que, dada uma força constante, se saiba o potencial elétrico associado a ela. Pode-se reescrever essa equação de um jeito diferente. Se pensarmos na relação entre campo elétrico com a força eletrostática ($\vec{F} = q\vec{E}$), na relação da eq.(2.58) e olharmos para a eq.(2.62), pode-se reescrever o potencial elétrico como:

$$V(\vec{r}) = - \int_{\infty}^{\vec{r}} \vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (2.64)$$

em que o ponto de referência está colocado no infinito, ou seja, pode-se calcular o potencial elétrico para uma carga, dada uma força constante, sob um caminho de qualquer lugar até $\vec{r}$.

Capacitores

Com a compreensão do que é carga, campo, dipolo e potencial elétrico, pode-se utilizar estes conceitos para a abordagem sobre capacitores. Se for imaginada uma placa plana quadrada condutora de lado L e ela for carregada com uma carga $-Q$, então, utilizando a eq(??) e considerando que a placa, por ser plana, possui uma densidade superficial de carga σ , isso pensando na superfície da parte de cima (superf. cima) e na de baixo (superf. baixo), tem-se que [4]:

$$\begin{aligned} \int_{\text{superf. baixo}} \vec{E} \cdot \hat{n} dA + \int_{\text{superf. cima}} \vec{E} \cdot \hat{n} dA &= \frac{1}{\epsilon_0} \int_A \sigma dA \\ -2\vec{E}L^2 &= \frac{\sigma L^2}{\epsilon_0} \hat{n} \\ \vec{E} &= -\frac{\sigma}{2\epsilon_0} \hat{n} \end{aligned} \quad (2.65)$$

Se for considerada, agora, outra placa plana quadrada condutora com carga igual, porém com sinal trocado $+Q$ e densidade superficial de carga igual porém com sinal trocado $-\sigma$, em que este σ é a quantidade de cargas por área, ela for posicionada de frente para a outra placa (fig(2.9)) e se for utilizada a eq(?), lembrando que o campo elétrico total é a soma dos campos elétricos de ambas as placas, o campo elétrico entre as placas será:

$$\vec{E} = -\frac{\sigma}{\epsilon_0} \hat{n} \quad (2.66)$$

Figura 2.9: Capacitor de placas planas [4].

Sabe-se que o campo elétrico é diretamente proporcional à carga nas placas dele, sendo assim, se a carga das placas forem dobradas, o campo deve dobrar também, mas, se for considerada a relação da eq(2.64), mas na forma diferencial, tem-se que:

$$dV = -\vec{E} \cdot d\vec{l} \quad (2.67)$$

$$\Delta V = \frac{E}{d} \quad (2.68)$$

Onde d é a distância entre as placas.

Com isso, sabe-se que o potencial elétrico (neste caso, será chamado de diferença de potencial (ddp)) também é diretamente proporcional à carga nas placas:

$$\Delta V \propto Q \quad (2.69)$$

que, com um fator de proporcionalidade (α), fica:

$$\Delta V = \alpha Q \quad (2.70)$$

E, assim, introduz-se o conceito de capacitância, que entra como o fator de proporcionalidade como:

$$Q = C \Delta V \quad (2.71)$$

Logo, a equação para a capacitância fica:

$$C = \frac{Q}{\Delta V} \quad (2.72)$$

Assim, sabe-se que a capacitância é inversamente proporcional à diferença de potencial entre as placas e, conseqüentemente, é inversamente proporcional ao campo elétrico total que há entre elas. Outro modo de se ver a capacitância é lembrando que, de acordo com a eq(2.59), se for fixada a distância entre as placas como sendo d e a área das placas como $A = L^2$, então a eq(2.64) fica:

$$\Delta V = \frac{Qd}{\epsilon A} \quad (2.73)$$

Então, a eq(2.72) fica:

$$C = \frac{\epsilon A}{d} \quad (2.74)$$

Logo, a capacitância é diretamente proporcional à permissividade elétrica do meio (ϵ) e a área das placas, e inversamente proporcional à distância entre as placas. Agora, será feita uma análise rápida do porquê o meio dielétrico consegue aumentar o valor da capacitância. Com o capacitor de placas planas (fig(2.9)) estando inicialmente sem o dielétrico entre as placas, carrega-se uma placa com carga negativa e a outra com carga positiva, criando, assim, um campo elétrico (E_0) entre elas devido à diferença de potencial (V_0). Logo, a capacitância (C_0) será a mesma da eq(2.27), na qual há uma certa carga e uma diferença de potencial correspondente, sendo que a constante dielétrica assume o valor: $\epsilon = \epsilon_0$. Na eq(2.74):

Figura 2.10: Capacitor de placas planas sem dielétrico.

Agora, se for introduzido um dielétrico entre as placas de constante dielétrica ϵ , este irá se polarizar com as cargas positivas se acumulando em uma das extremidades e as cargas negativas se acumulando na outra extremidade. Isso resultará em um campo elétrico contrário ao campo criado pela diferença de potencial das placas do capacitor carregado:

Figura 2.11: Capacitor de placas planas com dielétrico entre as placas.

Como se pode ver na fig(2.11), há agora um campo no sentido contrário ao primeiro, sendo assim, o campo elétrico total entre as placas (E_{eff}) irá ser menor que o inicial (E_0):

$$E_{eff} = E_0 - E_d \quad (2.75)$$

Como foi visto na (eq2.27), a capacitância é inversamente proporcional à diferença de potencial, mas, se o campo diminui, então a ddp também diminuirá. Logo, a capa-

capacitância inicial vai aumentar de um fator (ϵ_r) e, junto disso, tem-se que a diferença de potencial irá diminuir de um fator ϵ_r [4]:

$$C = \epsilon_r C_0 \Rightarrow C_0 V_0 = CV \Rightarrow V = \frac{V_0}{\epsilon_r} \Rightarrow$$

$$E = \frac{E_0}{\epsilon_r} \quad (2.76)$$

Lembrando que isso foi feito para um capacitor que foi carregado, mas desligado da fonte e com uma quantidade de cargas fixas nas placas e que, mesmo que os capacitores estivessem ligados a uma fonte, o fato de introduzirmos um dielétrico entre as placas faria com que o campo entre elas diminuísse e isso faria com que a fonte tivesse que injetar mais cargas para manter a diferença de potencial. Entretanto, ao aumentar o número de cargas, a capacitância tem que aumentar, pois, como foi visto (2.72), a capacitância é diretamente proporcional às cargas.

2.2.1 Dielétricos

Neste tópico, serão discutidas algumas propriedades de condução de corrente em um dielétrico, pois, como se sabe, um dielétrico não é um isolante perfeito, logo, haverá corrente, o que alguns chamam na literatura de corrente de fuga (leakage current) [16]. Este tópico será de extrema importância para a caracterização dos nanodispositivos e os modelos utilizados nela.

Correntes de Fuga (Leakage Current)

Como já se sabe, todo material dielétrico apresenta uma corrente de fuga que passa por ele, o que torna possível caracterizar um nanodispositivo como capacitor também a partir da observação dessa corrente de fuga. A corrente de fuga pode ocorrer por diversos motivos, por exemplo, se houver material condutor misturado no material dielétrico, como impurezas resultantes do crescimento de um cristal que será o material dielétrico. Com isso, haverá uma certa quantidade de corrente fluindo pelo dielétrico quando for aplicada uma diferença de potencial em suas placas, considerando que esse é um dielétrico de um capacitor. Porém, mesmo que não haja impurezas de materiais condutores no dielétrico, ainda assim haverá corrente de fuga, pois, ao se considerar um capacitor com placas planas e paralelas (fig(2.9)) com um dielétrico no meio, como o óxido de alumínio (Al_2O_3), ainda assim haverá corrente de fuga entre eles, uma vez que o dielétrico possui elétrons bem localizados presos ao núcleo de um átomo, o que seria um estado ligado. Entretanto, ele pode, através de algum tipo de excitação, como energia térmica ou elétrica, sair deste estado ligado e passar para um estado no qual

ele possa ser conduzido através do material, até que relaxe para um estado ligado em outro átomo.

De acordo com a **Teoria de Bandas da Física do Estado Sólido** [17], o que se tem é, por exemplo, um material com uma banda de valência e uma banda de condução com um gap entre elas. Como o elétron está primeiramente localizado na banda de valência, ele não pode ser conduzido, contribuindo para a corrente. Logo, é necessária uma certa energia para a condução elétrica, em que esta energia pode vir em forma de energia térmica, por exemplo.

Essa corrente de fuga pode ocorrer através de diversos mecanismos, dentre eles, alguns comumente estudados e citados na literatura:

- O mecanismo de tunelamento de Fowler-Nordheim (Fowler-Nordheim tunneling), o qual ocorre por conta de um campo elétrico forte. Esse efeito se explica utilizando a ideia de tunelamento quântico, modelo criado para a análise de emissão em materiais metálicos.
- Emissão de carga por efeito Schottky, o qual ocorre por conta de flutuações térmicas.
- Emissão de carga por efeito Poole-Frenkel, o qual também ocorre por conta de um campo elétrico forte, porém este modelo serve para descrever condução em materiais isolantes (dielétricos).
- Condução por hopping, em que, se um material estiver dopado com impurezas, em temperaturas baixas com relação à energia de ionização da impureza (ativação de seu elétron para a banda de condução), estes materiais se tornam isolantes. Sendo que essas impurezas podem ser doadoras ou aceitadoras de cargas. Logo, se tivermos impurezas neutras, um elétron pode pular de uma impureza neutra para uma impureza ionizada positivamente, por exemplo, sendo essa condução de uma impureza para outra chamada de condução de hopping. O elétron, nesse caso, vai pulando de uma impureza a outra, ou de um estado localizado para outro.

Neste trabalho, dois mecanismos são importantes para a análise e caracterização dos dispositivos, que são o mecanismo de tunelamento Fowler-Nordheim e o mecanismo de emissão de carga por efeito Pool-Frenkel, pois ambos analisam o transporte de cargas devido a um campo elétrico forte. Porém, como o tunelamento Fowler-Nordheim foi feito para análise em materiais metálicos, utilizá-lo para um dielétrico exigiria adaptações ao modelo, o que o deixaria como um modelo para aproximações grosseiras. Em vista disso, aqui se utilizará o modelo de Pool-Frenkel, o qual é mais adequado para análise de condução em materiais isolantes (dielétricos). O modelo de

Poole Frenkel é constantemente encontrado e utilizado na literatura para a análise de corrente de fuga em dielétricos. Ele parte do princípio de que essa corrente é ativada através de um campo elétrico forte, assim como o efeito de Schottky, visto que, considerando a função trabalho, a qual é necessária superar para que haja condução da carga, se for dada uma certa energia, térmica ou por campo elétrico, essa função trabalho será diminuída de um certo fator e haverá uma função trabalho efetiva menor que a anterior, facilitando a condução da carga. A análise iniciará do ponto de vista da emissão sob efeito de Schottky, pois o mecanismo é muito parecido e, no final, será feita a analogia para o campo elétrico. Partindo do olhar da teoria de bandas da Física do Estado Sólido [17], sabe-se que, para um material como o metal, por exemplo, tanto a banda de condução quanto a banda de valência estão abaixo do nível de Fermi.

Figura 2.12: Ilustração da energia do nível de fermi (E_f) em relação à energia correspondente à banda de valência (E_v) e à banda de condução (E_c) para um metal.

Assim, vê-se, de acordo com a fig(2.12) que, para ser possível conduzir os portadores de cargas, é necessária uma certa energia levando os portadores da banda de valência para a banda de condução, em que na figura, n representa os portadores de cargas. Então, pode-se descrever uma função que forneça o número de cargas na banda de condução [18]:

$$n = \int_{E_{ref}}^{\infty} g_c(E) f(E) dE \quad (2.77)$$

na qual: n é o número de cargas na banda de condução. $g_c(E)$ é a densidade de estados em função da energia. $f(E)$ é a função de fermi.

Ainda sobre o efeito de Schottky, se for aumentada a temperatura suficientemente, os elétrons irão ser conduzidos. Para que os elétrons escapem, pode-se pensar no momento deles escapando da função trabalho (ϕ):

Figura 2.13: Ilustração da função trabalho em relação à energia da banda de condução para um momento do elétron na direção x.

Com isso, em matéria de energia, tem-se que:

$$E_c = \frac{p^2}{2m} = E_F + \phi \quad (2.78)$$

Agora, pode-se calcular a densidade de corrente (J) para elétrons escapando com momento na direção x:

$$\begin{aligned} J &= e \langle n_{esc} V_x \rangle = \frac{e}{m} \langle n_{esc} p_x \rangle = \\ &\approx \frac{e}{m} \int_{p_x}^{\infty} p_x g(p_x) f(p_x) dp_x \end{aligned} \quad (2.79)$$

Calculando a densidade de estados em função do momento do elétron e a função de fermi em função também do momento, tem-se que:

$$\begin{aligned} J &= \frac{e}{m} \int_{p_x}^{\infty} \left[\int_{-\infty}^{\infty} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{2}{h^3} e^{(E_F/kT)} \exp \left[\frac{-(p_x^2 + p_y^2 + p_z^2)}{2mkT} \right] dx dy \right] dp_x \\ J &= \frac{2e}{h^3} e^{E_F/kT} (2\pi mkT) \int_{p_x}^{\infty} p_x \exp \left[\frac{-p_x^2}{2mkT} \right] dp_x \\ J &= \left(\frac{4\pi em}{h^3} \right) kT^2 \exp[-W/kT] \\ J &= AT^2 \exp[-W/kT] \end{aligned} \quad (2.80)$$

sendo W a função trabalho. Esta equação é conhecida como equação Richardson-Dushman, a qual relaciona densidade de corrente emitida com temperatura e com a função função trabalho efetiva. Se for pensada na função trabalho efetiva por conta de um campo elétrico, por exemplo, pode-se calcular o quanto a função trabalho é diminuída. Se for pensado neste campo elétrico influenciando o elétron como se este fosse atraído por uma outra carga de sinal oposto (método das imagens [14]):

Figura 2.14: Ilustração do método das imagens, na qual um portador de carga sente uma atração cuja intensidade pode ser comparada a de outro portador com carga oposta atraindo-a.

Logo, de acordo com ilustração da fig(2.14), tem-se que a força de atração entre o portador de carga e sua imagem será:

$$F_{img} = \frac{-e^2}{4\pi\epsilon(2x^2)} \quad (2.81)$$

Logo, o potencial entre as cargas será:

$$V_{img} = \frac{-e^2}{16\pi\epsilon x} \quad (2.82)$$

Pensando agora na altura da função trabalho (em Volts) diminuída por causa do portador de carga oposta e do campo elétrico, tem-se que:

$$W = \phi - \frac{-e^2}{16\pi\epsilon x} - eE_x x \quad (2.83)$$

Então, tem-se que a função trabalho é abaixada como:

Figura 2.15: Ilustração do abaixamento da função trabalho por conta da carga imagem e o campo elétrico forte.

