



UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

ALEXSANDRO DOS SANTOS EVANGELISTA DA CRUZ

ESTRUTURAS DE MN-SI MONOCRISTALINAS DE
ALTA QUALIDADE PARA APLICAÇÕES EM
SPINTRÔNICA E NANOELETRÔNICA

Campinas
2021

ALEXSANDRO DOS SANTOS EVANGELISTA DA CRUZ

ESTRUTURAS DE MN-SI MONOCRISTALINAS DE
ALTA QUALIDADE PARA APLICAÇÕES EM
SPINTRÔNICA E NANOELETRÔNICA

Tese apresentada ao Instituto de Física “Gleb Wataghin” da Universidade Estadual de Campinas como parte dos requisitos exigidos para a obtenção do título de Doutor em CIÊNCIAS, na Área de FÍSICA APLICADA.

Orientadora: Profa. Dra. Fanny Béron

Coorientador: Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota

ESTE TRABALHO CORRESPONDE À VERSÃO
FINAL DA TESE DEFENDIDA PELO ALUNO
ALEXSANDRO DOS SANTOS EVANGELISTA
DA CRUZ, E ORIENTADO PELA PROFA. DRA.
FANNY BÉRON.

Campinas
2021

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Lucimeire de Oliveira Silva da Rocha - CRB 8/9174

C889e Cruz, Alexandro dos Santos Evangelista, 1990-
Estruturas de Mn-Si monocristalinas de alta qualidade para aplicações em spintrônica e nanoeletrônica / Alexandro dos Santos Evangelista da Cruz. –
Campinas, SP : [s.n.], 2021.

Orientador: Fanny Béron.

Coorientador: Kleber Roberto Pirola.

Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Nanofios. 2. Magnetismo. 3. Nanonucleação de fluxo metálico. I. Béron, Fanny, 1980-. II. Pirola, Kleber Roberto, 1973-. III. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. IV. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: High-quality single-crystal Mn-Si structures for applications in spintronics and nanoelectronics

Palavras-chave em inglês:

Nanowires

Magnetism

Metallic flux nanonucleation

Área de concentração: Física Aplicada

Titulação: Doutor em Ciências

Banca examinadora:

Fanny Béron

Christoph Friedrich Deneke

Ricardo Donizeth dos Reis

Marcos de Abreu Ávila

Célia Tavares de Sousa

Data de defesa: 10-05-2021

Programa de Pós-Graduação: Física

Identificação e informações acadêmicas do(a) aluno(a)

- ORCID do autor: <https://orcid.org/0000-0002-6710-757X>

- Currículo Lattes do autor: <http://lattes.cnpq.br/2591048648023990>

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE ALEXSANDRO DOS SANTOS EVANGELISTA DA CRUZ – RA 164197 APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 10/05/2021.

COMISSÃO JULGADORA:

- Profa. Dra. Fanny Béron – Orientadora- DFMC/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Christoph Friedrich Deneke – DFA/IFGW/UNICAMP
- Prof. Dr. Ricardo Donizeth dos Reis – CNPEM/LNLS
- Prof. Dr. Marcos de Abreu Avila – UFABC
- Profa. Dra Célia Tavares de Sousa – FCUP

OBS: A ata de defesa, com as respectivas assinaturas dos membros da Comissão Julgadora, encontra-se no processo de vida acadêmica do aluno.

CAMPINAS
2021

Aos meus pais Mirte e Luiz Antonio

Agradecimentos

Gostaria de agradecer ...

Aos meus pais Mirte e Luiz Antônio.

Aos meus irmãos Anderson, Dailana e Alexandre.

À minha noiva Priscila Leite.

Aos meus orientadores Fanny Béron e Kleber Pirota.

Aos meus colaboradores Marcos Puydinger, Raul Campanelli e Jefferson Bettini.

Ao suporte técnico do Fabiano Montoro e Renan Domingos.

À supervisão do David Ménard, Christian Lacroix e Nima Nateghi durante meu intercâmbio.

Aos colegas da pós-graduação.

Ao Instituto de Física "Gleb Wataghin"(IFGW).

Ao Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT).

Ao Grupo de Propriedades Ópticas e Magnéticas dos Sólidos (GPOMS).

Ao Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (LNNano/CNPEM/MCTIC).

Ao Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologias (CCSNano).

Ao Laboratório de Multiusuários do IFGW (LAMULT).

Financiamento

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

Participação no projeto da Fundação de Amparo e à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) Número de concessão 2017/10581-1.

Participação no projeto do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) Número de concessão 436573/2018-0.

Beneficiado pelo programa Santander Mobilidade Internacional Estudantes de Pós-Graduação (Edital DERI nº 031/2018).

Resumo

Nanofios metálicos e magnéticos têm atraído cada vez mais a atenção da comunidade científica e da indústria devido às suas propriedades distintas em relação à sua versão volumétrica. Neste sentido, o método de nanonucleação por fluxo metálico apresenta-se com uma alternativa promissora para o crescimento de nanofios intermetálicos, por seu aparato experimental relativamente simples, e pela extensa variedade de materiais que pode ser sintetizado.

Dentro desse contexto, esta tese reporta o crescimento de cristais e nanofios monocristalinos de MnSi e Mn₅Si₃, respectivamente, pelo método de nanonucleação supracitado, utilizando Ga como fluxo. Os cristais de MnSi são facetados, possuem volume entre 20-125 nm³, e apresentam um deslocamento superior de 3 K na fase de skyrmions em relação à literatura. No caso dos nanofios de Mn₅Si₃, foi observado um sistema tipo núcleo-casca, com a casca contendo os óxidos de Si e Ga. Além disso, os nanofios crescidos possuem uma larga distribuição de diâmetros, entre 80 e 800 nm. Independentemente do diâmetro dos nanofios, não foram observadas variações na resistividade de 300 até 2 K, mesmo com campo magnético de até 7 T. Este comportamento foi atribuído a um possível efeito de pressão química, devido à substituição atômica dos átomos do fluxo na rede do Mn₅Si₃. Além disso, observou-se uma supressão da contribuição dos magnons para o nanofio de 180 nm de diâmetro, ao contrário dos nanofios de maiores diâmetros.

Em suma, os cristais de MnSi são os maiores já reportados para fluxo de Ga e possuem alta qualidade cristalina. As medidas de magneto-transporte nos nanofios de Mn₅Si₃ apresentaram comportamentos inéditos e nunca antes apresentados na literatura. Portanto, os resultados obtidos neste trabalho contribuem significativamente para a literatura, tanto do ponto de vista fundamental quanto para possíveis aplicações em nanoeletrônica e spintrônica.

Palavras-chave: nanofios, magnetismo, nanonucleação de fluxo metálico

Abstract

Metallic and magnetic nanowires have increasingly attracted the attention of the scientific community, as well as of the industry due to their distinct properties regarding the bulk counterpart. In this sense, the metallic flux nanonucleation method has been a promising alternative for the growth of intermetallic nanowires, as it presents a relatively simple experimental set up, and the large variety of materials that can be synthesized by this technique.

In this context, this thesis reports the growth, by the aforementioned method using Ga as flux, of single crystal bulk and nanowires of MnSi and Mn₅Si₃, respectively. The single crystals of MnSi are faceted, with an average volume around 20-125 nm³ and featuring an upwards shift of around 3 K of the skyrmion phase. In the Mn₅Si₃ case, however, a core-shell like system is observed with Ga and Si oxides protective layer. Moreover, the grown nanowires show a wide diameter distribution between 80 and 800 nm. Regardless the nanowire diameter, we do not observe changes in the resistivity from 300 down to 2 K, even with under applied magnetic fields up to 7 T. Such behavior was attributed to a possible chemical pressure effect due to the atomic substitution by the gallium flux atom into the Mn₅Si₃ lattice. Besides, we observe a suppression of the magnons contribution to the nanowire of 180 nm in diameter, unlike nanowires of larger diameter.

In summary, the MnSi single crystals produced in this work are the largest ever reported using the Ga flux and feature high crystalline quality. Magnetotransport measurements of the Mn₅Si₃ nanowires showed unique characteristics that have never been reported in the literature. Therefore, the results shown in this thesis meaningfully contribute to the current literature for the fundamental point of view, as well as to possible applications in nanoelectronics and spintronics.

Keywords: nanowires, magnetism, metallic flux nanonucleation

Lista de Figuras

1.1	(a) Esquema ilustrativo do aparato experimental de Valdemar Poulsen para gravação magnética. (b) Centro de dados do Google. Adaptada das Refs [1, 3].	19
1.2	(a) Ilustração de um disco rígido e (b) ampliação de uma região da mídia mostrando a sua granularidade e os bits magnéticos. (c) Figura esquemática ilustrando a cabeça de leitura, escrita, bits horizontais e a mídia de gravação. (d) Mapa ilustrando as diferentes tecnologias empregadas nos discos rígidos. Figuras adaptadas de [6, 7, 8, 9], respectivamente.	20
1.3	(a) Figura esquemática do funcionamento da HAMR and (b) ilustra a diferença entre o disco rígido baseado em filmes policristalinos e por litografia (BPMR) [7]. (c) Projeção das tecnologias que podem ser empregadas em discos rígidos. Adaptada da Ref. [18].	22
1.4	(a) Nanofios de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ como trilha de gravação magnética. (b) Processo de leitura baseada na magnetorresistência túnel. (c) Processo de escrita com um pulso de corrente spin polarizada. Adaptada de [22].	23
1.5	(a) Um skyrmion isolado. (b) Diagrama de fase do <i>bulk</i> de MnSi e (c) em forma de nanofio. (d) Trilha de gravação magnética digital baseada em skyrmions. Figuras adaptadas de [27, 28, 29, 30].	24
1.6	(a), (b), (c) e (d) Ilustrações de um <i>touch screen</i> , célula solar, LCD, OLED, respectivamente. Figura (a) é adaptada da Ref. [35].	26
1.7	(a) Malha de nanofios e (b) a sua respectiva transmitância na faixa de luz visível. (c)-(e) mostram o filme de nanofios de Ag sendo torcido e tensionado sem fraturar, o que é indicado pelo LED ligado em todas as situações. As Figuras (a), (b) são adaptadas da Ref. [38] enquanto que (c) da Ref. [40].	28
1.8	Número de publicações relacionadas aos nanofios de Mn_5Si_3 ao longo dos anos (2011-2021).	30
2.1	Estrutura cristalina do MnSi [58].	34

2.2	Fases helimagnéticas do MnSi, onde as setas representam a direção dos spins. Adaptada das Refs [63, 64].	35
2.3	Skymions do tipo (a) Bloch e (b) Néel. Adaptada da Ref. [67].	35
2.4	Transformação de uma xícara de café em uma rosquinha [71].	36
2.5	Projeção estereográfica de um skyrmion. Adaptada da Ref. [73].	37
2.6	Mapeamento entre o espaço de parâmetro de ordem para o espaço real. Adaptada da Ref. [69].	37
2.7	Helicidade (γ) e vorticidade (ξ) dos skyrmions. Adaptada da Ref. [72].	38
2.8	(a) e (b) estrutura cristalina hexagonal do Mn_5Si_3 à temperatura ambiente e (c) e (d) ortorrômbica abaixo da transição à 105 K. Estruturas simuladas pelo software 3DStructGen [81].	39
2.9	Célula magnética unitária do Mn_5Si_3 com (a) e (b) antiferromagnetismo colinear na faixa de 105-65 K e (c) e (d) antiferromagnetismo não colinear abaixo de 65 K. As setas indicam a direção e a magnitude relativa dos spins nos átomos de Mn. Estruturas simuladas pelo software MAGNDATA [83].	40
2.10	Curva de magnetização em função da temperatura do Mn_5Si_3 [84].	41
2.11	Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado. (a) $H \parallel a$ e (b) $H \parallel c$. Adaptada da Ref. [85].	41
2.12	(a) Estrutura magnética do α -Mn [87, 89], onde as cores representam os quatro sítios distintos do Mn e as setas a direção dos spins. (b) Curva de resistividade em função da temperatura do α -Mn. (c) Curvas de resistividade do Mn_5Si_3 com corrente aplicada na direção do eixo-a e -c. Adaptada das Refs. [85, 87, 89], respectivamente.	42
2.13	Curva de resistividade de um monocristal de Mn_5Si_3 com a corrente e o campo magnético aplicado (a) na direção do eixo-a e do eixo-c, (b) na direção do eixo-c e do eixo-a ou (c) na direção do eixo-c e do eixo-b, respectivamente. Adaptada do material de suporte da Ref. [94].	43
2.14	Magnetização elevada à terceira potência em função do campo magnético, para isotermas com $\epsilon > T_C$, $\epsilon < T_C$ e $\epsilon = T_C$. Retirada da Ref. [101].	47
2.15	Arrot plote para o MnSi baseado na teoria de campo médio tricrítico. Retirada da Ref.[102].	48
3.1	(a) Taxa de crescimento para os processos HA e MA e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura dos poros vistos de cima e das espessuras obtidas com 2 horas de crescimento para a HA e MA. Figuras adaptadas da Ref. [108].	50
3.2	Ilustração esquemática da célula de anodização.	51

3.3	(a) Típica rampa de voltagem para a HA, enquanto (b) e (c) são a densidade de corrente e temperatura durante o processo de anodização, como consequência da aplicação da voltagem. (d) e (e) são as densidades de correntes em função da voltagem para diferentes molaridades e taxas de variação da voltagem. (a) e (b) são resultados da tese enquanto que (d) e (e) são Figuras adaptadas da Ref. [110].	52
3.4	(a) Ilustração de uma membrana produzida pelo protocolo HA. (b) e (c) são as partes superior e inferior da membrana, respectivamente. (d) Mostra a parte inferior após um processo de abertura de poros.	54
3.5	Membranas nanoporosas de Al_2O_3 com (a) e sem (b) pré-anodização. Retirada da Ref. [112].	54
3.6	Diagrama de fase dos elementos Ga-Si (a), Ga-Mn (b), Mn-Si (c). Adaptado das Refs [118], [119] e [120], respectivamente.	56
3.7	(a) Ilustração esquemática e (b) imagem da ampola com a lâ de quartzo e cadinho com os elementos.	57
3.8	Ilustração esquemática da adaptação do método do fluxo metálico para o crescimento de nanofios pelo NNFM [54].	58
3.9	Rampa térmica para o crescimento de cristais e nanofios de MnSi.	59
3.10	Ilustrações esquemáticas da formação das (a) linhas de excesso e deficiência e (b) das bandas de Kikuchi. (c) Bandas de Kikuchi do Si obtidas a 20 kV e (d) é a indexação desse padrão. Figuras adaptadas das Refs [123, 124, 125].	61
3.11	(a) Ilustração dos grãos cristalinos em um material policristalino e (b) o mapa de orientação cristalográfica vista de cima. Figura retirada da Ref. [126].	62
3.12	Eixo de zona em uma dada direção $[uvw]$ (acima). Padrão de difração gerado por esse eixo (abaixo). Figura adaptada da Ref. [123].	63
3.13	(a) Nanomanipulador sobre a membrana e (b) nanofio sendo transportado pelo nanomanipulador.	64
3.14	(a) Eletrodo de Pt para medidas de transporte eletrônico em nanofios. (b) Eletrodo no suporte de medidas elétricas conectados pelo fio após micro solda. . .	67
3.15	(a) Nanofio sendo transferido para o eletrodo e em (b) o nanofio depositado sobre o eletrodo.	68
3.16	Processo de desbaste. (a)-(c) Mostra um nanofio sobre o eletrodo e a região de desbaste e deposição de Pt-C, respectivamente. (d)-(e) Ampliação de cada etapa do processo anterior.	69
3.17	Curvas $I \times V$ a 2 e 300 K para um nanofio de 450 nm de diâmetro.	70
4.1	(a) Cristais obtidos a partir dessa rampa. (b)-(d) Difração de monocristal exibido através dos três planos, HK0, HOL e OKL.	73

4.2	(a) Medida de resistividade do cristal de MnSi entre 300-2 K. (b) Linearização da curva de resistividade a temperaturas menores que 18 K.	74
4.3	(a) Magnetização em função da temperatura na faixa de 2-60 K. (b) Magnetização em função do campo magnético para temperaturas entre 25-40 K. (c)-(d) Plot de Arrot obtido através das isotermas magnéticas e (d) ampliação da região entre 30-31 K.	75
4.4	(a) Derivada em relação ao campo magnético para as temperaturas de 25,0, 30,5 e 32,5 K. (b) Identificação dos campos H_{C1} , H_{C2} , H_{A1} e H_{A2} na derivada da isoterma obtida à 30,5 K. (c) Diagrama de fase magnético do MnSi obtido a partir das derivadas das isotermas a diferentes temperaturas.	77
4.5	(a) Nanofios sobre o molde de Al_2O_3 e (b) ampliação da vista de cima dos poros da região indicada pelo quadrado branco (fora de escala).(c) e (d) distribuição de diâmetros do molde e dos nanofios. (e)-(g) Nanofios com diâmetros de 280, 420 e 850 nm. (h) Variação do diâmetro em um nanofio.	79
4.6	(a) Imagem de campo claro de um nanofio de 85 nm sobre uma grade de carbono e (b) uma ampliação do círculo branco (fora de escala) neste nanofio. (c) imagem de campo claro de um nanofio de 280 nm e (c) a ampliação da região do círculo branco (fora de escala).	80
4.7	(a)-(f) Regiões de onde foram obtidas os espectros raios-X característicos. (g) Espectro obtido na área 2.	81
4.8	(a) Imagem de campo escuro e (b)-(e) mapa de EDX, onde todas são referentes à área 5 da Figura 4.7. (e)-(f) Mistura das cores dos elementos Mn, Si, O e Ga. (i) e (j) são as varreduras normalizada e relativa do padrão de intensidade de cada elemento, respectivamente.	82
4.9	Mapa de EDS das áreas 1, 2, 3, 4, 6 seguindo a mesma legenda e combinação de mistura das cores que representam os elementos da Figura 4.8.	83
4.10	(a)-(c) Área selecionada pela abertura do microscópio ao longo do nanofio e (d)-(f) suas respectivas difrações de área selecionada.	85
4.11	(a), (b) e (c) e (d) são difrações de área selecionada experimentais e simuladas, respectivamente. (e) Imagem por transmissão e (f) SAED na orientação original da medida.	86
4.12	Medida SAED para o nanofio de 280 nm de diâmetro.	86
4.13	(a) Figura de polo indicando a direção de espalhamento do feixe eletrônico e (b) imagem de elétrons secundários e mapas TKD indicando características microestruturais dos nanofios.	87
4.14	(a) Curva de resistividade e (b) sua derivada em função da temperatura para nanofios com diâmetro $d = 180$ nm, $d = 450$ nm e $d = 800$ nm.	89
4.15	Razão $\rho(300\text{ K})/\rho(2\text{ K})$ no eixo preto à direita e à esquerda, no eixo vermelho, a razão superfície volume.	90

4.16 (a) Linearização da curva de resistividade para o nanofio com $d = 450$ nm. (b) Setas vermelhas sobre as regiões linearizadas com diferentes inclinações. . . .	91
4.17 Linearização das curvas de resistividade a temperaturas relativamente baixas (a)-(c) e altas (d)-(f).	92
4.18 (a) Lei de potência em função da temperatura para os nanofios com diâmetro $d = 180, 450$ e 800 nm. (b) Derivada da curva de resistividade em relação à temperatura.	93
4.19 Curvas de resistividade sob campo magnético de 0, 3 e 7 T perpendicular (a) ou paralelo (b) ao eixo c do nanofio de 450 nm de diâmetro.	95

Lista de Tabelas

4.1	Bordas dos elementos observados no nanofio.	81
4.2	Porcentagem atômica entre o Mn e o Si após a subtração dada pela Eq. (4.3). . .	84
4.3	Parâmetros obtidos através das curvas de resistividade.	89

Sumário

Lista de Figuras	10
Lista de Tabelas	15
1 Introdução	18
1.1 Gravação magnética	18
1.2 Nanoeletrônica	25
1.3 Objetivos	30
1.4 Estrutura da tese	32
2 Fundamentação	33
2.1 Propriedades magnéticas do MnSi	33
2.2 Propriedades magnéticas do Mn ₅ Si ₃	39
2.3 Comportamento magnético e elétrico do Mn ₅ Si ₃	40
2.4 Aspectos teóricos	44
2.4.1 Contribuições à resistividade	44
2.4.2 Lei de Curie-Weiss	45
2.4.3 Plot de Arrot	46
3 Métodos e Técnicas Experimentais	49
3.1 Produção de membranas nanoporosas de Al ₂ O ₃	49
3.2 Método do fluxo metálico	55
3.3 Método de nanonucleação por fluxo metálico	57
3.4 Microscopia eletrônica	60
3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura	60
3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão	62
3.4.3 Microscópio de feixe duplo	64
3.5 Medidas magnéticas	65
3.6 Transporte eletrônico	66

3.6.1	Eletrodos produzidos por litografia óptica	66
3.6.2	Preparação das amostras para medida de transporte eletrônico	68
3.6.3	Curva de resistividade elétrica	70
4	Resultados e Discussão	72
4.1	Cristais de MnSi	72
4.1.1	Comportamento elétrico	73
4.1.2	Comportamento magnético	74
4.2	Nanofios de Mn ₅ Si ₃	78
4.2.1	Síntese e caracterização morfológica dos nanofios	78
4.2.2	Análise de composição química via espectroscopia de raios-X característicos	80
4.2.3	Análise microstrutural	84
4.2.4	Caracterização elétrica: nanofios de Mn ₅ Si ₃	87
4.2.5	Curvas de resistividade dos nanofios de Mn ₅ Si ₃	88
4.2.6	Efeito da redução da dimensionalidade	91
4.2.7	Efeito da dopagem de Ga	95
5	Conclusões e Perspectivas	98
5.1	Conclusões	98
5.2	Perspectivas	100
	Bibliografia	106

Introdução

Esta seção tem por objetivo mostrar algumas das aplicações de nanofios em gravação magnética e nanoeletrônica. Em ambos os casos é feita uma breve revisão histórica das primeiras tecnologias empregadas nessas aplicações. Posteriormente, mostra-se como os nanofios podem representar um avanço significativo na tecnologia de gravação magnética e dispositivos nanoeletrônicos. Ao final, nas seções 1.3 e 1.4, são apresentados os objetivos do projeto e a sequência em que os mesmos serão mostrados.

1.1 Gravação magnética

No final de 1898, o engenheiro dinamarquês Valdemar Poulsen, o qual trabalhava em uma companhia telefônica na Dinamarca, inventou o telegraphone - primeiro aparelho a utilizar a gravação magnética [1]. O telegraphone podia gravar, resetar e gravar novamente a voz de Poulsen, sendo capaz de reproduzi-lá com sucesso. O funcionamento do seu aparato era relativamente simples: um fio de aço esticado e preso entre duas extremidades era localmente magnetizado pela ponta de um eletromagneto que percorria o comprimento do fio (ver figura 1.1(a)). Quando Poulsen gritava a palavra "Yakob"¹ em um transmissor de telefone a corrente elétrica gerada pela bateria alterava-se e, portanto, o campo do eletromagneto era variado de acordo com a intensidade do som emitido. Ao conectar um receptor de telefone e percorrer o fio de aço era possível ouvir a palavra gravada. O telegraphone foi patenteado em 1900 [2].

¹A palavra "Yakob" foi escolhida devido aos sons distintos entre as vogais que facilitaria identificar o som emitido.

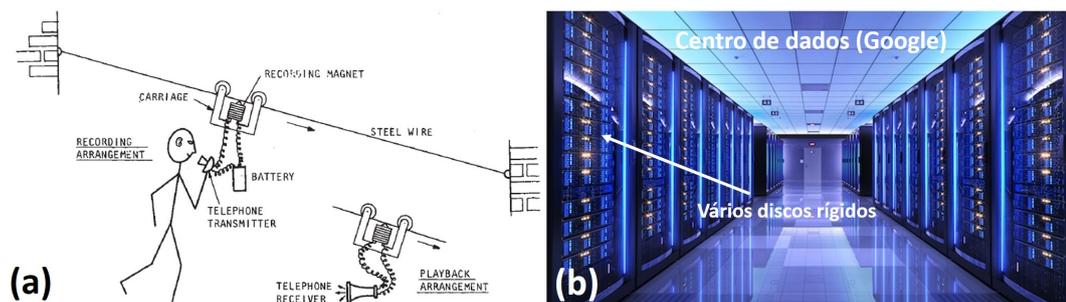


Figura 1.1: (a) Esquema ilustrativo do aparato experimental de Valdemar Poulsen para gravação magnética. (b) Centro de dados do Google. Adaptada das Refs [1, 3].

A invenção de Poulsen tomou proporções que seriam inesperadas mesmo para o seu criador. Isto deve-se ao fato de que, atualmente, a gravação magnética está no cotidiano de qualquer pessoa comum, mesmo que inconscientemente. Por exemplo, boa parte dos computadores e *laptops* pessoais faz uso desse tipo de gravação, que configura um tipo de memória não-volátil². Além disso, as nuvens de armazenamento dos centros de dados como, por exemplo, *Facebook*, *Google* e bancos fazem uso desta tecnologia através dos seus vários discos rígidos (memória não-volátil) que funcionam em conjunto (ver figura 1.1(b)).

Basicamente, discos rígidos são compostos pelas cabeças de leitura e escrita acopladas a um "braço" móvel (atuador) e a mídia de gravação (disco), que geralmente é um filme policristalino de uma liga de cobalto [4] contendo as "trilhas" de gravação [5], como ilustrado nas Figuras 1.2(a) e (b). Para um melhor entendimento, a Figura 1.2(c) esquematiza uma destas trilhas, onde os bits³ são lidos por um sensor na cabeça de leitura e gravados por uma cabeça indutiva. Este tipo de disco rígido tem se mantido até os dias atuais em termos da forma em que foi construído, no entanto, ao longo dos anos várias mudanças foram implementadas para que o mesmo fosse capaz de armazenar cada vez mais dados em áreas menores.

Mais de 40 anos após a invenção de Poulsen, a IBM nos EUA, lançou o RAMAC, primeiro computador cujo disco rígido era capaz de armazenar digitalmente 2000 bits por polegada quadrada (bit/pol^2) [5]. A partir disso, a densidade de gravação magnética vem crescendo exponencialmente devido às diferentes tecnologias empregadas, tanto na cabeça de leitura quanto na cabeça de gravação, como ilustrado na Figura 1.2(d). Inicialmente, o princípio de funcionamento de ambas cabeças era a indução magnética [5], porém, essa tecnologia permaneceu somente para cabeça de gravação, enquanto que a cabeça de leitura teve seu sensor alterado

²Memória não-volátil é o tipo de dado armazenado que não requer acesso de altíssima velocidade (como a *Random-Access Memory* (RAM)) e que permanece armazenada por longos períodos em dispositivos como discos rígidos, sendo apagada por opção do usuário.

³Bit é a maneira digital de armazenar informação em códigos binários com sequências de 0 e 1.

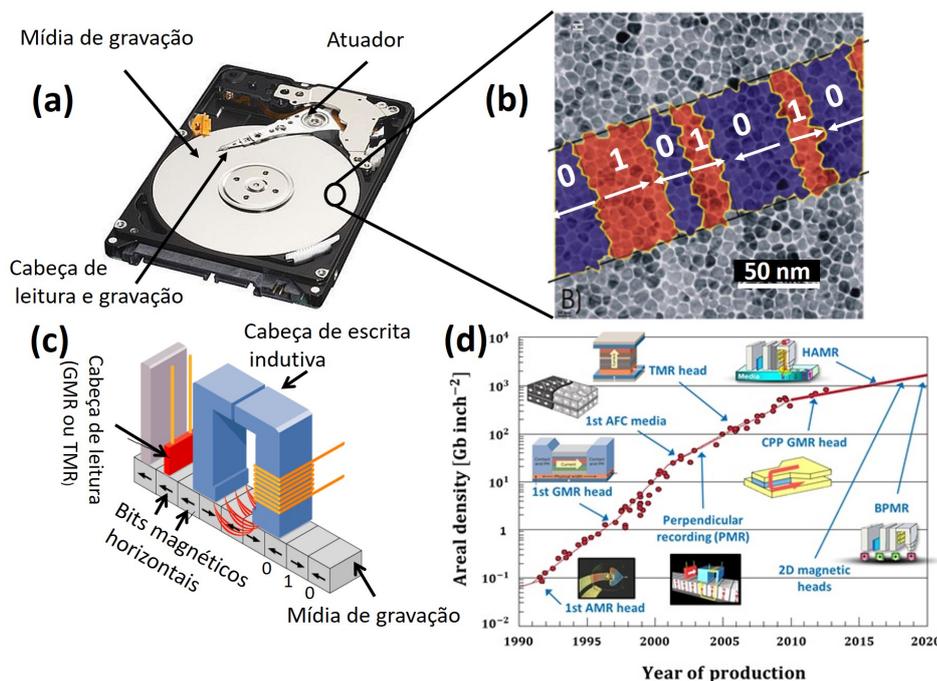


Figura 1.2: (a) Ilustração de um disco rígido e (b) ampliação de uma região da mídia mostrando a sua granularidade e os bits magnéticos. (c) Figura esquemática ilustrando a cabeça de leitura, escrita, bits horizontais e a mídia de gravação. (d) Mapa ilustrando as diferentes tecnologias empregadas nos discos rígidos. Figuras adaptadas de [6, 7, 8, 9], respectivamente.

algumas vezes desde o início dos anos 90.

A partir de 1991 a leitura dos bits de informação era baseada na magnetoresistência anisotrópica [10] (do inglês, *Anisotropic Magneto Resistance - AMR*) a qual armazenava em torno de 10^{-1} - 1 Gbits/pol². Com o descobrimento da magnetoresistência gigante (do inglês, *Giant Magneto Resistance - GMR*) em 1988 [11] e sua rápida aplicação (1997) em cabeças de leitura (aumentando a sensibilidade do sensor), foi possível diminuir o tamanho dos bits e, portanto, aumentar a densidade de gravação em aproximadamente três ordens de grandeza.

Até o ano 2005, o tipo de gravação magnética, que até então era a longitudinal (*Longitudinal Magnetic Recording - LMR*), foi trocada pela perpendicular (*Perpendicular Magnetic Recording - PMR*) [12, 13]. Basicamente, bits com magnetização orientada perpendicularmente à mídia ocupam entre 3 a 5 vezes menos área, o que naturalmente significou um aumento na densidade de gravação [14] e permitiu alcançar densidades maiores que 100 Gb/pol². Esta troca da LMR para PMR foi consequência de que na primeira abordagem já não era possível reduzir o tamanho dos bits, pois a energia térmica se tornava preponderante sobre as demais energias envolvidas, causando a perda de informação. Este efeito de volatilização da informação é conhecido como o limite superparamagnético [15].

Alguns anos depois, o sensor GMR foi substituído por outro sensor ainda mais sensível baseado na magnetoerresistência túnel (do inglês, *Tunneling Magnetoresistance* – TMR) [16]. Como já discutido, aumentar a sensibilidade da cabeça de leitura permite produzir mídias com bits menores, contanto que acima do limiar para volatilização da informação. Neste sentido, o limitante não era mais a sensibilidade do sensor, que vinha melhorando significativamente desde a AMR, e sim o limite no tamanho do bit. Portanto, uma maneira de contornar essa questão era, de alguma forma, obter materiais com a constante de anisotropia alta o suficiente para que a memória não se tornasse volátil a um certo tamanho e relativamente baixa para que a cabeça de escrita ainda pudesse gravar os bits. Além disto, outro fator era a resolução espacial do campo magnético gerado pela cabeça de escrita, pois a mesma poderia interferir em bits vizinhos, se menores do que esta resolução, causando a perda de informação. Esta relação entre tamanho, coercividade e campo magnético é conhecida como o trilema da gravação magnética.

Neste cenário, a mídia de gravação antiferromagneticamente acoplada [17] (do inglês, *Antiferromagnetic Coupled Media* - AFC) [17] tem um papel importante, pois é construída com uma camada de material antiferromagnético sob a mídia, que geralmente são multicamadas de ligas de Co com Ru. Devido a esta camada, os bits ficam com sua anisotropia aumentada e, portanto, podem assumir tamanhos menores sem se tornarem voláteis. Entretanto, como mencionado acima, o material não pode ser duro ao ponto de os bits não serem gravados. Portanto, esta limitação tem sido abordada de maneiras alternativas.

Uma das alternativas, que foi proposta pela empresa Seagate, é a produção de uma mídia com alta constante de anisotropia para diminuir ainda mais o tamanho dos bits. No entanto, para permitir a gravação de um bit magneticamente duro, a ideia é que um laser incida localmente sobre a mídia e a aqueça localmente para diminuir a anisotropia enquanto a informação está sendo gravada [7], como ilustrado na Figura 1.3(a). Esta tecnologia é conhecida como gravação magnética assistida por calor (do inglês, *Heat Assisted Magnetic Recording*, HAMR). Por outro lado, a Western Digital (WD) tem abordado de maneira similar ao HAMR, ao sugerir alterar as propriedades do meio ao incidir microondas (MAMR) ao longo da região da escrita. Ambas propostas prometem aumentar a densidade de gravação em aproximadamente 1 Tb/pol^2 . Contudo, alterar as propriedades do material para fazer a escrita é um desafio e requer um altíssimo grau de controle e, portanto, pode não ser a nova solução tecnológica para os discos rígidos.