Logo, para se achar o valor máximo para função trabalho em volts (W_{max}) para o qual ocorre o escape do elétron, tem-se que:

$$\begin{aligned} \frac{dW_{max}}{dx} &= 0 \rightarrow \\ 0 &= \frac{e^2}{16\pi\epsilon x_{max}^2} - eE_x \rightarrow \\ x_{max} &= \sqrt{\frac{e}{16\pi\epsilon E_x}} \end{aligned} \quad (2.84)$$

Logo, substituindo este valor de x_{max} , tem-se que:

$$W_{max} = \phi - \frac{1}{2} \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon}} \quad (2.85)$$

Substituindo agora na eq(2.80), tem-se que:

$$J = AT^2 \exp \left[\frac{1}{2kT} \sqrt{\frac{e^3 E}{4\pi\epsilon}} - \frac{\phi}{kT} \right]$$

$$J = AT^2 \exp \left[\frac{e(\beta_S E^{1/2} - V_g)}{kT} \right] \quad (2.86)$$

em que aparece a constante de Schottky (β_S), a qual é:

$$\beta_S = \left(\frac{e}{4\pi\epsilon} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.87)$$

Sendo que, para um dielétrico com a permissividade elétrica efetiva (2.57), tem-se que:

$$\beta_S = \left(\frac{e}{4\pi\epsilon_r\epsilon_0} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.88)$$

Sendo que, para campos a partir de $10^4 V/cm$, o perfil da densidade de corrente fica [5]:

$$J \propto \exp \left(\frac{e\beta_{PF} E^{(1/2)}}{2kT} \right) \quad (2.89)$$

Em que se tem que a constante de Poole-Frenkel (β_{PF}) é: $\beta_{PF} = 2\beta_S$ Sendo assim, tem-se que o campo elétrico intenso abaixa a função trabalho:

Figura 2.16: Ilustração da função trabalho abaixada por um fator que depende do campo elétrico forte aplicado. [5]

Sendo que essa aproximação (eq(2.89)), vale tanto para o mecanismo de Schottky, quanto para o mecanismo de Poole-Frenkel [5], mas como neste trabalho usou-se apenas emissão de carga por influência de campo elétrico intenso, optou-se por se referir a esta equação (eq(2.89)) apenas como resultado do mecanismo de Poole-Frenkel. O interessante é ver como a densidade de corrente cresce com o aumento do campo elétrico, porém existe um valor máximo de campo elétrico (fig(2.15)) a partir do qual as partículas já começam a tunelar pela barreira, pois o campo baixa quase por completo a função trabalho.

2.3 Efeito de Campo Elétrico Intenso Sobre Nanoestruturas

Aqui será feito um panorama geral de como e quais são os principais meios para se abordar nanoestruturas utilizadas para fabricação e composição de um nanodispositivo com propriedades capacitivas.

Nanoestruturas para a composição de um nanodispositivo

Já se sabe o quão importante são dispositivos nanoestruturados, por conta da possibilidade de eles comporem sistemas com ótimo desempenho energético e de última geração. Dentro desses dispositivos nanoestruturados, há os nanodispositivos com propriedades capacitivas, os quais podem possuir uma configuração do tipo Metal-Isolante (Dielétrico) - Metal, em que, no lugar desse isolante (dielétrico), tem-se utilizado e estudado muito a alumina nanoporosa (lâmina nanoporosa de alumínio) [19,

20, 21].

A alumina utilizada como dielétrico para esse tipo de configuração de um nanodispositivo é bem conhecida, sendo que já se sabe que é possível ter o controle da espessura, tanto da alumina como um todo quanto do fundo dos nanoporos contidos nela, e o controle da largura ou diâmetro desses nanoporos, uma vez que este controle se faz através da voltagem aplicada no processo eletroquímico utilizado na produção da camada de óxido de alumínio [19] e do tempo de deposição, assunto que será abordado mais detalhadamente na parte de produção das amostras. Este controle se faz extremamente necessário, pois, como se procura obter um nanodispositivo com propriedades capacitivas e, aqui, a alumina fará o papel de isolante (dielétrico), ter o controle de sua produção é um fator totalmente necessário.

Uma vez obtido o nanodispositivo, o qual se espera que tenha propriedades capacitivas, é necessário que se saiba quais os comportamentos e parâmetros elétricos mais importantes de se analisar para que se confirme a obtenção de um nanodispositivo com propriedades capacitivas.

Uma das principais características é o comportamento do dielétrico, que pode ser analisado a partir da observação do comportamento da corrente, vista na literatura como corrente de fuga (leakage current) [19, 16, 5] e explorada em detalhes no tópico sobre Dielétricos na Revisão Bibliográfica. O comportamento dessa corrente de fuga é de extrema importância, não só para a caracterização do nanodispositivo e para a possível obtenção de seus parâmetros, como espessura dielétrica, mas também para que se tenha um direcionamento sobre a dinâmica das cargas entre as placas do nanodispositivo. Por exemplo, há alguns nanodispositivos que não alteram tanto sua capacitância sob altas frequências, ou seja, eles se mantêm estáveis conforme se aumenta a frequência [19]. Contudo, para se obter essa informação, é necessário fazer uma análise de capacitância em função da frequência, a qual não foi tão explorada neste trabalho justamente por haver uma instabilidade da capacitância nos dispositivos utilizados aqui para frequências altas ($> 10^4 \text{ Hz}$ [19]). Uma característica importante dessa corrente de fuga é que já se tem bem estabelecido qual deve ser a ordem de grandeza dela para que se tenha um bom nanodispositivo com propriedades capacitivas ($< 10^8 \text{ A/cm}^2$ [19]).

Sabe-se também que há meios pelos quais seja possível reduzir essa corrente de fuga, por exemplo, utilizando-se Al_2O_3 para fazer uma deposição de camada atômica dentro do próprio nanoporo, reduzindo-se, com isso, a corrente de fuga. Também é sabido que todo dielétrico possui um valor limite, a partir do qual este passa a ser um condutor e não mais um isolante, havendo o rompimento do dielétrico. O rompimento para dielétricos feitos de alumina nanoporosa também já é bem conhecido, o qual vai depender da espessura efetiva do fundo do nanoporo [19].

Após a formação da alumina como matriz nanoporosa contendo nanofios de material condutor entre duas placas planas paralelas que, no caso deste trabalho, se-

rão o alumínio e a prata, resultando em uma configuração para um capacitor como sendo Condutor-Alumina+Nanofios-Condutor, espera-se que a configuração final do nanodispositivo tenha em sua composição três fatores de capacitância diferentes, contribuindo para a capacitância final do dispositivo. Sabe-se que uma configuração do tipo Condutor-Alumina-Condutor (CAC) possui uma capacitância efetiva composta por três capacitâncias. Isso ocorre devido à disposição de seus componentes, os quais são os nanoporos, o fundo dos nanoporos e a parte plana da alumina entre os nanoporos [16, 5]. Logo, sabe-se que haverá três contribuições de capacitância para uma configuração do tipo CAC, sendo que a capacitância depende da geometria do capacitor e da distância efetiva entre suas placas (eq(2.74)). Logo, os nanoporos na matriz nanoporosa, o fundo desses nanoporos e a parte plana da alumina entre esses nanoporos terão geometrias diferentes, portanto, deverão ter também valores diferentes para as capacitâncias [16, 5].

Como a nanoestrutura dos dispositivos utilizados neste trabalho possuem as mesmas características, tanto na parte da geometria quanto nas distâncias efetivas entre as placas do capacitor, espera-se que eles tenham o mesmo comportamento na composição da capacitância efetiva, ou seja, espera-se que a capacitância efetiva dos nanodispositivos também seja o resultado da contribuição de três capacitâncias devido aos poros, fundos dos poros e a parte plana entre os poros.

Efeito Magnetoelétrico

Neste trabalho, há um componente a mais em relação à estrutura descrita anteriormente, os nanofios, os quais espera-se que possuam grande influência também nas propriedades elétricas dos nanodispositivos utilizados. Aqui, foram feitos dois tipos de nanofios, com material condutor e ferromagnético (Ni e Co) e com material somente condutor (Cu). O esperado é que essa alteração ocorra apenas com os nanofios contendo materiais ferromagnéticos. Já se sabe que existe um efeito magnetoelétrico (ME) em determinados tipos de materiais, no qual se observa que uma polarização elétrica (P) é induzida através de um campo magnético (H) aplicado, sendo que o inverso também ocorre, ou seja, também se pode induzir uma magnetização (M) em um determinado material por causa de um campo elétrico (E) aplicado. A relação entre estas induções de magnetização ou polarização através de um campo elétrico ou magnético é linear [22, 23]:

$$P_i = \alpha_{ij} H_j \quad (2.90)$$

$$M_i = \alpha_{ij} E_j \quad (2.91)$$

O primeiro experimento o qual se tem conhecimento a respeito deste tipo de efeito foi realizado há mais de meio século e, nele, foi observado este efeito em material antiferromagnético (Cr_2O_3) [24], o qual já era previsto [23, 25]. Este tipo de efeito é observado para sistemas que apresentem quebra de simetria, tanto para inversão espa-

cial quanto para inversão temporal, ou seja, é necessário que haja quebra de simetria para inversão espacial e quebra de simetria para a inversão temporal do sistema [22]. Como se bem sabe, materiais ferromagnéticos possuem quebra de simetria, como já foi discutido no tópico de Fundamentos de Magnetismo (fig(2.2)), a qual ocorre após a magnetização de saturação (fig(2.4)). Logo, impõe-se uma direção preferencial para o sistema, a qual se mantém no caso dos nanofios dos dispositivos utilizados neste trabalho devido à alta relação diâmetro/comprimento (D/C), sendo que esta alta relação supera o fator desmagnetizante do sistema e, com isso, a direção de magnetização se mantém. Foi visto também que, no caso de materiais ferromagnéticos, o histórico de magnetização importa muito para o estado atual, ou seja, os estados de magnetização anteriores influenciam no estado de magnetização atual, pois, como já foi discutido, o caminho que leva o sistema a um determinado estado de magnetização nunca é igual ao caminho de reversão desse estado, ou seja, o caminho de magnetização nunca é igual ao de desmagnetização ou de magnetização no sentido inverso (fig(2.4)). Dessa forma, para os nanofios ferromagnéticos dos dispositivos deste trabalho, a simetria para inversão espacial e a simetria para inversão temporal são quebradas. Assim, espera-se que os dispositivos deste trabalho também apresentem efeito magnetoelétrico.

O efeito magnetoelétrico deste trabalho é mais precisamente conhecido por Efeito de Magnetocapacitância, o qual pode ser dividido em dois tipos principais, **Força com Dependência de Campo Magnético**, a qual ocorre para materiais multiferroicos de perovskita com superestrutura, por exemplo, o $BiMnO_3$ ou $La_{0.875}Sr_{0.125}MnO_3$. O segundo tipo é conhecido como **Efeito de Magnetocapacitância de Tunelamento (Tunnel Magnetocapacitance Effect-TMC)**, o qual é encontrado em junções com tunelamento magnético e barreiras compostas por Al_2O_3 e MgO . No segundo tipo de efeito ME, o efeito de Magnetocapacitância varia com a magnetização dos componentes ferromagnéticos contidos nos eletrodos do dispositivo [26] e o alimento deles, sendo que se detecta um comprimento para blindagem do campo elétrico nas junções da barreira com o material ferromagnético. Sendo assim, essa blindagem atenua o campo elétrico, diminuindo a diferença de potencial e, conseqüentemente, detecta-se alteração nas características magnéticas dos materiais ferromagnéticos em decorrência do efeito ME. Análises para efeitos ME foram feitas também em filmes de materiais ferromagnéticos, observando-se a alteração da coercitividade desses materiais através da influência de um campo elétrico da ordem de mV [27], em que se observou também uma forte dependência entre área por volume (A/V) do material ferromagnético para que o efeito ME ocorra, logo, vê-se que, para que o efeito ocorra, é necessária uma alta razão de A/V .

CAPÍTULO 3

Técnicas Experimentais e Produção de Amostras

Neste capítulo será feita uma abordagem das principais técnicas experimentais utilizadas, incluindo técnicas de caracterização estruturais. Devido a quantidade de técnicas utilizadas será dada distintas ênfases a cada técnica, de acordo com sua relevância de utilização. Este capítulo está dividido em:

- Produção das Amostras por Técnicas de Eletrodeposição.
- Técnica de Sputtering
- Caracterização das Amostras por Difração de Raio X
- Caracterização das amostras por Microscopia de Varredura
- Caracterização Magnética das amostras via VSM
- Caracterização Elétrica das Amostras via Probe Station

3.1 Produção das Amostras por Técnicas de Eletrodeposição.

Como já foi dito aqui, o interesse pela obtenção de estruturas finas, ou de tamanho nanométrico, se dá por causa de suas aplicações. Um tipo de estrutura fina de alto interesse são as Matrizes Nanoporosas de Alumina, as quais foram utilizadas neste trabalho, e cuja aplicação direta foi a da obtenção de um dielétrico de alta permissividade elétrica (ϵ), como será visto mais tarde.

Essas matrizes nanoporosas são obtidas através de um processo de Anodização, no qual se utiliza um processo de oxidação anódica do alumínio em um eletrólito ácido. No caso deste trabalho, foi utilizada uma solução altamente ácida, então utilizando o

alumínio como o eletrodo de trabalho e outro material como contraeletrodo, no caso deste trabalho o material utilizado foi o carbono, onde ambos estão submersos em uma solução ácida, pode-se obter a anodização do alumínio [28, 29, 30]. As soluções que podem ser utilizadas neste processos são as soluções com ácido sulfúrico, oxálico, fosfórico e crômico[30].

O processo de anodização utilizado neste trabalho é conhecido como anodização em dois passos, sendo que ambos os passos puderam ser monitorados através de curvas de corrente pelo tempo, corrente essa produzida pela diferença de potencial nos eletrodos [30, 31].

Figura 3.1: Gráfico típico da densidade de corrente pelo tempo, o qual é fruto da superposição da formação do filme com a dos nanoporos, obtendo-se assim a típica curva do processo de anodização, ou do crescimento da camada de alumina. Adaptado de Ref. [32]

Pode-se notar na fig(3.22), que há duas curvas, uma para o crescimento do poro e outra para o crescimento do filme de óxido, sendo que a curva final, a qual foi a utilizada neste trabalho, é a soma das duas, nesta figura está como **Corrente total**. Deste modo a típica curva utilizada como parâmetro para a obtenção da Alumina é apresentada a seguir:

Figura 3.2: Exemplo de curva de corrente por diferença de potencial para anodização, ou formação da Alumina.

Como pode-se ver, de acordo com a fig. (3.2) a densidade de corrente é máxima no começo, pois ainda não há um filme de óxido que bloqueie a corrente. Em seguida vemos que ao começar a formação da camada de óxido a corrente tende a cair, mas há também poros se formando simultaneamente, porém sua contribuição é menor que a formação de filme. Em seguida vê-se que as curvas de filme e poros se cruzam, onde a densidade de corrente atinge seu mínimo e em seguida começa a crescer. Isso ocorre por conta de que os poros vão ter maior contribuição na corrente por área, logo eles compensam a corrente atenuada pelo filme de óxido. A densidade de corrente atinge um máximo voltando a cair, pois o filme de óxido continua a crescer em torno do poro, compensando agora a contribuição dos poros. Por fim a contribuição de ambos, poros e filme, comepensam uma a outra atingindo um equilíbrio e fazendo com que a curva de densidade de corrente pelo tempo fique constante.

Estes poros formados nos processos de anodizações possuem uma disposição hexagonal, sendo que cada poro possui alguns parâmetros controláveis neste processo, como por exemplo, seu diâmetro (D_p), o qual é diretamente proporcional a diferença de potencial aplicada nos eletrodos, dada por:

$$D_p = \lambda_p \cdot U \quad (3.1)$$

sendo U a diferença de potencial entre os eletrodos e λ_p o fator de proporcionalidade para os diâmetros em uma anodização com as condições já citadas anteriormente, esta constante possui um valor da ordem de grandeza de 1nm/V [30].

Outro parâmetro de extrema importância para este trabalho, é o da espessura da camada de óxido entre o fundo dos nanoporos e a folha do alumínio, pois isso influenciará na capacitância final. Este é outro parâmetro que também é diretamente proporcional a diferença de potencial (U)

$$\text{Esp} = \lambda_f \cdot U \quad (3.2)$$

onde a espessura é igual ao fator de proporcionalidade do fundo vezes a diferença de potencial entre os eletrodos, para as condições deste trabalho o valor que essa constante para a espessura do fundo assume é da ordem de grandeza de 1nm/V [30]. Há de se destacar que caso essa camada de óxido seja muito espessa, conseqüentemente o campo elétrico, o qual mais adiante será responsável pela deposição do material magnético (Ni), será fraco, dificultando assim a deposição dos materiais. Agora que já foi apresentada e esclarecida qual a típica curva utilizada no processo de anodização deste trabalho, pode-se apresentar o processo de anodização em dois passos. Este processo de anodização em dois passos se faz necessário, pois os nanoporos obtidos com a primeira anodização ficam desalinhados entre si, logo é necessário que se remova-os, deixando apenas o fundo dos nanoporos, ou a base que os forma. Em seguida faz-se a segunda anodização, a qual cresce os nanoporos alinhados, pois já se tem sua base formada por conta da primeira anodização.

1ª Parte da Produção das Amostras

As amostras passaram por duas etapas de produção, a primeira delas, a qual será detalhada neste tópico, utilizou técnicas de eletrodeposição. Para isto se utilizou uma folha de Al de alta pureza, 99,9995%, espessura de 0,25mm e diâmetro de 2,5cm. Os processos eletroquímicos foram separados em: Limpeza da folha de Al, 1ª Anodização, Processo de Remoção, 2ª Anodização e Deposição. Um detalhe importante é que todas as anodizações e a deposição para os materiais condutores ou condutores-ferromagnéticos, foram analisadas observando-se curvas de corrente efetiva pela diferença de potencial aplicada. Os processos são detalhados como se segue:

• Limpeza da folha de Al

Este processo, como o próprio nome do item diz, serviu para limpar os substratos e assim obter uma superfície apropriada para os processos seguintes. O primeiro passo desta etapa serve para deixar a lâmina livre de gorduras, para isso manteve-se as lâminas de Al submersas em acetona durante 6 horas para então realizar-se uma lavagem ultrassônica em acetona durante 6 minutos, utilizando-se uma lavadora ultracleaner 750 A. Então lava-se a lâmina com álcool etílico para se retirar a acetona e em seguida lava-se a lâmina com água deionizada para retirar-se o álcool etílico. Em seguida, utilizando uma solução de Ác. Sulfúrico mais Ác. Fosfórico e Água (de proporção 2 : 2 : 1), pode-se polir a superfície da lâmina, obtendo-se assim uma superfície com menos rugosidade e limpa a um nível microscópico. Este processo final é chamado de eletropolimento. O eletropolimento foi realizado utilizando-se uma corrente contínua que foi produzida por uma fonte KEPKO (Bipolar Operational Power Supply/Amplifier), a qual foi

utilizada para manter uma diferença de potencial de 20V durante 5min para a realização do eletropolimento.

• 1º Anodização

Neste trabalho foram utilizados dois processos de Anodização, para isto foi utilizada a mesma configuração experimental para o processo de eletropolimento descrito anteriormente, porém a solução utilizada era composta por Ác. Sulfúrico, Ác. Oxálico e Ác. Fosfórico (de proporção 2 : 2 : 1), a temperatura foi mantida em 5°C e a diferença de potencial foi de 40V. O processo durou 30min. Na primeira parte da anodização forma-se uma camada de óxido da alumínio (Alumina) com nanoporos, ou seja, obtém-se uma Alumina Nanoporosa, o perfil de corrente pelo tempo para os três tipos de materiais utilizados neste trabalho (Ni, Co e Cu) está ilustrado na fig. (3.1), onde pode-se ver pelo perfil da curva de corrente pelo tempo que há a formação do poro de óxido de alumínio (alumina), como foi descrito anteriormente para a fig. (3.22). Esta formação dos poros, é desordenada dos poros, como pode-se ver na ilustração a seguir:

Figura 3.3: Formação desordenada do nanoporos para a 1ªAnodização. Fonte [6]

Como pode-se ver, os nanoporos se formam de maneira a ficarem desalinhados, uns em relação aos outros, porisso é necessário removê-los, deixando assim apenas a base que os forma e cresce-los novamente, fazendo assim cresçam alinhados uns aos outros.

Figura 3.4: Curva da 1º Anodização para a amostra que não vão possuir nanofios.

Figura 3.5: Curva da 1° Anodização para a amostra que vai ser utilizada para obtenção de nanofios de Cu.

Figura 3.6: Curva da 1° Anodização para a amostra que vai ser utilizada para obtenção de nanofios de Co.

Figura 3.7: Curva da 1ª Anodização para a amostra que vai ser utilizada para obtenção de nanofios de Ni.

• Remoção

Como foi dito anteriormente, os nanoporos crescem desalinhados uns aos outros na 1ª Anodização, sendo assim é necessário removê-los. Para isso mergulha-se a amostra em uma solução de H_2CrO_4 de concentração 0,2mol/L + H_3PO_4 de concentração 0,3mol/L a 60°C , mantendo-a por 40min. Este processo faz com que os nanoporos sejam removidos deixando apenas a base que os forma, como pode-se ver na ilustração a seguir:

Figura 3.8: Forma para os nanoporos após a remoção. Fonte [6]

Após remover os nanoporos, utiliza-se a base que os forma (fig. 3.8) para crescerlos novamente, como será descrito a seguir. Como a remoção só remove uma parte da camada nanoporosa sem tirar a base ou o fundo dos nanoporos, é possível fazer uma estimativa da espessura do fundo do nanoporo, ou a distância entre o fundo do nanoporo e o alumínio. Se pegarmos a eq. 3.2, onde a constante λ assume o valor de $1,15\text{nm/V}$, com a voltagem de 40V , pode-se fazer uma estimativa para espessura da camada entre o fundo do poro e o alumínio, a qual será de aproximadamente 46nm .

• 2ª Anodização

Na 2ª anodização os nanoporos crescem alinhados uns aos outros, para esta etapa manteve-se quase toda a mesma configuração descrita na 1ª Anodização, porém com o tempo total de duas horas, sendo que após uma hora de anodização com a voltagem em 35V abaixa-se a voltagem em 5V a cada 10min, repetindo-se isso até completar meia hora, sobrando assim meia hora restante de anodização com a voltagem em 15V. Este processo de abaixar a voltagem garante o alinhamento dos nanoporos. O perfil para a corrente pelo tempo na 2ª Anodização está ilustrado na figura a seguir:

Figura 3.9: Curva da 2ª Anodização para a amostra sem nanofios.

Figura 3.10: Curva da 2ª Anodização para a amostra com nanofios de Cu.

Figura 3.11: Curva da 2º Anodização para a amostra com nanofios de Co.

Figura 3.12: Curva da 2º Anodização para a amostra com nanofios de Ni.

Como pode-se ver o perfil das curvas de corrente pelo tempo, também estão de acordo com critério descrito para a fig.(3.1), assim como para a 1ª Anodização, porém após esta etapa obtém-se nanoporos alinhados, os quais se ordenam seguindo um padrão hexagonal:

Figura 3.13: Poros alinhados após a 2ª Anodização. Fonte [6]

Agora que temos a matriz nanoporosa necessária para obter os nanofios, a obtenção destes se dá pela etapa de Deposição, a qual será descrita a seguir.

• Deposição

Por fim usa-se o processo de deposição para a obtenção do nanofios. Neste processo mergulha-se a amostra em uma solução com um dos três elementos utilizados neste trabalho (Ni, Co e Cu). A solução é dada por $XSO_4 \cdot 6H_2O$ a 0,1 mol/L + H_3BO_3 a 45 mol/L, sendo $X = (Ni; Co; Cu)$. Para este processo utilizou-se corrente alternada, a qual foi fornecida por um gerador de ondas (Synthesizer/Function generator HP 3325B) acoplado a fonte citada no processo de Eletropolimento e 1ª Anodização. Utilizou-se uma frequência de 100 Hz e um potencial de $9,5V_{pp}$, com uma duração de 120 s e uma temperatura constante de 30°C. O perfil da corrente pelo tempo pode ser visto na fig. (??), sendo que para este processo preenche os nanoporos alinhados fig(3.13) com cada um dos elementos. Neste processo garante-se o preenchimento do poro pelo tempo de deposição, o qual se for excedido observa-se a formação de um filme fino.

Figura 3.14: Ilustração do preenchimento dos poros após a etapa de deposição. Fonte [6]

Sendo assim, a primeira etapa da obtenção das amostras foi realizada, agora vamos analisar a segunda etapa que é a obtenção de um filme fino de Ag, a qual foi obtida através do processo de Sputtering, a qual será descrita a seguir.

Figura 3.15: Curva de deposição para a amostra com nanofios de Cu.

Figura 3.16: Curva de deposição para a amostra com nanofios de Co.

Figura 3.17: Curva de deposição para a amostra com nanofios de Ni.

3.2 Pulverização Catódica (*Sputtering*)

2ª Parte da Produção das Amostras

Esta etapa do preparo da amostra consistiu na deposição de um filme fino de Ag sob a matriz nanoporosa com nanofios, obtendo-se a amostra final (nanocapacitor).

Descrição do Equipamento de Magnetron Sputtering

A técnica de sputtering, ou pulverização catódica, é uma técnica utilizada para recobrir uma superfície com algum tipo de material específico, neste caso a Ag. O material que se quer pulverizar é chamado de alvo, o qual é colocado em uma câmara fechada a vácuo juntamente com o material que se quer recobrir, ou formar um filme fino em sua superfície. No nosso caso será a amostra com a matriz nanoporosa que contém nanofios. Os átomos da superfície do alvo são arrancados por um plasma, o qual precisa de um gás inerte (argônio por exemplo) e é gerado por uma diferença de potencial, ficando este confinado acima da superfície do alvo. A pulverização ocorre através de colisões entre partículas deste plasma com a superfície do alvo. Após os átomos do alvo serem arrancados estes são espalhados por toda a câmara, atingindo a superfície da amostra na qual se quer depositá-los. Após um determinado tempo de deposição, a superfície da amostra se encontra totalmente preenchida, formando-se um filme. A uniformidade do material depositado vai depender de parâmetros como: a temperatura da câmara, o fluxo e a pressão do gás Ar, a frequência de giro do porta amostra e o *sputtering yield*, este último fator será definido ao longo do texto. O *sputtering yield* é definido como o número de átomos retirados do alvo por colisão

com um íon incidente. A temperatura da câmara, o fluxo e a pressão do gás estão diretamente ligadas ao livre caminho médio dos átomos dentro da câmara enquanto o *sputtering yield* é uma característica de cada material, sendo dependente da energia de ligação entre os átomos que compõem o alvo.

O equipamento para a técnica de sputtering utilizado neste trabalho é um modelo comercial ATC 2000, fabricado pela AJA International, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP. Como pode-se ver na fig. (3.20), o equipamento possui a câmara principal onde ocorre a pulverização e deposição do material pulverizado, uma câmara secundária (Antecâmara), a qual permite a entrada e saída de substratos e amostras da câmara principal sem que seja alterado o vácuo desta câmara. O vácuo é feito através de uma bomba turbomolecular a qual permite que a pressão da câmara principal chegue aos $\sim 10^{-7}$ mTorr, sendo esta pressão chamada de pressão base. Durante os processos de deposição, os alvos são atingidos por um feixe de Ar de alta pureza (99,9999% - N60), ocasionando numa atmosfera deste gás dentro da câmara principal. O controle do fluxo do Ar é feito através de uma válvula gaveta (fig. (3.20)) entre a bomba turbomolecular e a câmara principal, associada a um controlador eletrônico e um controlador de fluxo de massa no controle de entrada dos gases. O equipamento possui quatro canhões nos quais são colocados os alvos, os quais se deseja pulverizar para a deposição. Os alvos são discos de duas polegas com espessura de ~ 3 mm, compostos por elementos químicos simples ou ligas, sendo estes de alta pureza. Para a formação do plasma o equipamento possui duas fontes de tensão contínua DC e duas fontes de pulsos de rádio frequência (RF). Nas amostras apresentadas neste trabalho depositou-se apenas Ag, utilizando-se apenas fontes DC.

O plasma formado acima do alvo é aprisionado através de campo magnético gerado por ímãs permanentes, como pode-se ver na figura a seguir:

Figura 3.18: Representação esquemática do canhão do *magnetron sputtering*. Ref. [33].

Devido ao aquecimento gerado pela corrente que passa pelos canhões estes são refrigerados à água. Para se direcionar a saída dos átomos dos alvos e aumentar a eficácia do equipamento coloca-se uma chaminé logo acima do canhão, a qual reduz o espalhamento lateral dos átomos. Logo acima de cada canhão há um obturador, o qual blo-

queia a passagem de átomos retirados dos alvos, sendo a abertura e fechamento destes controlada externamente através de um mecanismo pneumático.

Na ilustração a seguir pode-se ver o porta substratos utilizado para a deposição:

Figura 3.19: Porta substratos utilizado para deposição dos filmes no *magnetron sputtering*. Ref. [33].

Na ilustração observa-se as janelas onde se localizam os substratos e obturadores, o quais permitem que se escolhas as janelas a serem utilizadas. Para tentar garantir um uniformidade na deposição do material para a formação do filme o suporte do porta substrato está equipado com um motor que faz o porta substratos girar em torno de seu eixo.

Visão completa do sistema de *magnetron sputtering*

Figura 3.20: Visão geral do equipamento *magnetron sputtering* e detalhes dos instrumentos. Ref. [33].

Parâmetros, Filme de Ag e Amostra Final

Para esta deposição foi utilizado apenas um alvo de Ag com 99,99% de pureza. Foi utilizada uma fonte de corrente DC. As amostras foram produzidas numa atmosfera artificial de Ar a uma pressão constante de 5mTorr com uma razão de fluidez de 20sccm

(**Standard Cubic Centimeters per Minute**). Para todas as amostras o tempo de deposição foi de 13min e 20s, obtendo espessuras de aproximadamente 2000Å. A potência utilizada para todas as amostras foi de 100W, a corrente aproximadamente 0,313A e a diferença de potencial foi de 318V aproximadamente. A área efetiva de Ag final foi de $\sim 3,14\text{cm}^2$. Ao fim desta segunda etapa de produção da amostra, obtemos finalmente o nanodispositivo, como na figura a seguir:

Figura 3.21: Amostra final, onde temos a visão frontal idealizada na esquerda da figura e uma fotografia com vista de cima como exemplo de uma das amostras finais obtidas para análise.

Como pode-se ver na fig. (3.29), temos uma folha de Al, sob a qual foi feito uma anodização, em duas partes, obtendo-se uma matriz nanoporosa, que foram preenchidos com Ni, Co ou Cu, como descrito no processo de deposição, em seguida sob toda essa composição depositou-se um filme fino de Ag. Esta configuração para as amostras foi a utilizada para análise de um possível nanodispositivo com propriedades capacitivas, como será melhor visto adiante, cujas placas do dispositivo são o Al e a Ag, e o dielétrico é a alumina nanoporosa.