Uma outra abordagem a este problema do armazenamento são bits individuais desenhados por litografia, os quais substituiriam o filme policristalino comumente utilizado nas mídias de gravação (Figura 1.3(b)). Uma das vantagens dessa técnica é ter alto grau de controle do tamanho de cada bit, permitindo assim aproveitar melhor a área da mídia. Esta otimização

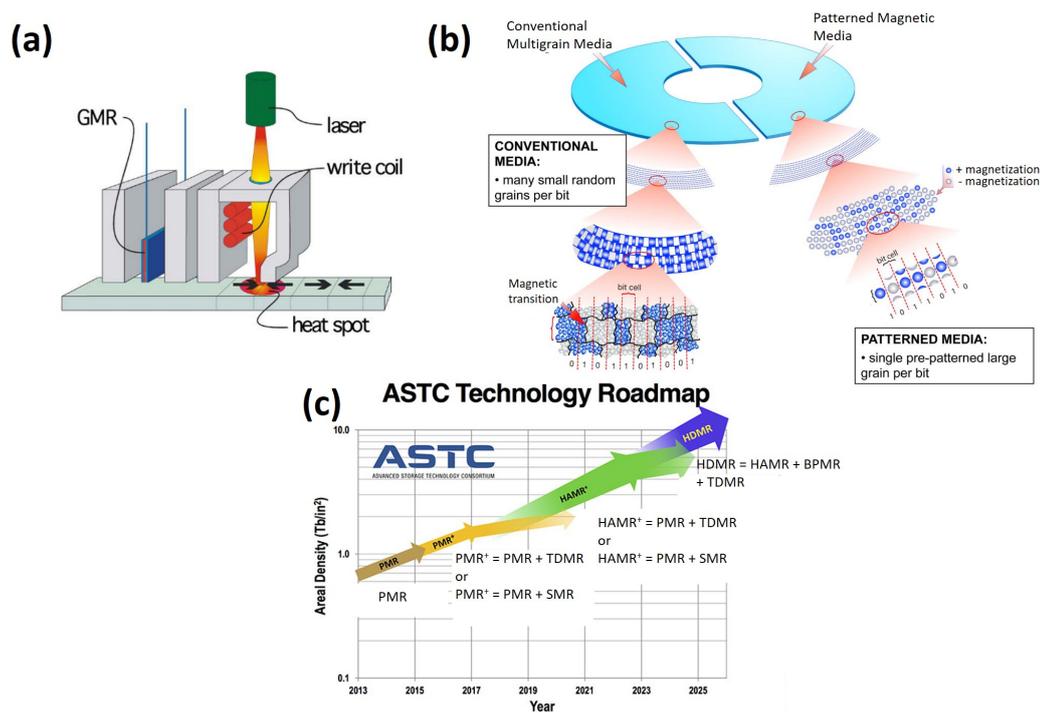


Figura 1.3: (a) Figura esquemática do funcionamento da HAMR and (b) ilustra a diferença entre o disco rígido baseado em filmes policristalinos e por litografia (BPMR) [7]. (c) Projeção das tecnologias que podem ser empregadas em discos rígidos. Adaptada da Ref. [18].

utilizaria todas os avanços anteriores (PMR e TMR), acarretando em mais um aumento na densidade. Esse padrão litográfico de bits é conhecido como BPMR [7] (do inglês, *Bit Patterned Media Recording*) e de acordo com a projeção mostrada na Figura 1.2(d) seria capaz de armazenar entre 1 - 10 Tb/pol². Apesar da BPMR poder significar um aumento na densidade de gravação, sua aplicação requer uma adaptação técnica considerável incluindo as cabeças de escrita e leitura. Além disso, a demanda de discos rígidos em larga escala pode não ser atendida com essa tecnologia [7].

Atualmente, os discos rígidos são capazes de armazenar quase 1 Tb/pol², no entanto, devido à crescente demanda por armazenamento dos centros de dados e usuários comuns, a necessidade em aumentar a densidade de gravação ainda é uma questão. De acordo com Ref. [19], a quantidade de dados armazenados em todo globo deve aumentar de 33 (2018) para 175 ZBit em 2025. Neste sentido, algumas empresas estão apostando em um sistema híbrido, no qual combinaria as últimas projeções de avanço tecnológico como, por exemplo, SMR (*Shingled Magnetic Recording*) [20] e TDMR (*Two Dimensional Magnetic Recording*) [21] para alcançar níveis maiores de densidade de gravação (veja Figura 1.3(c)). Entretanto, isto ainda não se compara a quebra de paradigma trazida, por exemplo, pela transição da AMR para GMR, no qual a densidade de armazenamento se expandiu em ordens de grandeza. Portanto, novas aborda-

gens têm sido feitas para lidar com essa questão e uma delas é o armazenamento de memórias não-voláteis utilizando nanofios magnéticos

Em 2008 o físico inglês Stuart S. P. Parkin e seus colaboradores [22] na IBM (EUA) trouxeram uma ideia inovadora que permitiria novamente aumentar significativamente a densidade de gravação magnética. Esta nova abordagem de Parkin consistia em utilizar uma rede de nanofios ferromagnéticos de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ para armazenamento de informação por meio das paredes de domínios magnéticos (Figura 1.4(a)) similar à forma que é proposto nos discos rígidos. Além do aumento significativo na densidade de informação, esta rede de nanofios configura um tipo de memória de estado sólido magnética - uma vez que não há partes móveis. O processo de leitura dos bits utilizaria a mesma tecnologia até então empregada, a magnetoresistência túnel (Figura 1.4(b)). Vale a pena ressaltar que o descrito até o momento é facilmente entendido se pensarmos que cada nanofio representa uma trilha de gravação como aquelas dos discos rígidos. No entanto, o que desempenharia o papel do atuador seria um pulso de corrente de spin polarizada que, pelo mecanismo de transferência de torque por spin [23], movimentaria os domínios magnéticos ao longo do nanofio em direção às cabeças de leitura e escrita. A cabeça de escrita gravaria a informação utilizando também uma corrente polarizada, porém, transversal à trilha (Figura 1.4(c)). Com essa dinâmica de paredes de domínios a cabeça de leitura registraria as sequências de "0"s e "1"s.

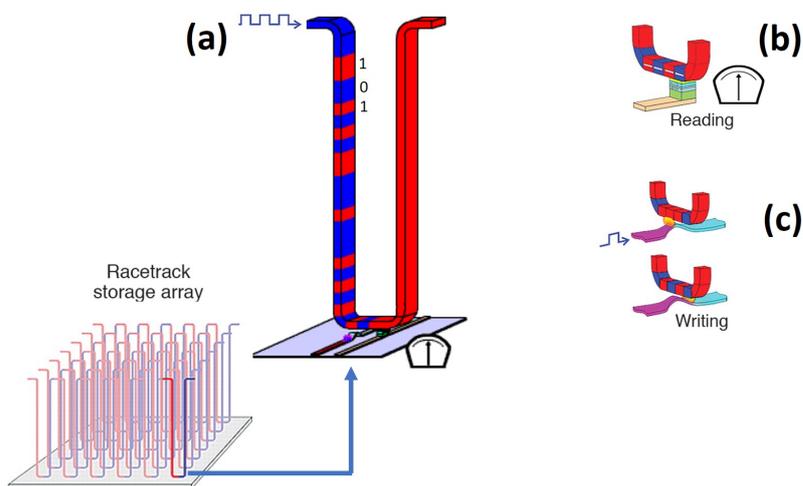


Figura 1.4: (a) Nanofios de $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}$ como trilha de gravação magnética. (b) Processo de leitura baseada na magnetoresistência túnel. (c) Processo de escrita com um pulso de corrente spin polarizada. Adaptada de [22].

Apesar da rede de nanofios suprir todos os requerimentos exigidos pela gravação de informação digital, algumas questões ainda impedem esta ideia inovadora de sair dos laboratórios de pesquisa e chegar à indústria para comercialização. Essencialmente, o problema

encontra-se na dinâmica das paredes de domínio. Primeiro, ter controle de seu movimento tem se mostrado ser um tanto desafiador [22]. Porém, a grande questão que precisava ser superada era a alta densidade de corrente requerida (10^8 A/cm²) para movimentar essas paredes. Ainda no mesmo artigo de 2008, Parkin relatou que em alguns casos, os nanofios de Ni₈₁Fe₁₉ poderiam alcançar temperaturas tão altas quanto a de ordem magnética (temperatura de Curie) devido ao efeito Joule [22]. Isto inevitavelmente acarretaria na perda total dos bits de informação. Portanto, estes dois problemas impediriam a aplicação real desta rede de nanofios como uma memória de estado sólido magnética.

Em 2009, Sebastian Muhlbauer, físico alemão, observou pela primeira vez na liga intermetálica de MnSi (*bulk*) [24] uma estrutura magnética exótica conhecida como skyrmions⁴ (Figura 1.5(a)). O diagrama de fase magnético na Figura 1.5(b) mostra esta fase em uma faixa curta de campo e temperatura. No ano seguinte, foi verificado que densidades de correntes relativamente baixas (10^2 A/cm²) eram suficientes para movimentá-los [25]. A partir disto, a ideia de uma trilha de gravação com skyrmions (Figura 1.5(c)) foi consolidada por Albert Fert e colaboradores em 2013 [26].

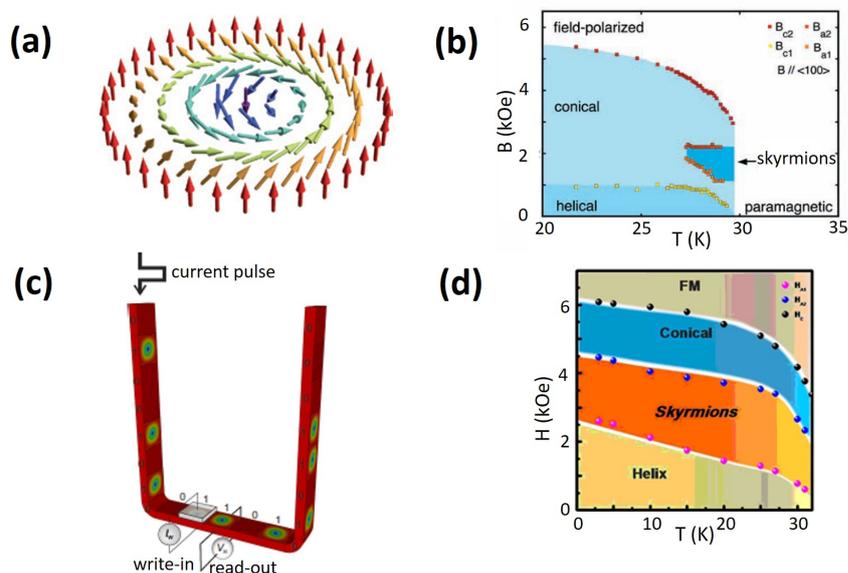


Figura 1.5: (a) Um skyrmion isolado. (b) Diagrama de fase do *bulk* de MnSi e (c) em forma de nanofio. (d) Trilha de gravação magnética digital baseada em skyrmions. Figuras adaptadas de [27, 28, 29, 30].

Skyrmions têm sido cotados como uma promissora entidade magnética para substituir as paredes de domínios nas pistas de gravação proposta por Parkin. Porém, o fato de ser uma

⁴Skyrmions são estruturas magnéticas quirais que apresentam o número de enrolamento (do inglês, *winding number* (W)) $W = 1$, as quais são topologicamente protegidas.

estrutura magnética que, em materiais tridimensionais como o MnSi ocorre em condições muito específicas de campo magnético e temperatura, sua aplicabilidade poderia não ser factível. Felizmente, em 2014, Haifeng Du e colaboradores [29] observaram que quando o MnSi assume a forma de nanofio, a fase de skyrmion é estabilizada em uma faixa de temperatura que abrangia todo o diagrama de fase, como mostrado na Figura 1.5(d). Apesar do resultado promissor, os mecanismos físicos que levam esta estrutura a se estabilizar quando na forma de nanofio ainda é uma questão aberta.

Portanto, nanofios magnéticos ainda continuam sendo um dos ramos mais promissores para alavancar a densidade de gravação em discos rígidos e o entendimento aprofundando da fase de skyrmions se faz necessária para que essa estrutura possa ser utilizada como o novo padrão de bits na gravação digital. Vale a pena ressaltar que devido à sua importância histórica e pela vasta literatura, o MnSi é o material padrão quando trata-se de skyrmions e, portanto, serve de modelo para outras ligas intermetálicas que apresentam a mesma estrutura, mesmo acima da temperatura ambiente [31].

Por fim, os nanofios podem quebrar paradigmas na indústria de gravação magnética, não somente por serem capazes de permitir alta densidade de gravação, mas também por funcionar como um tipo de memória de estado sólido em que, por exemplo, o tempo de acesso pode ser aproximadamente 1000 vezes mais rápido do que os discos rígidos convencionais [22]. Além disso, as aplicações de nanofios magnéticos não se limitam somente aos dispositivos de memória não volátil. Por exemplo, eles têm possíveis aplicações em dispositivos flexíveis e visores (*displays*) em nanoeletrônica. Tais aplicações serão discutidas em detalhes na próxima seção.

1.2 Nanoeletrônica

Antes de discutir as aplicações de nanofios metálicos e magnéticos em dispositivos flexíveis, visores, telas sensíveis ao toque (*touch screen*) e outros, é preciso discutir brevemente o papel dos óxidos condutores, mais propriamente óxidos de índio (In_2O_3) e estanho (SnO_2), conhecidos como ITO (do inglês, *Indium-Tin Oxide*).

Filmes de ITO têm sido estudados por mais de 70 anos, tendo registros desde 1947 [32]. Historicamente, eles são largamente aplicados como eletrodos transparentes pelos seguintes motivos: (i) transmitem mais de 80% do espectro eletromagnético na faixa do visível [33]; (ii) a

dopagem de Sn^{-4} nas vacâncias de oxigênio O^{-2} confere 2 elétrons livres ao óxido de estanho. Adicionalmente, algumas substituições dos íons de Sn^{+4} por In^{+3} também geram um elétron livre, tornando-o condutor de eletricidade. Tais propriedades consolidaram os filmes ITO para aplicações como, por exemplo, telas sensíveis ao toque (*touch screen*), células solares, e telas de cristais líquidos (LCD) e diodo emissor de luz orgânico (OLED). De acordo com A. Monteiro e colaboradores [34], as telas LCDs representam aproximadamente 80% do mercado mundial de tecnologia, já que estão presentes em televisores, celulares, tablets, relógios e similares.

A Figura 1.6 ilustra algumas das aplicações dos filmes ITO. Na Figura 1.6(a) pode ser visto o esquema de uma tela sensível ao toque, neste caso, resistiva. Basicamente, são dois eletrodos de ITO separados pelos *spacer dots* que impede que os eletrodos se toquem evitando mal funcionamento do dispositivo. Ao tocar a tela, ou seja, aplicar pressão, ela é deformada de maneira que os eletrodos entram em contato naquela determinada região alterando a resistência localmente. Isto é registrado pelo programa, o qual permite que o dispositivo identifique exatamente onde o usuário está clicando e executa a tarefa.

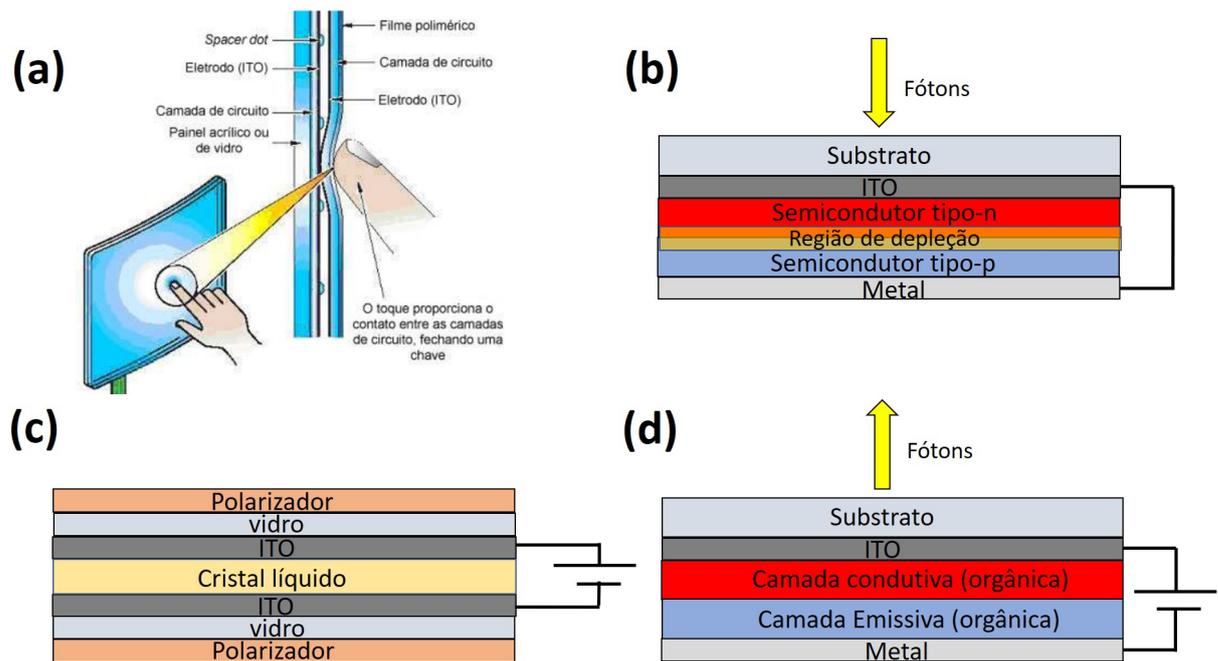


Figura 1.6: (a), (b), (c) e (d) Ilustrações de um *touch screen*, célula solar, LCD, OLED, respectivamente. Figura (a) é adaptada da Ref. [35].

Eletrodos ITO também são amplamente utilizados em células solares, como ilustrado na Figura 1.6(b). Sobre um substrato de vidro são colocados dois semicondutores, um tipo-*p* e outro tipo-*n*, entre os eletrodos. Na junção entre estes semicondutores (junção *PN*) há uma zona de depleção causada pela difusão de elétrons para a camada *p* e buracos para a camada *n*. Devido

a esta separação de cargas, é gerado um campo elétrico interno que acelera os elétrons e buracos em direções opostas e para longe desta zona até uma situação de equilíbrio. Uma vez que os eletrodos estejam conectados entre si, os fótons provenientes do sol entregam energia para que os elétrons sejam ejetados da zona depleção e então acelerados para a camada n enquanto que os buracos para a camada p . Esta dinâmica dá origem à corrente nas células solares. No entanto, a geração de eletricidade através da radiação solar não seria possível se pelo menos um dos eletrodos não fosse transparente e condutor. Neste sentido, evidencia-se mais uma vez a importância dos filmes ITO.

A Figura 1.6(c) esquematiza uma tela LCD, que consiste em um cristal líquido entre duas camadas de vidro hermeticamente fechadas, contendo em suas extremidades dois polarizadores mais os eletrodos transparentes de ITO que "alternam" a polarização permitindo/impedindo a passagem de luz dependendo da diferença de potencial entre eles. Uma ilustração esquemática de um OLED, que apresenta uma estrutura similar à LCD, está sendo mostrada na Figura 1.6(d). Os OLEDs funcionam similarmente aos conhecidos LEDs (diodo emissor de luz), onde dois semicondutores, um tipo- p e outro tipo- n , se conectam por uma junção. Ao aplicar uma diferença de potencial as correntes de elétrons e buracos fluem em sentidos opostos e se aniquilam gerando fótons na região do visível. Para o OLED, a diferença principal é que as camadas tipo- p e tipo- n são as camadas emissiva e condutiva (ver Figura 1.6(d)) que são compostas por moléculas orgânicas. Além disso, tem-se o substrato de vidro e os eletrodos, onde, pelo menos o anodo é feito de ITO, pois precisa ser condutor e transparente à luz visível.

Apesar de tais filmes serem apropriados para diversas aplicações tecnológicas, existem algumas questões que podem impedir que os filmes ITO continuem dominando este mercado. Primeiramente, o In não é um metal abundante apresentando aproximadamente 0,049 ppm, enquanto que o Al, o metal mais abundante da terra, possui em torno de 82000 ppm [36]. Além disso, o In representa 75% da massa dos filmes ITO, o que impacta diretamente o custo dos produtos que contém este metal [37]. Segundo, por ser um óxido, o mesmo tem características cerâmicas, por exemplo, sob 2-3% de tensão ele pode sofrer fraturas [32]. Isto pode ser considerado um grande problema a ser superado, pois em todas as etapas, incluindo a sua manufatura, o mesmo pode sofrer danos e implicar em prejuízos. Além disso, as novas tendências tecnológicas têm se baseado em dispositivos flexíveis, o que diminui drasticamente as chances dos filmes ITOs continuarem sendo aplicados como eletrodos em tais aplicações.

Neste sentido, ao longo das últimas duas décadas, nanofios metálicos têm sido cotados como uma das nanoestruturas promissoras para substituírem os filmes ITOs [32, 37]. Os pri-

meiros candidatos foram os nanofios de Ag, os quais são facilmente produzidos em solução para serem depositados em um substrato [37], formando uma malha de nanofios (ver Figura 1.7(a)). Essa malha de nanofios tem todas as propriedades requeridas para serem aplicadas como eletrodos transparentes como, por exemplo, transmitem mais de 80% em praticamente toda faixa da luz visível [38] (ver Figura 1.7(b)) para a densidade mostrada na Figura 1.7(a), e são ótimos condutores de eletricidade ($8,0 \mu\Omega\text{cm}$) [39]. Além disso, eles são mais flexíveis e, portanto, suportam maiores tensões mecânicas. Por exemplo, as Figuras 1.7(d) e (e) mostram nanofios de Ag sobre substrato de *glycerogel* que suportam torções e tensões de até 8 vezes seu comprimento original [40]. No entanto, eles sofrem do mesmo problema do In em termos de abundância (0,070 ppm) [36] e, portanto, estão suscetíveis a altos custos.

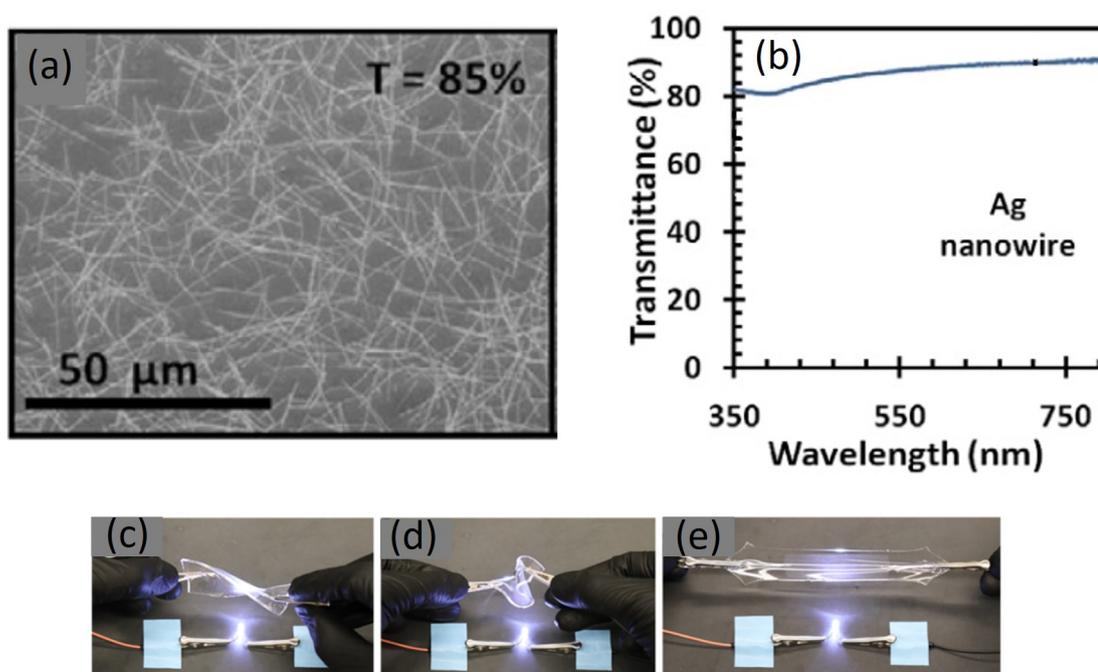


Figura 1.7: (a) Malha de nanofios e (b) a sua respectiva transmitância na faixa de luz visível. (c)-(e) mostram o filme de nanofios de Ag sendo torcido e tensionado sem fraturar, o que é indicado pelo LED ligado em todas as situações. As Figuras (a), (b) são adaptadas da Ref. [38] enquanto que (c) da Ref. [40].

Pode-se também citar os nanofios de Cu como alternativa promissora para eletrônica flexível em substituição ao ITO e à Ag [41]. De acordo com as Refs. [36, 41, 42], eles são aproximadamente 100 vezes mais baratos e 1000 vezes mais abundantes que os nanofios de Ag, o que já os tornam interessantes. Os nanofios de Cu também possuem boa condutividade elétrica, flexibilidade e transparência ao espectro eletromagnético na faixa do visível [41, 43]. Apesar de promissores, eles também apresentam uma grande desvantagem: reagem facilmente com o oxigênio [44]. Devido a esta questão, várias abordagens têm sido feitas para evitar

a oxidação dos nanofios de Cu. Por exemplo, Won e colaboradores [45], reportaram alguns procedimentos para obter um compósito de nanofios de Cu embebidos em uma camada de ZnO dopado por Al, o que, a priori, os tornam mais resistentes à oxidação sem comprometer as propriedades de flexibilidade e condução elétrica. Apesar de eficiente, um dos passos requeridos para esse processo envolve um tratamento ácido, sendo entrave para se tornar um processo industrial [42].

Neste contexto, nanofios de Mn_5Si_3 encapsulados em uma camada de SiO_2 foram reportados por Sun e colaboradores como uma possível solução para algumas destas aplicações [46]. Estes nanofios, produzidos por MOCVD (*Metal Organic Chemical Vapor Deposition*), apresentam ótima resistência a ambientes ácidos ($pH = 1$) e oxidantes. Medidas de resistividade também mostram uma desejável performance elétrica até $317^\circ C$. Além do mais, os nanofios de Mn_5Si_3 são bastante flexíveis, sendo capazes de suportar tensões mecânicas de aproximadamente 17 % sem perder suas propriedades [46]. Vale a pena ressaltar que, neste caso, a camada de óxido é um produto da síntese, ou seja, não é preciso nenhum outro passo complicado e adicional para tal.

Outro aspecto relevante sobre o intermetálico Mn_5Si_3 , e que justifica um estudo mais aprofundado, é o fato de que até o momento, há poucos trabalhos reportados para este composto quando em forma de nanofio. Ao fazer uma pesquisa na *Web of Science* com as palavras "nanowire*" e " Mn_5Si_3 " na opção "tópico", foi encontrado somente 5 artigos até janeiro de 2021 (ver Figura 1.8). Esses artigos são sobre síntese [46, 47, 48, 49, 50] e somente o artigo do Y. Sun em 2020 [46] estende o interesse desses nanofios, os sugerindo para nanoeletrônica pela primeira vez. À vista disso, acredita-se que estudos a respeito desses nanofios devem aumentar significativamente de maneira a viabilizar, de fato, a sua aplicação como nanocabos em dispositivos flexíveis.

Portanto, nanofios de Mn_5Si_3 podem ser uma alternativa em relação aos nanofios previamente mencionados. Porém, antes, é preciso conhecê-los melhor em alguns aspectos como, por exemplo, a influência da redução do diâmetro nas propriedades de transporte. Além do mais, Mn_5Si_3 na sua forma volumétrica é um material um tanto complexo. A saber, possui duas transições de fase magnéticas, sendo que uma delas é acompanhada por uma transição estrutural. Como já previamente reportado [51, 52, 53, 54], reduzir a dimensão dos materiais pode alterar tanto a temperatura de transição, quanto a sua natureza. Além disso, não foi reportada uma investigação para este composto a baixas temperaturas para observar as consequências da redução da dimensão. Neste sentido, nanofios de Mn_5Si_3 carecem de uma investigação mais detalhada antes de serem, de fato, aplicados à nanoeletrônica.

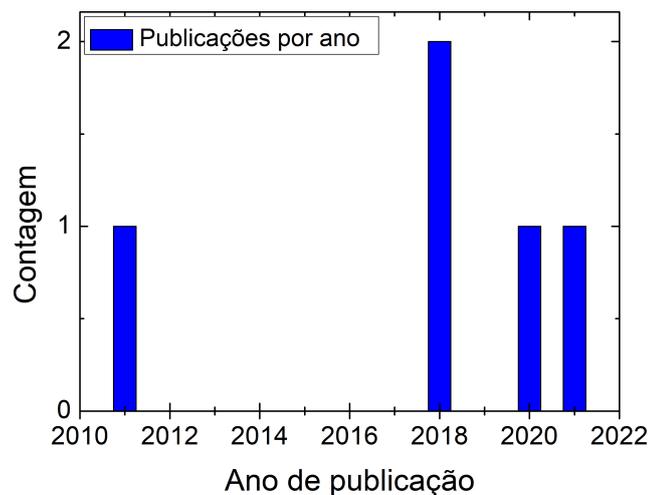


Figura 1.8: Número de publicações relacionadas aos nanofios de Mn_5Si_3 ao longo dos anos (2011-2021).

1.3 Objetivos

O objetivo geral deste projeto de doutorado era produzir cristais (*bulk*) e nanofios monocristalinos de $MnSi$ pelo método de nanonucleação por fluxo metálico (NNFM) para medidas de magnetização e transporte eletrônico. No entanto, foi obtido o *bulk* de $MnSi$ e a fase Mn_5Si_3 para os nanofios. Felizmente, como apresentado na seção 1.2, os nanofios de Mn_5Si_3 possuem aplicações interessantes, e, além disso, foram pouco explorados (ver Figura 1.8), o que nos permitiu investigá-los dentro de suas possíveis aplicações, e até mesmo em um caráter mais fundamental.

Normalmente, nanofios de Mn-Si são produzidos por técnicas como deposição a vapor químico (do inglês, *Chemical Vapor Deposition* - CVD) [49] ou mesmo reação de estado sólido (do inglês, *Solid-State Reaction* - SSR) [50], no entanto, ambas possuem desvantagens. A primeira é uma técnica de elevado custo de produção, complexo manuseio, além de requerer cuidados específicos devido à toxicidade dos gases precursores e, portanto, manutenções rigorosas [55]. O segundo, apesar de ser mais simples e barato, geralmente produz materiais policristalinos e com muitos defeitos [56].

Neste sentido, o NNFM é uma técnica simples e relativamente barata, sendo um *know-how* do Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas (LMBT) e do Grupo de Propriedades Óticas e Magnéticas (GPOMS) da UNICAMP, que é capaz de produzir nanofios monocristalinos. No entanto, para obtenção de uma liga intermetálica específica, vários desafios estão

envolvidos - uma vez que é uma técnica recente (patenteada em 2014) [57] em comparação com as demais. Além disso, nanofios de Mn-Si ainda não haviam sido produzidos pelo NNFM antes deste trabalho de doutorado e, portanto, alguns parâmetros de crescimento precisaram ser ajustados.

Em suma, para as estruturas de MnSi, teve-se por objetivo investigar alguns fatores que pudessem elucidar, mesmo que em parte, a estabilização da fase de skyrmions através de medidas macro e microscópicas. Uma vez que o obtido foram nanofios de Mn_5Si_3 , o objetivo tornou-se investigar o efeito da dimensionalidade nas medidas de transporte eletrônico abaixo de 300 K. A partir disto, foi possível avaliar a utilidade destes nanofios mesmo em temperaturas que não seja a ambiente. Ademais, não há na literatura medidas de transporte a baixas temperaturas para nanofios de Mn_5Si_3 .

Na tentativa de alcançar o objetivo geral, o mesmo foi dividido em objetivos específicos:

- (i) Produzir moldes de alumina nanoporosa através de um processo de oxidação em uma solução ácida à voltagens relativamente altas;
- (ii) Ajustar os parâmetros para o crescimento de cristais e nanofios por fluxo como, por exemplo, proporção entre os reagentes envolvidos e rampa térmica;
- (iii) Medir difração de raios-X para monocristais;
- (iv) Nanomanipular os nanofios da membrana de alumina nanoporosa para uma grade de carbono, e assim permitir medidas estruturais (difração de elétrons) e de composição química;
- (v) Medir a magnetização em função da temperatura e campo magnético nos sistemas obtidos;
- (vi) Adaptar um dispositivo de medida elétrica para se ajustar às peculiaridades dos nanofios produzidos. A saber, remoção da camada de óxido via feixe de íons em um microscópio de feixe iônico focalizado e conectar os nanofios eletricamente à plataforma de medida elétrica;
- (vii) Medir a resistividade elétrica em função da temperatura com/sem campo magnético aplicado em nanofios isolados.

Por fim, a tese está estruturada de maneira a mostrar com clareza os resultados referentes ao *bulk* de MnSi e nanofios de Mn_5Si_3 . Para organização e um melhor entendimento, a estrutura seguida está sendo mostrada na próxima seção.

1.4 Estrutura da tese

Após a introdução, a tese tem mais 3 capítulos, terminando com as conclusões e perspectivas. O segundo capítulo tem por objetivo apresentar algumas das características da simetria da rede cristalina do MnSi e as consequências que a mesma causa em suas propriedades magnéticas. O composto intermetálico Mn_5Si_3 também é descrito, desde a estrutura da rede cristalina até as suas propriedades magnéticas e de transporte eletrônico.

O terceiro capítulo foi separado para descrição da parte experimental. Inicialmente, é mostrado o efeito de alguns parâmetros na obtenção das membranas nanoporosas de alumina, explicitando como elas foram produzidas. Na parte do crescimento por fluxo propriamente dito, são discutidos os princípios básicos deste método seguido por breves comentários a respeito dos diagramas de fase do Mn-Si, Mn-Ga e Si-Ga. Ao fim, é explicado no que, de fato, consiste o método de nanonucleação por fluxo metálico. A segunda parte do capítulo 3 é dedicada a apresentar os equipamentos de caracterização e as técnicas utilizadas com os parâmetros das medidas.

Os resultados e discussão estão contidos no capítulo 4. A primeira parte é dedicada aos resultados referentes ao *bulk* de MnSi e a segunda aos nanofios de Mn_5Si_3 . Todos os resultados desse capítulo são comparados com a literatura para dar embasamento à discussão. Por fim, as conclusões e perspectivas resumem tudo o que foi conseguido neste trabalho conectando com o que já era conhecido pela literatura e mostrando a contribuição científica que foi feita. As perspectivas trazem alguns pontos que podem ser melhorados a partir da experiência obtida e prováveis trabalhos futuros.

Capítulo 2

Fundamentação

O objetivo deste capítulo, é fornecer conhecimento básico sobre a fenomenologia por trás das propriedades dos *bulk* de MnSi e Mn₅Si₃ e, por fim, ressaltar alguns aspectos teóricos pertinentes a esses compostos. Inicialmente, descreve-se a estrutura cristalina de cada composto e, a partir disso, tenta-se fazer a conexão com os comportamentos que ambos apresentam, seja da parte magnética ou de transporte eletrônico. Ao final do capítulo, é descrito, resumidamente, as fontes de resistividade e a teoria de campo médio.

2.1 Propriedades magnéticas do MnSi

Materiais quirais magnéticos vêm se tornando cada vez mais importantes do ponto de vista fundamental e para aplicações. O MnSi se destaca nesse quesito, pois tem se mostrado ser igualmente importante nas duas vertentes. Mesmo que este composto pareça simples, até mesmo uma fase intermetálica não muito complicada, suas propriedades são fortemente originadas da estrutura e simetria do cristal que é formado entre o Mn e Si.

O MnSi cristaliza-se na estrutura cúbica simples, pertencendo ao grupo espacial P2₁3. Apesar de apresentar uma estrutura simples do ponto de vista cristalográfico, o MnSi tem uma peculiaridade em sua rede por não apresentar um centro de simetria (inversão). A Figura 2.1 ilustra a estrutura cristalina do MnSi e o fato de o mesmo não possuir centro de inversão, que é consequência dos vetores \mathbf{r} e $-\mathbf{r}$ não gerarem o mesmo ponto da rede, ou seja, enquanto um está apontando para um átomo de Mn o outro aponta para um átomo de Si.

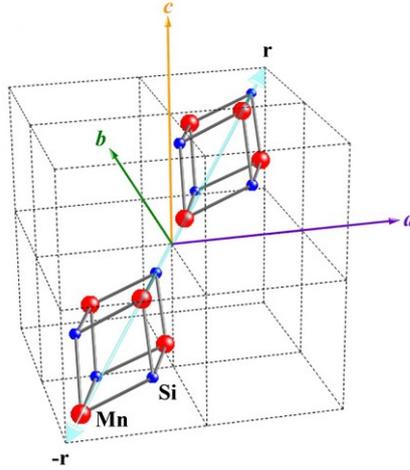


Figura 2.1: Estrutura cristalina do MnSi [58].

A ausência de centro de simetria tem importante influência no magnetismo do MnSi, pois é o que o torna um material helimagnético. Essa característica dá origem a uma nova contribuição magnética – a interação de Dzyaloshinskii-Moriya¹(DM)– que nada mais é que o resultado do acoplamento spin-órbita em materiais que não possuem centro de inversão na rede cristalina. Matematicamente a interação DM possui a forma $\mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j)$, sendo \mathbf{D} um vetor cujo módulo está relacionado à intensidade dessa interação e \mathbf{S} o spin [59]. Neste sentido, o Hamiltoniano (\mathcal{H}) desse sistema tem os seguintes termos:

$$\mathcal{H} = \sum_{ij} \mathbf{D}_{ij} \cdot (\mathbf{S}_i \times \mathbf{S}_j) - \sum_{ij} J(\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{S}_j) - \sum_i (\mathbf{S}_i \cdot \mathbf{H}), \quad (2.1)$$

onde J é a constante de troca e \mathbf{H} o campo magnético aplicado. Os dois últimos termos são a interação de troca e Zeeman, respectivamente [60].

A competição dos termos presentes no Hamiltoniano, principalmente o termo DM e o de troca, geram diferentes fases helimagnéticas (ver Figura 2.2) com uma periodicidade de 190 \AA . Na fase helicoidal, que é o estado fundamental do MnSi, o vetor de onda (\mathbf{Q}) aponta na direção $\langle 111 \rangle$ devido à anisotropia magnetocristalina, ou seja, $\mathbf{Q} \parallel \langle 111 \rangle$ [28]. Sob a influência de \mathbf{H} aplicado em uma dada direção, a fase helicoidal persiste até aproximadamente 1 kOe e a partir disso a magnitude do campo é suficiente para alterar a direção de \mathbf{Q} . Neste caso o campo magnético e o vetor de onda tornam-se paralelos ($\mathbf{Q} \parallel \mathbf{H}$). Ao continuar aumentando a magnitude do campo magnético aplicado ($H > 5 \text{ kOe}$ à 25 K) tem-se um estado ferromagnético induzido pelo campo, já que todos os spins apontam na mesma direção. Por fim, devido às flutuações térmicas próximo à temperatura de Curie ($\approx 29,5 \text{ K}$), T_C , e a uma certa faixa de

¹A interação de Dzyaloshinskii-Moriya também é conhecida como interação de troca antissimétrica.

campo magnético aplicado (1,5-2,5 kOe), outra fase magnética quiral, conhecida como fase de skyrmions, torna-se energeticamente favorável formando uma rede hexagonal, onde, neste caso, $\mathbf{Q} \perp \mathbf{H}$ [28, 61, 62]. O diagrama de fase magnético completo pode ser visto na Figura 1.5(b).

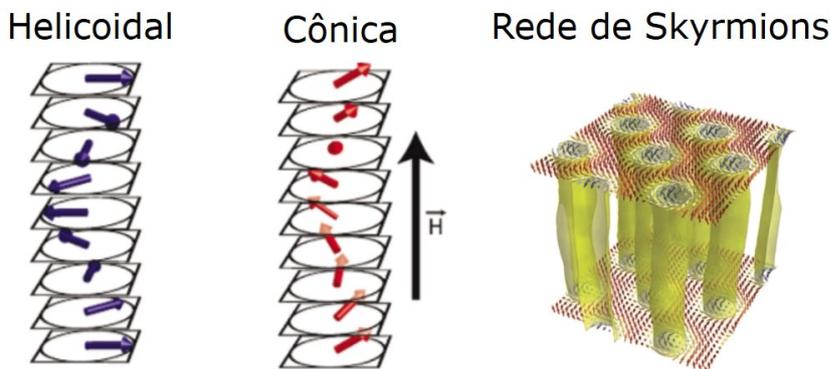


Figura 2.2: Fases helimagnéticas do MnSi, onde as setas representam a direção dos spins. Adaptada das Refs [63, 64].

O nome skyrmion é originado do físico inglês, Tony Skyrme, que desenvolveu nos anos 60, um modelo similar para bárions em física nuclear, cuja partícula hipotética chamava-se skyrmion [65]. Posteriormente, em 1889, A. N. Bogdagnov e D. A. Yablonskii previram teoricamente a existência de skyrmions magnéticos [66], o que foi confirmado experimentalmente após uma década, por Mulhbauser e colaboradores [24]. Na verdade, existem dois tipos de skyrmions já observados em sistemas magnéticos. Materiais como o descrito acima, cuja origem do acoplamento magnético é devido à simetria da rede cristalina, costumam apresentar skyrmions do tipo Vortex ou Bloch (ver Figura 2.3(a)). Por outro lado, sistemas multicamadas, onde o acoplamento DM é originado da quebra de simetria entre interfaces, costumam apresentar skyrmions do tipo *hedgehoglike* ou Néel² (ver Figura 2.3(b)) [67].

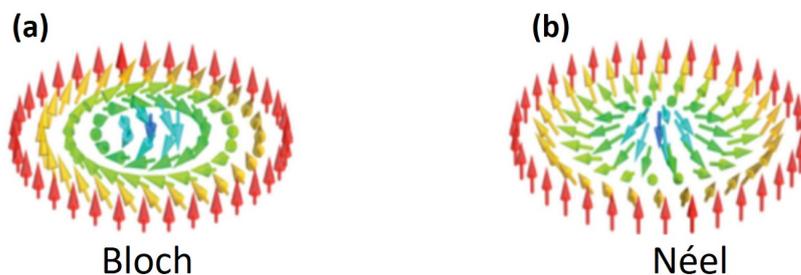


Figura 2.3: Skyrmions do tipo (a) Bloch e (b) Néel. Adaptada da Ref. [67].

Esses skyrmions, resultado de um estado excitado de um composto helimagnético, se

²Os nomes Néel ou Bloch são em analogia as paredes de domínios de mesmo nome.

comportam como se fossem partículas, ou seja, são quasi-partículas que podem ser manipuladas com uma certa facilidade por corrente elétrica [67, 68]. Além disso, eles são estruturas robustas do ponto de vista topológico, já que perturbações externas não podem alterar indefinidamente a sua estrutura.

Para exemplificar, vale relembrar do exemplo da xícara de café com a rosquinha, onde uma forma pode ser continuamente deformada na outra, devido a uma certa correspondência que as mesmas possuem (Figura 2.4). No entanto, não seria possível transformar uma esfera numa rosquinha, pois não há como fazer uma transformação contínua. Objetos que possuem essa correspondência, são conhecidos como topologicamente equivalentes ou homotópicos [69, 70].

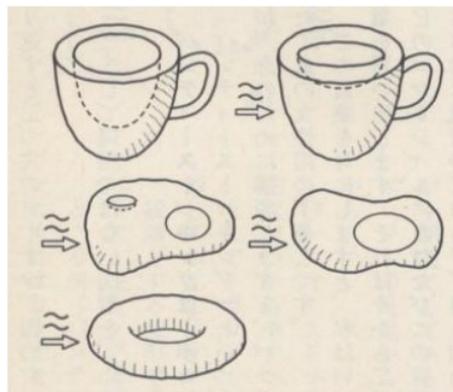


Figura 2.4: Transformação de uma xícara de café em uma rosquinha [71].

A fim de classificar as estruturas que são topologicamente equivalentes, costuma-se definir um invariante topológico, que permite saber quais estruturas podem ser continuamente deformadas em outras. No caso dos skyrmions, defini-se o número de enrolamento (do inglês, *winding number* - w) [72]:

$$w = \frac{1}{4\pi} \iint \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) \cdot \left(\frac{\partial \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})}{\partial x} \times \frac{\partial \hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r})}{\partial y} \right) dx dy, \quad (2.2)$$

onde $\hat{\mathbf{m}}(\mathbf{r}) = \hat{\mathbf{m}}(x,y)$ é a magnetização normalizada e w mede quantas vezes o parâmetro de ordem (no espaço do parâmetro de ordem), neste caso o spin, dá uma volta completa em uma esfera³ no espaço real [69, 70]. Por exemplo, para estruturas como os skyrmions, costuma-se mapear através de uma projeção estereográfica, a partir das esferas mostradas na Figura 2.5. Ao fazer isso, percebe-se que os skyrmions envolvem a esfera apenas uma vez, possuindo então $w = 1$. Vale ressaltar, que ambas estruturas são topologicamente equivalentes.

³Costuma-se utilizar em mapeamentos a notação $f: S^n \rightarrow S^m$, que relacionam duas "esferas" S de dimensão n e $m = 0, 1, 2$, onde esses números representam um eixo, uma circunferência e uma esfera (3D), respectivamente.

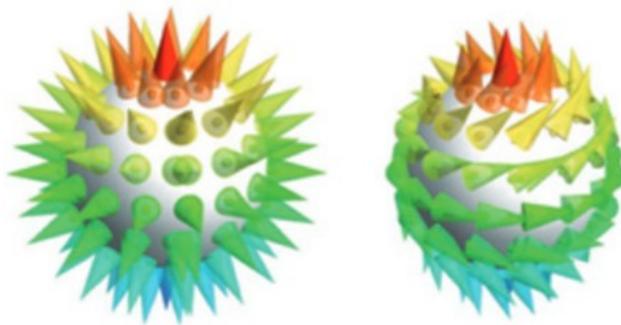


Figura 2.5: Projeção estereográfica de um skyrmion. Adaptada da Ref. [73].

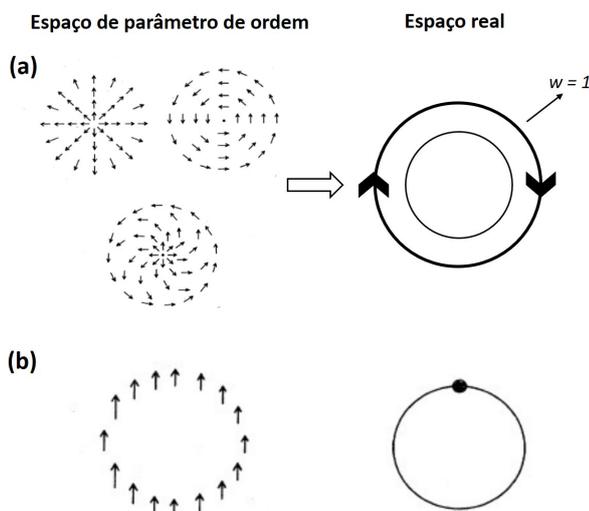


Figura 2.6: Mapeamento entre o espaço de parâmetro de ordem para o espaço real. Adaptada da Ref. [69].

A Figura 2.6(a), mostra outros exemplos de interesse onde, por exemplo, pode-se notar que todas as estruturas são equivalentes entre si e aos skyrmions (ver Figura 2.3(a)) quando mapeados na circunferência no espaço real, pois todas possuem $w = 1$. No entanto, a Figura 2.6(b), mostra um exemplo de um mapeamento de um estado de interesse, o ferromagnético, que no espaço de real, é representado por um ponto. Costuma-se dizer que, se dada estrutura não pode ser reduzida a um ponto no espaço real, ou seja, não pode ser deformada até um estado ferromagnético, ela é considerada um defeito topológico. Portanto, pode-se dizer que os skyrmions são um defeito topológico, pois não são homotópicos em relação ao estado ferromagnético, e, conseqüentemente, não podem se reduzir a um ponto no espaço real[69].

Outra propriedade que classifica os skyrmions são a vorticidade (ξ) e a helicidade (γ)[72, 74]. Para isto, costuma-se utilizar coordenadas esféricas:

$$\hat{\mathbf{m}}(\Theta, \Phi) = (\sin \Theta \cos \Phi, \sin \Theta \sin \Phi, \cos \Theta), \tag{2.3}$$

onde define-se

$$\Theta = \xi\phi + \gamma, \quad (2.4)$$

sendo ϕ o ângulo azimutal. Geralmente, a vorticidade define o valor e sinal do número de enrolamento, pois $\xi = w$. Por outro lado, a helicidade determina a quiralidade dos skyrmions. Para skyrmions do tipo Bloch, a helicidade $\gamma = \pm\pi/2$ determina a rotação dos spins no sentido horário ou anti-horário. Já os skyrmions do tipo Néel, apresentam $\gamma = 0$ ou π , fazendo com que os spins apontem para dentro, ou para fora (ver Figura 2.7).

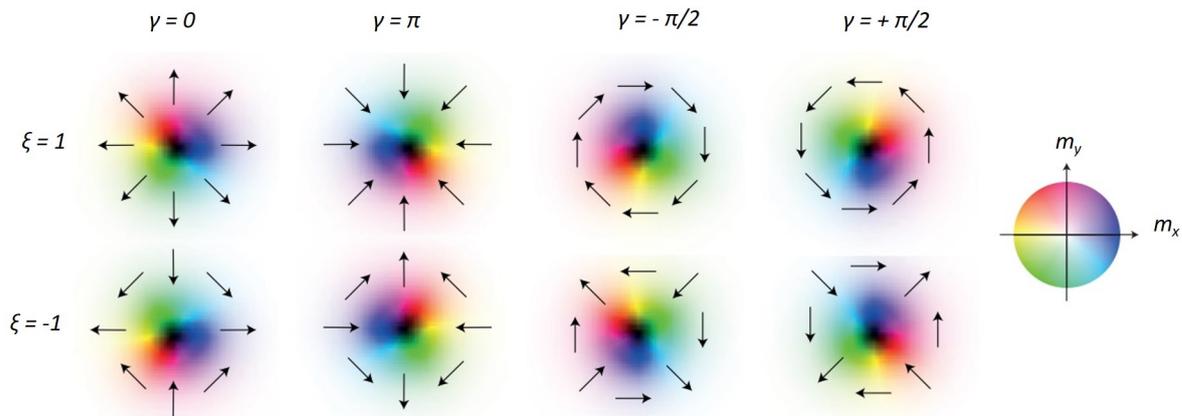


Figura 2.7: Helicidade (γ) e vorticidade (ξ) dos skyrmions. Adaptada da Ref. [72].

Há mais uma característica interessante dos skyrmions que vale a pena ressaltar: quando em movimento os mesmos não são fortemente afetados por defeitos cristalinos [27]. Uma das possíveis explicações para tal efeito é o fato deles não estarem fortemente acoplados à rede. Por exemplo, no caso do MnSi, os skyrmions têm 190 Å de diâmetro, sendo aproximadamente 40 vezes maior que o parâmetro de rede do cristal, o que, aparentemente, permite que eles "deslizem" sobre os defeitos cristalinos. Entretanto, existem outras possíveis interpretações discutidas nas Refs [27, 75], onde os autores discutem a habilidade dos skyrmions desviarem de obstáculos na rede devido à dinâmica de precessão originada pela força de Magnus [76]. Essas propriedades fazem dos skyrmions uma estrutura magnética versátil, principalmente para as aplicações já discutidas na seção 1.1.

Por fim, a estrutura cristalina e magnética do MnSi apresentam características únicas, as quais explicam ou, no mínimo, ajudam a entender o porquê dele ser um composto com fases helimagnéticas. Entretanto, outros compostos de Mn e Si também mantêm uma relação interessante entre fase cristalina e magnética como, por exemplo, o Mn_5Si_3 , material que será discutido na seção 2.2.

2.2 Propriedades magnéticas do Mn_5Si_3

A fenomenologia do composto intermetálico Mn_5Si_3 é complexa devido às transições cristalina e magnética que ele sofre a temperaturas relativamente baixas. À temperatura ambiente cristaliza-se em uma estrutura hexagonal, a qual pertence ao grupo espacial $P6_3/mcm$ [77, 78]. Além disso, vale ressaltar que os átomos de Mn localizam-se em dois sítios ($S1$ e $S2$) da rede cristalina [79], sendo que um deles é um sítio equivalente ao do Si ($S2$) (ver Figura 2.8 (a) e (b)). Neste sentido, os átomos de Mn $S1$ e $S2$ estão expostos à ambientes cristalinos diferentes, o que, por exemplo, os fazem apresentar momentos magnéticos distintos [78, 80] quando a temperaturas menores que a de transição magnética.

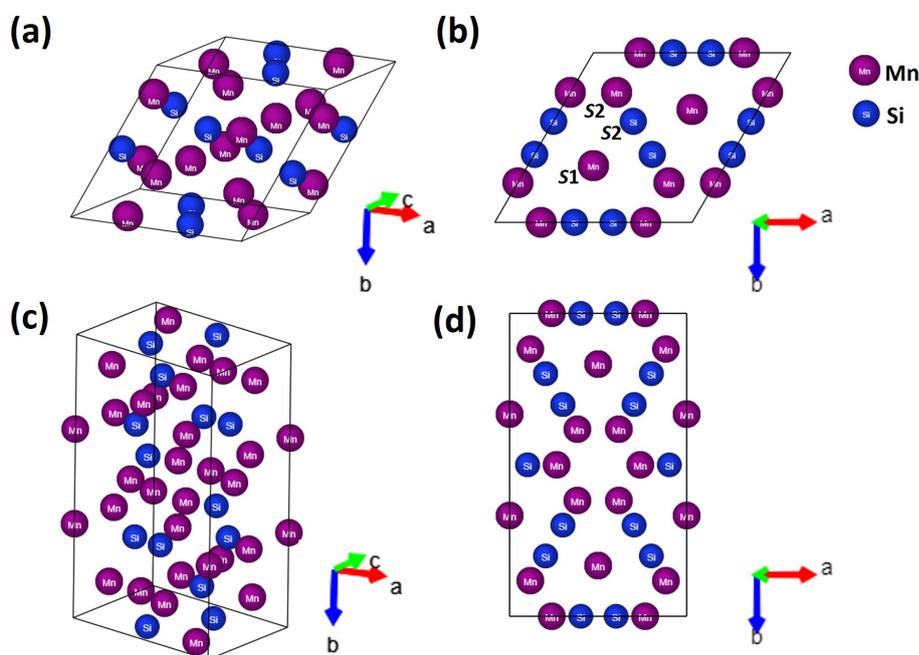


Figura 2.8: (a) e (b) estrutura cristalina hexagonal do Mn_5Si_3 à temperatura ambiente e (c) e (d) ortorrômbica abaixo da transição à 105 K. Estruturas simuladas pelo software 3DStructGen [81].

Quando resfriado, em torno de 105 K (T_2) há duas transições de fases, uma cristalina e outra magnética; a estrutura cristalina hexagonal transforma-se em uma estrutura ortorrômbica (ver Figura 2.8(c) e (d)) pertencente ao grupo espacial C_{2mm} e, como consequência disso, há uma transição da fase magnética desordenada (paramagnética) para uma ordenada. No caso do Mn_5Si_3 , essa fase ordenada possui um acoplamento antiferromagnética colinear [77, 80, 82], como mostrado na Figura 2.9(a) e (b). Coincidentemente, a célula unitária magnética também possui uma estrutura ortorrômbica (grupo espacial magnético $P_C bcn$) com vetor de onda na direção $\mathbf{Q} = (0, 1/2, 0)$. Os parâmetros de rede dessa fase magnética ortorrômbica (a, b, c)

relacionam-se com os da estrutura cristalina hexagonal (a_h, b_h, c_h) à temperatura ambiente da seguinte maneira: $a = a_h, b = \sqrt{3} b_h$ e $c \approx c_h$ [77, 78, 80].

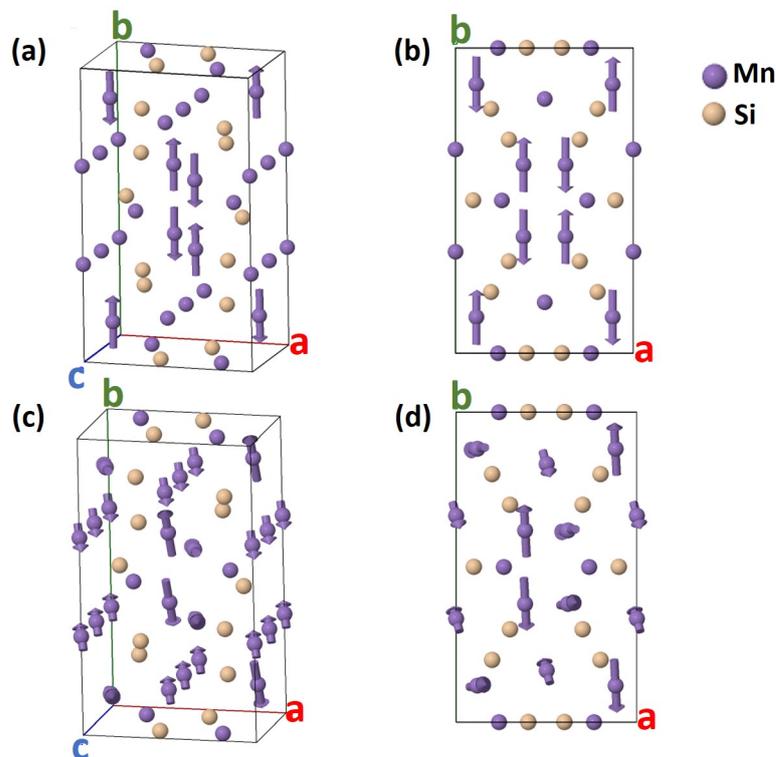


Figura 2.9: Célula magnética unitária do Mn_5Si_3 com (a) e (b) antiferromagnetismo colinear na faixa de 105-65 K e (c) e (d) antiferromagnetismo não colinear abaixo de 65 K. As setas indicam a direção e a magnitude relativa dos spins nos átomos de Mn. Estruturas simuladas pelo software MAGNDATA [83].

À 65 K (T_1) ocorre uma distorção na estrutura cristalina ortorrômbica ($\approx 4,8 \times 10^{-3}$) que altera levemente as posições atômicas. Por conta disso, a estrutura magnética sofre uma mudança ao se tornar uma fase antiferromagnética não colinear (ver Figura 2.9(c) e (d)) (grupo espacial magnético P_51), mantendo a mesma direção do vetor de onda da fase colinear. Vale ressaltar que esta expansão é lateral, ou seja, faz com que o eixo-b torna-se maior que $\sqrt{3}b_h$ [78].

2.3 Comportamento magnético e elétrico do Mn_5Si_3

O comportamento magnético e elétrico do Mn_5Si_3 apresenta peculiaridades devido às transições mostradas na seção 2.2. Do ponto de vista magnético, as medidas de magnetização

exemplificam parte do que já foi discutido previamente. Por exemplo, a curva de magnetização em função da temperatura mostra as duas transições antiferromagnéticas mencionadas anteriormente (ver Figura 2.10).

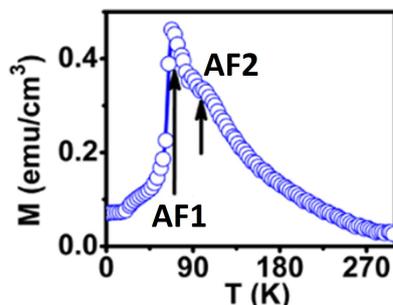


Figura 2.10: Curva de magnetização em função da temperatura do Mn_5Si_3 [84].

Por outro lado, a curva de magnetização em função do campo magnético aplicado paralelo ao eixo-a ou à direção do eixo-c, mostra um comportamento anisotrópico (ver Figura 2.11(a) e (b)). A baixas temperaturas ($H \parallel a$), coincidindo com a região de antiferromagnetismo não colinear, a magnetização sofre um aumento relativamente rápido, sendo que para $H \parallel c$, esse crescimento é mais suave. Ademais, existe uma histerese nesta faixa de temperatura que, provavelmente, esteja ligada com a reorientação dos momentos magnéticos, à medida que aumenta/diminui o campo magnético. Acima de T_1 , na região do antiferromagnetismo colinear, não observa-se esse rápido aumento na magnetização e, próximo à T_2 , a mesma aproxima-se de um comportamento linear, o que é esperado para fase paramagnética. Portanto, o comportamento magnético do Mn_5Si_3 depende consideravelmente da temperatura, intensidade e da direção do campo magnético aplicado [85, 86].

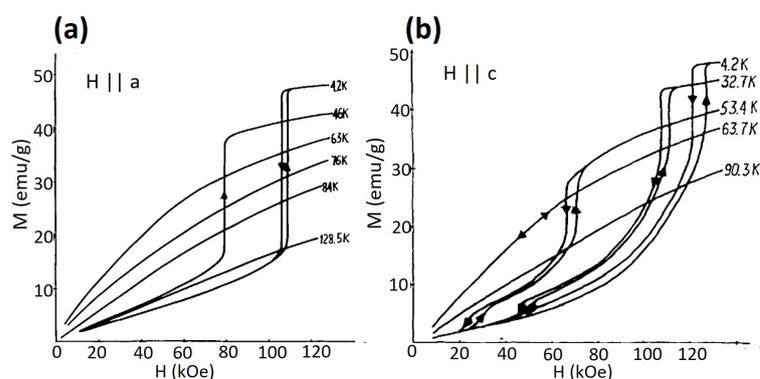


Figura 2.11: Medidas de magnetização em função do campo magnético aplicado. (a) $H \parallel a$ e (b) $H \parallel c$. Adaptada da Ref. [85].

Além das medidas de magnetização, a curva de resistividade pode trazer informações valiosas de materiais complexos como as ligas de Mn. Por exemplo, o α -Mn, que é um material que apresenta antiferromagnetismo não colinear (Figura 2.12 (a)) abaixo de $T = 95$ K [86, 87], apresenta em sua curva de resistividade características únicas relacionadas aos compostos com o ordenamento antiferromagnético. Primeiramente, à medida que se diminui a temperatura, os efeitos da "desordem" térmica tornam-se menos apreciáveis, causando a redução no valor da resistividade (ver Figura 2.12(b)). Ao passar pela temperatura de Néel, T_N , o efeito térmico torna-se ainda menor e o alinhamento (anti-paralelo) dos spins permite uma melhor condução e, conseqüentemente, uma redução na resistividade [88].

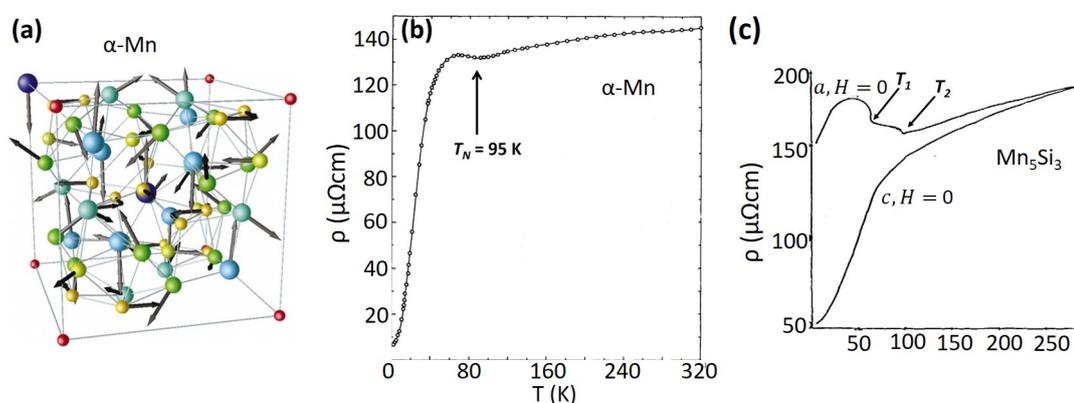


Figura 2.12: (a) Estrutura magnética do α -Mn [87, 89], onde as cores representam os quatro sítios distintos do Mn e as setas a direção dos spins. (b) Curva de resistividade em função da temperatura do α -Mn. (c) Curvas de resistividade do Mn_5Si_3 com corrente aplicada na direção do eixo- a e - c . Adaptada das Refs. [85, 87, 89], respectivamente.

Em segundo lugar, pode-se notar que, geralmente, tais materiais apresentam um máximo na resistividade na forma de um ombro logo após T_N , como pode ser visto na Figura 2.12(b). As Refs [88, 90] relacionam esse "ombro" com a formação de uma estrutura magnética que possui uma periodicidade maior que a da rede cristalina, gerando uma contribuição à zona de Brillouin que termina por distorcer a superfície de Fermi. Além dessas duas características citadas, pode-se extrair outras informações como, por exemplo, o espalhamento por fônons ou o principal mecanismo de espalhamento no regime de baixas temperaturas [88, 91, 92, 93].

Coincidentemente, o α -Mn é consideravelmente similar ao Mn_5Si_3 . Por exemplo, do ponto de vista estrutural, os átomos de Mn estão situados em quatro sítios distintos, onde somente dois deles possuem momento magnético diferente de zero (Figura 2.12(a)). Além disso, como já citado, o α -Mn possui ordenamento antiferromagnético, onde os momentos formam uma estrutura não colinear. Portanto, pode-se tentar entender algumas propriedades do Mn_5Si_3 ,

principalmente de transporte, a partir do que já é conhecido para o α -Mn.