3.3 Difração de Raio X

Para o estudo da estrutura fina da matéria, usa-se a técnica de difração de raio X, na qual o difratograma, resposta da difração utilizada para análise, revela a estrutura do cristal que compõe a matéria. Esta técnica de difração de raios X por cristais surgiu em 1912 com o descobrimento de von Laue. Um fato importante desta técnica é a amostra não precisar sofrer nenhuma alteração para seu estudo (como cortes ou ranhuras, danificando ou as vezes até destruindo a amostra). O feixe incidente vai de encontro aos cristais, sendo assim difratados por eles, ou seja, os raios X monocromáticos são espalhados pelos átomos contidos nestes cristais. Essa difração ocorre para ângulos bem definidos, obedecendo, assim, a lei de Bragg, a qual pode ser obtida a partir da ilustração a seguir:

Figura 3.22: Ilustração para a difração de raio x. Ref. [34]

Através da figura(3.22), utilizando o ângulo de Bragg (θ), o espaçamento interplanar (d_{hkl}), pode-se obter a relação:

$$\lambda = 2d_{hkl}\sin\theta \quad (3.3)$$

em que λ é o comprimento de onda do raio incidente, d_{hkl} é o espaçamento interplanar e θ é o ângulo de incidência (ângulo de Bragg), o qual pode ser obtido experimentalmente. O Ni, por exemplo, material que será utilizado mais à frente, possui uma estrutura cristalina cúbica. A sua distância interplanar pode ser obtida com a relação:

$$d_{hkl} = \frac{a_0}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.4)$$

em que a_0 é o parâmetro de rede (exemplo: rede cúbica, hexagonal) e h , k e l são os índices de Miller do plano [35]. As amostras deste trabalho foram caracterizadas utilizando-se difração na geometria $\theta - 2\theta$. Essa análise foi feita no Laboratório de Cristalografia do Departamento de Física Aplicada do IFUSP. Nela, foi utilizada uma fonte de radiação de $\text{Cu}_{K\alpha}$ com comprimento de onda de $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$. Então se juntarmos as eq.(3.3 e 3.4), vemos que a equação para a obtenção dos parâmetros de rede (a_0) fica:

$$a_0 = \lambda \frac{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}}{2\sin\theta} \quad (3.5)$$

O resultado obtido a partir de uma difração de raio X é um difratograma:

Figura 3.23: Ilustrações da difração pelo cristal à esquerda e do Difratoograma obtido a partir destas difrações à direita. Ref.[7]

Como pode-se ver na figura o ângulo θ é o ângulo do feixe difratado na direção $[hkl]$, o resultado deste tipo de análise é apresentado sob a forma de um gráfico, o difratograma, cujas variáveis são o ângulo 2θ versus a intensidade dos picos difratados (eixo vertical). Os picos do difratograma são produzidos quando, para um dado valor de θ , um dado plano atômico possui distância interplanar (d_{hkl}) que satisfaça a lei de Bragg. As alturas dos picos são proporcionais às intensidades dos efeitos da difração, como se pode observar na ilustração da fig.(3.23).

Resultados da Difração de Raio X

Esta é a primeira caracterização das amostras e aqui se confirmará a presença dos materiais utilizados para a composição do nanodispositivo. No caso, a presença do alumínio, da alumina, dos nanofios de Ni, Co e Cu e a da prata. Para tal, foi feita a difração de raios X na geometria $\theta - 2\theta$, iniciando-se a medida em 25° e finalizando em 130° , a um passo de $0,05^\circ /s$, permanecendo a amostra girando a uma velocidade de 20 rpm, por toda a medida. Os difratogramas obtidos a partir destes parâmetros para as amostras com nanofios de níquel (Nf-Ni), cobalto (Nf-Co) e sem nanofios (Sem

Nf) podem ser vistos nas figuras a seguir:

Figura 3.24: Difratoograma obtido para as amostras sem nanofios (Al_2O_3).

Figura 3.25: Difratoograma obtido para as amostras com nanofios de níquel (Nf Ni).

Figura 3.26: Difratoograma obtido para as amostras com nanofios de cobalto (Nf Co).

Deste modo, utilizando-se a eq(3.3) e a eq(3.4), pode-se obter os parâmetros de rede para cada elemento presente nas amostras:

Tabela 3.1: Tabela para os parâmetros de rede dos materiais obtidos a partir do Difratoograma..

Elemento	Est. Cristalina	Ângulo(graus)	Parâmetro de Rede	Índices de Miller		
Co	HCP	94,42	2,34(a)	2	0	1
Co	HCP	97,42	4,1(c)	0	0	4
Co	CFC	51,20	3,56	2	0	0
Ni	CFC	51,86	3,52	2	0	0
Al ₂ O ₃	Amorfo	36,86				
Al	CFC	38,43	4,05	1	1	1
Ag	CFC	38,13	4,08	1	1	1

Como se pode ver de acordo com o difratograma fig.(3.26), sabe-se que há Ni e Co presente nas respectivas amostras. Para o difratograma do Co, pode-se ver que a amostra possui mais de uma configuração de rede cristalina, havendo a fase hexagonal, por isso, na tabela (??) há dois parâmetros de rede (a;c) e a cúbica. Há de se destacar também que foi observada uma fase hexagonal para o Ni, porém ela não foi destacada na tabela (??), pois mais à frente será feita uma análise importante sobre Anisotropia Magnetocristalina, na qual entrará apenas a fase cúbica do Ni.

3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

Foram feitas também para os nanodispositivos Microscopia Eletrônica de Varredura, sendo que essas imagens foram obtidas a partir de elétrons retroespalhados (“backscattering electron” - BSE). Para esse tipo de microscopia, existe uma relação entre brilho da imagem com o número atômico da seção transversal do alvo que se quer observar, ou que é responsável por estes elétrons retroespalhados.

Pode-se também somar o sinal dos elétrons secundários ao sinal dos elétrons retroespalhados, sendo que estes elétrons secundários permitem conhecer a topografia do material alvo, o que no caso destas amostras pode permitir encher os nanofios dentro das amostras. O que permite também observar as membranas nanoporosas. Fez-se também uma espectroscopia de energia dispersiva (EDS), mapeando nas amostras os elementos: Ag, Al, Cu, Co e O. Essas microscopias foram realizadas no Instituto de Física da Universidade Federal de Pernambuco.

Os resultados obtidos para a amostra com nanofios de Cu ficaram:

Figura 3.27: Resultado da microscopia para a amostra com nanofios de Cu, com destaque para os elementos: O, Al, Cu e Ag

Pode-se ver de acordo com a fig.(3.27), que os nanofios não preenchem todo o poro, sendo assim apenas o fundo dos nanoporos é preenchido. Vemos também que a distância entre a Ag e o Al, está em torno de $3\mu m$, o que deixa os nanofios em torno de $1\mu m$ de comprimento. Sendo que assim pode-se ter certeza da camada de óxido de alumínio, e dos nanoporos contendo nanofios de Cu.

Os resultados para a amostra com nanofios de Co ficaram:

Figura 3.28: Resultado da microscopia para a amostra com nanofios de Co, com destaque para os elementos: Al, Co e Ag

Pode-se ver também, que os nanofios para a amostra com Co também não preenchem todo o poro, possuindo um comprimento de aproximadamente $1\mu m$, ou um pouco menor. Agora que temos certeza da presença dos nanofios, pode-se ter uma boa noção da disposição e distâncias entre o elementos do nanodispositivo, então reavaliando a fig.(3.21), temos que um esquema da amostra fica:

Figura 3.29: Ilustração da disposição dos nanofios nos poros após microscopia de varredura.

Agora que temos uma estimativa mais precisa sobre a distância efetiva entre as placas (da ordem de μm), então pode-se afirmar que as equações eq.(2.72) e eq.(2.74), são válidas para os dispositivos deste trabalho, pois a área efetiva das placas é $\sim 3,14 \times 10^{-4} m^2$ e a distância efetiva entre as placas $\sim 3 \mu m$, logo a área é $\sim 104.6m$ vezes maior que a distância entre as placas, então pode-se menosprezar os possíveis efeitos de borda, sendo assim as equações citadas anteriormente são válidas para os dispositivos deste trabalho.

3.5 Caracterização Magnética Via VSM

Agora será apresentado uma rápida caracterização magnética das amostras, esta análise é necessária para a confirmação da presença dos nanofios, sendo assim a caracterização será focada em análise de curvas de histerese, as quais já foram descritas no tópico **Fundamentos de Magnetismo**, sendo que o equipamento utilizado para a obtenção destas curvas de histerese foi o Vibrating Sample Magnetometer (VSM), o qual será descrito com mais detalhe a seguir.

Descrição do Equipamento VSM

O VSM possui duas bobinas em paralelo, em um elétroimã, as quais recebem uma corrente elétrica produzida por uma fonte no equipamento, essas bobinas do elétroimã produzem um campo magnético entre elas, onde também está localizada a amostra a qual se deseja magnetizar. Uma vez magnetizada a amostra é possível se medir seu momento magnético total, para isso vibra-se a amostra com uma certa frequência bem definida, sendo assim é possível, através de algum sensor, medir a corrente induzida pela amostra vibrante nas bobinas, O VSM detecta um campo AC produzido pela vibração da amostra. E este campo AC é detectado pelas bobinas de detecção, que atuam com o sensor de leitura do VSM. Então pode-se relacionar o momento magnético com a corrente induzida através da Lei de Faraday, assim como no modelo apresentado por Simon Foner ([36]). O equipamento sistema era composto, por um alto falante, utilizado para vibrar a amostra, a qual estava fixada em uma haste que deixava a amostra fixada entre as bobinas ligadas em série, mas com orientações opostas, para a medida

de momento magnético, e uma fonte de campo magnético. O funcionamento básico do equipamento utilizado em nossas medidas não se diferencia muito do apresentado por Foner.

O equipamento utilizado neste trabalho foi um modelo comercial VSM 7404, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da USP. Todo o sistema de medidas e controle do VSM é feito via *software*, sendo necessário, apenas, que o alinhamento da amostra seja feito manualmente. O VSM está equipado com uma fonte de alimentação de 2450 W com corrente/tensão máxima de saída de $\pm 70 \text{ A}/\pm 35 \text{ V}$. O conjunto de eletroímãs é constituído por duas bobinas com peças polares de 2 polegadas (5,28 cm) de diâmetro de face, possuindo *gap* de abertura variável, permitindo uma abertura um pouco maior que 11 cm. A homogeneidade do campo é de $1 \text{ cm}^3 \pm 1\%$. A medida de campo magnético é feita através de um gaussímetro equipado com um sensor Hall, posicionado de modo perpendicular ao eixo do campo magnético aplicado, com uma precisão na medida do campo de 1%. O controle do campo magnético também é feito através do *software*, podendo ser controlado em dois modos, onde no modo corrente controla-se a corrente aplicada nos eletroímãs, gerando um campo magnético proporcional, enquanto no modo campo controla-se o campo a partir das medidas do sensor Hall, controlando o *software* a corrente aplicada de acordo com a necessidade. Este último modo anula efeitos de possíveis magnetizações remanentes existentes nas peças polares, uma vez que o controle é feito em função do campo magnético total e não apenas daquele gerado pelos eletroímãs. O campo máximo obtido é de 21,7 kOe para um *gap* de abertura de 16 mm. A medida de momento magnético é feita através de quatro bobinas (*pick ups*) de 1,27 cm de diâmetro cada, dispostas duas a duas, ligadas em série em cada par e de forma oposta entre os pares. A amplificação do sinal é feita através de um amplificador tipo *lock in*. Como padrão de calibração utiliza-se uma esfera de Ni com momento magnético conhecido para um dado campo magnético aplicado. Todas as vezes que o *gap* for alterado o sistema deve ser recalibrado, uma vez que os *pick ups* se movimentam junto com as peças polares, alterando a intensidade do sinal recebido de acordo com a abertura. A incerteza apresentada na medida de momento magnético é menor do que 1%. O alinhamento da amostra deve ser feito de modo a apresentar um momento magnético máximo nos eixos perpendiculares ao eixo do campo magnético aplicado e um momento mínimo no eixo paralelo ao do campo. O *head drive*, sistema de vibração da amostra e local onde a haste é fixada, vibra numa frequência fixa de 82 Hz. Tal sistema está equipado com um motor de passo, permitindo rotacionar a amostra, com uma precisão $< 1^\circ$, possibilitando incidir o campo em diferentes orientações. Para fixação das amostras são utilizadas hastes inteiriças ou com porta amostras na extremidade, sendo as hastes de fibra de vidro, fibra de carbono ou quartzo e os porta amostras de Kel-F (nome comercial).

3.6 Caracterização Elétrica Via Estação de Prova

Aqui faz-se uma descrição do equipamento utilizado na análise das propriedades elétricas do material, uma vez que sabemos da presença dos tipos de materiais presentes nas amostras e suas configurações, como temos duas placas em paralelo (Al e Ag) e entre elas uma alumina com nanofios (Al_2O_3 + Nanofios (Ni, Co e Cu)), pode-se então pensar que esta configuração compoe um dispositivo com propriedades capacitivas, oque iremos analisar aqui para ver se é cabível tal suposição. As caracterizações elétricas foram feitas utilizando-se um unico aparelho analisador, do qual pode-se obter medidas de corrente e capacitância dada um diferença de potencial. Esta parte está separada em duas etapas de análise, pois como já se sabe os nanodispositivos possuem nanofios de materiais ferromagnéticos, ou seja, esses nanofios podem ser magnetizados na direção que se deseja, sendo que oque esperamos é que essa magnetização tenha certa influencia nas características elétricas dos materiais. Então separamos a análise em caracterização elétrica antes da magnetização dos nanofios e após a magnetização dos nanofios.

Descrição do Equipamento.

O equipamento chamado Estação de Prova (Probe station) com analisador de parâmetros semicondutores, o qual é um analisador de dispositivos semicondutores Keysight B1500A, está localizado no Laboratório de Novos Materiais Semicondutores do Grupo de Epitaxia por Feixe Molecular (MBE), no Instituto de Física da Universidade de São Paulo. A caracterização e análise de dispositivos semicondutores é possível de ser feita através deste analisador, por conta deste fornecer curvas de corrente e capacitância dada uma diferença de potencial com corrente e tensão baixíssimas (da ordem de nanoampere e milivolts). O analisador de dispositivos semicondutores Keysight B1500A é um instrumento modular com 10 slots que suporta medições de corrente por diferença de potencial ($I \times V$) e capacitância por diferença de potencial ($C \times V$), além de pulsos de alta tensão. Sua interface de usuário para controle e operação do equipamento é o Microsoft® Windows® e tem suporte para o software EasyEXPERT da Keysight, o qual é orientada por tarefa para caracterização de dispositivos. Também serve para caracterização de células de memória não voláteis e de dispositivos de alta velocidade, faz medições de ruídos RTS (random telegraph signal) e RTN (random telegraph noise), assim como medições avançadas de NBTI (Negative Bias Temperature Instability). Para medição de $I \times V$ (corrente por ddp) o equipamento possui uma resolução de 0,1 fA / 0,5 μ V. Possui uma solução IV pulsada de 10 ns para caracterização de transistores com alta constante dielétrica (k) e com silício sobre isolador (SOI). Permite também medição de varredurta com multiplos canais, amostragem de tempo, varredura de lista, $C \times V$ quasi-estática (usando as Source Measure Unit (SMU)), controle direto e geração de formas de onda lineares arbitrárias (ALWG - Arbitrary

Linear Wave Generator) com uma interface gráfica para usuário GUI (Graphical User Interface) e suporte para o gerador para semicondutores de pulso de alta-voltagem opcional HV-SPGUs (supports an optional high-voltage semiconductor pulse generator), com larguras de pulso programáveis com 10 ns e saída ± 40 V (80 V pico a pico). O equipamento possui um módulo de capacitância integrado, o qual pode fazer medições de C×V (capacitância por ddp) até 5MHz. É possível também fazer comutação C×V-I×V com medição de tensão com resolução de 0,5 μ V e medição de corrente com resolução de 10 fA, 1 fA ou 0,1 fA. Este analisador de dispositivos semicondutores estava acoplado a uma estação de sonda mecânica (Mechanical probe station), a qual é usada para adquirir fisicamente os sinais internos de um dispositivo semicondutor, no nosso caso os sinais elétricos do nanodispositivo. A estação de sonda utiliza manipuladores que permitem o posicionamento preciso de agulhas finas na superfície de um dispositivo. Se o dispositivo estiver sendo estimulado eletricamente, o sinal é adquirido pela sonda mecânica e exibido em um osciloscópio ou SMU, no nosso caso era exibido pelo analisador de dispositivos semicondutores Keysight B1500A. A estação de ponta de prova mecânica utilizada neste trabalho foi a Wafer Probe Station da marca Cascade Microtech. Uma ilustração do equipamento utilizado neste trabalho pode ser visto a seguir:

Figura 3.30: Equipamento utilizado na caracterização elétrica. Adaptado de Ref.[8]

CAPÍTULO 4

Resultados / Análise

4.1 Resultados Magnéticos / Análise

Resultados do VSM

Os resultados obtidos, utilizando o VSM, necessários para a confirmação da presença dos nanofios são curvas de histerese, sendo que estas foram obtidas com o plano da amostra posicionado perpendicular ao campo, o que deixou o campo paralelo ao plano que coincide com o eixo principal do centro dos nanofios, e paralela ao campo produzido pelo VSM, ou seja, perpendicular ao plano que coincide com o eixo principal que passa no centro dos nanofios, a orientação do campo é em relação ao plano da amostra e em relação aos nanofios era:

Figura 4.1: ilustração da orientação do campo aplicado, com o campo perpendicular ao plano da amostra (fig à esquerda) e com o campo paralelo ao plano da amostra (fig à direita).