A Figura 2.12(c) mostra a curva de resistividade do Mn_5Si_3 com corrente aplicada na direção do plano basal (a ou b) e do eixo- c . Quando a corrente flui na direção a , pode-se observar a temperatura de Néel (T_2) e, em seguida, um máximo na resistividade em forma de um ombro. Novamente esse ombro é acompanhado da fase antiferromagnética não colinear, similar ao α -Mn, como esperado. No entanto, quando a corrente é aplicada na direção do eixo- c , não é possível observar com clareza as temperaturas de transições T_1 e T_2 , e nem mesmo o "ombro" visto na direção basal. Assim como nas curvas de magnetização, pode-se novamente notar que há um comportamento anisotrópico nas curvas de resistividade, a depender da direção em que a corrente é aplicada.

A dependência da curva de resistividade do Mn_5Si_3 com o campo magnético aplicado na direção do eixo- c , ou no plano basal (eixo- a ou - b), está sendo exibida na Figura 2.13. Na Figura 2.13(a), onde a corrente flui na direção do eixo- a , observa-se que independentemente da intensidade do campo magnético, não há mudanças perceptíveis em relação à transição T_2 . Por outro lado, a transição T_1 , independentemente da direção em que a corrente é aplicada, é suprimida à medida que o campo magnético aumenta de magnitude (ver Figuras 2.13(a), (b) e (c)). Um ponto curioso que pode se notado na Figura 2.13(a), é o fato de que à 8 T, e em T_1 , a resistividade assumi um valor que chega a ser menor do que a resistividade residual. De acordo com a Ref. [94], isso mostra que o espalhamento por spin nessa fase não colinear é apreciável e, provavelmente, mais forte do que na fase colinear – uma vez que a diferença entre o mínimo e o máximo ("ombro") aumenta.

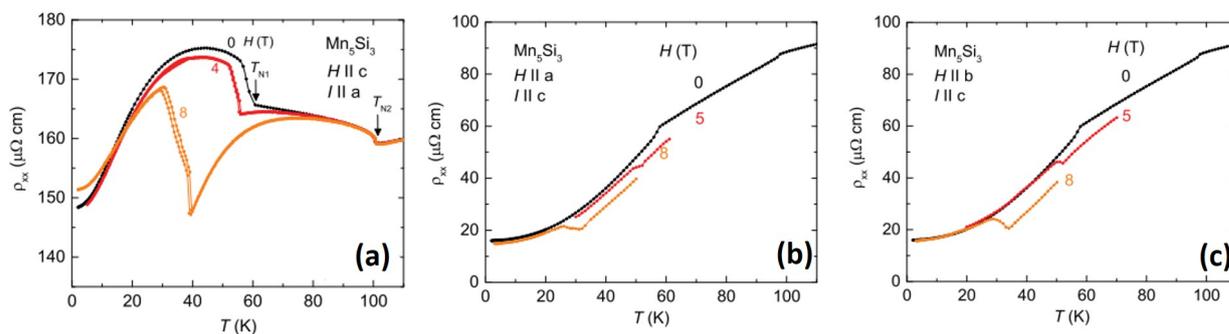


Figura 2.13: Curva de resistividade de um monocristal de Mn_5Si_3 com a corrente e o campo magnético aplicado (a) na direção do eixo- a e do eixo- c , (b) na direção do eixo- c e do eixo- a ou (c) na direção do eixo- c e do eixo- b , respectivamente. Adaptada do material de suporte da Ref. [94].

Em suma, esta seção apresentou algumas das características dos intermetálicos MnSi e

Mn_5Si_3 . No primeiro, foi discutido o papel da simetria da estrutura cristalina nas fases helimagnéticas do MnSi . No segundo, foi mostrado que as transições de fases cristalinas mediavam as transições antiferromagnéticas, tendo grande importância nas propriedades magnéticas e de transporte eletrônico do Mn_5Si_3 . Por fim, estes compostos apresentam elementos que os tornam peculiares em relação à maioria das ligas de metais de transição, o que, a priori, justifica o interesse em estudos mais profundos nesses intermetálicos.

2.4 Aspectos teóricos

Esta seção, tem por objetivo discutir, de forma sucinta, alguns aspectos teóricos importantes para o entendimento das discussões levantadas no capítulo de resultados. Inicialmente, descreve-se algumas características gerais das curvas de resistividade de metais magnéticos. Posteriormente, com uma ênfase maior no magnetismo, é apresentada, de forma objetiva, a Lei de Curie-Weiss, e o plot de Arrot.

2.4.1 Contribuições à resistividade

As curvas de resistividade podem ter diversas contribuições que dependem da temperatura como, por exemplo, elétron-fônon (ρ_{ef}), elétron-magnon (ρ_{em}) e elétron-elétron (ρ_{ee}). De acordo com a regra de Matthiessen [95] a resistividade total de um material pode ser obtida somando independentemente cada contribuição à resistividade:

$$\rho(T) = \rho_0 + \rho_{ef}(T) + \rho_{em}(T) + \rho_{ee}(T) + \dots, \quad (2.5)$$

onde cada uma delas, em alguns casos, apresenta uma lei de potência característica:

$$\rho_i(T) - \rho_0 = \Delta\rho = AT^n, \quad (2.6)$$

sendo ρ_i e n o tipo de espalhamento e o expoente relacionado, enquanto que A a sua intensidade. A saber, a baixas temperaturas, os fônons apresentam $n = 3$ ou 5 , sendo o primeiro para materiais magnéticos. A temperaturas suficientemente altas, independentemente do tipo de material, a contribuição torna-se linear ($n = 1$) [88, 91, 96]. Para a elétron-magnon (caso isotrópico) e elétron-elétron a dependência com a temperatura é a mesma (T^2) e um cuidado adicional é

necessário para distingui-las [88, 92, 93]. Por fim, essas contribuições podem ser obtidas através da linearização da Eq. (2.6) em uma dada faixa de temperatura:

$$\text{Ln}(\Delta\rho) = \text{Ln}(A) + n\text{Ln}(T). \quad (2.7)$$

Portanto, a aplicação da Eq. (2.7) aos dados experimentais, é capaz de extrair a principal fonte de espalhamento em uma dada faixa de temperatura, para os casos em que leis de potência representam a contribuição física à resistividade.

2.4.2 Lei de Curie-Weiss

Inicialmente, vale relembrar que a susceptibilidade magnética de um material paramagnético, χ_p , segue a lei de Curie[60]:

$$\chi_p = \frac{C}{T}; C = \frac{N_A \mu_{eff}^2}{3P_M k_b}, \quad (2.8)$$

onde N_A é o número de Avogadro, μ_{eff} o momento magnético efetivo, P_M o peso molecular, e k_b a constante de Boltzman. Um material ferromagnético não segue o comportamento da Eq. (2.8) e, por conta disso, Pierre-Ernest Weiss [97, 98] desenvolveu uma teoria fenomenológica capaz de descrever a susceptibilidade desses materiais. Weiss postulou a existência de um campo interno, H_w , conhecido como campo molecular, proporcional à magnetização:

$$H_w = \lambda M, \quad (2.9)$$

sendo λ , a constante de campo molecular. Portanto, o campo total seria uma combinação do campo externo mais o campo molecular ($H + H_w$), ou seja:

$$M = \chi_p(H + H_w) = \chi_p H + \chi_p \lambda M \quad (2.10)$$

$$= \frac{C}{T - C\lambda} H \quad (2.11)$$

$$= \frac{C}{T - \theta_w} H \quad (2.12)$$

$$= \chi_w H,$$

onde θ_w é conhecida como a constante de Curie-Weiss. Vale a pena ressaltar que geralmente, na Eq. (2.11), a constante $C\lambda$ é definida como o valor de T_C . Isso, justifica-se pelo fato de que

teoricamente, tanto T_C quanto θ_w possuem a mesma expressão matemática [99]. No entanto, do ponto de vista experimental, observa-se uma pequena diferença, normalmente, alguns poucos kelvin. Neste sentido, para descrição teórica de campo médio, será considerada que $C\lambda = T_C$ e, portanto, $\chi_w = \frac{C}{T-T_C}$. Porém, para ajustes experimentais, como o mostrado no capítulo de resultados, será considerado que $C\lambda = \theta_w$.

2.4.3 Plot de Arrot

O plot de Arrot tem origem na teoria de campo médio (ou campo molecular), devido à adição do termo λM , como discutido na seção anterior. A partir disso, o ponto de partida, seria a relação conhecida como Weiss-Brillouin [100, 101]:

$$M = M_0 \tanh \left[\frac{\mu(H + \lambda M)}{kT} \right], \quad (2.13)$$

onde M_0 , a magnetização espontânea à $T = 0$ K, e μ o momento magnético por átomo. Reescrevendo a Eq. (2.13):

$$\frac{\mu(H + \lambda M)}{kT} = \tanh^{-1} \left[\frac{M}{M_0} \right], \quad (2.14)$$

e assumindo a razão $\frac{M}{M_0} \ll 1$ próximo à T_C , podemos expandir a $\tanh^{-1} \left[\frac{M}{M_0} \right]$:

$$\lambda \frac{\mu M}{kT} + \frac{\mu H}{kT} = \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{M_0} \right)^5 + \dots \quad (2.15)$$

Para que seja possível obter uma equação para T_C a partir da Eq.(2.15), temos novamente que considerar que próximo a essa temperatura $\frac{M}{M_0} \ll 1$ e, portanto, termos de ordens superiores podem ser ignorados:

$$\lambda \frac{\mu M}{kT} + \frac{\mu H}{kT} = \frac{M}{M_0}. \quad (2.16)$$

Reescrevendo a Eq. (2.16), e sabendo que $\frac{1}{\chi} = \frac{H}{M} = 0$ em T_C , conclui-se que:

$$T_C = \left(\frac{\mu\lambda}{k} \right) M_0. \quad (2.17)$$

Substituindo a Eq.(2.17) na Eq.(2.15), temos que em T_C , obtemos a seguinte relação:

$$\frac{\mu H}{kT_C} = \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{M_0} \right)^5 + \dots \quad (2.18)$$

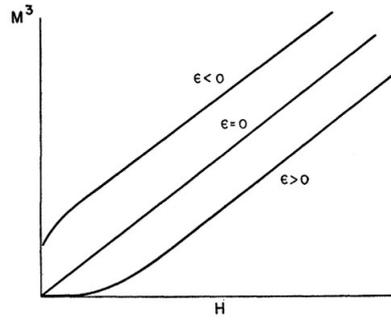


Figura 2.14: Magnetização elevada à terceira potência em função do campo magnético, para isotermas com $\epsilon > T_C$, $\epsilon < T_C$ e $\epsilon = T_C$. Retirada da Ref. [101].

De acordo com a Refs. [100, 101], a Eq. (2.18) pode ser reescrita para condições nas vizinhanças de T_C , ou seja, acima ou abaixo dessa temperatura:

$$\frac{\mu H}{kT} = \epsilon \frac{M}{M_0} + \frac{1}{3} \left(\frac{M}{M_0} \right)^3 + \frac{1}{5} \left(\frac{M}{M_0} \right)^5 + \dots, \quad (2.19)$$

onde $\epsilon = \frac{T - T_C}{T}$. A Figura 2.14, mostra o plote da Eq. (2.19) para o termo até a terceira ordem, o que é justificado experimentalmente. No exemplo da Figura 2.14, o valor de T_C , é o da isoterma cujo $\epsilon = 0$, ou seja, é identificado pela reta que passa pela origem do gráfico M^3 vs. H .

Em alguns materiais, como o MnSi, o plot de Arrot na sua forma canônica não gera linhas retas[102] e, portanto, a identificação de T_C por esse método, torna-se inviável. Para dar conta deste desvio à teoria de campo médio, costuma-se reescrever a Eq.(2.19) da seguinte forma[100, 101, 103]:

$$\left(\frac{H}{M} \right)^{1/\gamma} = \frac{T - T_C}{T} + \left(\frac{M}{M_0} \right)^{1/\beta}, \quad (2.20)$$

onde γ e β são conhecidos como expoentes críticos, que possuem os valores que tornam o plot de $\left(\frac{H}{M} \right)^{1/\gamma}$ vs. $M^{1/\beta}$ linhas retas. Para o MnSi, foi observado que os valores de $\gamma = 1.0$ e $\beta = 0.25$ correspondentes à teoria de campo médio tricrítica [102], tornam as isotermas linhas retas, sendo então possível extrair o valor de T_C ao identificar a reta que passa pela origem, como pode ser visto na Figura 2.15.

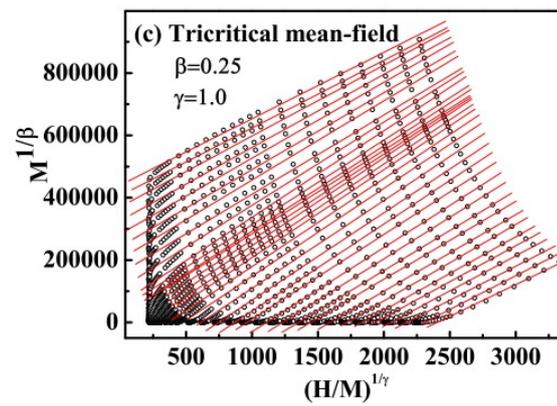


Figura 2.15: Arrot plot para o MnSi baseado na teoria de campo médio tricrítico. Retirada da Ref.[102].

Por fim, através da teoria de campo médio, foi possível deduzir uma expressão matemática capaz de representar a susceptibilidade magnéticas de materiais ferromagnéticos e extrair, através do plot de Arrot, o valor da temperatura de ordem magnética, T_C .

Capítulo 3

Métodos e Técnicas Experimentais

Este capítulo destina-se à descrição de métodos e técnicas experimentais utilizadas para produção e caracterização dos cristais e nanofios obtidos. Inicialmente, o método de nanonucleação por fluxo metálico é detalhado para um melhor entendimento de como os nanofios foram sintetizados. Posteriormente, descreve-se de forma sucinta os princípios básicos das técnicas de caracterização, acompanhado de alguns dos parâmetros utilizados.

3.1 Produção de membranas nanoporosas de Al_2O_3

As membranas nanoporosas de Al_2O_3 são muito versáteis, pois apresentam diversas aplicações em áreas distintas como, por exemplo, detecção de mercúrio em água, sensores de gás, sintetização de nanotubos e, por fim, para servir com molde para o crescimento de nanofios [54, 104, 105, 106]. Neste sentido, esse molde apresentou-se como uma opção para produzir nanofios pelo método de nanonucleação por fluxo metálico e, por isso, será detalhado nesta seção.

Em 1995, Masuda e Fukuda [107] reportaram a produção de uma membrana nanoporosa de Al_2O_3 com ordenamento hexagonal, utilizando a anodização "mole" (do inglês, *mild anodization* – MA). Apesar de conduzirem à poros com alto grau de ordenamento, seu processo consiste em duas etapas relativamente longas devido à lenta taxa de crescimento ($\approx 2\text{-}6 \mu\text{m/h}$) [108]. Além disso, o longo tempo envolvido (≈ 1 dia por etapa) torna o processo mais suscetível à variações dos parâmetros iniciais como, por exemplo, a temperatura.

Por outro lado, o processo de produção conhecido como anodização "dura" (do inglês, *hard anodization* –HA) é capaz de produzir poros ordenados a taxas muito maiores do que as possíveis para a anodização mole [108, 109], podendo alcançar poros com dezenas de microns de comprimento em somente 1 h (Figura 3.1(a)). Vale a pena ressaltar que esse processo é feito em somente uma etapa e o preço que se paga é o elevado número de defeitos na membrana produzida [109]. Para exemplificar, a Figura 3.1(a) compara a taxa de crescimento para os processos MA e HA, enquanto que a Figura 3.1(b) mostra imagens de microscopia das membranas obtidas com 2 h de crescimento. Nessa última, pode-se observar a diferença significativa entre a espessura e o diâmetro dos poros obtidos pela MA e HA.

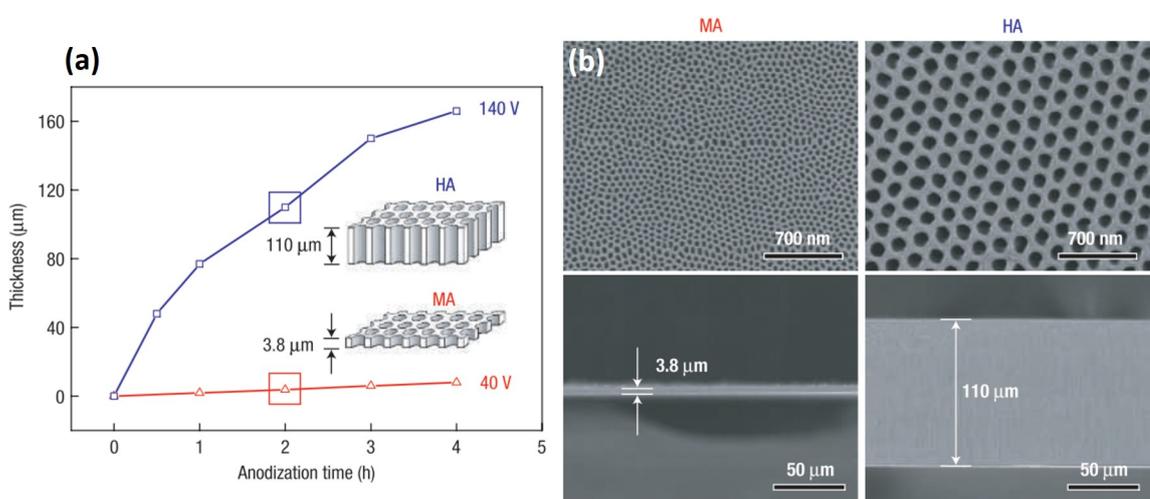


Figura 3.1: (a) Taxa de crescimento para os processos HA e MA e (b) imagem de microscopia eletrônica de varredura dos poros vistos de cima e das espessuras obtidas com 2 horas de crescimento para a HA e MA. Figuras adaptadas da Ref. [108].

À luz dos argumentos citados, o tipo de anodização que acredita-se ser o mais apropriado para o crescimento dos nanofios por fluxo é o HA, pois além de apresentar um processo mais rápido e simplificado, também gera membranas com diâmetros maiores (ver Figura 3.1(b)). A importância dessa última característica ficará mais evidente na seção 3.3. Apesar da produção da HA ser mais simples, os mecanismos químicos e os processos de formação dos nanoporos ordenados são complexos e podem ser encontrados nas Refs [108, 110, 111]. Esta seção será focada na descrição de como as membranas foram produzidas.

Para a HA foram utilizados discos de Al com pureza de 99,999%, os quais costumam vir levemente amassados de fábrica e, portanto, tensionados. A fim de aliviar as tensões, foi feito um tratamento térmico em um forno de tubo de quartzo com fluxo de N_2 para evitar oxidação. O tratamento consistiu em aquecer o disco até $400^\circ C$ e mantê-lo neste platô por 3 horas. Posteriormente, um processo de limpeza foi empregado para remoção de gordura e

impurezas de origens diversas. O passo a passo é listado a seguir :

(i) ataque químico em uma solução com 69 vol.% de H_2O , 20 vol.% de HCl , 10 vol.% de HNO_3 e 1 vol.% HF à $60\text{ }^\circ C$ por 60s;

(ii) limpeza em água destilada por, no mínimo, 2 min;

(iii) eletropolimento em solução a aproximadamente $-5\text{ }^\circ C$ com 75 vol.% de etanol e 25 vol.% de $HClO_4$ a 25 V e corrente máxima de 3 A, por 2 min;

(iv) limpeza em água destilada por, no mínimo, 2 min;

(V) limpeza de toda célula de anodização e objetos para manipulação dos discos com álcool isopropílico, acetona e água destilada, nesta ordem.

A Figura 3.2 mostra uma ilustração esquemática da célula utilizada para a anodização. O Al fica em contato elétrico e térmico com o eletrodo inferior, mantendo-os à mesma temperatura e potencial elétrico. O ácido utilizado para esta oxidação forçada foi o oxálico ($H_2C_2O_4$) 0,3 M e para iniciar a anodização o mesmo foi resfriado até $(2 \pm 1)\text{ }^\circ C$, para amenizar os efeitos da alta voltagem (descrito posteriormente). A finalidade da hélice da figura abaixo é manter toda solução à mesma temperatura e até mesmo evitar, em alguns casos, o congelamento do ácido oxálico na região do disco de Al.

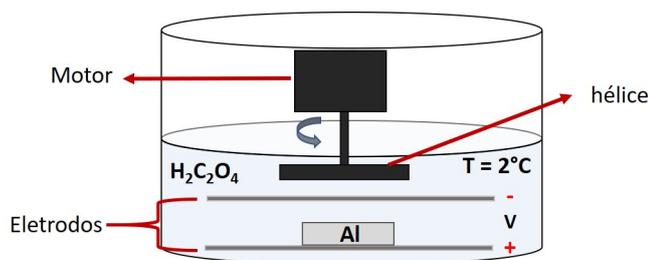


Figura 3.2: Ilustração esquemática da célula de anodização.

Apesar da HA ser um processo eficiente, a única etapa de crescimento requer cuidados devido a alta voltagem (V) envolvida, como mostrado na Figura 3.3(a). Por exemplo, ao iniciar a anodização, o disco de Al ainda metálico, conduz altas correntes (ver Figura 3.3(b)) e, portanto, a solução ácida tem um aumento significativo de temperatura como consequência do efeito Joule (ver Figura 3.3(c)). Essa dissipação de energia pode trazer vários danos à membrana, fazendo com que a mesma fique morfologicamente defeituosa. Uma maneira comumente utilizada para amenizar esse fluxo intenso de calor é manter pelos primeiros minutos de anodização uma voltagem relativamente baixa para formar uma camada fina de Al_2O_3 [110], e então aumentar

a voltagem vagarosamente a uma determinada taxa (anexo da Figura 3.3(a)). Essa etapa inicial é conhecida como pré-anodização.

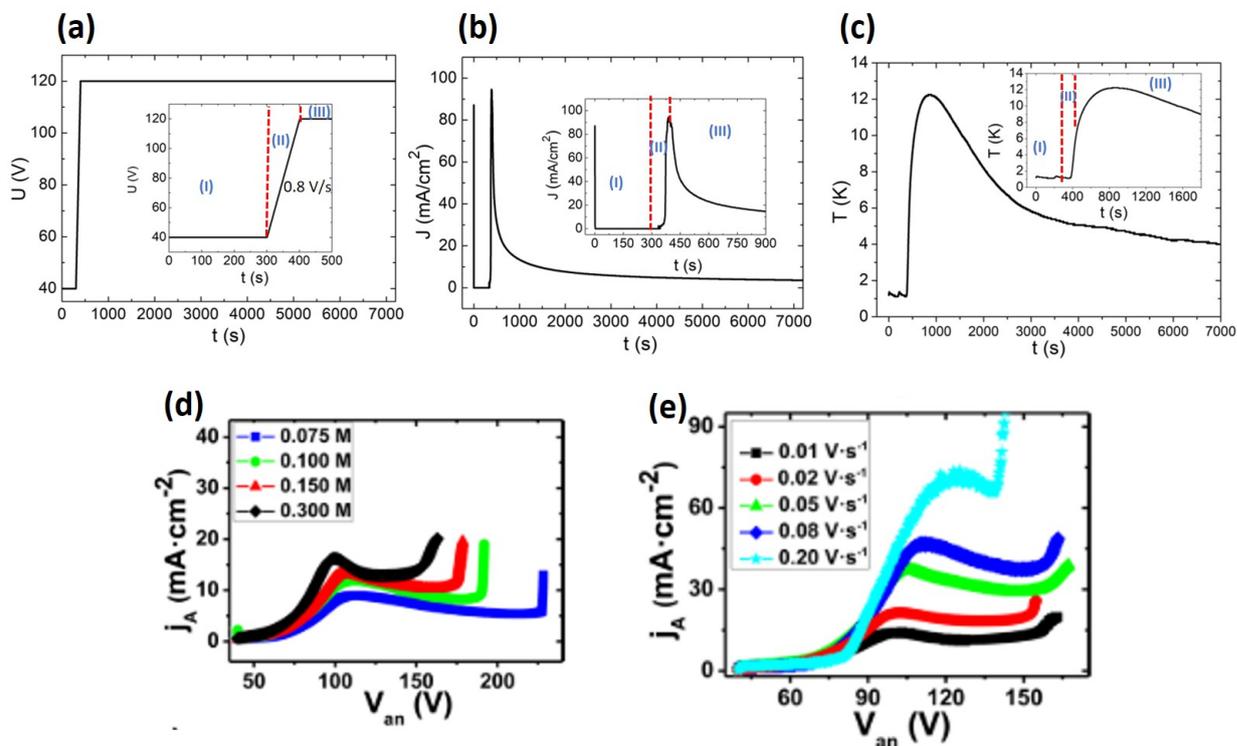


Figura 3.3: (a) Típica rampa de voltagem para a HA, enquanto (b) e (c) são a densidade de corrente e temperatura durante o processo de anodização, como consequência da aplicação da voltagem. (d) e (e) são as densidades de correntes em função da voltagem para diferentes molaridades e taxas de variação da voltagem. (a) e (b) são resultados da tese enquanto que (d) e (e) são Figuras adaptadas da Ref. [110].

Como discutido acima, a densidade de corrente (J) é um dos parâmetros chaves na HA, pois através dela podemos inferir, mesmo que qualitativamente, o que está ocorrendo durante o processo de anodização. Olhando com mais cuidado para a Figura 3.3(b), pode-se observar em $t = 0$, região (I), uma alta densidade de corrente ($\approx 90 \text{ mA/cm}^2$) que reduz rapidamente para aproximadamente zero no instante de tempo posterior. Isso indica que inicialmente ($t = 0$) o Al metálico começa a oxidar, reduzindo a corrente abruptamente. Na região (II) há novamente um aumento em J devido ao aumento da voltagem que somente atinge o máximo no início da região (III), onde torna-se constante. A partir desse instante, a densidade de corrente começa a diminuir a uma taxa relativamente menor, indicando que a camada de óxido está se tornando mais espessa.

Outro ponto importante é o comportamento da densidade de corrente em função da voltagem para uma dada molaridade do ácido oxálico e para uma dada taxa de crescimento.

Dentro dos valores apresentados na Figura 3.3(d), não há mudanças significativas, com exceção de que a voltagem máxima onde ocorre um aumento abrupto da corrente diminui. Esse efeito é devido ao rompimento da camada dielétrica (do inglês, *dielectric breakdown*) por conta da alta tensão. A vantagem em manter a maior molaridade é poder ter maior taxa de crescimento. A Figura 3.3(e) mostra novamente J em função de V na região (II), ou seja, onde há um aumento constante da voltagem. Pode-se observar que J acompanha o crescimento de V , como esperado. Com exceção da curva com taxa de 0,2 V/s, o restante apresenta praticamente o mesmo valor de voltagem para o rompimento da camada de óxido e a 120 V todas podem ser usadas com segurança. Foi ajustada, na região (II), a taxa de 0,8 V/s para as membranas produzidas neste trabalho.

As regiões apresentadas nas Figuras 3.3(a)-(c) são correspondentes àquelas marcadas na Figura 3.4(a). A região (I) e a Figura 3.4(b), que corresponde à pré-anodização, apresentam alta densidade de poros desordenados, e como já comentado em parágrafos anteriores, essa camada serve somente para evitar alta densidade de corrente na HA. Entre (I) e (II), ocorre o rearranjo dos poros para que em (III) os mesmos comecem a crescer [110]. A parte inferior do poro, que tange o substrato de Al, é a região da membrana conhecida como camada barreira (ver Figuras 3.4(a) e 3.4(c)). Nas etapas apresentadas até o momento, a membrana está fechada em ambos os lados, como mostrado na Figura 3.4 (b) e (c). Para ter acesso ao poro costuma-se abrir a camada barreira, ficando com algo similar à Figura 3.4(d). Primeiramente, o disco de alumínio é dissolvido numa solução ácida com CuCl_2 (50% de H_2O + 50% de HCl + 3,4g de CuCl_2), para então abrir a camada barreira com ataque químico de 5% de H_3PO_4 dissolvido em água destilada à 40 °C por 90 min.

Após descrever cada etapa de crescimento das membranas e abertura dos poros, vale a pena comentar o trabalho de M. Norek e colaboradores [112], que reportaram um estudo sobre o efeito da pré-anodização na organização dos poros das membranas de Al_2O_3 . Os autores observaram a morfologia dos poros através de imagens de microscopia eletrônica de varredura e o ordenamento hexagonal, que normalmente formam-se em domínios¹, utilizando a transformada de Fourier. As Figuras 3.5(a) e (b) comparam duas membranas, em que a primeira passou por um processo de pré-anodização a 40 V e a segunda foi mantida a 120 V desde o início da anodização. Nota-se visualmente que a membrana pré-anodizada tem seus poros mais definidos e, além disso, a sua transformada de Fourier tem um círculo somado a pontos discretos. O círculo indica que a região observada conteve um número apreciável de domínios. No entanto, não há tantos domínios quanto na membrana que não foi pré-anodizada, já que os

¹Neste contexto, domínio refere-se ao conjunto de poros que têm um padrão hexagonal entre si e mantêm a mesma orientação relativa em uma determinada área.

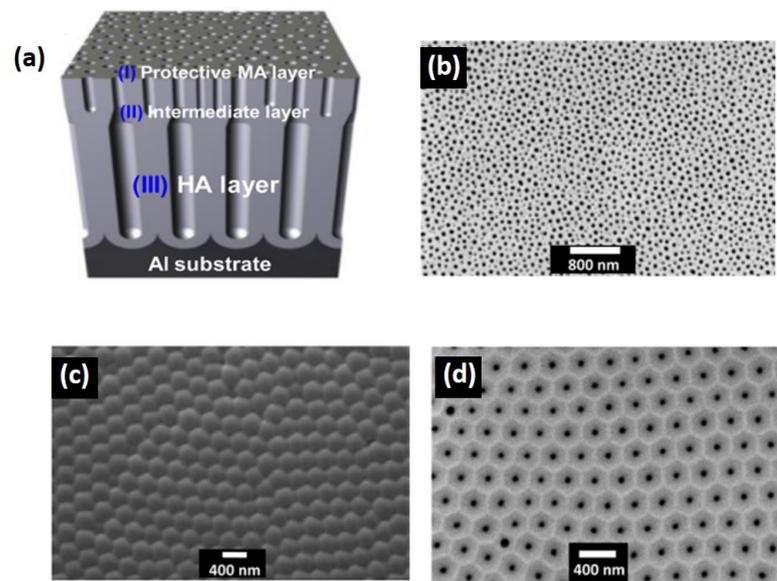


Figura 3.4: (a) Ilustração de uma membrana produzida pelo protocolo HA. (b) e (c) são as partes superior e inferior da membrana, respectivamente. (d) Mostra a parte inferior após um processo de abertura de poros.

pontos discretos relacionam-se com um ordenamento hexagonal de poros que manteve a mesma orientação por uma área relativamente grande. Portanto, a pré-anodização não somente ameniza o efeito Joule, mas também permite obter membranas com mais qualidade do ponto de vista morfológico.

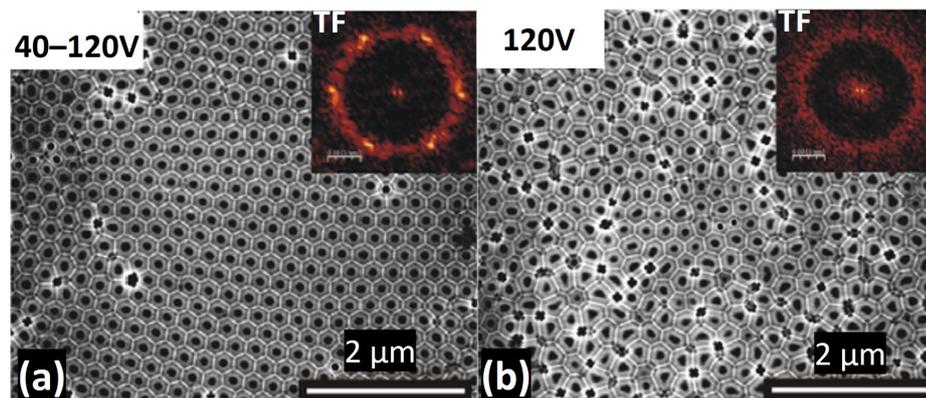


Figura 3.5: Membranas nanoporosas de Al_2O_3 com (a) e sem (b) pré-anodização. Retirada da Ref. [112].

Mesmo M. Norek e colaboradores [112] tendo testado diferentes combinações para a pré-anodização e a voltagem na HA, a combinação 40-120V conduz a membranas suficientemente boas para o crescimento pelo método do fluxo e, portanto, foi o parâmetro utilizado para todos as membranas produzidas para o crescimento de nanofios. Nesta tese foi utilizado 300 s

de pré-anodização enquanto que 6900 s para a anodização a 120 V. Após produzir as membranas com os parâmetros discutidos, as mesmas são levadas para o seguinte tratamento térmico: (i) aumentar a temperatura à 25 °C/h; (ii) permanecer em um plato de 950 °C por 250 min; (iii) resfriar também à 25 °C/h. Esse tratamento térmico tem a finalidade de cristalizar as membranas, assim tornando-as mais resistentes as altas temperaturas envolvidas no processo. Ademais, acredita-se que as paredes das membranas cristalizadas podem servir como ponto de nucleação para os nanofios.

3.2 Método do fluxo metálico

O método de nanonucleação por fluxo metálico é um tipo de crescimento térmico que consiste basicamente em dissolver os elementos da liga desejada em um metal no estado líquido, que faz o papel de fluxo. Normalmente costuma-se escolher para fluxo metais com baixo ponto de fusão e pressão de vapor [54, 113]. Além disso, outro ponto que deve-se olhar com cuidado é se o fluxo reage com alguns dos elementos envolvidos e, caso sim, se é possível evitar tal reação. A exemplo disso, o Ga é um metal interessante, pois possui ponto de fusão relativamente baixo ($\approx 30^\circ\text{C}$) e pressão de vapor de $1,5 \times 10^{-6}$ atm a aproximadamente 1200°C , sendo seis ordens de grandeza abaixo da pressão ambiente [114].

No século 19, Henri Moissan fez um dos primeiros registros de síntese pelo método do fluxo metálico na tentativa de obter cristais de diamante em fluxo de ferro [113]. Geralmente, este método conduz a monocristais facetados com hábitos cristalinos diversos. Além disso, também é conhecido por produzir cristais com poucos defeitos cristalinos e baixa tensão térmica resultante do crescimento. Entretanto, pode-se destacar como uma possível desvantagem o fato de nem sempre ser possível encontrar um bom fluxo para um determinado cristal e, se encontrado, poder haver a inclusão do mesmo na rede cristalina [115].

Um caso de interesse são as ligas intermetálicas de Mn-Si, que podem ser crescidas por diferentes fluxos como, por exemplo, Ga, Sn, Pb, Cu [116, 117]. Dentre estes, Ga pode ser uma opção promissora não somente pelas características supracitadas, mas por apresentar-se como um bom fluxo tanto para o Si quanto para o Mn. A Figura 3.6(a) mostra o diagrama de fase Ga-Si [118], onde pode-se observar que não se formam fases entre esses dois elementos. Além disso, o ponto de fusão do Si, que é 1414°C , decresce à medida em que se aumenta a porcentagem de Ga. No caso do Mn, existem várias fases que podem se formar com Ga (ver Figura 3.6(b)), tornando-o, aparentemente, uma escolha ruim para este elemento [119]. Entretanto, ao

olhar com um pouco mais de cuidado, pode-se observar que é relativamente fácil evitar essas fases para uma certa faixa de temperatura e porcentagem de Ga (região demarcada pelas linhas vermelhas pontilhadas). Neste sentido, o Ga ainda permanece como uma boa escolha. Por fim, vale a pena ressaltar que o diagrama de fase do Mn-Si [120] é relativamente simples (Figura 3.6(c)) e, portanto, o método do fluxo metálico apresenta-se com uma boa opção para crescimento desses compostos. Ademais, as fases intermetálicas MnSi e Mn₅Si₃ são formadas em altas temperaturas, facilitando a sua obtenção.

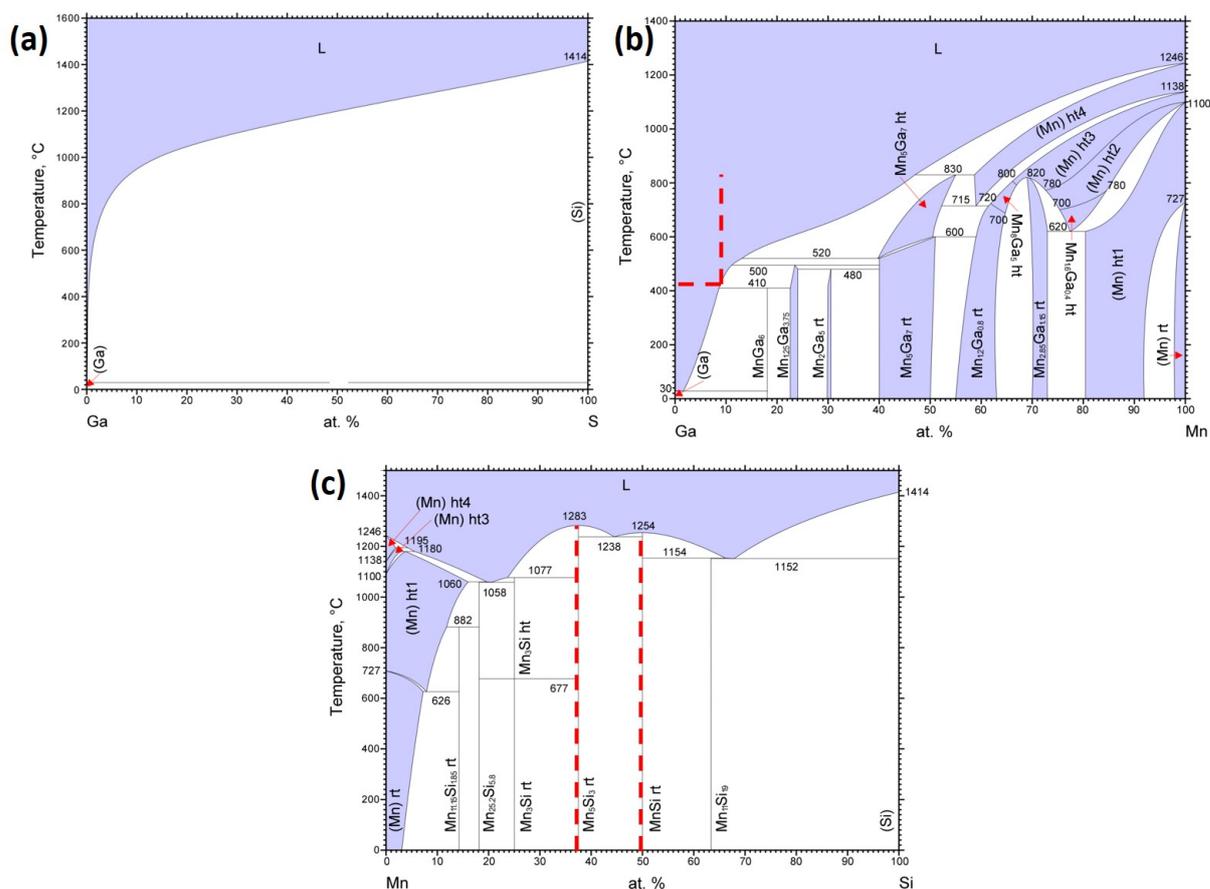


Figura 3.6: Diagrama de fase dos elementos Ga-Si (a), Ga-Mn (b), Mn-Si (c). Adaptado das Refs [118], [119] e [120], respectivamente.

Apesar de que a escolha do fluxo seja algo sutil e, às vezes, um tanto complicada, o aparato experimental requerido para o crescimento dos monocristais é relativamente simples e barato [115]. A Figura 3.7 (a) ilustra os elementos principais para o crescimento por fluxo, enquanto a (b) é uma fotografia da montagem. Primeiramente, precisa-se de um cadinho inerte aos reagentes, que neste caso é de Al₂O₃. Os elementos envolvidos mais o fluxo são pesados estequiometricamente e colocados dentro do cadinho para que sejam selados em uma ampola de quartzo sob uma atmosfera de um gás inerte, caso o reagente tenha baixa pressão de vapor. A lâ

de quartzo abaixo serve para amenizar os efeitos da expansão do cadinho (alumina neste caso) à medida que a temperatura aumenta, pois a mesma tem coeficiente de expansão térmica maior do que o quartzo. A lã de quartzo superior serve como uma peneira, que ao final do processo deixa o fluxo escoar e retêm os cristais crescidos. Após realizada a montagem leva-se o aparato ao forno para um tratamento térmico e, ao fim, costuma-se remover o fluxo em uma centrífuga. Este é o passo onde os cristais permanecem no cadinho enquanto o fluxo passa pela lã superior.

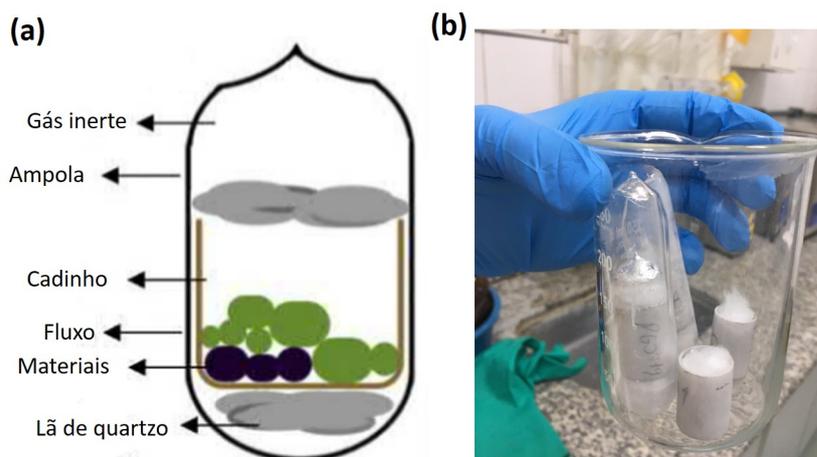


Figura 3.7: (a) Ilustração esquemática e (b) imagem da ampola com a lã de quartzo e cadinho com os elementos.

3.3 Método de nanonucleação por fluxo metálico

Em 2014, K. R. Pirota e colaboradores [57], no LMBT e GPOMS, adaptaram o método do fluxo ao incluir um molde de Al_2O_3 nanoporosa, assim dando origem ao NNFM. A diferença essencial é que esse molde é colocado no fundo do cadinho (poros voltados para o topo do cadinho) para nucleação e crescimento dos nanofios (ver Figura 3.8). Ou seja, enquanto cristais nucleam no cadinho, nanofios nucleam simultaneamente na membrana nanoporosa. Neste caso o fluxo não tem somente o papel de dissolver os solutos da solução, mas também de conduzi-los para dentro do poro.

Outro ponto importante de ressaltar na NNFM, são os diferentes ambientes proporcionados pelo cadinho e pela alumina. Em outras palavras, a pesagem estequiométrica é garantida no cadinho e não nos poros. Assim sendo, a proporção atômica de um dado elemento nos poros é totalmente dependente da dinâmica dos fluidos dos metais envolvidos. Além disso, deve-se notar que as membranas são cristalinas e, portanto, as paredes dos poros funcionam como se-

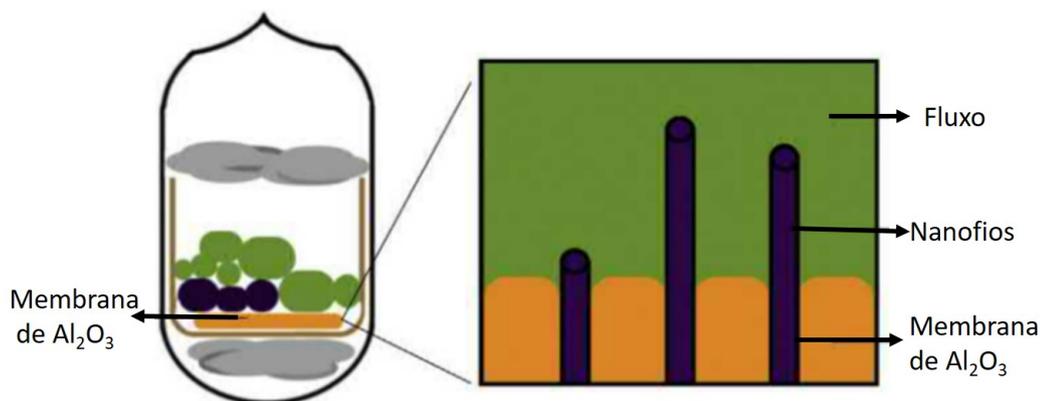


Figura 3.8: Ilustração esquemática da adaptação do método do fluxo metálico para o crescimento de nanofios pelo NNFM [54].

mentos ao apresentar vários possíveis pontos de nucleação à medida que o líquido metálico os infiltra.

Neste momento, vale a pena retornar a questão da escolha do protocolo HA para a produção das membranas. Além de todas as vantagens descritas na seção 3.1 como, por exemplo, ter uma taxa de crescimento consideravelmente alta, a HA consegue produzir de forma eficiente poros com diâmetros relativamente grandes (≈ 200 nm). Membranas produzidas por MA utilizando ácido oxálico costumam gerar poros de aproximadamente 30 nm. À vista disso, acredita-se que esta escolha favorece a penetração do fluido metálico dentro dos poros, aumentando a chance de nucleação de nanofios durante o processo.

Após a discussão dos diagramas de fases na seção 3.2 (Figura 3.6) e a introdução do NNFM na presente seção, temos os elementos necessários para discutir os parâmetros de crescimento dos cristais e nanofios. À luz dos diagramas de fases, o fluxo de Ga mostrou-se uma boa alternativa para o crescimento dos cristais de MnSi. Relembrando que esse fluxo não forma liga com o Si e, além disso, age como um bom solvente reduzindo consideravelmente o ponto de fusão desse elemento de acordo com a sua proporção relativa [118]. Para 50 at.% de Ga o ponto de fusão do Si reduz para 1200°C , sendo esta a temperatura máxima que o aparato experimental utilizado neste trabalho poderia suportar.

No caso do Mn, o diagrama de fase Mn-Ga [119] mostra que à 700°C é preciso mais de 75 at.% de Ga (25 at.% de Mn) para evitar as diversas fases cristalinas que esses dois elementos podem formar. Portanto, para o crescimento dos cristais de Mn-Si, foi escolhido 95 at.% de Ga para assegurar que todos os elementos estarão na fase líquida até a temperatura máxima do

forno e também para evitar ligas indesejáveis. Ademais, o diagrama de fase do Mn-Si [120] mostra uma linha estequiométrica em 50 at.% de cada elemento, o que sugere esta porcentagem como uma boa escolha para se obter cristais MnSi na proporção Mn:Si = 1:1. Em resumo, a proporção escolhida entre o fluxo e os reagentes (à luz dos argumentos supracitados) foi de Mn:Si:Ga = 1:1:20.

A proporção escolhida permitiu construir a rampa térmica com as seguintes características: (i) aquecimento até 1200 °C a taxa de 50 °C/h; (ii) patamar à 1200 °C por 15 horas; (iii) resfriamento até 700 °C à taxa de 2 °C/h (ver Figura 3.9). Vale ressaltar que a taxa de aquecimento do forno pelo método do fluxo padrão, (para o crescimento de cristais somente) costuma ser a mais rápida que o forno consegue alcançar: aproximadamente 200 °C/h. No entanto, como neste processo inserimos moldes de Al_2O_3 nanoporoso no fundo do cadinho, foi mantida a taxa de 50°C/h para minimizar o efeito do estresse térmico nesses moldes. Após o aquecimento, o platô de 15 h à máxima temperatura tem a finalidade de facilitar a difusão entre os reagentes e o fluxo, permitindo assim uma melhor homogeneidade da solução. Após o platô, a taxa de resfriamento relativamente lenta facilita o crescimento de grandes cristais após a nucleação, ou seja, auxilia no crescimento de monocristais. Por fim, o processo termina à 700 °C, onde, a priori, todo reagente que não formou a liga intermetálica MnSi, deveria estar no estado líquido para ser eliminado no processo de centrifuga para remoção do fluxo.

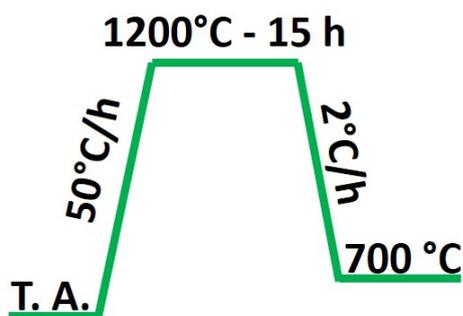


Figura 3.9: Rampa térmica para o crescimento de cristais e nanofios de MnSi.

O método de nanonucleação por fluxo metálico apresenta-se como uma alternativa viável devido ao seu aparato relativamente simples e fácil de implementar. Além disso, o mesmo é capaz de produzir uma variedade de nanofios para diversas aplicações e investigações fundamentais de sistemas unidimensionais. Para a produção dos nanofios, foram utilizados os laboratórios LMBT e GPOMS (UNICAMP).

3.4 Microscopia eletrônica

Esta seção tem por foco informar o tipo de equipamento em que as caracterizações por microscopia eletrônica foram feitas, seguidas de uma explicação sucinta sobre os princípios básicos de funcionamento de cada técnica utilizada nas caracterizações dos nanofios. Os microscópios de varredura e transmissão fazem parte do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), localizado no Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM), enquanto que o microscópio de feixe duplo, oras do Centro de Componentes Semicondutores e Nanotecnologia (CCSNano), UNICAMP, ou LNNano.

3.4.1 Microscopia eletrônica de varredura

A caracterização morfológica e a parte microestrutural foram feitas pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) FEI Inspect F50 [121]. É um microscópio cujo feixe de elétrons é gerado utilizando a combinação da tecnologia do canhão termiônico e de emissão por campo (do inglês, *field emission gun* – FEG), conhecido como *schottky field emission*.

Um dos principais tipos de imagem do MEV são as de elétrons secundários, cuja resolução nominal a 30 kV é de aproximadamente 1,0 nm. Essas imagens baseiam-se em choques inelásticos entre os elétrons do feixe (elétrons primários) com os elétrons da amostra (secundários) que estão mais próximos à superfície. Mesmo o feixe primário tendo dezenas de keV de energia, os elétrons secundários gerados têm, no máximo, 50 eV, sendo que 90% deles são ejetados com menos de 10 eV. Os elétrons ejetados que conseguem atingir o detetor são convertidos em fótons por um cintilador, os quais atingem um fotomultiplicador. Posteriormente, esse fotomultiplicador transforma os fótons em um sinal elétrico, o qual é amplificado para se tornar adequado à leitura da eletrônica do equipamento para formação da imagem [122]. Deve-se notar que o sinal é dependente do número de elétrons que chegam de uma determinada região, e como o detetor está a um certo ângulo em relação à amostra, algumas dessas regiões podem possuir mais sinal e, portanto, mais contraste.

Os elétrons que compõem a imagem geralmente são aqueles que estão a poucos nanômetros da superfície da amostra. Neste sentido, as imagens de elétrons secundários tornam-se uma ferramenta poderosa quando tem-se por objetivo observar tamanho, forma e até mesmo rugosidade dos objetos envolvidos. Ou seja, é uma técnica sensível à topografia da amostra. Por exemplo, as membranas de Al_2O_3 mostradas na Figura 3.5, é uma imagem de elétrons secundários.

Para análise microstrutural no MEV, foi utilizado um microscópio *Schottky field emission* FEI Quanta 650FEG [121]. A técnica utiliza para esta caracterização é conhecida como *transmission Kikuchi diffraction* (TKD)², cuja resolução nominal é de 10 nm. Para poder usar o TKD é necessário ter a formação das bandas de Kikuchi, que normalmente são observadas quando o feixe incidente é espalhado tanto elasticamente quanto inelasticamente pela amostra. O último é responsável pelo fundo contínuo formado por elétrons que são espalhados em todas as direções. No entanto, alguns feixes que atingem a amostra satisfazem a equação de Bragg, deixando uma linha de deficiência e gerando uma linha de excesso [123], como exemplificado na Figura 3.10(a).

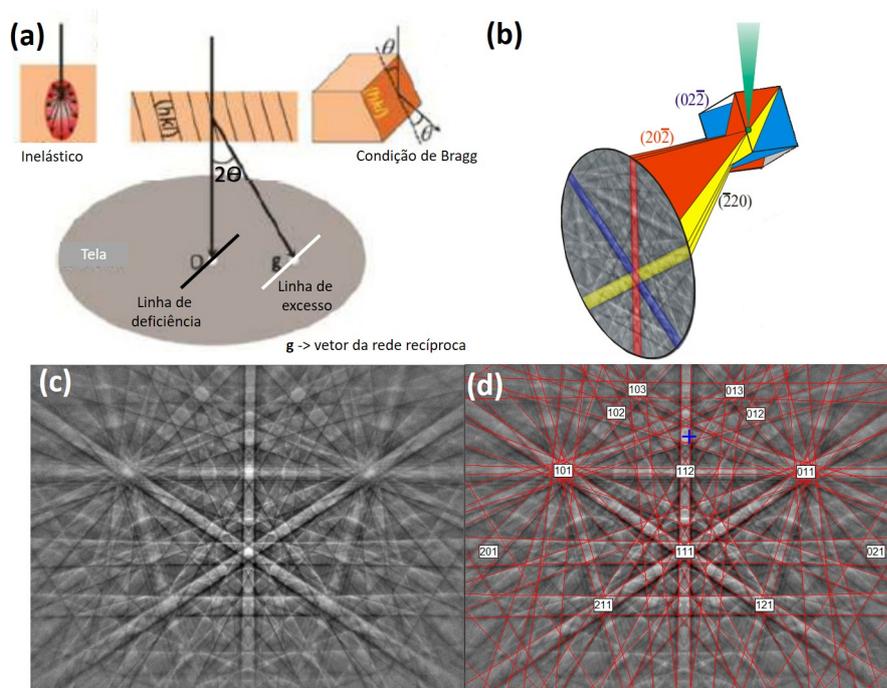


Figura 3.10: Ilustrações esquemáticas da formação das (a) linhas de excesso e deficiência e (b) das bandas de Kikuchi. (c) Bandas de Kikuchi do Si obtidas a 20 kV e (d) é a indexação desse padrão. Figuras adaptadas das Refs [123, 124, 125].

Em materiais reais existem vários planos cristalinos nos quais a condição de Bragg é satisfeita em relação ao feixe incidente (ver Figura 3.10(b)). A Figura 3.10(c) ilustra, de fato, o padrão que é obtido a partir dessa técnica, onde cada plano pode contribuir com a formação das bandas de Kikuchi. Essas bandas podem ser indexadas a partir do conhecimento prévio de alguns parâmetros do material (ver Figura 3.10(d)) e, a partir disso, pode ser obtido informações microestruturais. Ainda na Figura 3.10(d), pode-se observar índices ($[uvw]$) exatamente onde

²Para materiais *bulk*, essa técnica é conhecida como EBSD (do inglês, *Electron Backscatter Diffraction*) e o TKD é somente uma adaptação na geometria para medir amostras nanométricas por transmissão ao invés do sinal retroespalhado.

há o cruzamento de algumas das bandas de Kikuchi. Esse cruzamento é uma direção especial do cristal, conhecida como eixo de zona. Na verdade, o eixo de zona é a direção onde ocorre a interseção entre planos cristalinos. Conhecendo, no mínimo, dois vetores \mathbf{g}_{hkl} ³ da rede recíproca, pode-se obter os índices do eixo de zona considerando que $[uvw] = \mathbf{g}_{h_1k_1l_1} \times \mathbf{g}_{h_2k_2l_2}$ [123]. Na prática, temos que fornecer ao microscópio o arquivo de informação cristalográfica (do inglês, *crystallography information file* – CIF), no qual é utilizado informações do material para indexação automática.

A Figura 3.11(a) mostra uma ilustração esquemática de um material policristalino, onde as cores estão relacionadas a uma determinada orientação, enquanto a Figura 3.11(b) é um típico mapa (visto de cima) que pode ser obtido por TKD. A partir desse mapa, é possível obter diversas informações microestruturais do material. Por exemplo, pode-se saber a orientação relativa entre os grãos, distribuição de tamanho ou contorno de grão, entre outros. Vale a pena ressaltar que se o material for monocristalino, deve-se observar somente um tom de cor. Ressalto que as medidas TKD feitas durante o meu doutorado teve o suporte do Fabiano Montoro (LNNano).

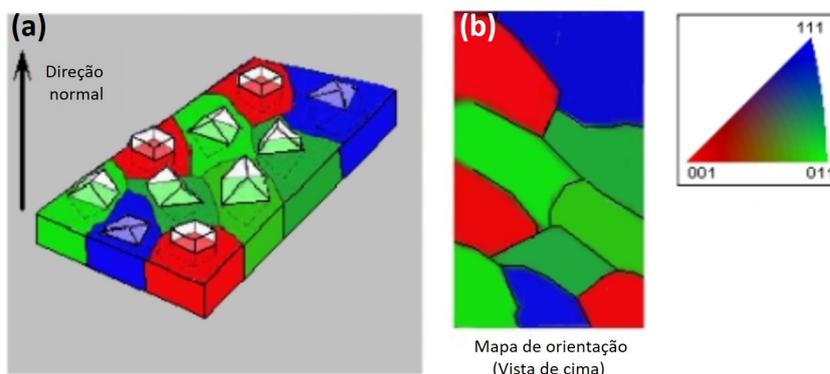


Figura 3.11: (a) Ilustração dos grãos cristalinos em um material policristalino e (b) o mapa de orientação cristalográfica vista de cima. Figura retirada da Ref. [126].

3.4.2 Microscopia eletrônica de transmissão

A estrutura cristalina dos nanofios foi resolvida pelo microscópio eletrônico de transmissão (TEM) JEM 2100F, que é um microscópio FEG [121]. A técnica utilizada foi a difração de área selecionada (do inglês, *selected area electron diffraction* – SAED), e para isto foi tomado um cuidado adicional ao utilizar um porta-amostra com dois graus de liberdade per-

³O vetor \mathbf{g} é resultado da diferença entre o vetor de onda relacionado ao feixe incidente e ao difratado, cujo módulo é igual ao inverso do espaçamento entre planos cristalinos. As letras hkl referem-se aos índices de Miller de um plano cristalográfico.

mitindo a orientação cristalográfica dos nanofios. Isto se fez necessário devido à possibilidade dos nanofios serem monocristalinos – uma vez que os cristais produzidos pela método do fluxo costumam ser. Para obter o padrão SAED, foi observado as bandas de Kikuchi para posicionar o feixe de elétrons paralelo a uma direção $[uvw]$, onde o mesmo deve entrar em condição de Bragg e gerar um padrão de pontos, como ilustrado na Figura 3.12. Foram localizados dois eixos de zona, para assim determinar univocamente a estrutura cristalina dos nanofios. Após obter os padrões experimentais, foi determinado o módulo e a direção de alguns vetores \mathbf{g} para posteriormente comparar com o padrão simulado das possíveis fases do composto Mn-Si (ver Figura 3.6(c)).

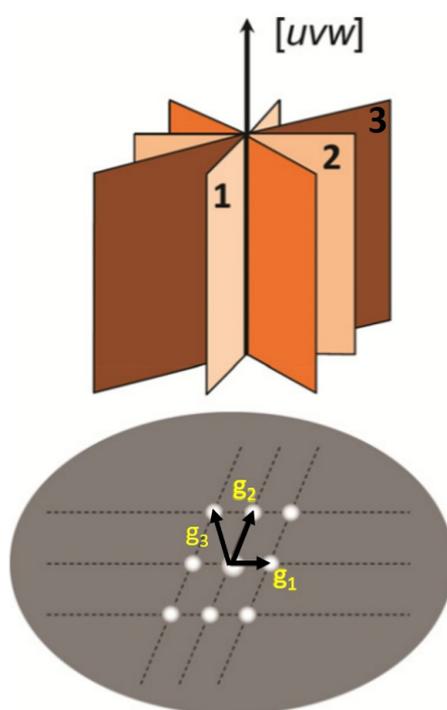


Figura 3.12: Eixo de zona em uma dada direção $[uvw]$ (acima). Padrão de difração gerado por esse eixo (abaixo). Figura adaptada da Ref. [123].

As imagens obtidas no TEM foram feitas no modo transmissão, campo claro e escuro. A primeira, que no microscópio localiza-se no plano imagem, é uma transformada de Fourier do padrão difratado na amostra abaixo da abertura SAED, que é uma região conhecida como *back focal plane*. Essas imagens são formadas pela interferência entre os feixes difratados e, por mais esse motivo, os nanofios medidos foram primeiramente alinhados pela difração. As imagens de campo claro são obtidas a partir do feixe transmitido e podem ser úteis para investigar sistemas com diferentes números atômicos. Ou seja, sistemas desse tipo possuem diferentes densidades e se diferem na transparência em relação ao feixe eletrônico. Por outro lado, as imagens de campo escuro são compostas pelos feixes difratados e, portanto, possuem informações cristalográficas.

A caracterização de composição química foi feita pela espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (do inglês, *energy-dispersive X-ray spectroscopy* – EDX). Basicamente, o feixe de elétrons transfere momento e energia para os elétrons de caroço do material criando lacunas nas camadas mais internas. Posteriormente, essas lacunas são ocupadas por elétrons de subníveis de maior energia, gerando fótons de raios-X característicos do material. Além de identificar os elementos contidos em um composto, os mapas de composição dessa técnica conseguem resolver, com precisão de 1 nm, a região ocupada por cada elemento. Ou seja, esses mapas são poderosos na resolução de sistemas híbridos. Por fim, vale a pena ressaltar que as medidas e as análises no transmissão tiveram o suporte do Dr. Jefferson Betinni (LNNano).

3.4.3 Microscópio de feixe duplo

O microscópio FEI NanoLab 200 com um nanomanipulador acoplado (ver Figura 3.13(a)) foi utilizado para transportar nanofios da membrana de alumina para grades de transmissão ou eletrodos para medidas de transporte. Basicamente, a nanomanipulação consiste em aproximar ou mesmo tocar a ponta do nanomanipulador no nanofio para capturá-lo (ver Figura 3.13(b)). Ao tocar, há uma interação atrativa, podendo ser estática ou mesmo a força de Van der Waals, que mantém o nanofio em questão preso na ponta. Ao chegar no local onde deseja-se deixar o nanofio, é preciso encostar todo o seu comprimento na superfície fazendo com que a atração, neste caso, auxilie no seu desprendimento do nanomanipulador. Essas manipulações tiveram o suporte do Fabiano Montoro e do Dr. Marcos Puydinger(UNICAMP).

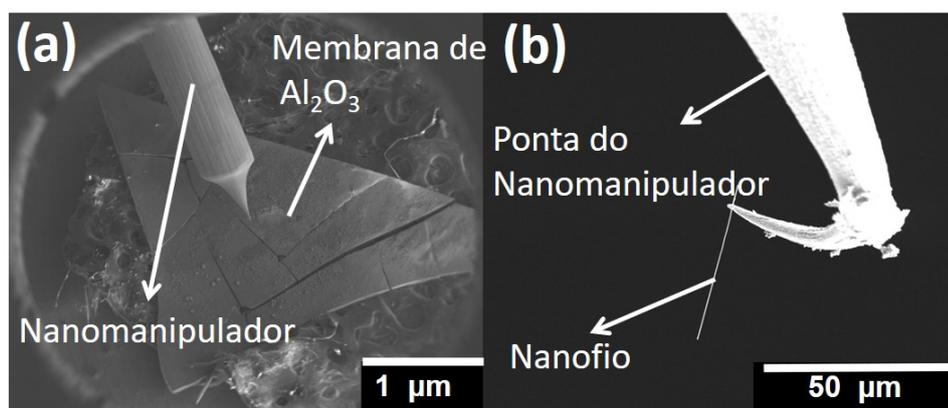


Figura 3.13: (a) Nanomanipulador sobre a membrana e (b) nanofio sendo transportado pelo nanomanipulador.

3.5 Medidas magnéticas

As medidas de magnetização em função do campo magnético ou temperatura foram feitas em magnetômetros SQUID (*superconducting quantum interference device*) dos modelos MPMS XL ou MPMS 3 da Quantum Design [127, 128], situados no LMBT. O primeiro é um magnetômetro baseado em medidas de extração, ou seja, emerge-se e retira-se a amostra de forma relativamente lenta da região entre as bobinas de detecção. O segundo, é um magnetômetro de amostra vibrante que, neste caso, a amostra vibra com uma determinada frequência entre essas bobinas. Ambos baseiam-se na lei de Faraday, que nos diz que a variação de fluxo magnético produz uma corrente induzida em um circuito fechado. Portanto, esse movimento da amostra relativo à bobina induz uma corrente elétrica que é lida e convertida em momento magnético pela eletrônica do equipamento.

Mesmo que o método de obter o sinal magnético das amostras sejam diferentes, ambos SQUIDs têm similaridades, onde a mais relevante é o sensor SQUID que fica acoplado nas bobinas de detecção. Este sensor tem por base o efeito Josephson [129], o que confere à estes magnetômetros alta sensibilidade. Em termos práticos, os magnetômetros conseguem medir amostras com sinais na ordem $(1-0,01) \mu\text{emu}$, sendo o MPMS 3 o mais sensível.