Uma ilustração do campo ($\vec{H}$) em relação aos nanofios pode ser visto a seguir:

Sendo assim, as curvas de histerese com o campo perpendicular e paralelo ao plano da amostra com nanofios de Ni, pode nos confirmar a presença dos nanofios, a curva de histerese para o Ni pode ser vista a seguir:

Figura 4.2: Curvas de histerese para a amostra com nanofios de Ni com o campo perpendicular (90°) e paralelo (0°) ao plano da amostra.

Como pode-se ver na fig(4.2), a amostra apresenta uma anisotropia, onde temos que a coercitividade é maior para a magnetização perpendicular ao plano da amostra (90°), pois o campo está paralelo em relação ao eixo principal dos nanofios. Já a a coercitividade para a magnetização paralela ao plano da amostra (0°) é menor, pois como já foi discutido (eq(2.51)), o eixo de fácil magnetização é o eixo que coincide com o eixo principal do nanofio, ou seja, magnetização perpendicular ao plano da amostra. Sendo assim é mais fácil magnetizar a amostra com o campo perpendicular ao plano da amostra (90°) doque paralelo a ele, então o eixo de fácil magnetização (easy axis) dos nanofios de níquel é o eixo que coincide como eixo principal (passa pelo centro) dos nanofios.

Para a amostra de cobalto temos então que as curvas de Histerese, com o campo perpendicular e paralelo ao plano da amostra podem ser vistas a seguir:

Figura 4.3: Curvas de histerese para a amostra com nanofios de Co com o campo perpendicular (90°) e paralelo (0°) ao plano da amostra.

De acordo com a fig(4.3), pode-se observar novamente uma anisotropia, pois assim como para os nanofios de Ni, os nanofios de cobalto apresentam uma variação na coercitividade conforme a orientação do campo (H) que incide na amostra. No caso vemos que a coercitividade para os nanofios com o campo incidindo perpendicular ao plano da amostra (90°) é maior que quando o campo incide paralelo ao plano da amostra (0°), pois o easy axis para os nanofios de cobalto (fig(2.8) e eq(2.51)) é paralelo ao eixo principal que passa no centro dos nanofios [37].

Pode-se ver em ambas as figuras, curvas de histerese para o Ni e o Co, a diferença na coercitividade (H_c) e na magnetização remanente (M_r), que são a marca registrada da anisotropia de forma, pois se pegarmos um nanofio de Ni ou Co e o saturarmos na direção paralela ao eixo principal que passa pelo centro do nanofio (90°), ou seja seu easy axis, ao retirarmos o campo o sistema tende a manter sua magnetização, pois é nessa direção que o sistema possui energia mínima, logo a magnetização de saturação nessa direção de magnetização será maior que quando o nanofio forem magnetizados na direção perpendicular ao eixo principal que passa pelo centro dos nanofios (0°). É por conta do fato do sistema tentar manter a magnetização dos nanofios na direção paralela ao eixo principal dos nanofios é que precisa-se de mais campo para zerar sua magnetização, logo sua coercitividade será maior quando os nanofios são magnetizados nessa direção (90° em relação ao plano da amostra - paralelo ao eixo principal dos nanofios).

4.2 Resultados Elétricos / Análise

Resultados Obtidos via Prob Station

Antes de serem feitas quaisquer medidas, primeiro programou-se a máquina para que ela realizasse uma auto-calibração, sendo que verificou-se a consistência desta autocalibração utilizando-se um capacitor comercial de capacitância nominal conhecida. Esta capacitância nominal era de $10nF$, operando dentro de uma faixa de frequência de $10KHz < Freq < 100KHz$. Para a auto calibragem o equipamento mantinha aberto o circuito, sendo assim ele mesmo media parâmetros como V_{bias} , compensação de fase, corrente para ruídos ou então o zero de referência para a corrente do equipamento com o circuito aberto, esses eram todos dados que a própria máquina obtinha com o sistema aberto antes de se começarem as medidas. Após esta auto calibragem era possível fazer as medidas, as medidas eram obtidas na forma de curvas de corrente por diferença de potencial (IV) e de capacitância por diferença de potencial aplicada (CV), sendo assim o equipamento aplicava uma diferença de potencial e produzia uma corrente contínua para as curvas de IV, já para as curvas de CV o equipamento utiliza um circuito de referência bem definido com um gerador de ondas, ou seja, as curvas de CV foram feitas utilizando-se corrente alternada, uma imagem deste circuito pode ser vista a seguir:

Figura 4.4: Circuito utilizado pelo equipamento para a autocalibração e medição para as curvas de CV.(Imagem tirada da própria tela do equipamento)

Como foi dito anteriormente o Probe Station, onde eram postas as amostras, possuía duas agulhas, as quais funcionam posicionando-as sob a amostra de modo a encostá-las sob a superfície da amostra. Como espera-se que este dispositivo tenha características

capacitivas, então assim como para um capacitor, este deve ter duas placas nas quais será criada uma diferença de potencial, sendo assim cada agulha deve encostar sob a superfície de uma placa diferente e com isso pode-se gerar a diferença de potencial através dos contatos destas agulhas com placas diferentes, logo uma agulha era encostada no filme de Ag e a outra no Al, pois estas são as placas do dispositivo, uma ilustração desta configuração para medição esta na ilustração a seguir:

Figura 4.5: Ilustração para contato das agulhas do Prob Station.

A cola condutora foi usada para facilitar o contato e evitar que a agulha furasse o filme de Ag, pois como este tinha $\sim 2000\text{\AA}$, era muito fácil perfurá-lo e então perdisse o capacitor, logo para evitar isto usou-se uma cola condutora de Ag. A cola condutora utilizada neste experimento foi a: 0.3ML Silver Conductive Wire Glue Paste for Electronics Repair by omyBigDeal. Assim como está ilustrado na fig(4.5), as agulhas eram posicionadas sob a superfície das placas do dispositivo e era gerada uma ddp, com a qual foi possível obter curvas de IV e CV. Após a auto-calibragem fez-se medidas de corrente e capacitância dada uma ddp utilizando o capacitor comercial de capacitância conhecida, sendo que este foi soldado sob uma placa de cobre banhada a ouro, o ouro foi também depositado utilizando-se técnicas de Sputtering, para o circuito impresso em paralelo com um resistor comercial de resistência nominal de $220K\Omega$, pode-se ver os dispositivos utilizados na figura a seguir:

Figura 4.6: Ilustração do esquema para o circuito utilizado a esquerda, onde temos a fonte de ddp (V) o resistor (R) em paralelo com o capacitor comercial (C), a direita temos a imagem do circuito real utilizado na medida.

Na imagem fig(4.6) vemos na ilustração do circuito o resistor em paralelo com o capacitor comercial, sendo que no caso da imagem real, quem fazia o papel de fonte para criar a ddp eram as agulhas do Prob Station (Agulha1 e Agulha2 na fig(4.6)). Com isso verificou-se a consistência dos dados obtidos utilizando esta autocalibragem, o resultados obtidos para corrente em função da ddp e da capacitância em função da ddp foram:

Figura 4.7: Medida de corrente para o capacitor comercial utilizado na verificação da calibração do aparelho.

Figura 4.8: Medida de capacitância para o capacitor comercial utilizado na verificação da calibração do aparelho.

Como pode-se ver na fig(4.7) e na fig(4.8), temos que a corrente, possui o comportamento esperado, pois se utilizarmos a equação básica onde a diferença de potencial (V) é igual a corrente (I) vezes a resistência (R), para um ponto do gráfico como $-0,88V$ onde a corrente correspondente é $-3,9711\mu A$, então vemos que o valor da resistência fica $221,6K\Omega$. O valor para a capacitância do capacitor comercial está de acordo com o esperado ($\sim 10nF$), logo pode-se garantir que o equipamento está devidamente calibrado e os dados medidos pelo equipamento são consistentes.

Resultados Obtidos Antes de Qualquer Perturbação Magnética

Para as medidas dos nanodispositivos, obteve-se medidas de corrente e capacitância, sob determinada diferença de potencial. Para os nanodispositivos, fixava-se um intervalo de ddp de $-1V$ a $1V$ (o valor desta faixa de ddp será discutido mais a frente), pois para algumas amostras uma voltagem um pouco acima deste intervalo causava o rompimento do dielétrico e transformava o nanodispositivo em condutor, como foi discutido no tópico de fundamentos de eletrostática (Tópico 2.2). Para as curvas de IV e CV, fez-se contato utilizando-se as agulhas da Estação de Prova (Probe Station), como ilustrado na fig(4.5), sendo que a agulha que fazia contato com a cola condutora foi posicionada em mais de um lugar sob a superfície da placa superior, pois uma vez que se cria a ddp as placas do capacitor devem apresentar a mesma capacitância e corrente para qualquer lugar que se posicione a agulha sob elas, então para garantir que toda a superfície era uniforme e apresentava a mesma capacitância e corrente posicionou-se a agulha da placa superior (Ag) da fig(4.5) em diferentes posições, as posições eram dispostas como pode-se ver na figura a seguir:

Figura 4.9: Ilustração para as posições das pontas de prova (agulhas).

Como pode-se ver na fig(4.9), fazia-se uma mancha preta no topo da amostra para marcar um norte na amostra, sendo assim da esquerda para a direita e de cima para baixo sabia-se aproximadamente qual as posições que devia-se medir mais de uma vez a amostra antes e depois de alguma modificação feita nela, como por exemplo magnetização, como será visto mais a frente. Sendo assim todas as medias das curvas IV e CV foram feitas utilizando-se mais de uma posição sob a superfície da placa de prata (Ag), oque verificou uniformidade na deposição do filme de Ag pelo Sputtering. As curvas de IV podem ser vistas a seguir:

Figura 4.10: Curva de corrente para a amostra sem nanofios.

Figura 4.11: Curva de corrente para a amostra com nanofios Cu.

Figura 4.12: Curva de corrente para a amostra com nanofios Co.

Figura 4.13: Curva de corrente para a amostra com nanofios Ni.

Um primeiro aspecto a se notar nestas curvas é que para voltagem zero, ainda há corrente de fuga nos dispositivos, então para verificar se isto ocorreu por conta de algum ruído nas medidas ou se era característico do equipamento, fez-se uma medida de corrente por voltagem para um resistor de $100\text{M}\Omega$, sendo que a voltagem estava

em um intervalo de $-0,1\text{ V}$ á $0,1\text{ V}$, oque resulta em uma curva de corrente de -1 nA á 1 nA , ordem de grandeza para corrente próxímaa apresentada pelos dispositivos deste trabalho, então temos que a curva para o teste de corrente ficou:

Figura 4.14: Curva de corrente para testa a voltagem zero.

Esta curva deixa claro que o fato da corrente não ser zero à voltagem zero é uma característica dos nanodispositivos deste trabalho, e não do equipamento. Fez-se também um medida de corrente com as pontas dos terminais abertas para olhar se há ruído nas medidas do equipamento:

Figura 4.15: Curva de corrente para o ruído nas medidas do equipamento.

Como pode-se ver o ruído é da ordem de pA , oque está bem abaixo da ordem de grandeza da corrente dos nanodispositivos com nanofios, o ruído oscila em torno do zero, oque demonstra um comportamento bem diferente da corrente do nanodispositivo sem nanofios, logo vê-se que o ruído não influencia nas medidas de corrente dos nanodispositivos.

Como pode-se ver nas fig.(4.10, 4.11, 4.12, 4.13), as medidas para as curvass IV foram feitas para três posições diferentes (1.1, 2.2, 3.3), com isso pode-se notar pelos mesmo comportamentos das curvas que realmente o comportamento elétrico é o mesmo ao

longo de toda a superfície do filme de Ag depositado pelo Sputtering. Pode-se notar que há uma diferença entre o valor máximo da corrente para a diferença de potencial negativa (-1 V) e para o máximo da diferença de potencial positiva (1 V), o que pode-se imaginar é que para a mínima diferença de potencial com valor negativo, como o valor do campo em módulo é alto (1 V), então de acordo com o modelo de Pool-Frenkel, precisamos ver qual a relação entre **voltagem** por **cm**, como de acordo com a eq(3.2) e na parte de **Produção e Caracterização das Amostras** obteve-se uma primeira estimativa entre o fundo do nanoporo e o Al de $\sim 46\text{ nm}$, então a relação entre ddp por cm fica $\sim 2,17 \cdot 10^7\text{ V/cm}$, ou seja, o campo com certeza tem influência sobre a função trabalho para condução de cargas no dielétrico destes dispositivos, pois essa influencia começa a partir de $\sim 10^4\text{ V/cm}$ [5]. Entretanto através das imagens de microscopia de varredura, vimos que os nanofios são depositados no fundo dos nanoporos, logo não há contato destes com o filme de Ag, então a separação entre as placas, de acordo com essa microscopia, é da ordem de μm , logo a intensidade do campo para este caso é de $10\text{ V}^4/\text{cm}$, o que também está dentro do regime de campo forte, o que permite a aproximação para a função do mecanismo de Pool-Frenkel. Então para -1 V sabemos que há uma grande densidade de corrente, a qual de acordo com as curvas das fig.(4.10, 4.11, 4.12, 4.13) possui valores da ordem de nanoampere $5 \cdot 10^{-9}\text{ A}$ à $3 \cdot 10^{-9}\text{ A}$ para o intervalo de ddp de -1 V até 1 V . Essa ordem de grandeza para um nanodispositivo é um valor interessante [19], pois a relação entre corrente de fuga pela área efetiva do nanodispositivo é de $10^{-9}\text{ A}/3,14\text{ cm}^2 = 3,18 \cdot 10^{-10}\text{ A/cm}^2$. Este é um valor muito interessante, pois de acordo com o ITRS (International Technology Roadmap for Semiconductors) correntes de fuga abaixo de 10^{-8} A/cm^2 [19, 38] são valores bons para nanocapacitores, logo os dispositivos deste trabalho estão dentro deste requisito, mesmo que possuam corrente de fuga tão altas para o máximo de ddp negativa. Se olharmos o comportamento da corrente conforme ela vai diminuindo seu valor em módulo, vai se aproximando de zero, pode-se ver então que a corrente de fuga cai proporcionalmente, sendo que essa proporção será discutida a seguir. Após a voltagem passar pelo valor de zero a corrente volta a crescer novamente proporcionalmente ao campo, chegando a um valor máximo de corrente menor que quando a ddp tinha valor máximo negativo (-1 V). Isso ocorre porque conforme a ddp cresce e carregamos as placas do capacitor, estas cargas que se acumulam na superfície das placas induzem cargas na parte do dielétrico próximas a elas, o que na literatura vemos como cargas armadilha (**Trap Charges**) [19, 39], ou seja, são cargas que blindam as placas em relação essa corrente de fuga, sendo assim as cargas do fluxo de corrente de fuga, não conseguem se deslocar mais tanto e chegar até as placas por conta desse acúmulo de cargas blindá-las. Fora isso temos também cargas que ficam no caminho ao longo do trajeto do dielétrico por terem relaxado em um estado ligado em outro átomo. Essas cargas podem também ser atraídas por impurezas no meio do trajeto. Logo todos estes fatores influenciam para que a corrente tenha um