As várias isotermas magnéticas apresentadas na seção 4.1.1 para extração do valor da temperatura de ordem magnética, foram obtidas pelo SQUID de amostra vibrante. O campo de até 10 kOe foi ajustado para alterar de valor pelo modo *sweep continuously* à taxa de 10 Oe/s, na opção de *continuous measuring* para aquisição de dados. O incremento nas faixas de 25-28 e 35-40 K foi de 1 K, enquanto que de 28,1-34,9 K, 0,1 K. Já as isotermas para construção do diagrama de fase foram obtidas pelo magnetômetro MPMS-XL, com incremento de 1, 0,1 e 0,5 K na faixa de 25-30, 30,1-31,1 e 31,5-32,5 K, respectivamente, com campo máximo de 6 kOe. Como as análises destas curvas dependiam de uma derivada numérica, a medida foi feita no modo *No'Overshoot* e a tomada de cada ponto teve um tempo de espera de 10 s, para que a medida não tivesse nenhuma interferência do ponto obtido anteriormente. Vale ressaltar que a tomada de pontos no modo extração leva alguns segundos para finalizar todo o processo e, portanto, medidas sensíveis requerem cuidados adicionais. A curva de magnetização em função da temperatura também foi obtida nesse SQUID, sendo medida em modo ascendente à taxa de 0,5 K/min e 0,25 K de incremento. A medida seguiu o protocolo de resfriamento sem campo, ao iniciar a medida, foi aplicado 50 Oe.

3.6 Transporte eletrônico

Esta seção tem por foco mostrar os passos seguidos para tornar viáveis as medidas de transporte eletrônico. Primeiramente, descreve-se como os eletrodos foram produzidos e, posteriormente, a preparação que os nanofios tiveram que ser submetidos antes de serem medidos eletricamente. Por fim, são dados os parâmetros experimentais utilizados durante as medidas.

3.6.1 Eletrodos produzidos por litografia óptica

Os eletrodos utilizados para medidas de transporte eletrônico nos nanofios foram produzidos por litografia óptica no CCSNano. Primeiramente, utilizou-se um molde, conhecido como máscara, que tem por objetivo transferir o padrão presente nela para o substrato. Como substrato utilizou-se SiO₂, após cuidadosa limpeza em banho de acetona a 60 °C durante 10 minutos, seguido de banho de isopropanol a 60 °C também durante 10 minutos. Após o processo de limpeza, foram seguidas etapas pré-definidas para a confecção do eletrodo:

(i) Espalhar o resiste fotossensível AZ5206 de tom positivo sobre o substrato de Si utilizando um *spinner* a uma velocidade de 5000 rpm por 30 s;

(ii) Realizar o processo conhecido como "cura", que consiste em evaporar o solvente do resiste. Neste caso, o substrato com a camada de resiste foi levado a uma chapa pré-aquecida à 90°C por 95 s para evaporação do solvente;

(iii) Expor o resiste à radiação ultravioleta ($\lambda = 405$ nm) por 1 segundo sem uso de máscara;

(iv) Realizar novo processo de "cura". o substrato com o resiste foi levado para a chapa à 110°C por 45 s. Este passo serve para densificar o resiste;

(v) O resiste é exposto novamente à radiação ultravioleta por 15 s. Entretanto, desta vez, é utilizado a máscara para que somente regiões específicas sejam sensibilizadas.

(vi) Revelar o resiste. Isto é feito com uma solução conhecida como *metal ion free* (MIF) para dissolver as regiões onde o resiste foi sensibilizado pela radiação ultravioleta. O processo leva 15 s;

(vii) Depositar um metal, que nesse caso, foi Pt. Este passo foi realizado em uma eva-

poradora assistida por feixe de elétrons.

(viii) Realizar o processo conhecido como *lift-off*. Este processo consiste em mergulhar o SiO_2 em um solvente, neste caso, acetona. O solvente solubiliza o resiste remanescente sob o metal nas regiões não sensibilizadas pela radiação UV, permitindo a remoção da Pt depositada nessas regiões.

Ao fim, é obtido o eletrodo mostrado na Figura 3.14(a). As grandes regiões retangulares de Pt servem para soldar um fio metálico ao suporte de medidas do PPMS (*Physical Property Measurement System*), como mostrado na Figura 3.14(b). Para a solda, utilizou-se um fio de composição Al:Si = 99:1 (porcentagem atômica), os quais foram soldados por uma microsoldadora do modelo West Bond 747677E [130], situado no Laboratório de Multiusuários do Instituto de Física "Gleb Wataghin"(LAMULT). Ressalto que os eletrodos foram produzidos durante o doutorado do Dr. Marcos Puydinger.

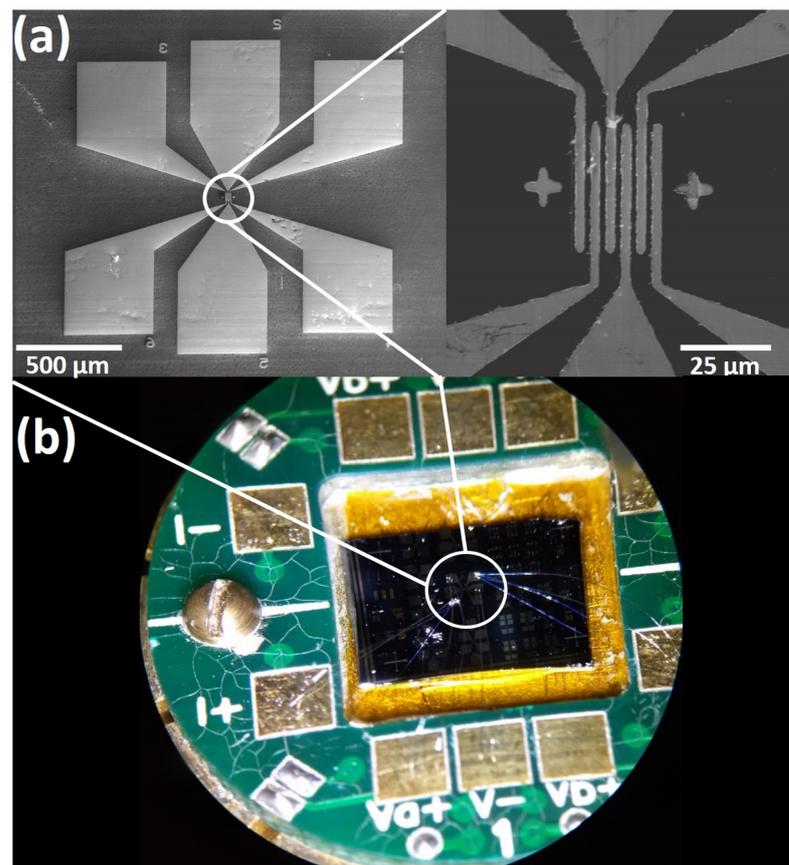


Figura 3.14: (a) Eletrodo de Pt para medidas de transporte eletrônico em nanofios. (b) Eletrodo no suporte de medidas elétricas conectados pelo fio após micro solda.

3.6.2 Preparação das amostras para medida de transporte eletrônico

No capítulo 4, seção 4.2, é mostrada uma medida de campo claro (Figura 4.6(d)), onde foi observado uma camada relativamente espessa de óxido na casca dos nanofios, o que, a priori, é um impedimento a medida elétrica por não conduzir eletricidade e isolar o núcleo do nanofio. Por esse motivo, foi necessário desenvolver um processo que fosse ao mesmo tempo simples e nos permitisse caracterizar os nanofios eletricamente. Esta etapa foi desenvolvida em conjunto com o Dr. Marcos Puydinger.

O processo de preparação de amostra iniciou-se com a nanomanipulação do nanofio da superfície da membrana nanoporosa de Al_2O_3 para o eletrodo de Pt, como ilustrado na Figura 3.15 (a) e (b). Vale a pena ressaltar que mesmo já obtendo uma certa experiência neste tipo de manipulação para as medidas de microscopia de transmissão, neste caso, o desafio encontrado foi muito maior, pois os nanofios tinham que ser depositados em cima dos eletrodos contactando, no mínimo 4, dos 6 disponíveis. Ou seja, quanto mais perpendicular os nanofios fossem deixados em relação aos eletrodos, mais garantido seria o uso dos mesmos (ver Figura 3.16 (a) e (d)).

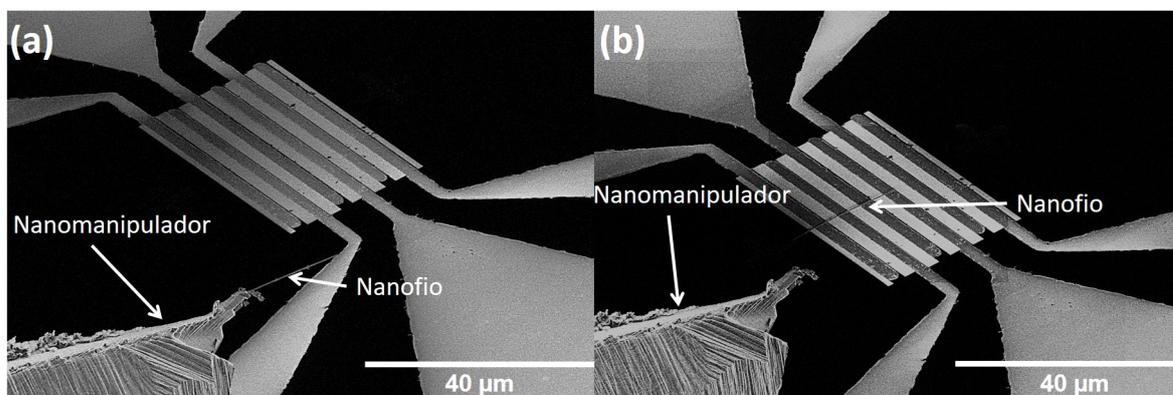


Figura 3.15: (a) Nanofio sendo transferido para o eletrodo e em (b) o nanofio depositado sobre o eletrodo.

O segundo passo consistiu em um processo de desbaste da camada de óxido no nanofio, sendo somente na região onde haveria de ter contato elétrico com os eletrodos (Figura 3.16(b) e (e)). Para isso, um feixe de íons de Ga^+ de 30 keV e 10 pA de corrente foi incidido sobre a superfície do nanofio para remover essa camada. Posteriormente, foi utilizado um gás precursor para deposição de Pt-C induzida pelo feixe de íons sobre a região desbastada e o eletrodo fazendo uma conexão elétrica (Figura 3.16(c) e (f)). Este processo de deposição é conhecido como FIBID (*focused ion-beam-induced deposition*). Apesar de ter utilizado o feixe de íons

para decompor as moléculas do gás precursor, o feixe de elétrons, à primeira vista, também funcionaria. No entanto, de acordo com a Ref. [131], a quantidade de Pt no processo FIBID é de aproximadamente 19-30 at.%, enquanto que no FEBID (*focused electron-beam-induced deposition*), 11-17 at.%. Por esse motivo que foi optado por utilizar FIBID ao invés de FEBID.

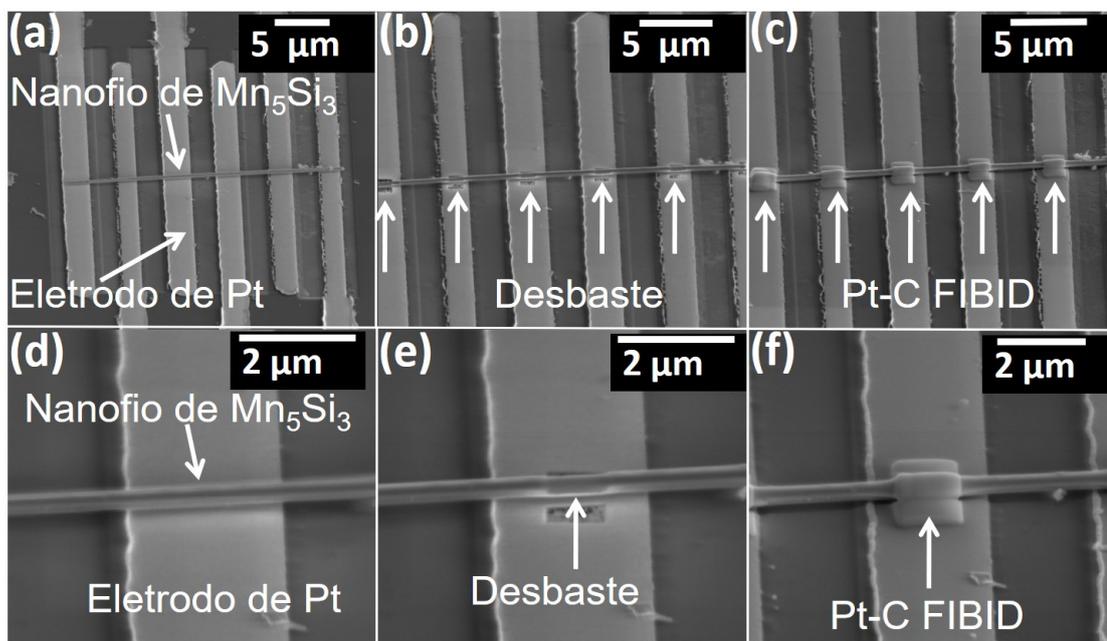


Figura 3.16: Processo de desbaste. (a)-(c) Mostra um nanofio sobre o eletrodo e a região de desbaste e deposição de Pt-C, respectivamente. (d)-(e) Ampliação de cada etapa do processo anterior.

Ao fim, para verificar o sucesso do processo empregado, foram obtidas curvas de corrente *versus* tensão ($I \times V$) a fim de observar o comportamento do mesmo. As Figuras 3.17(a) e (b) mostram as curvas obtidas a 2 e 300 K, respectivamente, a corrente máxima de $0,8 \mu A$ para um nanofio de 450 nm de diâmetro. Mesmo em uma grande faixa de temperatura o comportamento de ambas as curvas é linear, caracterizando um comportamento ôhmico. Além disso, as resistências de 17,0 e 77,5 Ω a 2 e 300 K, respectivamente, são valores razoáveis considerando a distância entre as pontas V^+ e V^- ($\approx 4 \mu m$) e o diâmetro do nanofio (450 nm). Portanto, o processo empregado para viabilizar medidas de resistividade em função da temperatura foi um sucesso e nos permite obter curvas de resistividade entre 2-300 K com segurança.

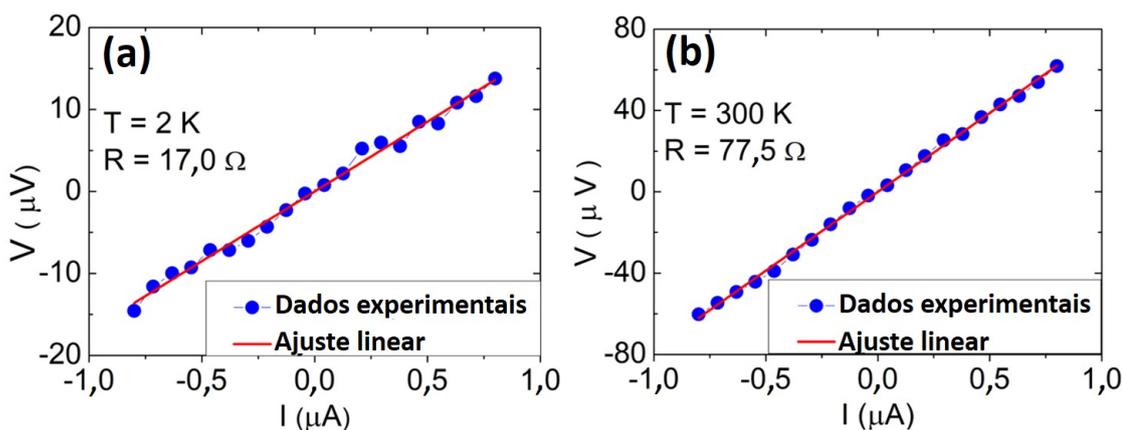


Figura 3.17: Curvas $I \times V$ a 2 e 300 K para um nanofio de 450 nm de diâmetro.

3.6.3 Curva de resistividade elétrica

As curvas de resistividade elétrica dos cristais foram feitas pelo método 4 pontas, diretamente com a interface de um PPMS Model 6000 da Quantum Design. Primeiramente, os cristais foram quebrados e polidos até ficarem com uma espessura de $\approx 1\text{ mm}$. Após, foram soldadas quatro pontas, as quais foram testadas aos pares, para verificar o contato elétrico, e assim aumentar o nível de confiança durante a medida. Após, foi aplicada uma corrente de 5 mA e ajustado 0,5 K de incremento para aquisição de dados. Os mesmos foram coletados enquanto a temperatura diminuía de 300 até 2 K. Nesta etapa foram medidos três cristais.

No caso dos nanofios, as medidas também foram tomadas pelo método de 4 pontas, porém, neste caso, foi utilizado um eletrômetro Keithley 2400 para fonte de corrente contínua e medidas do gradiente de potencial elétrico. Primeiramente, para obter a resistência dos nanofios, foram extraídos os coeficientes angulares das curvas $I \times V$, as quais continham 30 pontos. A corrente máxima aplicada foi aquela cuja curva de resistividade apresentava o menor ruído. Por exemplo, 0,3, 0,8 e 1,0 μA nos nanofios de 180, 450 e 800 nm, respectivamente.

Para controlar a temperatura nas medidas de resistividade, utilizou-se o sistema criogênico do PPMS, onde também era possível aplicar campos magnéticos de até 9 T. Tanto o PPMS quanto o Keithley tiveram uma interface comum previamente programada no Labview. Foi utilizado o incremento de temperatura de 1 K, e a resistência foi medida duas vezes a cada temperatura para calcular uma média. A tomada de pontos foi no modo descendente, ou seja, diminuindo a temperatura desde 300 até 2 K. Neste caso, foram medidos 2 nanofios de 180 nm e 1 de 450 e 800 nm.

Em suma, este capítulo descreveu o método de produção dos nanofios e as técnicas de

caracterização morfológica, estrutural, magnética e de transporte eletrônico. Em cada parte foram mostrados os fundamentos básicos de cada técnica, seguidas dos parâmetros experimentais utilizados. Portanto, este capítulo de métodos e técnicas experimentais dá base aos resultados apresentados e discutidos na seção de resultados e discussão (capítulo 4).

Resultados e Discussão

Neste capítulo, serão apresentados e discutidos os resultados principais referentes aos cristais de MnSi e dos nanofios de Mn₅Si₃. Para os cristais de MnSi serão mostradas caracterizações morfológica, estrutural, magnética e de resistividade elétrica. Com exceção da parte magnética, foram feitas as mesmas caracterizações para os nanofios de Mn₅Si₃, com a adição de mapas de composição química.

4.1 Cristais de MnSi

A partir da rampa térmica discutida na seção 3.3, foram obtidos cristais macroscópicos, os quais estão sendo mostrados na imagem de microscopia óptica da Figura 4.1(a). Os cristais possuem hábitos cristalinos semelhantes e facetas bem definidas. Além disso, eles são relativamente grandes (20-125 nm³) sendo 1560 vezes maiores do que os já reportados para o mesmo fluxo de Ga, os quais apresentaram volume máximo de 0,08 nm³ [116, 117]. Para confirmar a estrutura cristalina, a estequiometria e se de fato os cristais são monocristalinos, foram feitas medidas de difração de raios-X para monocristais em um difratômetro Rigaku XlabMini, com radiação MoK α ($\lambda = 0,71073$ nm), no Laboratório Multiusuário de Cristalografia Estrutural da USP de São Carlos. De acordo com as Figuras 4.1(b)-(d), onde são apresentadas medidas para os planos cristalinos HK0, H0L e 0KL, infere-se que os cristais são, de fato, monocristalinos, já que pode-se observar pontos discretos. Através do refinamento dos dados pelo software Cry-sAliPro, a estrutura cristalina foi confirmada como cúbica simples ($\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$) com Mn-Si na proporção 1:1, pertencendo ao grupo espacial P2₁3. Os parâmetros de rede obtidos foram a

$= b = c = 4,5402 \text{ \AA}$ e, conseqüentemente, volume da célula unitária $V = 93,59 \text{ \AA}^3$. Esses valores são próximos aos parâmetros previamente reportados para o MnSi [132], diferindo em 0.4%.

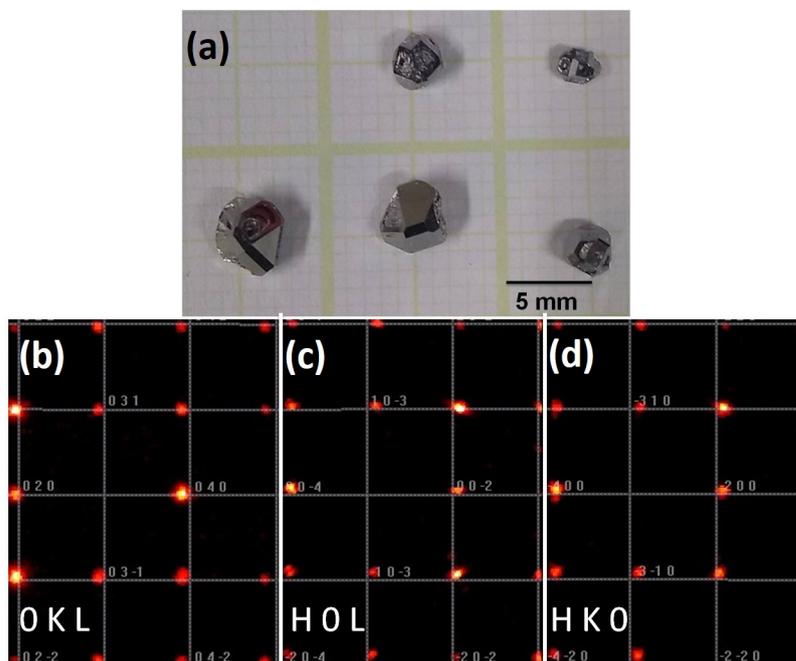


Figura 4.1: (a) Cristais obtidos a partir dessa rampa. (b)-(d) Difração de monocristal exibido através dos três planos, HK0, HOL e OKL.

Portanto, foram obtidos cristais macroscópicos de MnSi com ótima qualidade cristalina. Porém, medidas alternativas como, por exemplo, a de resistividade, podem fornecer informações adicionais sobre os cristais produzidos. Além disso, as medidas de magnetização podem sugerir, mesmo que de forma indireta, informação sobre a qualidade do cristal, como será discutido na seção 4.1.1.

4.1.1 Comportamento elétrico

Medidas de resistividade no padrão quatro pontas foram feitas para eliminar a resistência de contato e assim medir somente a contribuição dos cristais de MnSi. Como esperado, a resistividade do MnSi decresce com a diminuição da temperatura, caracterizando um comportamento metálico (Figura 4.2(a)). Além disso, a transição magnética da fase desordenada para a ordenada é responsável pela mudança de derivada abrupta em torno de 30 K. A partir da linearização dos dados experimentais (ver Figura 4.2(b)) foi confirmada a dependência quadrática (T^2) ($\leq 18 \text{ K}$), que neste caso, indica que a interação elétron-elétron é a fonte de espalhamento mais importante nesta faixa de temperatura. Essa dependência está de acordo com trabalhos previa-

mente publicados [133, 134, 135].

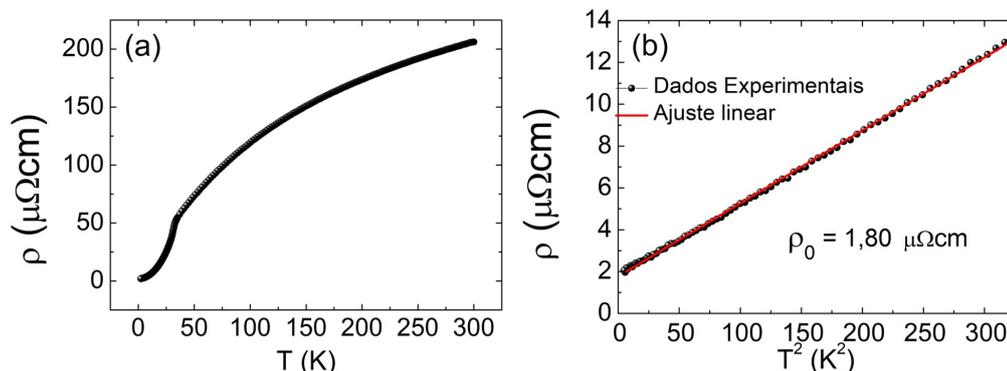


Figura 4.2: (a) Medida de resistividade do cristal de MnSi entre 300-2 K. (b) Linearização da curva de resistividade a temperaturas menores que 18 K.

Um parâmetro que normalmente é utilizado para quantificar a qualidade do cristal via esse tipo de medida, é a razão da resistividade residual (RRR) que, neste caso, é definida pela razão entre as resistividades à 2 e 300 K ($\rho(300 \text{ K})/\rho(2 \text{ K})$). Assim sendo, foi obtida $\text{RRR} \approx 110$, o que é um valor relativamente alto, sugerindo um cristal de boa qualidade cristalina [136]. No entanto, as Refs [134, 137, 138] reportam valores de RRR na faixa de 30-243, mostrando que eles possuem esse parâmetro aumentado em até 59%. Vale a pena relembrar que em alguns casos se faz um tratamento térmico para aumentar o valor de RRR [139], o que não foi o caso do cristal crescido nesta tese. Infelizmente, não foi encontrada informações desse tipo nas referências citadas, o que impede uma comparação mais precisa.

Por fim, o cristal de MnSi crescido com fluxo de Ga apresentou comportamento elétrico similar a outros cristais previamente publicados. A partir da extração da razão da resistividade residual, verificou-se que foi obtido um cristal com boa qualidade cristalina, mesmo não tendo apresentado o maior RRR. A partir das observações em relação à qualidade do cristal, é desejável observar a influência disso nas medidas de magnetização, o que será apresentado na seção 4.1.2.

4.1.2 Comportamento magnético

A curva de magnetização (M) em função da temperatura (Figura 4.3(a)) foi medida utilizando o protocolo *zero-field-cooling* (ZFC), que consistiu em resfriar a amostra na ausência de campo magnético (H) desde a temperatura ambiente até 2 K, para então coletar os dados de magnetização sob um campo fixo, e aumentando a temperatura até 60 K. A partir da parte

paramagnética da curva ZFC, ou seja, acima da temperatura de Curie (T_C), foi ajustada a lei de Curie-Weiss [60]. Através desse ajuste, foram obtidos os parâmetros $\mu_{eff} = (2,0 \pm 0,1)\mu_B$ e $\Theta_w = (29,5 \pm 0,5)$ K. O momento efetivo, μ_{eff} , que é um parâmetro que não é fortemente dependente da qualidade cristalina do cristal, está de acordo com os demais reportados para o MnSi produzido por outras técnicas [58, 139, 140]. Entretanto, o valor da constante de Weiss, Θ_w , é aproximadamente o valor de T_C dos cristais reportados na literatura, o que geralmente deveria ser menor. Este parâmetro é conhecido por fornecer uma medida da intensidade da interação magnética e, portanto, o seu valor mais elevado para o material produzido neste trabalho pode ser interpretado como um cristal com poucos defeitos cristalinos. Por exemplo, T. Ou-Yang e colaboradores [58] estudaram cristais de Mn_xSi produzidos pelo método de Bridgman com diferentes níveis de vacância de Mn, e, para $x = 0,99$ e $0,978$, eles apresentaram $\Theta_w = (25,11 \pm 0,01)$ e $(16,83 \pm 0,02)$ K, respectivamente. Ambos os valores são menores do que o reportado para os cristais produzidos neste trabalho, sugerindo que, no nosso caso, os cristais possuem menos vacâncias de Mn e, assim, melhor qualidade.

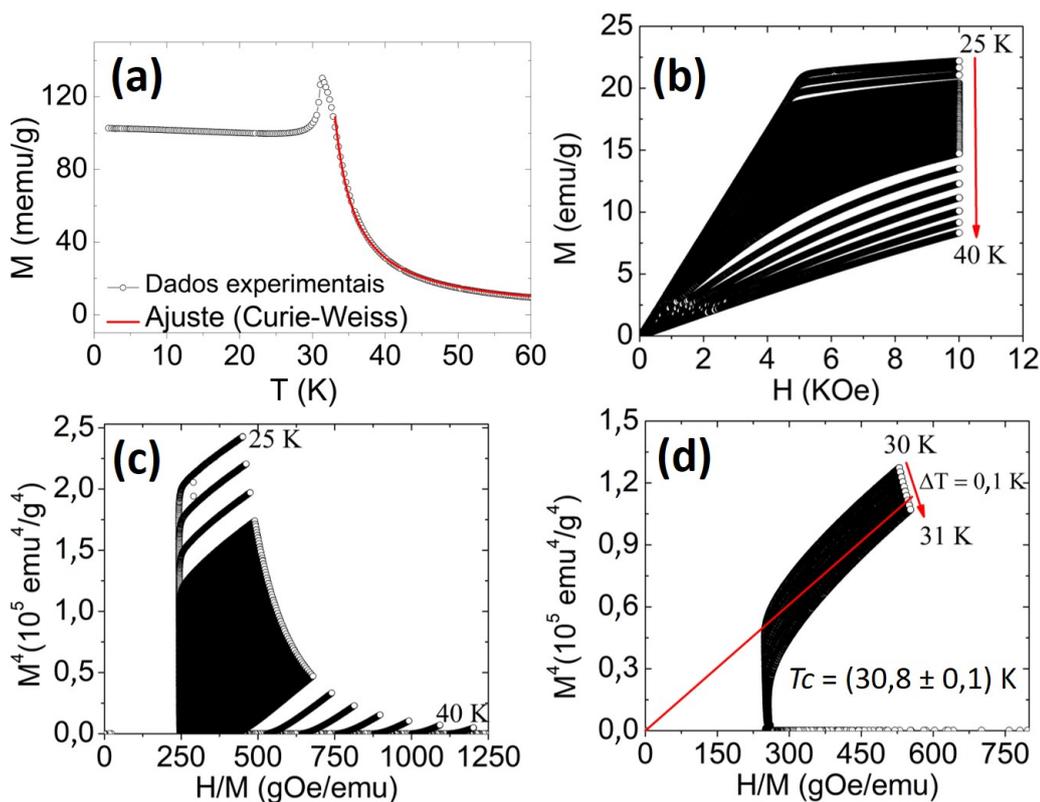


Figura 4.3: (a) Magnetização em função da temperatura na faixa de 2-60 K. (b) Magnetização em função do campo magnético para temperaturas entre 25-40 K. (c)-(d) Plot de Arrot obtido através das isotermas magnéticas e (d) ampliação da região entre 30-31 K.

Para estimar T_C nestes cristais, foram medidas várias curvas de magnetização em função do campo magnético aplicado a temperaturas na faixa de 25-40 K (ver Figura 4.3(b)). Estas

isotermas magnéticas permitiram obter T_C através do plot de Arrot modificado, dado pela teoria de campo médio tricrítico, já que o plot de Arrot padrão, no caso do MnSi, não torna-se linear a altos campos, assim impossibilitando a extrapolação dessa região por uma reta cuja origem fornece o valor de T_C [102]. As Figuras 4.3 (c), (d) mostram este plot e uma ampliação na região entre 30-31 K, respectivamente, onde a linha vermelha indica a isoterma que a extrapolação da reta passa pela origem, ou seja, é a que fornece o valor de $T_C = (30,8 \pm 0,1)$ K. Para fins de comparação, no trabalho de T. Ou-Yang et al. [58] citado acima, o cristal com $x = 1$ apresentou 27,4 K.

Além disso, C. Dhital e colaboradores [140] reportaram medidas de magnetização para cristais de MnSi crescidos pelo método do fluxo, para observar o efeito da possível dopagem do fluxo nas propriedades desses cristais. A conclusão desse artigo foi que os fluxos de Al e Ga dopam o cristal em aproximadamente 4 e 1%, respectivamente, substituindo alguns átomos de Si da rede. Esta dopagem gera uma pressão química negativa de modo a aumentar o parâmetro de rede em até 0.1%, e o valor de T_C . Embora tenha-se observado um acordo razoável entre o parâmetro de rede refinado (erro de 0.4%) dos cristais da Figura 4.1(a) e o da Ref. [132], não há como incluir ou excluir a possibilidade de dopagem pelo fluxo, já que os cristais são crescidos em uma solução saturada de Ga. Ademais, o efeito da pressão química nos cristais crescido nesta tese, pode estar abaixo da margem erro do refinamento dos dados de raios-X. Por outro lado, foi mostrado via magnetização que os cristais possuem os menores níveis de vacância de Mn, o que também influencia o valor de T_C , de maneira a reduzi-lo. Portanto, acredita-se que no caso dos cristais desta tese, ambas hipóteses contribuem para o aumento de T_C : dopagem pelo fluxo de Ga; e baixo nível de vacância de Mn.

Por fim, algumas isotermas magnéticas foram utilizadas para construir o diagrama de fase magnético do MnSi. Como previamente discutido na seção 2.1, a interação de Dzyaloshinskii-Moriya permite que o MnSi seja um material helimagnético, o qual apresenta fases magnéticas como a helicoidal, cônica, ferromagnética (induzida pelo campo magnético) e skyrmions [24]. Para mapear as fases magnéticas foi feita a derivada das isotermas, pois estas são mais sensíveis às variações na magnetização (ver Figura 4.4(a)).

Para exemplificar, a Figura 4.4 (b) identifica os limites das fases citadas acima, onde H_{C1} é o limite superior da fase helicoidal, H_{C1} - H_{C2} compreende a fase cônica, H_{C2} é o limite inferior da fase ferromagnética induzida e H_{A1} - H_{A2} delimita a fase de skyrmions. O diagrama de fase mostrado na Figura 4.4(c) apresenta todas as fases esperadas para este composto [24]. No entanto, a fase de skyrmions está deslocada para maiores temperaturas em aproximadamente 3 K [24, 139, 141]. Esse resultado é consistente com o fato de o cristal apresentar um T_C alto,

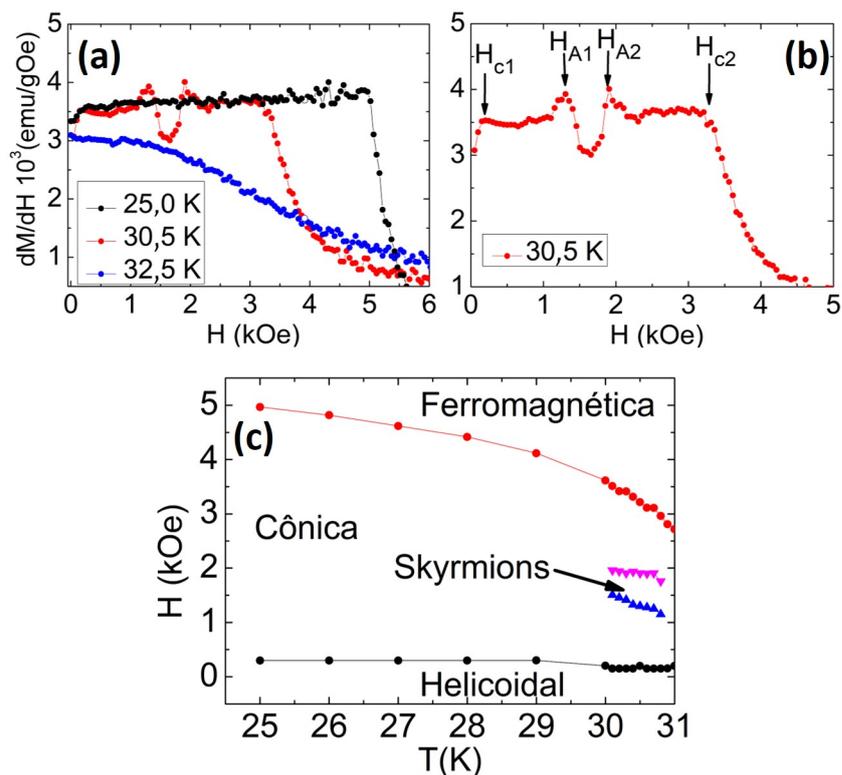


Figura 4.4: (a) Derivada em relação ao campo magnético para as temperaturas de 25,0, 30,5 e 32,5 K. (b) Identificação dos campos H_{C1} , H_{C2} , H_{A1} e H_{A2} na derivada da isoterma obtida à 30,5 K. (c) Diagrama de fase magnético do MnSi obtido a partir das derivadas das isotermas a diferentes temperaturas.

pois para materiais 3D, essa fase só se estabiliza próximo a essa transição devido às flutuações de spins [61, 142].

Em resumo, os resultados mostraram a obtenção de grandes monocristais de MnSi produzidos pelo método do fluxo. Isto posto, concluiu-se que a rampa térmica e a proporção entre o fluxo e os reagentes seriam bons candidatos para o crescimento de nanofios de MnSi a partir da adaptação do método de crescimento por adicionar o molde de Al_2O_3 nanoporosa ao cadinho (seção 3.3). Entretanto, todas as tentativas que foram realizadas em que nanofios foram nucleados, resultaram na estequiometria Mn:Si = 5:3. Neste sentido, a comparação entre as propriedades do *bulk* e nanofios ficou inviabilizada. Vale ressaltar que um estudo mais específico variando as proporções entre os reagentes foi iniciado para a obtenção dos nanofios de MnSi. No entanto, devido ao isolamento social causado pela pandemia do Covid-19, as amostras obtidas não puderam ser analisadas durante o meu último ano do doutorado.

Não obstante, nanofios de Mn_5Si_3 possuem grande interesse tecnológico devido às possíveis aplicações em nanoeletrônica, como já descrito na introdução. Sendo assim, eles

também se tornaram bastante interessantes para esta tese de doutorado, principalmente do ponto de vista do transporte eletrônico. À vista disso, as próximas seções mostram caracterizações morfológicas e microestruturais detalhadas seguidas de medidas de resistividade elétrica.

4.2 Nanofios de Mn_5Si_3

A partir desta seção serão mostrados os resultados referentes aos nanofios de Mn_5Si_3 . Como já mencionado, serão apresentadas as caracterizações morfológica e de composição química seguida pela parte estrutural. Por fim, medidas de resistividade em função da temperatura para diferentes diâmetros serão mostradas e discutidas.

4.2.1 Síntese e caracterização morfológica dos nanofios

A Figura 4.5(a) mostra a imagem de elétrons secundários de alguns nanofios (indicados pelas setas brancas) sobre a superfície do molde de Al_2O_3 , sintetizados a partir da rampa térmica utilizada para crescer os cristais de MnSi (Figura 4.1(a)). Vale notar que os nanofios observados foram encontrados deitados sobre o molde (ampliação na Figura 4.5(b)) e uma possível hipótese é de que os nanofios são ejetados dos poros durante o processo de centrifugação.

Ainda na Figura 4.5(a) pode ser notado que há uma variação significativa de diâmetro dos nanofios e, para condensar e exemplificar essa observação, foram construídas as distribuições de diâmetros desses fios e do molde de Al_2O_3 (ver Figuras 4.5(c) e (d)). Como esperado, os poros do molde têm diâmetro médio $\langle D_{Al} \rangle = (170 \pm 10)$ nm. No entanto, mesmo a distribuição dos nanofios tendo apresentado um máximo à $\langle D_n \rangle = 95$ nm, foram observados diâmetros muito maiores do que os dos poros, como mostrado nas Figuras 4.6(e)-(g). Além disso, alguns poucos nanofios apresentaram uma variação abrupta em seu diâmetro (ver Figura 4.5(h)). Por fim, os nanofios sintetizados são longos, apresentando comprimento na faixa de 10-60 μm , e razão de aspecto entre 100-740.

Com respeito às observações supracitadas têm-se as seguintes hipóteses: (i) os nanofios que apresentam diâmetros iguais aos dos poros tiveram todo seu crescimento dentro do poro; (ii) nanofios que tiveram seu ponto de nucleação na extremidade superior do poro mantêm seu crescimento com diâmetro uniforme; (iii) durante o crescimento alguns nanofios excedem o tamanho do poro e ganham mais um grau de liberdade, o radial, e, portanto, crescem também

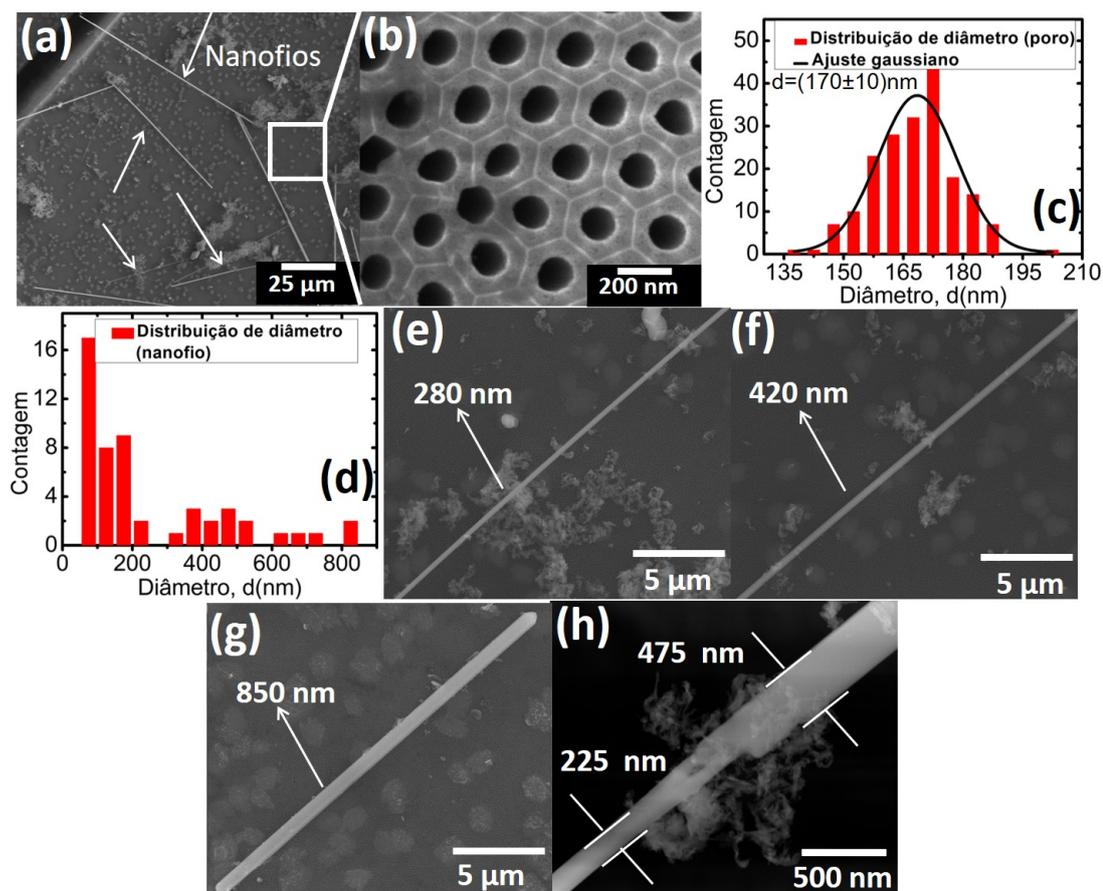


Figura 4.5: (a) Nanofios sobre o molde de Al_2O_3 e (b) ampliação da vista de cima dos poros da região indicada pelo quadrado branco (fora de escala). (c) e (d) distribuição de diâmetros do molde e dos nanofios. (e)-(g) Nanofios com diâmetros de 280, 420 e 850 nm. (h) Variação do diâmetro em um nanofio.

nesta direção.

Para prosseguir com a caracterização dos nanofios através da microscopia eletrônica de transmissão, os mesmos foram manipulados da membrana de Al_2O_3 para uma grade de cobre e carbono específica para TEM. As medidas de campo claro nas Figuras 4.6 (a) e (b) mostram que o nanofio observado possui um estrutura do tipo núcleo-casca, sendo de aproximadamente 85 nm o diâmetro da parte interna e 15 nm a camada externa. Além disso, essa medida é sensível ao número atômico e, portanto, a diferença de contraste entre o núcleo e a casca sugere que os mesmos sejam constituídos de compostos com densidades diferentes e consequentemente, composições. Adicionalmente, outro nanofio de diâmetro maior ($d = 280$ nm) foi observado (ver Figura 4.6(c)) para assim verificar se a casca era uma característica do crescimento ou somente uma camada presente nos nanofios de diâmetros menores. Como mostrado na Figura 4.6 (d), esse nanofio apresentou em torno de 10 nm de casca, o que mostra que a mesma não está

somente presente nos diâmetros menores, mas provavelmente é uma característica geral do sistema crescido.

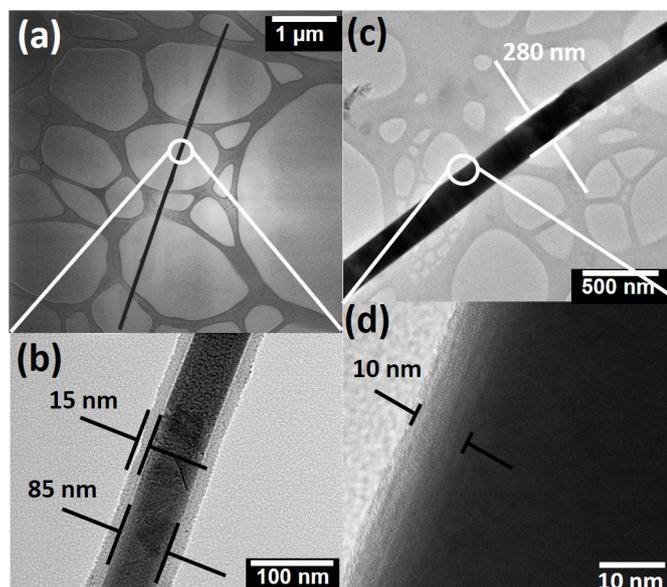


Figura 4.6: (a) Imagem de campo claro de um nanofio de 85 nm sobre uma grade de carbono e (b) uma ampliação do círculo branco (fora de escala) neste nanofio. (c) imagem de campo claro de um nanofio de 280 nm e (d) a ampliação da região do círculo branco (fora de escala).

Portanto, uma alternativa para investigar os elementos presentes no sistema núcleo-casca, são medidas de composição química como, por exemplo, a espectroscopia de raios-X característicos que está detalhada na seção a seguir.

4.2.2 Análise de composição química via espectroscopia de raios-X característicos

Para investigar mais profundamente as observações à respeito da composição do sistema núcleo-casca dos nanofios, espectros de raios-X característico foram obtidos nas regiões mostradas na Figura 4.7(a)-(f), e está sendo resumida na Figura 4.7(g). A tabela 4.1 resume os elementos observados para o nanofio da Figura 4.6(a). Como esperado, foram observadas as bordas do Mn, Si, O, e Ga, que foi o fluxo utilizado. O sinal de C e Cu é provavelmente proveniente da grade de TEM, pois ela é constituída desses elementos. O Cr também foi observado, no entanto, em baixa concentração ($\approx 0,7$ at.%), estando abaixo da incerteza típica de medias de EDS (≈ 4 at.%). Além disso, não houve fontes desse elemento em nenhuma etapa do crescimento dos nanofios e, portanto, esse sinal foi desconsiderado nas análises. Possível-

mente, a borda do Cr deve estar relacionado com a soma de três fótons de Si-K $\alpha_{1,2}$ (1,7 keV) que chegaram simultaneamente ao detector.

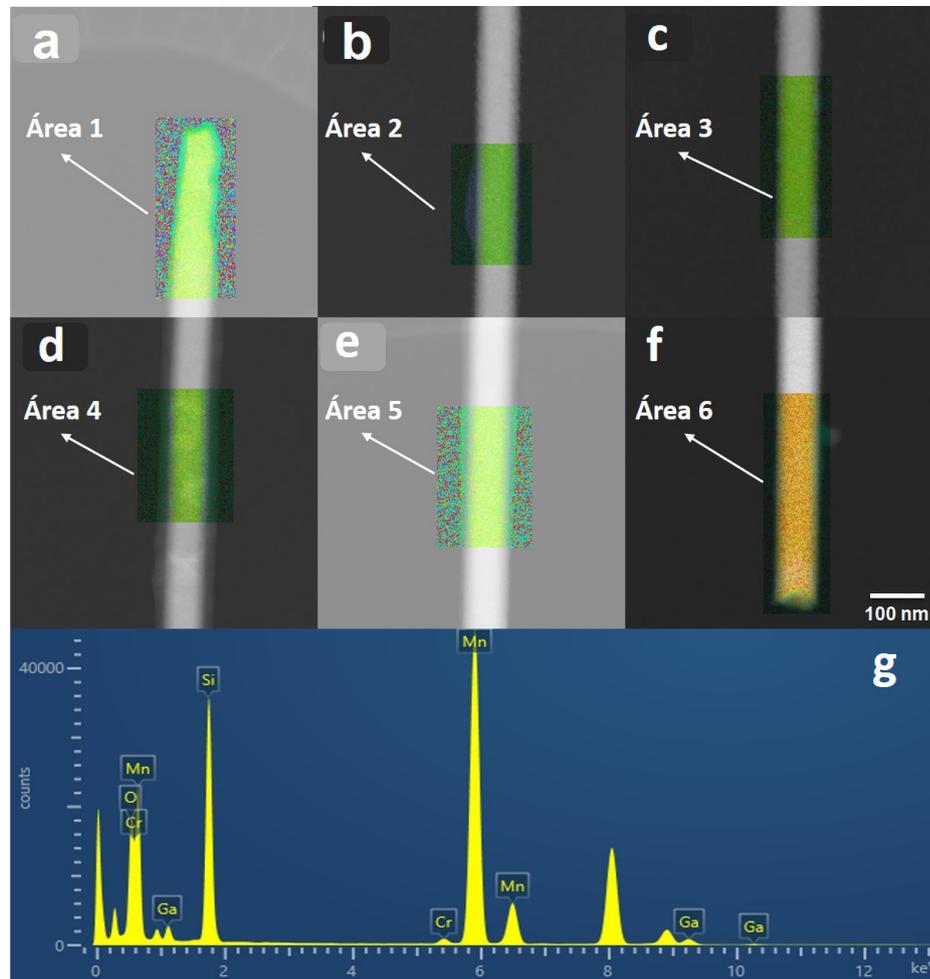


Figura 4.7: (a)-(f) Regiões de onde foram obtidas os espectros raios-X característicos. (g) Espectro obtido na área 2.

	Mn	Si	Ga	O	C	Cu	Cr
K$\alpha_{1,2}$(keV)	5,9	1,7	9,2	0,5	0,2	8,0	5,4
Kβ_1(keV)	6,4	1,8	10,2	—	—	8,9	0,5
Lα_1(keV)	0,6	—	1,1	—	—	—	—

Tabela 4.1: Bordas dos elementos observados no nanofio.

Posteriormente, para localização espacial dos elementos, imagens de campo escuro foram extraídas e utilizadas como referência (Figura 4.8(a)), seguidas dos mapas de composição (Figuras 4.8(b)-(e)) para todas as regiões mostradas na Figura 4.7. Inicialmente, para facilitar a discussão, os mapas a seguir são referentes à área 5 da Figura 4.7(b). Primeiramente, pode-se

observar que a imagem de campo escuro e os mapas relativos ao Si, O e Ga possuem aproximadamente a mesma área, enquanto que o Mn possui área visivelmente menor. Além disso, pode-se notar que o mapa para o O e o Ga é menos intenso no núcleo do que nas bordas, sugerindo que os mesmos estejam na superfície externa do nanofio. Para detalhar melhor essas observações, a mistura das cores dos elementos é mostrada nas Figuras 4.8(f)-(h). Nota-se que

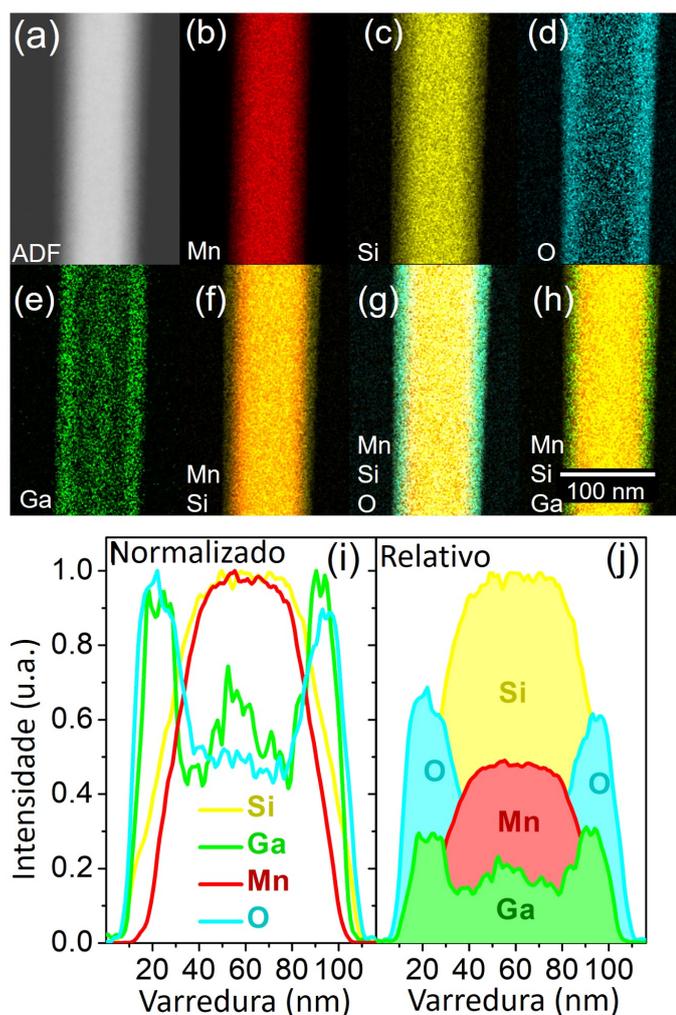


Figura 4.8: (a) Imagem de campo escuro e (b)-(e) mapa de EDX, onde todas são referentes à área 5 da Figura 4.7. (e)-(f) Mistura das cores dos elementos Mn, Si, O e Ga. (i) e (j) são as varreduras normalizada e relativa do padrão de intensidade de cada elemento, respectivamente.

nessas três imagens o Mn evidencia-se somente no núcleo junto ao Si, enquanto que os demais elementos (incluindo o Si) aparecem claramente na casca do nanofio. Ademais, a integração da intensidade das áreas de cada elemento, tanto a normalizada quanto a relativa, apontam na mesma direção. A figura normalizada, onde o pixel mais intenso de cada elemento é igualado à unidade, indicou mais uma vez o Mn na parte central, enquanto o Si, que também aparece nesta parte, estende-se mais lateralmente. O Ga e O são claramente muito intensos nas bordas e me-

nos no núcleo. A figura relativa, onde cada pixel foi dividido pelo valor do pixel mais intenso, confirma esta última observação e deixa mais clara a região de interseção de cada elemento. Portanto, todas essas observações sugerem que o núcleo do nanofio seja composto pelo Mn e Si, enquanto que a casca, por SiO_2 e Ga_2O_3 , já que são os óxidos mais estáveis para estes compostos. Além disso, através da varredura, foi possível calcular a espessura média da camada de óxido, sendo 5 nm de Ga_2O_3 e 8 nm de SiO_2 , totalizando 12 nm. Vale a pena ressaltar que se chegou à mesma conclusão na análise feita para as outras 5 áreas mostradas na Figura 4.9.

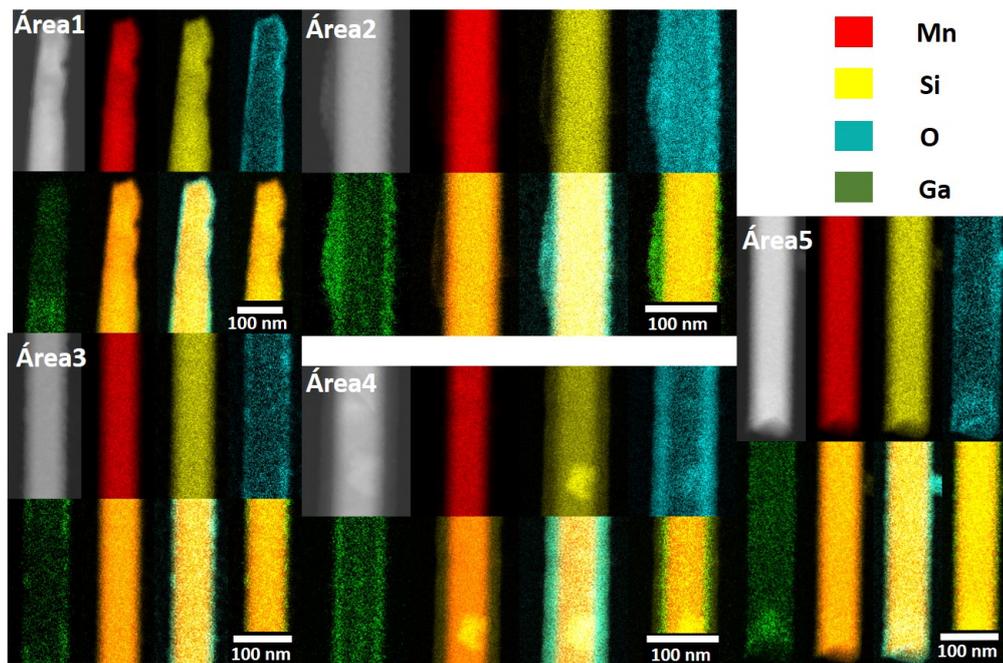


Figura 4.9: Mapa de EDS das áreas 1, 2, 3, 4, 6 seguindo a mesma legenda e combinação de mistura das cores que representam os elementos da Figura 4.8.

Além de ter conhecimento da posição espacial que cada composto ocupa, também é desejável estimar a estequiometria do núcleo, que é a parte de interesse nesse trabalho. Entretanto, o fato de o Si estar tanto no núcleo quanto na casca, requer uma análise mais cuidadosa para obter a proporção correta entre ele e o Mn. Neste sentido, a proporção entre o Mn e Si obtidos a partir dos fótons que chegam ao detector do EDX pode induzir a conclusões erradas, já que não há distinção entre os fótons de Si provenientes da casca ou do núcleo. Portanto, para obter a proporção correta foi preciso subtrair a contribuição dos fótons de Si vindos da casca, como explicado abaixo:

A concentração de Mn medida, C_{Mn} , é dado por [143]:

$$C_{Mn} = \frac{A_{Mn}}{A_{Mn} + A_{Si}^{Núcleo} + A_{Si}^{Casca}}, \quad (4.1)$$

onde $A_{Si}^{Núcleo}$ e A_{Si}^{Casca} são as áreas do núcleo e da casca, respectivamente, e $A_{Mn}^{Casca} = A_{Mn}$ é a área do Mn. No entanto, a concentração de Mn desejada somente deve levar em conta o Si do núcleo:

$$C_{Mn}^* = \frac{A_{Mn}}{A_{Mn} + A_{Si}^{Casca}}. \quad (4.2)$$

Vale a pena ressaltar que as áreas do núcleo, tanto do Mn (A_{Mn}) quanto do Si ($A_{Si}^{Núcleo}$) são exatamente as mesmas e, portanto:

$$C_{Mn}^* = C_{Mn} + C_{Mn} \frac{A_{Si}^{Casca}}{2A_{Si}^{Núcleo}}. \quad (4.3)$$

A partir da correção nas porcentagens atômicas dada pela Eq. (4.3), a concentração média do Mn e Si é (64 ± 4) e (36 ± 4) at.%, respectivamente. A porcentagem feita para cada área (ver Figura 4.7) está sendo mostrada na tabela 4.2. Por fim, vale ressaltar que o valor médio é o mais representativo para o nanofio, pois a cada área, além da incerteza intrínseca da técnica, tem outros fatores como, por exemplo, a forma do nanofio, a posição relativa ao detector, que podem aumentar a incerteza em cada área, fazendo com que haja uma aparente variação entre os elementos ao longo do nanofio.

	Mn (at. %)	Si (at. %)
Área 1	70	30
Área 2	60	40
Área 3	60	40
Área 4	62	38
Área 5	63	37
Área 6	66	34
Média	63,5	36,4
Desvio padrão	3,9	3,9

Tabela 4.2: Porcentagem atômica entre o Mn e o Si após a subtração dada pela Eq. (4.3).

4.2.3 Análise microstrutural

Após toda a análise de espectroscopia de raios-X característicos, onde a proporção entre os elementos do núcleo foi estimada, medidas de difração de elétrons foram necessárias para

ao mesmo tempo resolver a estrutura cristalina do nanofio e verificar a estimativa feita pelo EDX. Para esse objetivo a difração de área selecionada foi a opção utilizada, já que é capaz de responder às duas questões citadas. Sendo assim, foram escolhidas três regiões distintas ao longo do nanofio da Figura 4.6(a) para, além de resolver a estrutura cristalina, também observar a sua homogeneidade. A Figura 4.10 mostra a região onde a abertura ((a)-(c)) do microscópio posicionou-se em relação ao nanofio e os padrões obtidos ((d)-(f)) através da área selecionada. Como pode ser visto, não há variação do padrão de difração ao longo do nanofio, confirmando que não nuclearam outras fases cristalinas além da presente nos difratogramas.

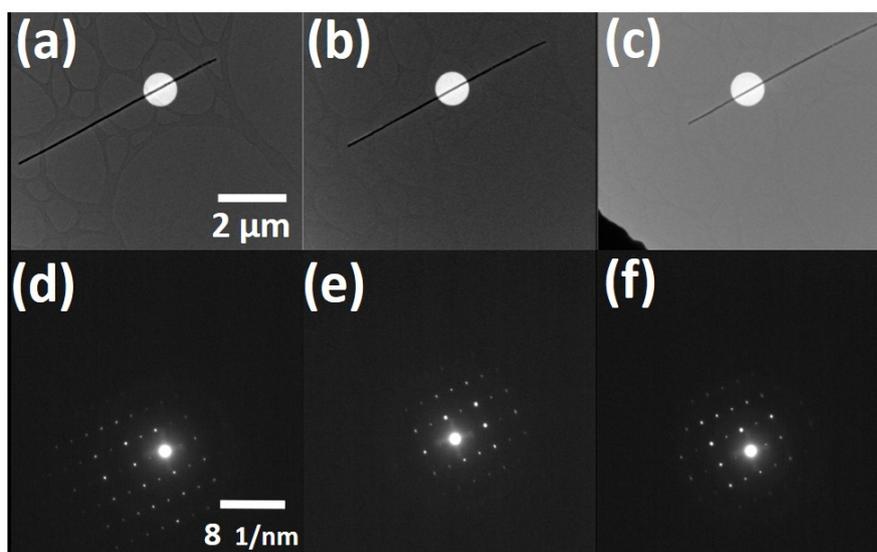


Figura 4.10: (a)-(c) Área selecionada pela abertura do microscópio ao longo do nanofio e (d)-(f) suas respectivas difrações de área selecionada.

Em seguida, outro eixo de zona, totalizando dois, foi encontrado para eliminar qualquer chance de ambiguidade na determinação do composto e estrutura cristalina (ver Figuras 4.11(a) e (b)). A partir da análise dos padrões SAED simulados, foi verificado que os dados experimentais correspondem aos eixos de zona [320] e [210] simulados (Figuras 4.11(c) e (d)) do composto intermetálico Mn_5Si_3 , cuja estrutura cristalina é hexagonal e pertence ao grupo espacial $P6_3/mcm$. Os parâmetros de rede calculados foram $a = b = (6,9 \pm 0,3) \text{ \AA}$ (plano basal) e $c = (4,9 \pm 0,3) \text{ \AA}$, onde todos estão em acordo com os parâmetros fornecidos pela literatura [144]. Ademais, ao comparar a orientação do nanofio com a do padrão de difração mostrados nas Figuras 4.11(e) e (f) conclui-se que a direção de crescimento é [0002], coincidindo com o eixo-c do nanofio. Por fim, o mesmo experimento foi repetido para um nanofio de 280 nm de diâmetro para observar se houve uma evolução da estrutura cristalina com o diâmetro. Novamente, foram encontrados dois eixos de zona (ver Figura 4.12) que foram novamente ajustados com os padrões simulados do Mn_5Si_3 . Portanto, essa verificação sugere que a estrutura

crystalina mantém-se independente do diâmetro do nanofio.

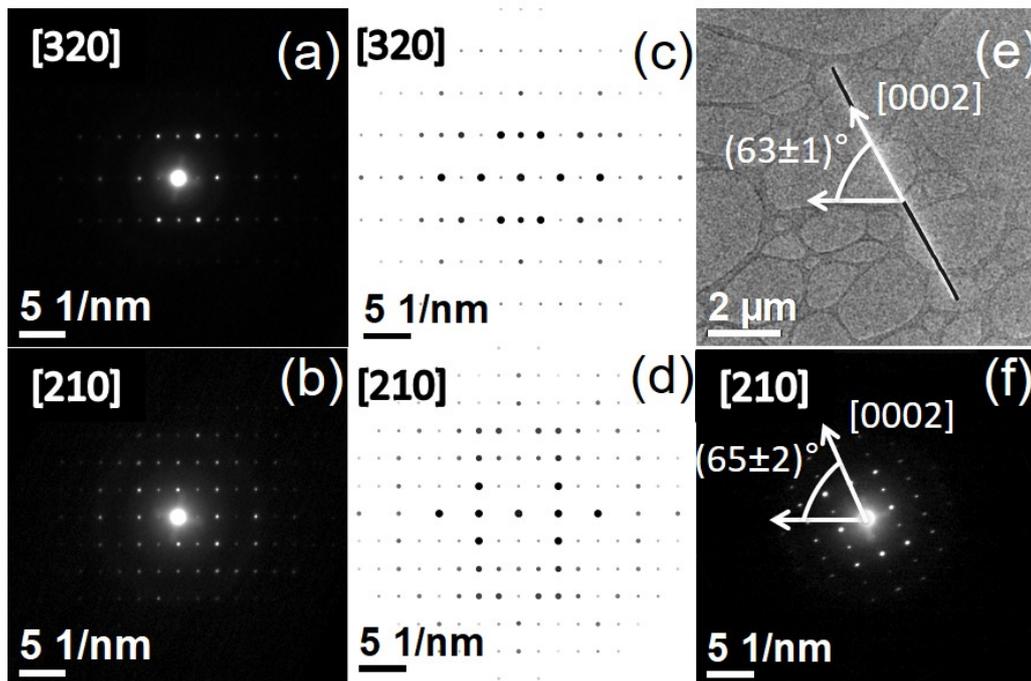


Figura 4.11: (a), (b) e (c) e (d) são difrações de área selecionada experimentais e simuladas, respectivamente. (e) Imagem por transmissão e (f) SAED na orientação original da medida.