valor maior com a ddp máxima negativa ($-1V$) e menor com a ddp máxima positiva ($+1V$). No entanto, como foi visto no tópico **Dielétricos** (2.2.1), o melhor mecanismo para se analisar uma corrente de fuga em um isolante (dielétrico), é o mecanismo de Pool-Frenkel, pois como foi dito a pouco, estamos dentro do regime para o qual este mecanismo se torna relevante ($\geq 10^4 V/cm$), como o mecanismo de Pool-Frenkel resulta na eq(2.86), então precisamos olhar as curvas IV na forma de logaritmo natural da densidade de corrente ($\ln(J)$) pela raiz quadrada do campo elétrico ($E^{1/2}$). Porém, há dois parâmetros aqui desconhecidos, a distância efetiva entre as placas do capacitor (d), e o valor da permissividade do dielétrico nos nanodispositivos (ϵ_r), pois se olharmos a fig.(4.9), vemos que o dielétrico não é inteiro óxido de alumínio, pois onde há apenas nanoporos, dentro destes há espaço vazio ou impurezas, logo a contribuição destes espaços faz com que a permissividade total não seja igual a do óxido de alumínio. Já para os dispositivos com nanofios, vimos que os nanofios não preenchem totalmente os poros, sendo que os próprios nanofios são feitos de materiais condutores, logo isso também resultará em uma permissividade total diferente da permissividade do óxido de alumínio. E existe também o fato de as distâncias entre as placas do dispositivo variarem para regiões com e sem nanoporos (fig.(4.21,4.20)). Sendo assim o que se fará aqui é plotar o logaritmo da densidade de corrente ($\ln(J)$) pela raiz da diferença de potencial ($V^{1/2}$), o que fará o coeficiente agora ter incluso a ele a distância efetiva entre as placas do capacitor e a permissividade desconhecida do material:

$$\ln J = \ln J_0 + \frac{e\beta_{PF}}{2KT\sqrt{d}} V^{1/2} \quad (4.1)$$

Onde vemos que o coeficiente angular de reta (α) fica:

$$\alpha = \frac{e\beta_{PF}}{2KT\sqrt{d}} \quad (4.2)$$

O qual carrega os parâmetros desconhecidos ($\epsilon_r; d$):

$$\alpha = \frac{e}{2KT} \sqrt{\frac{e}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r d}} \quad (4.3)$$

Então temos que as curvas de IV das fig.(4.10, 4.11, 4.12, 4.13), na forma de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$, ficam:

Figura 4.16: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a mostra sem nanofios.

Figura 4.17: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Cu.

Figura 4.18: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co.

Figura 4.19: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Ni.

Como pode-se ver de acordo com a fig.(4.16, 4.17, 4.18, 4.19), todos os coeficientes angulares (α) são positivos, o que está de acordo com o fato de que a densidade de corrente cresce com o campo elétrico, conforme este abaixa a função trabalho para condução de cargas pelo dielétrico, logo a densidade de corrente deve crescer junto com o campo. Há de se destacar aqui que o coeficiente angular das curvas $\ln J$ por $V^{1/2}$ com ajuste são: $\alpha = \frac{\beta_{PF}}{2KT\sqrt{d}}$, de acordo com o $\ln$ da eq(2.86). Como sabemos que a capacitância é maior quando introduzimos um dielétrico entre as placas (eq(2.76)), então sabemos que para os nanodispositivos com nanofios de materiais condutores, é que teremos as maiores capacitâncias, pois espera-se que com o preenchimento dos poros, mesmo que parcial, tenha-se material condutor dentro deles, o qual irá se polarizar contrário a polarização das placas atenuando o campo efetivo entre elas, aumentando assim a capacitância. A distância efetiva entre as placas ainda é um parâmetro ajustá-

vel, pois não se sabe ao certo seu valor, assim como o valor da permissividade elétrica efetiva, logo a partir dos ajustes das fig. (4.16, 4.17, 4.18, 4.19), pode-se utilizar os valores dos Coeficientes Angulares (α), para estimar o valor destes parâmetros desconhecidos ($\epsilon_r; d$):

Tabela 4.1: Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$).

Material	α	$\epsilon_r \cdot d(m)$
Sem Nanofios	0,39	$1,37 \cdot 10^{-7}$
Cu	0,66	$8,07 \cdot 10^{-7}$
Co	0,73	$7,3 \cdot 10^{-7}$
Ni	1,73	$3,11 \cdot 10^{-7}$

Não pode-se usar como permissividade relativa tanto para os nanodispositivos com nanofios quanto para os sem nanofios a permissividade relativa do Al_2O_3 , a qual possui um valor aproximado de $\sim 9,6$ [40], pois como já foi dito, os nanoporos resultam em um dielétrico que não seja inteiro preenchido por óxido de alumínio, sendo que também as distâncias para as regiões onde há nanoporos e onde não há variam, logo sabe-se que a permissividade relativa não será a convencional para um óxido de alumínio.

Figura 4.20: Ilustração para a distância total entre as placas do nanodispositivo sem nanofios de materiais condutores.

Figura 4.21: Ilustração para área efetiva das placas dos nanodispositivos com nanofios de Ni, Co e Cu e a distância total entre as placas quando há nanofios.

Vamos agora ver como fica o comportamento das curvas de capacitância por voltagem (CV):

Figura 4.22: Curva CV para a amostra sem nanofios.

Figura 4.23: Curva CV para a amostra com nanofios de Cu.

Figura 4.24: Curva CV para a amostra com nanofios de Co.

Figura 4.25: Curva CV para a amostra com nanofios de Ni.

Como pode-se ver de acordo com as fig.(4.22, 4.23, 4.24 e 4.25), todos os nanodispositivos apresentam uma capacitância considerável para um nanodispositivo (na ordem de nF para os nanodispositivos com nanofios de Ni, Co e Cu). Se olharmos para

a curva fig.(4.22), onde temos que a distância total para o nanodispositivo sem nanofios (D) é maior que a distância entre o fundo do nanoporo e a placa de Al, sendo que estes também contribuem para a capacitância, como para a amostra sem nanofios não há material condutor entre a Ag e o Al, as cargas induzidas estão mais distantes, mais a capacitância é inversamente proporcional a distância entre as placas (eq(2.74)), então a capacitância tem que ser menor para nanodispositivos sem nanofios de materiais condutores. Para os dispositivos com nanofios há o fato de que, como o campo elétrico entre as placa de Al e Ag induzem cargas na superfície da parte superior e inferior dos nanofios (fig.(4.21)), este é polarizado contrario ao campo produzido pelas duas placas, isso causa então uma atenuação do campo elétrico, que por sua vez causa uma queda na ddp a qual é compensada injetando-se cargas no circuito para manter a ddp, logo a capacitância para nanodispositivos com nanofios é maior que para aqueles sem nanofios.

Nanofios Magnetizados na direção +Z

Se pensarmos na direção Z positiva como estando no plano que coincide com o eixo principal no centro dos nanofios, então pode-se imaginar que a magnetização +Z será de modo a magnetizar os nanofios no eixo de fácil magnetização:

Figura 4.26: Ilustração para os eixos cartesianos em relação a direção dos nanofios e o plano da amostra.

Após a magnetização dos nanofios na direção +Z fez-se novas medidas de IV e CV, as curvas de IV ficaram:

Figura 4.27: Curva de corrente para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção +Z.

Figura 4.28: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção +Z.

Figura 4.29: Curva de corrente para a amostra com nanofios de Ni após magnetização na direção +Z.

Figura 4.30: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a mostra com nanofios de Ni após magnetização na direção +Z.

Assim como antes, para pensarmos na permissividade relativa do material antes e depois da magnetização, é necessário comparar suas capacitâncias, logo temos que as curvas de CV ficaram:

Figura 4.31: Curva de CV para o Co(a) e o Ni (b) após a magnetização na direção +Z.

Pode-se ver de acordo com fig(4.31) que para o Ni a capacitância aumenta consideravelmente, sendo que para a 100KHz o aumento foi de aproximadamente 6 vezes, já para 1KHz o aumento foi de 3 vezes. Já para o Co não houve mudança no valor da

capacitância. Se lembrarmos da relação da eq(2.74), vemos que a capacitância é inversamente proporcional a diferença de potencial e diretamente proporcional a constante de permissividade do dielétrico. Logo utilizando o mesmo raciocínio anterior, pode-se obter o valor do produto da permissividade (ϵ_r) vezes a distância efetiva entre as placas do capacitor (d) e um fator de mudança da capacitância (K), para a faixa de frequência de 1KHz:

Tabela 4.2: Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$) após magnetização na direção +Z.

Material	α	$\epsilon_r.d(m)$	$K\left(\frac{C+Z}{C}\right)$
Co	0,47	$1,13.10^{-6}$	0,98
Ni	3,39	$1,58.10^{-7}$	3,46

Como pode-se esperar haverá uma diferença entre o ϵ_r do Ni(+Z) e o Ni sem magnetizar, esta diferença entra como sendo o K novo quando se magnetiza o Ni, este K muda a capacitância por um fator de 3.4 , ou então adicionando um outro termo dentro do ϵ_r relativo já existente para o níquel.

Nanofios Desmagnetizados (Desmagnetização-AC)

Agora vamos ver o perfil de curvas IV e CV para os nanofios desmagnetizados, para isso utilizou-se uma Desmagnetização-AC, na qual aplica-se um campo de saturação a cada ciclo cada vez menor que o campo anterior, até que este campo chegue a zero, sendo assim, obtemos uma desmagnetização forçada, estabelecendo domínios de momentos orientados opostos entre si, os quais se anulam na magnetização total:

Figura 4.32: Ilustração de uma Desmagnetização-AC.

Como pode-se ver, aplica-se campos de saturação cada vez menores na mesma direção, porém em sentidos opostos, fazendo assim com que hajam domínios de momentos

magnéticos opostos que culminam em uma magnetização total nula, a sequência de campos cada vez menores pode ser vista na fig(4.32) como: $H_3 < H_2 < H_1 < H_0$, essa sequência continua até chegar a zero, zerando assim a magnetização. Então temos que as curvas de IV e seus respectivos ajustes para a Desmagnetização-AC (Desmag-AC) ficam:

Figura 4.33: Curva de corrente para a amostra com nanofios de Co após Desmag-AC.

Figura 4.34: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co após Desmag-AC.

Figura 4.35: Curva de corrente para a amostra com nanofios de Ni após Desmag-AC.

Figura 4.36: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Ni após Desmag-AC.

Agora vamos ver as curvas de CV para então olharmos para o fator que multiplica a permissividades relativas (K):

Figura 4.37: Curvas de CV para o Co (a) e o Ni (b) após a Desmagnetização-AC.

Como pode-se perceber de acordo com a curva CV da fig(4.37, a capacitância para o Ni volta a cair após a Desmagnetização-AC e novamente para o Co vemos que nada aconteceu, o que faz sentido dado que na desmagnetização ele deve ter o mesmo valor de capacitância antes de qualquer magnetização. Então pode-se esperar que a permissividade do Ni alterou-se novamente, logo se fizermos novamente os cálculos para a permissividade do Ni temos que:

Tabela 4.3: Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$) após Desmagnetização-AC.

Material	α	$\epsilon_r \cdot d(m)$	$K \left(\frac{C_{Desmag}}{C_{+Z}} \right)$
Co	0,67	$7,93 \cdot 10^{-7}$	0,4
Ni	3,27	$1,64 \cdot 10^{-7}$	0,61

Com isso vemos claramente que ao se tirar a magnetização para o Ni, sua capacitância volta praticamente ao valor inicial, quando ainda não havia sofrido nenhuma magnetização. Sendo que para o Co, tanto a magnetização em (+Z) quanto a Desmagnetização-AC não tiveram muita influência sobre sua capacitância, mas tiveram influência nas curvas de corrente.

Nanofios Magnetizados na direção +X

Agora vamos ver como as curvas de IV e CV variam após a magnetização na direção +X, primeiro as curvas de IV:

Figura 4.38: Curva de corrente para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção +X.

Figura 4.39: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção +X.

Figura 4.40: Curva de corrente para a amostra com nanofios de Ni após magnetização na direção +X.

Figura 4.41: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Ni após magnetização na direção +X.

Para ter uma noção agora da permissividade relativa e compara os coeficientes angulares teórico e experimental, precisamos olhar a mudança na capacitância, então temos que as curvas de CV ficaram:

Figura 4.42: Curva de CV para o Co(a) e o Ni (b) após a magnetização na direção +X.

Tabela 4.4: Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$) após magnetização na direção +X.

Material	α	$\epsilon_r \cdot d(m)$	$K \left(\frac{C_{+X}}{C_{Desmag.}} \right)$
Co	0,68	$7,87 \cdot 10^{-7}$	6,12
Ni	3,24	$1,66 \cdot 10^{-7}$	1

Pode-se ver de acordo com as fig.(4.42a e 4.42b) que para o Co claramente a capacitância aumenta em relação a capacitância para a Desmagnetização-AC e a magnetização na direção em +Z. Sendo que a capacitância para o Ni permanece a mesma.

Nanofios Magnetizados na direção -Z

Por fim, vamos olhar agora os perfis das curvas IV e CV quando os nanofios são magnetizados na direção -Z, ainda considerando as coordenadas da fig(4.26). Vamos primeiro ver novamente as curvas IV:

Figura 4.43: Curva de corrente para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção -Z.

Figura 4.44: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a amostra com nanofios de Co após magnetização na direção -Z.

Figura 4.45: Curva de corrente para a amostra com nanofios de Ni após magnetização na direção -Z.

Figura 4.46: Curva do ajuste da corrente para análise do mecanismo de Pool Frenkel para a mostra com nanofios de Ni após magnetização na direção -Z.

Vamos agora ver o perfil de curvas CV após a magnetização -Z:

Figura 4.47: Curva de CV para o Co(a) e o Ni (b) após a magnetização na direção -Z.

Novamente, vemos que a capacitância volta a aumentar para o Ni, ficando em torno de 26nF para a mesma faixa de frequência (1KHz) e pode-se ver que a para a faixa de frequência de 100KHz a capacitância aparece novamente com um valor de $\sim 50\text{nF}$,

oque levanta a suspeita de este ser um fenômeno reverssível, pois tanto para o Ni quanto para o Co a capacitância quando ambos estão magnetizados ou desmagnetizados possuem praticamente o mesmo valor, ou seja, não há indícios de que a mudança causada nos nanodipositivos seja irreverssível. Vamos agora ver os coeficientes angulares dos ajustes, os parâmetros ϵ_r e d e os fatores K :

Tabela 4.5: Coeficientes angulares (α) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ e o produto dos parâmetros ($\epsilon_r; d$) após magnetização na direção -Z.

Material	α	$\epsilon_r.d(m)$	$K\left(\frac{C_{-Z}}{C_{+X}}\right)$
Co	0,48	$1,10.10^{-6}$	0,14
Ni	2,95	$1,81.10^{-7}$	1,61

Como já vimos nas microscopia de varredura obtivemos para as distâncias entre as placas (Al e Ag) uma ordem de grandeza de micrômetros ($10^{-6}m$), logo pode-se pensar que as distâncias efetivas entre as placas das tab.(4.2, 4.3, 4.4, 4.5), vezes as permissividades relativas desconhecidas (ϵ_r) estão dentro da ordem de grandeza esperada, no caso a permissividade próxima de 10, que é a permissividade do óxido de alumínio, e a distância na ordem de μm .

Para a confirmação das medidas de capacitância alterando após os nanodispositivos terem sofrido magnetizações, foi feita uma medida utilizando um circuito simples, o qual permitiu viazualizar novamente esta alteração, esta verificação será descrita a seguir.

Verificação das medidas de alteração de capcitância após magnetização do nanofios

Para se confirmar a alteração da capacitância dos nanodispositivos após magnetização dos nanofios, foi feito um arranjo experimental no qual há um circuito elétrico composto por: uma fonte ($V_{cc} = 5V$), dois resistores ($R1 = R2 = 12K\Omega$ cada), um chip 555 (responsável pela produção de pulsos utilizando a fonte para carga e descarga do capacitor), uma luz de LED (para enxergar se há frequência de carga e descarga do capacitor através da luz piscando) e o nanocapacitor estudado (C_1), que neste caso foi um nanodispositivo com nanofios de Ni. O chip 555 foi utilizado em um circuito de caráter astável, uma ilustração desse circuito pode ser vista na figura a seguir:

Figura 4.48: Ilustração do circuito de caráter astável com o chip 555, os resistores e o nanodispositivo que é nosso capacitor a ser medido. Ref.[9]

Outra ilustração para melhor visualização do circuito para o arranjo pode ser vista na ilustração a seguir:

Figura 4.49: Ilustração do circuito impresso do arranjo experimental, com destaque para a fonte V_{cc} , os resistores (R1 e R2), o chip 555 e o nanodispositivo

Este Circuito funciona de modo a carregar e descarregar o nanocapacitor, através do chip 555, sendo assim o procedimento utilizado foi com o circuito tendo corrente passando por ele e ligado a um Osciloscópio (Agilent), o qual fornecia o período e a frequência de carga e descarga do nanocapacitor, colocá-va-se ele entre as placas de um VSM (Vibrating Sample Magnetometer), o mesmo citado anteriormente, com um campo de saturação (2T) ligado no sentido perpendicular às suas placas, e assim via-se a alteração na capacitância através da alteração da frequência e período medidos pelo osciloscópio, períodos estes de carga e descarga do capacitor. Os Resultados das

medidas do osciloscópio podem ser visto a seguir:

Figura 4.50: Visualização da resposta do osciloscópio com o circuito impresso entre as placas do VSM, com o campo de saturação ($\vec{H}$) primeiro paralelo ao plano da amostra (a), depois perpendicular ao plano da amostra (b), paralelo ao plano (c) e novamente perpendicular (d), como está indicado nas ilustrações dentro de cada imagem.

Pode-se notar na fig.(4.50-a) que a amostra possuía um período de carga do capacitor de $132\mu s$ antes de ser colocada entre as placas do VSM, após ser colocada entre as placas com um campo de saturação perpendicular ao plano da amostra, fig.(4.50-b), o período aumentou para $151.5\mu s$, então reposicionou-se a amostra fazendo com que o campo ficasse paralelo ao plano da amostra, fig.(4.50-c), fazendo com que o período caísse para $145\mu s$ e por fim voltou-se a deixar o campo perpendicular ao plano da amostra, fig(4.50-d), onde pode-se perceber que o período voltou a aumentar para $149\mu s$, sendo que o período não alcança o valor obtido anteriormente, quando tivemos o campo perpendicular pela primeira vez. Há o detalhe de que antes das medidas terem sido feitas utilizando o circuito impresso para o nanodispositivo, averiguou-se se havia o mesmo efeito de influência do campo magnético no circuito utilizando um

capacitor comercial convencional, e verificou-se que não há o mesmo efeito para um capacitor comercial comum. De acordo com a equação adequada para o chip 555 de carga e descarga do capacitor ([9]), pode-se calcular a capacitância do nanodispositivo correspondente a cada período observado:

$$t = 0.693.C_1.(R1 + R2) \quad (4.4)$$

Onde o período é igual a uma constante (característica do chip 555) vezes a capacitância, vezes a soma das resistências. Então para cada medida de período (nas fig.(4.50-a;b;c;d) e utilizando a eq(4.4), obteve-se os respectivos valores de capacitância: 7,93nF (antes de magnetizar a amostra), 9,10nF (com campo perpendicular ao plano da amostra), 8,71nF (com o campo paralelo ao plano da amostra) e por fim obteve-se 8,95nF (com campo novamente perpendicular ao plano da amostra).

Se olharmos então para o aumento e queda da capacitância dos nanodispositivos e seus respectivos fatores (K) que multiplicam a permissividade relativa, nas tabelas elas estão com as permissividades e as constantes calculadas através da relação da eq(2.76), onde vamos passar a ter uma permissividade relativa para :

$$\epsilon_r^m = K\epsilon_r \quad (4.5)$$

Sendo que este K possui os valores de acordo com as tab.(4.2, 4.3, 4.4, 4.5), então se levarmos em consideração a anisotropia da capacitância, tanto para o Ni quanto para o Co, afinal de contas como vimos dependendo da direção de magnetização dos nanofios a capacitância aumenta ou diminui seu valor. Logo pode-se pensar também em uma anisotropia de forma para este fator K , o qual vai possuir uma dependência direcional. Se considerarmos a eq(2.42), pode-se pensar em uma relação semelhante para a capacitância, porém agora para a constante de proporção para a permissividade (K):

$$K_{mag} = \begin{pmatrix} k^+ \vec{Z} & 0 & 0 \\ 0 & k^+ \vec{X} & 0 \\ 0 & 0 & k^+ \vec{Z} \end{pmatrix} \quad (4.6)$$

Logo, pode-se descrever uma função para este fator de proporção:

$$K^{\vec{r}} = k_a \alpha_a^2 + k_b \alpha_b^2 + k_c \alpha_c^2 \quad (4.7)$$

Onde os α_i e os ângulos θ e ϕ são os mesmo utilizados na referência da fig.(2.5). Pensando agora nos valores dos fatores de proporção das tab.(4.2, 4.3, 4.4, 4.5), e lembrando que as magnetizações são feitas em relação as direções de magnetização da referência da fig.(4.26). Pode-se obter então uma matriz com os respectivos valores de

K considerando a sequência de magnetização como sendo: Direção de maior capacitância $\rightarrow$ Direção de menor capacitância $\rightarrow$ Direção de maior capacitância. Então o sistema de equações para o Ni, considerando esta sequência de magnetizações fica:

$$3,46 = k_c (mag + Z) \quad (4.8)$$

$$0,63 = k_a (mag + X) \quad (4.9)$$

$$3,46 = k_c (mag - Z) \quad (4.10)$$

Estas equações fornecem a matriz para o fator de proporção da permissividade (K):

$$K_{Ni} = \begin{pmatrix} 0,63 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 3,46 \end{pmatrix} \quad (4.11)$$

Pode-se fazer agora o mesmo desenvolvimento para o Co, considerando a mesma sequência de magnetizações utilizada para os nanofios de Ni: Direção de maior capacitância $\rightarrow$ Direção de menor capacitância $\rightarrow$ Direção de maior capacitância. Logo o sistema de equações para os nanofios de Co ficam:

$$0,14 = k_c (mag + Z) \quad (4.12)$$

$$6,12 = k_a (mag + X) \quad (4.13)$$

$$0,14 = k_c (mag - Z) \quad (4.14)$$

Logo temos que a matriz para o fator de proporção da permissividade relativa do Co, após as magnetizações feitas fica:

$$K_{Co} = \begin{pmatrix} 6,12 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0,14 \end{pmatrix} \quad (4.15)$$

Sendo que como para estados desmagnetizados $K = 1$ em relação a magnetização de menor capacitância, então não foi considerado o valor de K para este estado.

Blindagem do Campo Elétrico

Aqui Será feita uma rápida análise a respeito da mudança da capacitância em função da magnetização. Se pensarmos nas relações para a capacitância, eq.(2.72) e eq.(2.74), vemos que o modo mais provável de se alterar a capacitância poder ser, alterando sua geometria (distância entre as placas ou tamanho das placas do capacitor), sendo que esta possibilidade já foi descartada, pois como já se sabe o unico meio disto

acontecer seria se os materiais dos nanofios estivessem sofrendo Magnetostricção suficiente para aumentar a capacitância da maneira como se deu. O Ni, por exemplo, possui uma magnetostricção de $\frac{\delta l}{l} = \lambda_{111} = -29.10^{-6}$ partes por milhão para o cristal CFC com a magnetização na direção [111] à temperatura ambiente [1], como o nanofio possui um comprimento de aproximadamente $1\mu m$, então a dilatação (δl) para a direção de fácil magnetização ($+\vec{Z}$), de acordo com o desenho da fig.(4.26)) ficaria:

$$\delta l = (1\mu m).(-29.10^{-6}) = -29pm \quad (4.16)$$

Logo vê-se que primeiro, à temperatura ambiente a o cristal de níquel não dilata, mas sim se contrai, pois a constante de dilatação é negativa, e para que as placas fiquem mais próximas é necessário que haja uma dilatação. Segundo que a alteração no tamanho é da ordem da distância interatômica ($-29pm = -0,29\text{\AA}$), logo uma alteração dessas não daria conta da alteração de capacitância. No caso do cobalto o fator de dilatação nas mesmas condições é de -100.10^{-6} , ou seja, vai apresentar uma contração ainda maior, logo para os nanofios de Co, sabe-se que também não é a alteração da área ou da distância das placas do capacitor que estão causando a alteração da capacitância. Outro jeito de se alterar a capacitância seria alterando-se a permissividade elétrica do material, sendo que o modelo descrito anteriormente (modelo de anisotropia para a permissividade relativa) ajuda a elucidar quantitativamente o que está acontecendo com os nanodispositivos, mas não responde fenomenologicamente o que está acontecendo com os nanodispositivos, pois os nanofios são feitos de materiais condutores, logo não há sentido em classificá-los como dielétricos. Em compensação se olharmos agora para o campo elétrico entre as placas, conseguimos ter uma luz sobre o problema em questão. Se lembrarmos das relações na eq(2.76), onde vimos que após se introduzir um material dielétrico entre duas placas de um capacitor (fig(2.11)), este aumenta sua capacitância, pois o dielétrico se polariza no sentido contrário ao campo elétrico entre as placas diminuindo-o, o que faz a capacitância aumentar, pois ela é inversamente proporcional ao campo elétrico eq(2.72). No caso deste trabalho pode-se pensar em algo semelhante, pois sabe-se que é possível blindar campo elétrico utilizando-se material magnetizado [41], através do efeito Magnetoelétrico, que no caso de capacitores especificamente é chamado de Magnetocapacitância, assim como já foi citado no tópico "Efeito de Campo Elétrico Intenso Sobre Nanoestruturas". Como já se sabe, o campo elétrico interage com o material magnetizado, inclusive até podendo alterar suas propriedades magnéticas, como coercitividade [27]. Esta alteração pode ser medida através de um Magnetômetro que utiliza efeito Kerr, onde vê-se a alteração na coercitividade do material dado um campo elétrico interagindo com o material. Um campo produzido por uma ddp de $\sim 400mV$ já permite ver este fenômeno [27]. Esta possível interação de campo elétrico com o material magnetizado é um efeito de su-

perfície, ou seja, quando a razão Área superficial por Volume do material (A_{mat}/V_{mat}) é alta, pode-se detectar este fenômeno para um material como o Ferro-Paládio ($FePd$) ou Ferro-Platina ($FePt$), com uma razão área por volume de 5.10^8 , quando se aplica essa ddp de $400mV$ [27]. Logo se pensarmos na geometria dos nanodispositivos deste material dos nanofios, temos que o raio dos nanofios é $R = 30nm$ [37], a altura dos nanofios pode ser estimada a partir da fig.(3.28) e fig.(3.27), onde temos que a distância efetiva entre as placas do capacitor para o nanodispositivo sem nanofios (D) é $\sim 3\mu m$, mas como se viu nas figuras a altura dos nanofios (d) é $\sim 1\mu m$, logo se pensarmos que a distância efetiva entre as placas do capacitor sem nanofios também leva em consideração a distância do topo da Alumina até a placa de Ag, é razoável pensar que o comprimento efetivo dos nanofios é $H = 1\mu m$. Sendo que se considerarmos os fundo do nanoporo como sendo uma semi-esfera, seu raio pode ser considerado aproximadamente $r = 0.5\mu m$. Uma ilustração da geometria do nanofio pode ser vista a seguir:

Figura 4.51: Ilustração da geometria dos nanofios para o calculo da razão páre por volume.

Então a nossa razão de Área do Nanofios (A_{nf}) por Volume dos nanofios (V_{nf}), fica:

$$\frac{A_{nf}}{V_{nf}} = \frac{2\pi r^2 + 2\pi RH}{\frac{2}{3}\pi r^3 + \pi R^2 H} = \frac{2\pi(0.5\mu m)^2 + 2\pi(30nm)(1\mu m)}{\frac{2}{3}\pi(0.5\mu m)^3 + \pi(30nm)^2(1\mu m)} = 6,74.10^6 \frac{1}{m} \quad (4.17)$$

Como pode-se ver, a relação área por volume da amostra está de acordo com o fenômeno de superfície descrito [27], pois neste caso os nanodispositivos deste trabalho possuem uma altíssima razão área por volume, sendo que aqui foi aplicada uma ddp de até 1V, logo pode-se esperar que realmente haja uma interação do campo elétrico produzido entre as placas dos nanodispositivos com os nanofios contendo material ferromagnético, quando estes estão magnetizados. Sendo assim se há esta interação, logo há uma espécie de blindagem do campo elétrico, oque diminui a ddp entre as placas do nanodispositivo e como este ainda permanece ligado a fonte de cargas, a fonte compensa esta queda de ddp injetando mais cargas nas placas, oque faz subir a capacitância. Se pensarmos nesse tipo de blindagem para os nanofios de Ni, pode-se pensar que como a capacitância aumenta quando os nanofios são magnetizados nas direções

+Z e -Z, então acontece a blindagem do campo elétrico quando há magnetização dos nanofios nessas duas direções. Já para os nanofios de Co, vemos que a capacitância aumenta quando os nanofios são magnetizados na direção +X, logo quando os nanofios são magnetizados nessa direção é que teremos a blindagem do campo elétrico entre as placas do capacitor.

Pensando agora no fato de o circuito injetar cargas nos circuitos para compensar a atenuação da diferença de potencial por conta da blindagem do campo elétrico, pode-se olhar para os coeficientes angulares (α) obtidos dos ajustes das curvas de $\ln J$ por $V^{1/2}$, antes e depois das respectivas magnetizações, vamos obter coeficientes angulares relativos (α_r), sendo que estes são coeficientes angulares relativos obtidos em relação ao coeficiente quando não havia magnetização nenhuma, então temos que:

Tabela 4.6: Coeficientes angulares relativos (α_r) obtidos do ajuste das curvas de $\ln(J)$ por $V^{1/2}$ para os nanofios de Ni e Co.

Ni	α_r	Co	α_r
Ni_{+Z}/Ni	1,96	Co_{+Z}/Co	0,71
Ni_{desmag}/Ni	1,89	Co_{desmag}/Co	1,01
Ni_{+X}/Ni	1,87	Co_{+X}/Co	1,02
Ni_{-Z}/Ni	1,71	Co_{-Z}/Co	0,73

Como pode-se ver de acordo com a tab(4.6), vemos que quando os nanofios de Ni são magnetizados na direção +Z, sua corrente de fuga aumenta, sendo que se o campo elétrico efetivo entre as placas é blindado após essa magnetização, então a diferença de potencial é atenuada, logo a fonte injeta mais cargas para manter a diferença de potencial, sendo assim haverá mais cargas no circuito, oque pode ser visto neste aumento da corrente de fuga. Já para os nanofios de Co a corrente cai, sendo que como essa não é direção que blindo o campo elétrico, então espera-se que o circuito não tenha que injetar mais cargas para manter a diferença de potencial, pois o campo entre as placas neste caso não é atenuado. Quando os nanofios de Ni sofrem a Desmagnetização-AC a densidade de corrente cai em relação a densidade quando os nanofios estão magnetizados na direção +Z, oque faz sentido, pois como não há mais blindagem do campo elétrico o circuito não precisa injetar cargas para manter a diferença de potencial. Esta é uma desmagnetização forçada, onde pode-se considerar que metade de todos os momentos magnéticos apontam para um sentido e a outra metade apontam no sentido contrario, oque na soma total zera a magnetização, então significa que os nanofios estão metade magnetizados para um sentido e metade para o outro, ou seja, há regiões de magnetização, oque explicaria um aumento, mesmo que pequeno, na densidade de corrente para os nanofios de Co após Desmagnetização-AC e a densidade de corrente para o Ni ainda ser maior que a densidade inicial sem magnetização nenhuma. Quando os nanofios de Ni são magnetizados na direção +X, vemos que a densidade de corrente cai em relação as duas magnetizações anteriores, oque condiz com o fato dessa direção

não ser a direção que blindo o campo. Já para o Co, a densidade de corrente tem o seu maior aumento, pois é nessa direção que ocorre a blindagem do campo elétrico, sendo assim há queda da diferença de potencial, então o circuito injeta cargas para compensar essa queda da diferença de potencial. Por fim, vê-se que a magnetização na direção -Z, faz com que a densidade de corrente para o Ni, ainda continue maior que a densidade de corrente inicial, quando não há nenhuma magnetização, porém ela não alcança o mesmo valor quando os nanofios foram magnetizados na direção +Z. Já para os nanofios de Co, vê-se que a densidade de corrente cai, retornando a um valor bem próximo ao valor quando houve magnetização na direção +Z, oque condiz com o fato de, de novo não ser esta a direção de magnetização que blindo o campo elétrico, logo a diferença de potencial não cai e o sistema não tem que injetar cargas no circuito.

CAPÍTULO 5

Discussões Finais e Conclusões

Aqui será feita uma breve recapitulação de todo o trabalho dando destaque para os principais pontos e por fim ainda serão feitas algumas observações para a continuação do trabalho.

Discussões Finais e Propostas Futuras

Neste trabalho pode-se obter um nanodispositivo com propriedades capacitivas consideráveis, utilizando técnicas simples de anodização e deposição em processos eletroquímicos, seguido de um crescimento de filme fino por técnicas de sputtering. Um detalhe importante é a estrutura sensível do dispositivo, pois o dielétrico efetivo entre as placas dos nanodispositivos com nanofios de Ni, Co e Cu, se rompia facilmente, caso a ddp excedesse o valor de 1V. Sendo que foi por conta deste fato que obteve-se apenas uma medida para alteração da capacitância por conta da magnetização utilizando o circuito elétrico com o chip 555 e o osciloscópio. Pois como este arranjo não é tão preciso e sensível quanto o Probe Station e o Analizador de Semicondutores, perdia-se facilmente a amostra por conta do rompimento do dielétrico, a ddp mais baixa utilizada neste arranjo experimental foi de 3,5V, para o circuito elétrico com o chip 555, isso exigiu uma camada efetiva de Alumina mais espessa entre o fundo do nanoporo e o Alumínio, para que o dielétrico não rompesse ao se aplicar a ddp.

Também perdia-se a amostra por ação mecânica, como por exemplo quando se encostava as agulhas do Prob Station para as medidas de capacitância com maior precisão, sendo que muitas vezes essas agulhas rompiam o filme de Ag, fazendo assim com que perdessemos a amostra. Logo é necessário amostras com camadas mais espessas, tanto do filme de Ag quando da alumina nanoporosa, para melhor analisar os nanodispositivos neste tipo de configuração do circuito com o chip 555.

Como pode-se ver neste trabalho, os ajustes que levam em consideração o mecanismo de Pool-Frenkel, que conseguiram dar um luz sobre o mecanismo responsável pela corrente de escape dos capacitores, claro que com uma precisão limitada, mas obtivemos valores razoáveis para inferir a distância efetiva entre as placas dos capacitores e qual podem ser alguns valores de permissividade elétrica efetiva.

Então se faz necessária uma análise também do mecanismo de Fowler–Nordheim por tunelamento, pois assim pode-se ter uma luz a respeito de como a perturbação magnética pode estar afetando o campo elétrico, e dada que existe a interação do campo elétrico com o momento magnético das partículas, como esse campo elétrico modifica o estado dessas partículas.

Ainda não se conhece muito da estrutura das amostras, pois para isso seria necessário uma microscopia de alta resolução, para, por exemplo, aí sim se ter certeza da distância efetiva entre as placas do nanodispositivo quando este possuir nanofios de material ferromagnético ou condutor. Afinal para um cálculo mais preciso da capacitância efetiva dos nanodispositivos faz-se necessário saber a densidade de poros por m^2 , o raio de curvatura do fundo do nanoporo, o formato desses poros e dos nanofios e a distância efetiva entre as placas do capacitor, para aí sim calcular a área do capacitor e com a distância obter um valor teórico mais consistente para comparar com o experimental. Um detalhe importante também é observar como para o Ni uma frequência mais alta, aumenta a capacitância muito mais do que a frequência mais baixa, quando os nanofios de Ni são magnetizados. Sendo que para 100KHz a capacitância aumenta quase 7 vezes o valor inicial sendo que para 1KHz o aumento é de 3 vezes. Outro detalhe interessante também é como a capacitância para a frequência mais alta do Ni some quando os nanofios são desmagnetizados, e volta a aparecer quando se magnetiza os nanofios no eixo de fácil de magnetização do nanofio de Ni. O que levanta a questão de que com certeza se faz necessário analisar a alteração da capacitância dos nanodispositivos em função da frequência.

Vimos também que uma vez que se magnetiza o nanofio de Ni, quando se desmagnetiza, a capacitância não volta ao seu valor inicial, mas sim a um valor maior, no caso do Ni, por exemplo, esse valor é duas vezes o valor inicial, antes da primeira magnetização. Logo pode-se pensar que talvez este fenômeno não seja inteiramente reversível. Também pode-se notar que é evidente o fato de como a anisotropia para a capacitância tem uma relação direta com os eixos de fácil magnetização dos nanofios de Ni e Co, pois para o Ni a capacitância cresce quando seus nanofios são magnetizados na mesma direção do plano principal que passa no centro dos nanofios (eixo fácil). Já para os nanofios de Co isso acontece quando se magnetiza os nanofios em um plano perpendicular ao principal que passa no centro dos nanofios (perpendicular ao eixo fácil).

Neste trabalho constatou-se uma forte dependência do campo elétrico efetivo entre as placas dos nanodispositivos com o material ferromagnético quando estes estão magnetizados, a evidência clara disso foi a alteração da capacitância sem alterar a geometria interna dos nanodispositivos. Então faz-se necessário agora verificar se esta dependência afeta também as propriedades magnéticas dos nanodispositivos com materiais ferromagnéticos. Isso pode ser feito, por exemplo, verificando se esse campo elétrico forte modifica propriedades como coercitividade dos nanofios magnetizados. Isso se-

ria mais uma evidência de que de fato há uma forte interação entre o campo elétrico e o material ferromagnético quando este está magnetizado.

Referências Bibliográficas

- [1] Mathias Getzlaff. *Fundamentals of magnetism*. Springer Science & Business Media, 2007.
- [2] John MD Coey. *Magnetism and magnetic materials*. Cambridge University Press, 2010.
- [3] Soft magnetic alloys. https://www.softmagneticalloy.com/about_magnetic_materials.htm. acessado em 15/07/2018.
- [4] Kleber Daum Machado. *Teoria do eletromagnetismo*. UEPG, 2007.
- [5] AK Jonscher. Electronic properties of amorphous dielectric films. *Thin solid films*, 1(3):213–234, 1967.
- [6] V. Vega, W. O. Rosa, J. Garcia, T. Sánchez, J. D. Santos, F. Béron, K. R. Pirola, V. M. Prida, and B. Hernando. Template-assisted copd nanowire arrays: magnetic properties and for analysis. *Journal of nanoscience and nanotechnology*, 12(6):4736–4743, 2012.
- [7] Disciplinas usp (anisotropia magnética). <https://www.lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/107311/000919051.pdf?sequence=1>. acessado em 18/05/2018.
- [8] “probe station” com analisador de parâmetros semicondutores do laboratório de novos materiais semicondutores. <https://portal.if.usp.br/mbe/pt-br/node/356>. acessado em 18/05/2017.
- [9] Instituto newton c. braga (ncb). <http://www.newtoncbraga.com.br/index.php/como-funciona/592-o-circuito-integrado-555-art011>. acessado em 18/05/2017.
- [10] Stephen Blundell. *Magnetism in condensed matter*, 2003.
- [11] Giorgio Bertotti. *Hysteresis in magnetism: for physicists, materials scientists, and engineers*. Academic press, 1998.

- [12] David J Dunlop and Özden Özdemir. *Rock magnetism: fundamentals and frontiers*, volume 3. Cambridge university press, 2001.
- [13] Easy axis ni. http://www.irm.umn.edu/hg2m/hg2m_c/hg2m_c.html. acessado em 25/07/2018.
- [14] DAVID J Griffiths. Eletrodinâmica. tradução: Heloísa coimbra de souza; revisão técnica antônio manoel mansanares,-, 2011.
- [15] Roland Coelho. *Physics of Dielectrics for the Engineer*, volume 1. Elsevier, 2012.
- [16] G Ribes, J Mitard, M Denais, S Bruyere, F Monsieur, C Parthasarathy, E Vincent, and Ge Ghibaud. Review on high-k dielectrics reliability issues. *IEEE Transactions on Device and materials Reliability*, 5(1):5–19, 2005.
- [17] Charles Kittel. *Introdução À Física Do Estado Sólido* . Grupo Gen-LTC, 2000.
- [18] Sílvio RA Salinas. *Introdução a física estatística vol. 09*. Edusp, 1997.
- [19] F Behzadi, M Moradi, HR Karimi-Alavijeh, and A Gharavi. The effect of anodization voltage and surface morphology on the capacitance properties of al–al₂o₃–al nanocapacitors. *Vacuum*, 99:204–210, 2014.
- [20] Lian-Jie Li, Bao Zhu, Shi-Jin Ding, Hong-Liang Lu, Qing-Qing Sun, Anquan Jiang, David Wei Zhang, and Chunxiang Zhu. Three-dimensional al₂o₃/al₂o₃/al₂o₃ nanocapacitor arrays on si substrate for energy storage. *Nanoscale research letters*, 7(1):544, 2012.
- [21] Parag Banerjee, Israel Perez, Laurent Henn-Lecordier, Sang Bok Lee, and Gary W Rubloff. Nanotubular metal–insulator–metal capacitor arrays for energy storage. *Nature Nanotechnology*, 4(5):292, 2009.
- [22] Ayato Iyama and Tsuyoshi Kimura. Magnetoelectric hysteresis loops in cr₂o₃ at room temperature. *Physical Review B*, 87(18):180408, 2013.
- [23] IE Dzyaloshinskii. On the magneto-electrical effects in antiferromagnets. *Soviet Physics JETP*, 10:628–629, 1960.
- [24] GT Rado and VJ Folen. Observation of the magnetically induced magnetoelectric effect and evidence for antiferromagnetic domains. *Physical Review Letters*, 7(8):310, 1961.
- [25] DN Astrov. Dn astrov, sov. phys. jeta 11, 708 (1960). *Sov. Phys. JETP*, 11:708, 1960.

- [26] Teik-Hui Lee and Chii-Dong Chen. Probing spin accumulation induced magnetocapacitance in a single electron transistor. *Scientific reports*, 5:13704, 2015.
- [27] Martin Weisheit, Sebastian Fähler, Alain Marty, Yves Souche, Christiane Poinsignon, and Dominique Givord. Electric field-induced modification of magnetism in thin-film ferromagnets. *Science*, 315(5810):349–351, 2007.
- [28] Hideki Masuda and Kenji Fukuda. Ordered metal nanohole arrays made by a two-step replication of honeycomb structures of anodic alumina. *science*, 268(5216):1466–1468, 1995.
- [29] Hideki Masuda, Haruki Yamada, Masahiro Satoh, Hidetaka Asoh, Masashi Nakao, and Toshiaki Tamamura. Highly ordered nanochannel-array architecture in anodic alumina. *Applied Physics Letters*, 71(19):2770–2772, 1997.
- [30] Grzegorz D Sulka. Highly ordered anodic porous alumina formation by self-organized anodizing. *Nanostructured materials in electrochemistry*, 1:1–116, 2008.
- [31] P Chowdhury, K Raghuvaran, M Krishnan, Harish C Barshilia, and KS Rajam. Effect of process parameters on growth rate and diameter of nano-porous alumina templates. *Bulletin of Materials Science*, 34(3):423–427, 2011.
- [32] TP Hoar and J Yahalom. The initiation of pores in anodic oxide films formed on aluminum in acid solutions. *Journal of the Electrochemical Society*, 110(6):614–621, 1963.
- [33] Gerson de Carli Proença de Almeida Pessotto. *Propriedades Magnéticas de Filmes Nanoestruturados de FeRh e FeRh/Fe*. 2014.
- [34] Disciplinas usp (anisotropia magnética). https://edisciplinas.usp.br/pluginfile.php/4139679/mod_resource/content/1/Aula%204_Difra%C3%A7%C3%A3o%20de%20Raios%20X.pdf. acessado em 18/05/2018.
- [35] Bernard Dennis Cullity and Stuart R Stock. *Elements of X-ray Diffraction*. Pearson Education, 2014.
- [36] Simon Foner. Vibrating Sample Magnetometer. *Review of Scientific Instruments*, 548(46):548, 1956.
- [37] Karel Montero Rey. *Estudo de propriedades magnéticas em sistemas de nanofios e nanotubos magnéticos*. 2016 (Não publicado).
- [38] Bernd Hoefflinger. Itrs: The international technology roadmap for semiconductors. In *Chips 2020*, pages 161–174. Springer, 2011.

- [39] Onkar Mangla, Asutosh Srivastava, Yashi Malhotra, and Kostya Ostrikov. Metal-insulator-metal capacitors based on lanthanum oxide high- κ dielectric nanolayers fabricated using dense plasma focus device. *Journal of Vacuum Science & Technology B, Nanotechnology and Microelectronics: Materials, Processing, Measurement, and Phenomena*, 32(3):03D107, 2014.
- [40] Jorge Angelo Mitrione Souza. *Efeitos do Uso de Substrato de Alta Permissividade Dielétrica em Diversos Tipos de Antenas de Micro-ondas*. PhD thesis, Tese de Doutorado apresentada em 15/09/2014, na Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Brazil, 2014.
- [41] M Ye Zhuravlev, S Maekawa, and Evgeny Y Tsymbal. Effect of spin-dependent screening on tunneling electroresistance and tunneling magnetoresistance in multiferroic tunnel junctions. *Physical Review B*, 81(10):104419, 2010.