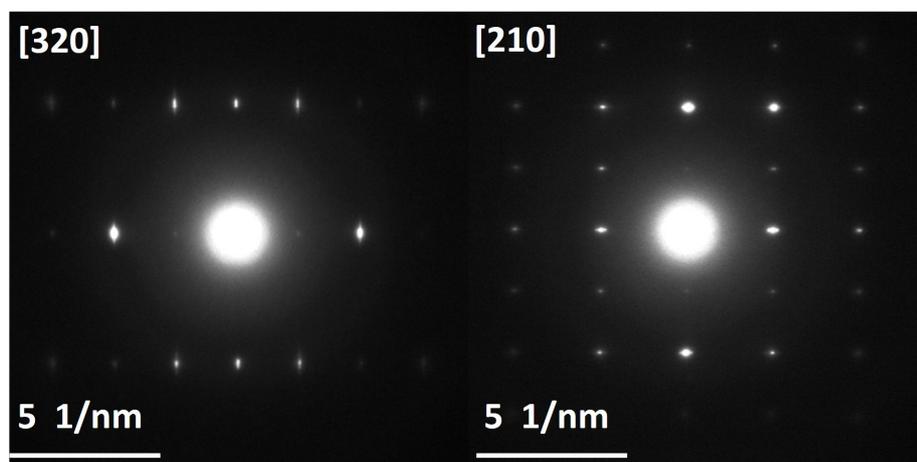


Figura 4.12: Medida SAED para o nanofio de 280 nm de diâmetro.

Apesar de os resultados de SAED indicarem que os nanofios são monocristalinos, técnicas como TKD podem fornecer informações microestruturais mais detalhadas como, tamanho, contorno e orientação de grãos, até mesmo orientação cristalográfica preferida (textura) e distribuição de fases espúrias. A figura de polo (Figura 4.13(a)) mostra as regiões discretas no globo, que nada mais é do que o feixe eletrônico espalhado nestas direções específicas, indicando que não há orientação cristalina preferida, fases extras ou grãos em diferentes orientações. A imagem

de elétrons secundários juntos aos mapas TKD apontam na mesma direção (ver Figura 4.13(b)), como indicado a seguir: (i) A coloração acinzentada por todo o nanofio na imagem de contraste de banda indica a ausência de contorno de grãos, já que as mesmas costumam parecer como linhas pretas; (ii) A coloração homogênea no mapa de polo invertido sugere uma única orientação ao longo do nanofio, uma vez que esse tipo de mapa é sensível às orientações dos grãos; (iii) Similarmente, o mapa de Euler também não apresentou variação de cor e cada combinação dos ângulos de Euler (ϕ_1 , θ , ϕ_2) haveria de mudar a tonalidade e a cor mostrada. Portanto, esse mapa também sugere que não há mudança na orientação cristalina ao longo do nanofio e nem mesmo grãos. Em suma, dentro da resolução do microscópio utilizado, pode-se concluir que os resultados via TKD mostram que os nanofios são monocristalinos, confirmando as medidas SAED, e que não houve a detecção de defeitos cristalinos.

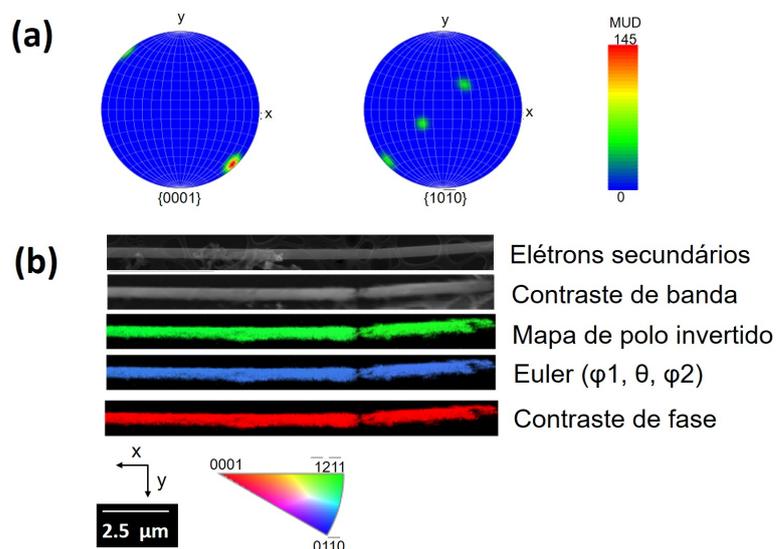


Figura 4.13: (a) Figura de polo indicando a direção de espalhamento do feixe eletrônico e (b) imagem de elétrons secundários e mapas TKD indicando características microestruturais dos nanofios.

4.2.4 Caracterização elétrica: nanofios de Mn_5Si_3

Esta seção está dividida em três partes: A primeira mostra curvas de resistividade e alguns parâmetros que foram obtidos a partir delas. Na segunda parte são discutidos os possíveis efeitos de dimensionalidade aos quais nanofios de Mn_5Si_3 estão sujeitos. Por fim, é discutido o provável efeito da dopagem de Ga.

4.2.5 Curvas de resistividade dos nanofios de Mn_5Si_3

Antes de adentrar nos resultados referentes às medidas de resistividade, vale a pena lembrar algumas características peculiares ao *bulk* de Mn_5Si_3 , descritos nas seções 2.2 e 2.3. À temperatura ambiente esse composto apresenta uma estrutura cristalina hexagonal, como também confirmado pelas medidas SAED nos nanofios. No entanto, quando resfriado a temperaturas menores que $T_2 = 105$ K, o Mn_5Si_3 sofre uma transição de fase cristalina terminado em uma estrutura ortorrômbica, o que permite um acoplamento antiferromagnético colinear (AF2) de longo alcance ao longo do eixo-b. Ao continuar resfriando a temperaturas menores que $T_1 = 65$ K, o arranjo antiferromagnético torna-se não colinear (AF1) como resultado de uma expansão da rede na direção do eixo-b.

Outra característica marcante do *bulk* de Mn_5Si_3 monocristalino são as transições citadas, que podem suavizar sua "impressão digital" nas curvas de resistividade, dependendo da direção em que a corrente é aplicada [85]. Se a mesma é paralela ao plano basal, o comportamento da curva em função da temperatura não é monotônico. No entanto, se a corrente flui ao longo da direção do eixo-c, as transições se apresentam mais suaves nas curvas de resistividade e, coincidentemente, como esse é o eixo de crescimento dos nanofios, provavelmente eles não serão muito sensíveis às transições.

Além dessas transições de fase, o diâmetro do nanofio também pode causar diferentes efeitos – uma vez que seja comparável a algum comprimento característico do sistema – como, por exemplo, o livre caminho médio, comprimentos de interações, entre outros. Na seção 2.2 foi mostrado que alguns nanofios de Mn_5Si_3 cresceram com diâmetro muito maior do que os diâmetros dos poros. Portanto, tem-se um sistema em que se podem observar os efeitos na resistividade elétrica ao medir nanofios com diâmetros distintos.

À luz dos argumentos supracitados, medidas de resistividade em função da temperatura para nanofios com diâmetro $d = 180$ nm, 450 nm e 800 nm estão sendo mostradas na Figura 4.14(a). Em todos os casos a resistividade decresce ao diminuir a temperatura, caracterizando um comportamento metálico. Além disso, pode-se observar que a resistividade residual à 2 K, $\rho(2\text{ K})$, aumenta gradativamente à medida que o diâmetro dos nanofios decresce de 800 para 180 nm (Tabela 4.3). Ademais, o *bulk* de Mn_5Si_3 monocristalino da Ref. [85] apresentou o menor valor de $\rho(2\text{ K})$, seguindo a tendência apresentada pelos nanofios. O parâmetro ρ_0 é um componente da resistividade que depende principalmente de fontes de espalhamento independentes da temperatura como, por exemplo, defeitos cristalinos. No entanto, os nanofios descritos são do mesmo lote de crescimento e, portanto, deveriam apresentar qualidade cristalina similar. Neste

sentido, esse aumento gradual de ρ_0 com o diâmetro destaca o papel da superfície como a fonte espalhamento extra – já que, a priori, é único parâmetro que se difere entre os nanofios.

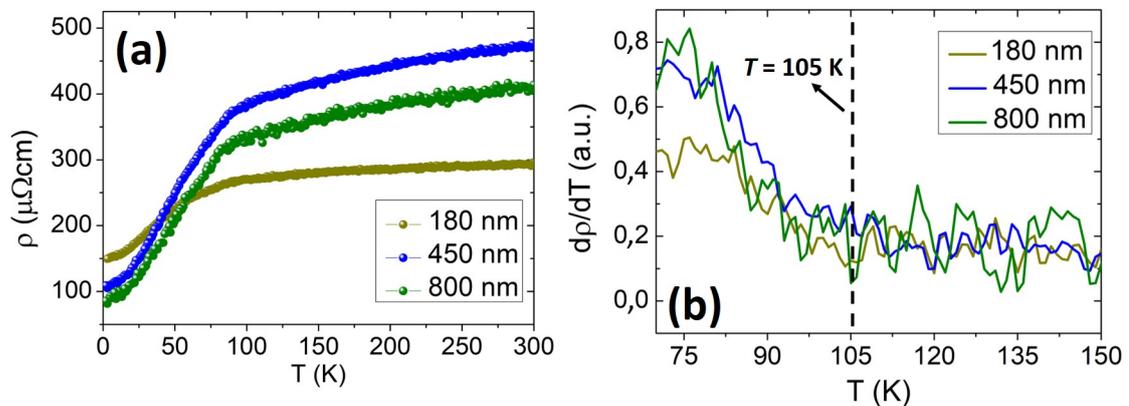


Figura 4.14: (a) Curva de resistividade e (b) sua derivada em função da temperatura para nanofios com diâmetro $d = 180$ nm, $d = 450$ nm e $d = 800$ nm.

d (nm)	$\rho(2\text{K})(\mu\Omega\text{cm})$	$\rho(300\text{ K})/\rho(2\text{ K})$	δ (pm^{-1})	$\text{Ln}(A)$	T^* (K)
180	149,5	2,0	22	$-21,4 \pm 0,2$	≈ 30
450	109,0	4,3	9	$-21,4 \pm 0,1$	≈ 45
800	85,6	4,8	5	$-21,0 \pm 0,2$	≈ 54
Bulk	50,0	4,0	————	————	————

Tabela 4.3: Parâmetros obtidos através das curvas de resistividade.

Outras duas características interessantes que podem ser observadas na Figura 4.14(a) é que apesar de o nanofio de menor diâmetro apresentar o maior $\rho(2\text{ K})$, ele é o que tem a menor resistividade na faixa de 100-300 K. Além disso, a resistividade nessa faixa de temperatura é quase constante. Embora todos os diâmetros estudados possuam a resistividade quase independente da temperatura na faixa citada, o nanofio de 180 nm de diâmetro seria o mais apropriado para uma eventual aplicação em nanoeletrônica devido à sua menor resistividade. Por fim, a Figura 4.14(b) apresenta um ponto de inflexão em torno de 105 K para todos os diâmetros ($d = 180, 450$ e 800 nm). Este ponto ocorre a uma temperatura próxima à de transição da fase desordenada para a ordenada (T_2) do *bulk* de Mn_5Si_3 [85] e, portanto, sugere que não há alteração dessa temperatura com a redução do diâmetro do nanofio.

A fim de quantificar o efeito da redução do diâmetro nas curvas de resistividade foram calculados dois parâmetros de interesse: $\rho(300\text{ K})/\rho(2\text{ K})$ (do inglês, *residual resistivity ratio* – RRR) e a razão superfície volume (δ). Pode-se observar na Figura 4.15 que o RRR apresenta um aumento gradual com o diâmetro do nanofio, enquanto que o δ seguiu uma tendência contrária,

ou seja, teve seu valor reduzido para os maiores diâmetros (ver Tabela 4.3). Normalmente, o parâmetro RRR está relacionado à qualidade do cristal, no entanto, neste caso, os nanofios foram sintetizados no mesmo lote e, portanto, devem ser muito similares do ponto de vista cristalino. Além disso, mesmo para o menor RRR obtido ($d = 180$ nm), o valor é somente 2 vezes menor em comparação com o *bulk* de Mn_5Si_3 , sugerindo nanofios com ótima qualidade cristalina. A saber, nanofios de Ni já apresentaram o RRR até 20 vezes maior ao do *bulk* devido à defeitos cristalinos, contribuição da superfície ou por ter diâmetro próximo ao seu livre caminho médio [145]. Por outro lado, o cálculo da razão superfície volume apresentou a seguinte tendência: aumenta seu valor para os menores diâmetros. Ademais, deve-se notar que o menor nanofio possui esse parâmetro 4,4 vezes maior em relação ao nanofio de 800 nm.

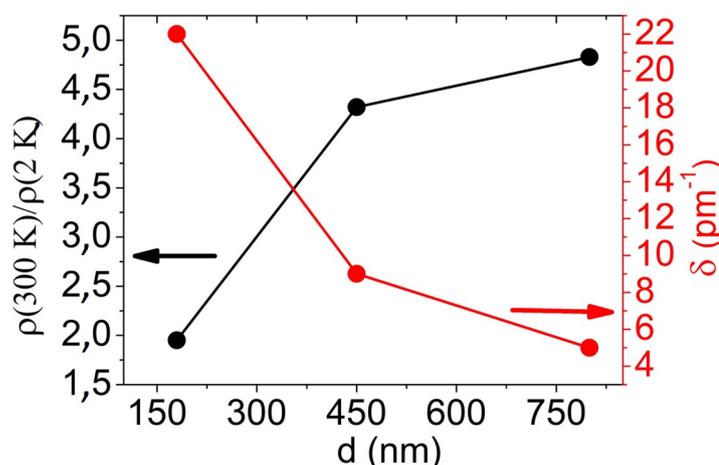


Figura 4.15: Razão $\rho(300\text{ K})/\rho(2\text{ K})$ no eixo preto à direita e à esquerda, no eixo vermelho, a razão superfície volume.

P. Uredat e colaboradores [146] simularam e observaram experimentalmente que a casca de óxido dos nanofios de InAs era a responsável pela diminuição da mobilidade eletrônica. Neste sentido, uma parcela dessas tendências deve estar conectada à observação citada, pois como visto na parte de caracterização morfológica, aproximadamente 15 nm do diâmetro do nanofio é devido ao SiO_2 e Ga_2O_3 . Além disso, deve-se notar que o RRR (ver Figura 4.15) para os diâmetros $d = 450$ e 800 nm é de, respectivamente, 4,3 e 4,8, valores próximo ao obtido para o *bulk* de Mn_5Si_3 , que possui o valor 4,0. Por outro lado, esse valor reduz em aproximadamente 50% para o nanofio de 180 nm diâmetro (ver Tabela 4.3). Essa redução abrupta para $d = 180$ nm pode ser entendida como se o sistema estivesse passando de um regime *bulk* para outro de baixa dimensionalidade, ou seja, nesse menor diâmetro já seria possível observar efeitos de dimensionalidade.

4.2.6 Efeito da redução da dimensionalidade

Inicialmente, para exemplificar o processo que será empregado na análise de dados, a Figura 4.16(a) mostra a aplicação da Eq. (2.7) na curva de resistividade exibida na Figura 4.14(a), relativa ao nanofio de 450 nm de diâmetro. Para auxiliar a visualização, na Figura 4.16(b), são colocadas duas retas vermelhas, as quais indicam duas regiões (abaixo de T_2) com diferentes inclinações separadas pela seta à 45 K. Em torno de 88 K, a segunda faixa de temperatura termina.

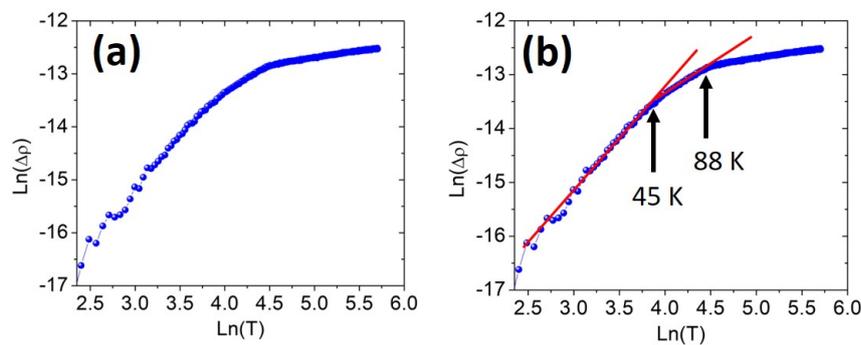


Figura 4.16: (a) Linearização da curva de resistividade para o nanofio com $d = 450$ nm. (b) Setas vermelhas sobre as regiões linearizadas com diferentes inclinações.

A Figura 4.17 mostra a linearização das curvas de resistividade para os três nanofios ($d = 180, 450$ e 800 nm) em duas faixas de temperatura. Vale ressaltar que, apesar da aparente simplicidade do processo, alguns cuidados foram tomados. Por exemplo, abaixo de 11 K há um leve aumento no ruído experimental das curvas e, portanto, esta faixa de temperatura foi excluída da análise. Como pode ser observado na Figura 4.17(a)-(c), os nanofios com diâmetro $d = 180, 450$ e 800 nm apresentam $n = 2,0 \pm 0,1$, $n = 2,0 \pm 0,1$ e $n = 1,9 \pm 0,1$, respectivamente, na faixa de baixa temperatura para cada nanofio. Neste sentido, a linearização sugere que na faixa de temperatura apresentada o mecanismo de espalhamento é o mesmo para os três nanofios, os quais possuem praticamente a mesma contribuição ($\ln(A)$). No entanto, como discutido anteriormente, um cuidado adicional é necessário para saber se essa dependência é devido aos magnons antiferromagnéticos ou à interação entre os elétrons.

B. Gopalakrishnan e colaboradores [147] observaram o mesmo comportamento (T^2) abaixo de 15 K para um filme fino policristalino de Mn_5Si_3 com espessura de 100 nm, onde a constante de proporcionalidade era $A = 0,6 \mu\Omega\text{cm}$. Os autores atribuíram essa contribuição aos magnons, argumentando que a mesma possui valor próximo à do $\alpha\text{-Mn}$. A saber, o *bulk* de $\alpha\text{-Mn}$ é considerado um alótropo do Mn com alta contribuição de magnons e, além disso, possui

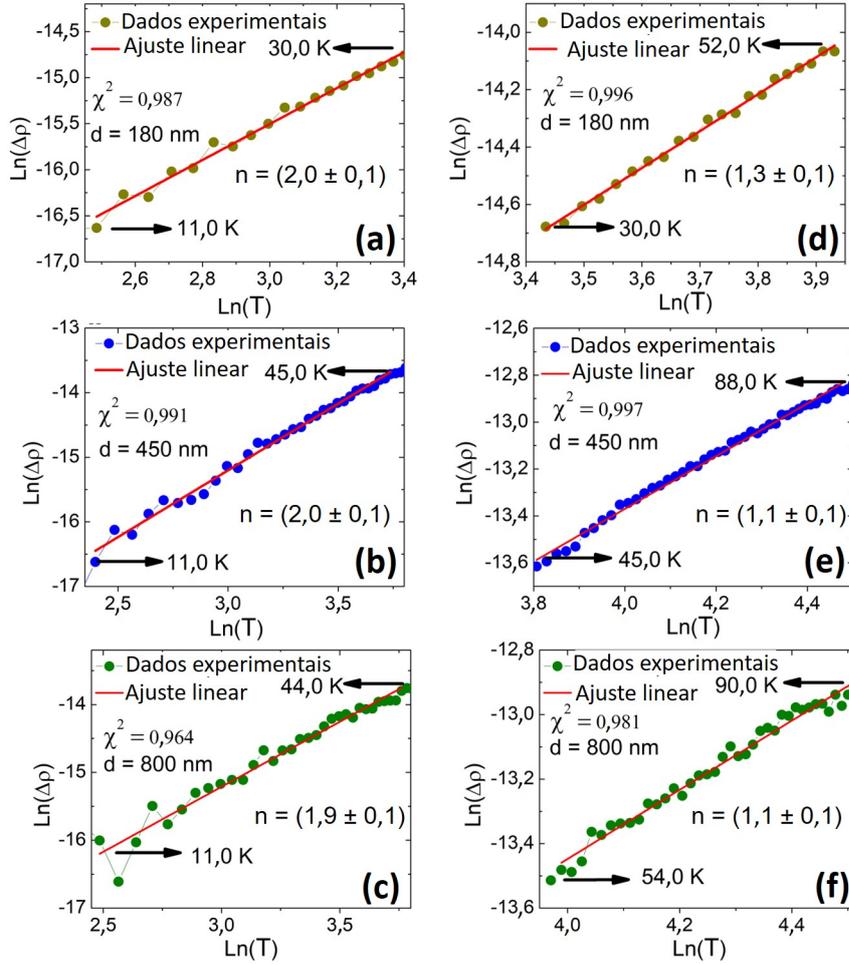


Figura 4.17: Linearização das curvas de resistividade a temperaturas relativamente baixas (a)-(c) e altas (d)-(f).

comportamento elétrico similar ao *bulk* Mn_5Si_3 . Através da linearização, todos os nanofios apresentaram um A com a mesma ordem de magnitude ($\approx 0,1 \mu\Omega\text{cm}$) do filme fino de Mn_5Si_3 e do α -Mn (Tabela 4.3). Ademais, como já mencionado, não foi observada uma dependência dessa contribuição com o diâmetro do nanofio, sugerindo que o mecanismo de espalhamento é o mesmo neste intervalo de diâmetros.

Por outro lado, a Figura 4.17(d)-(f) mostra a segunda faixa de temperatura em que o espalhamento por magnons não é a contribuição mais importante. Para os maiores diâmetros, $d = 450$ e 800 nm, foi obtido o expoente $n = 1,1 \pm 0,1$ para ambos, sugerindo os fônons como a contribuição predominante na faixa de temperatura linearizada. Entretanto, o nanofio de menor diâmetro ($d = 180$ nm) não segue essa tendência e apresenta $n = 1,3 \pm 0,1$, o que, a priori, não está relacionado às contribuições citadas anteriormente e provavelmente seja algum processo físico mais complexo. Além disso, a região cujo espalhamento é dado por magnons,

apresenta uma faixa de temperatura menor (52 K vs 88-90 K) em comparação aos dois maiores diâmetros, como mostrado na Figura 4.18(a). Em resumo, no nanofio de menor diâmetro há uma supressão da contribuição dos magnons e o desvio de uma provável contribuição dos fônons à resistividade.

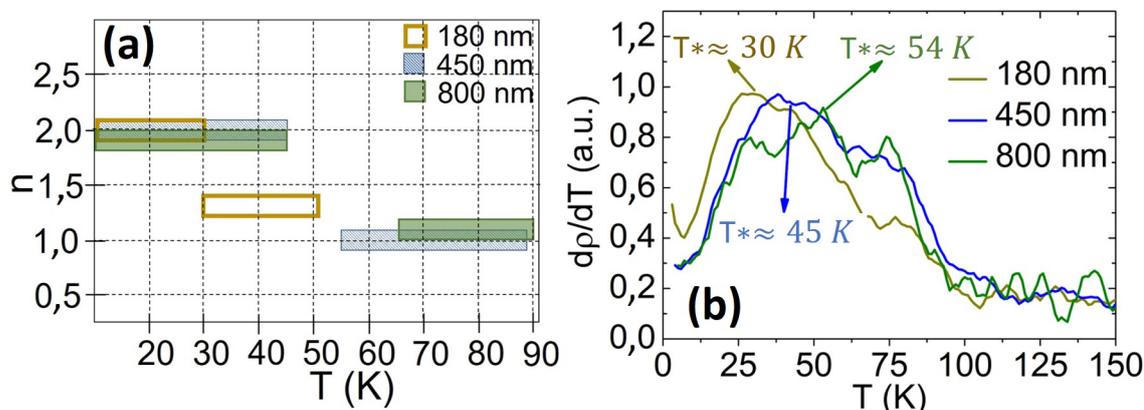


Figura 4.18: (a) Lei de potência em função da temperatura para os nanofios com diâmetro $d = 180, 450$ e 800 nm. (b) Derivada da curva de resistividade em relação à temperatura.

Neste ponto vale relembrar que o menor nanofio ($d = 180$ nm) apresentou também o menor RRR e o maior δ , sugerindo que efeitos de dimensionalidade tornam-se mais evidentes para este diâmetro. Casos similares aconteceram com outros nanofios intermetálicos como, por exemplo, o Fe_3Ga_4 e GdIn_3 , onde ambos possuíam em torno de 200 nm de diâmetro. No primeiro, foi observada uma transição de um acoplamento antiferromagnético para um ferromagnético ou uma combinação das duas fases quando em forma de nanofio. No segundo, houve uma supressão da fase antiferromagnética identificado por um redução de 90% na T_N e um aumento de aproximadamente 50% do parâmetro θ_W/T_N , assim indicando que os nanofios também eram mais frustrados do ponto de vista magnético.

Ainda na Figura 4.18(a), pode ser notado que existe uma lacuna entre os dois regimes para o nanofio de 800 nm de diâmetro. Uma razão para isso pode ser a qualidade do ajuste linear. Note, como mostrado na Figura 4.17, que o parâmetro possui $\chi^2 = 0,965$ e $0,981$, sendo os menores valores em comparação ao processo de linearização dos demais, que estão acima de 0,99. Esse parâmetro é um teste estatístico e mede quão próximo um modelo (ajuste linear neste caso) está dos pontos experimentais. Outra possibilidade foi investigada pela derivada, $d\rho/dT$, na região de baixas temperaturas (Figura 4.18(b)). A temperatura do máximo das derivadas (T^*) possui valor próximo ao início da região de fônons para os três diâmetros, o que pode ser visto como uma confirmação dos resultados da linearização. Entretanto, isso também pode estar relacionado à transição antiferromagnética que ocorre próximo a $T_1 = 65$ K para o *bulk* de

Mn_5Si_3 . Ou seja, pode-se interpretar que o aumento do diâmetro do nanofio de 180 para 800 nm acarretou em um aumento gradual na temperatura de transição da fase antiferromagnética não-colinear. No entanto, para confirmar tal interpretação são necessárias medidas de magnetização.

Kamalakar e colaboradores [148] relataram um estudo comparativo de medidas de resistividade entre *bulk* e nanofios de Ni de 55 nm de diâmetro. Os autores ressaltam que os *spins* localizados na superfície são, em sua maioria, desordenados e, por causa disso, não são capazes de manter as ondas de *spins* (magnons) como os *spins* mais internos. Sendo assim, pode-se argumentar que à medida que o diâmetro do nanofio diminui, a razão superfície volume aumenta (δ) possibilitando mais *spins* na superfície, os quais, por sua vez, não se acoplam devidamente aos magnons. No caso dos nanofios de Mn_5Si_3 , esses *spins* mais superficiais poderiam facilitar a transição de um regime para o outro a temperaturas menores, justificando a diminuição gradual da temperatura T^* para os menores diâmetros. Em outras palavras, o efeito da temperatura poderia estar se tornando mais expressivo à medida que se aumenta a proporção de *spins* desordenados na superfície. Outra possível justificativa apoia-se no fato da expansão do eixo-c abaixo de T_1 que precisa se manter mesmo para os menores diâmetros a baixas temperaturas. Ou seja, tal efeito poderia, de alguma forma, interferir na distância entre os íons magnéticos e, portanto, nos seus acoplamentos.

Além dos argumentos supracitados, em que se torna evidente um efeito de dimensionalidade, poder-se-ia discutir também sobre qual comprimento característico do sistema estaríamos nos aproximando ao reduzir o diâmetro dos nanofios. Por exemplo, um comprimento importante para sistemas magnéticos é o comprimento de troca. No entanto, este parâmetro costuma ser de alguns poucos nanômetros. Metais de transição como Fe, Ni e Co possuem valores de comprimento de troca entre 3-10 nm. Neste sentido, provavelmente este comprimento não deve ser muito diferente para o Mn_5Si_3 e talvez não seja suficiente para explicar os efeitos mencionados. Outro parâmetro importante a se investigar seria o comprimento de onda das ondas de *spins*, λ_{mag} , o qual pode alcançar dezenas de nanômetros. Como mostrado na seção 2.2, no caso do *bulk* de Mn_5Si_3 o vetor de onda aponta na direção do plano basal e, de acordo com a caracterização estrutural, essa é a direção do diâmetro dos nanofios. À vista disso, uma hipótese plausível seria $450 \text{ nm} < \lambda_{mag} \leq 180 \text{ nm}$, pois é a faixa de diâmetro onde provavelmente ocorra efeitos de dimensionalidade. Sendo assim, os efeitos de superfície levantados por Kamalakar[148], poderiam, de fato, ser apreciáveis nesse sistema, como assim sugeridos pelos resultados.

4.2.7 Efeito da dopagem de Ga

Além de todos os efeitos já observados, os nanofios de Mn_5Si_3 apresentaram-se robustos a campos magnéticos relativamente altos. Para exemplificar, a Figura 4.19(a) e (b) mostra a curva de resistividade para o nanofio de 450 nm de diâmetro, onde mesmo com campos magnéticos de até 7 T sendo aplicado paralelo ou perpendicularmente ao eixo-c do nanofio, não há alterações perceptíveis na resistividade, considerando uma incerteza na faixa de 2%. Entretanto, esse comportamento é significativamente diferente do que já foi observado para o *bulk* de Mn_5Si_3 [85, 94]. Por exemplo, C. Surgers e colaboradores [94] observaram (ver Figura 2.13), que mesmo com a corrente fluindo no eixo-c, a curva apresentava magnetorresistência de $\approx 13\%$ próximo à 52 K, quando o campo magnético é paralelo ao eixo-b, com intensidade de 5 T. Ademais, a transição T_1 é suprimida à medida que o campo magnético aumenta de intensidade.

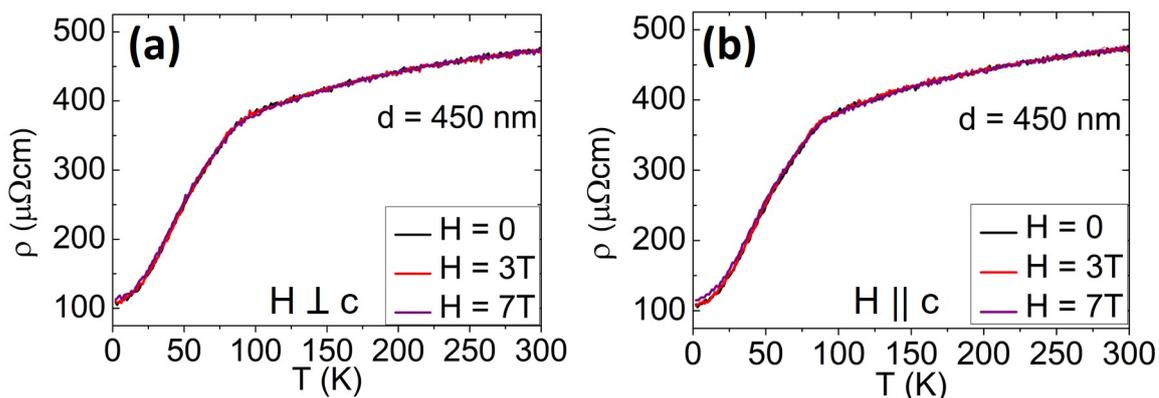


Figura 4.19: Curvas de resistividade sob campo magnético de 0, 3 e 7 T perpendicular (a) ou paralelo (b) ao eixo c do nanofio de 450 nm de diâmetro.

Um ponto que deve ser mencionado, é que como mostrado, essa "dureza" a campos magnéticos já ocorre para o diâmetro de 450 nm. Na verdade, esse efeito foi observado independentemente do diâmetro do nanofio. Portanto, conclui-se que tal comportamento não está relacionado a um efeito de dimensionalidade. Além disso, como já discutido, acredita-se que acima de 450 nm, os nanofios estão em uma faixa de diâmetro cujas propriedades deveriam se assemelhar com a do *bulk* de Mn_5Si_3 , assim concordando com o que já foi observado na literatura, ou seja, um efeito de magnetorresistência apreciável.

Neste ponto, vale a pena ressaltar a diferença crucial entre o cristal (*bulk*) da Ref. [94] e os nanofios: o fluxo utilizado. A saber, C. Surgers utilizou uma espécie de combinação entre o método Bridgman com o fluxo metálico, sendo que com auto-fluxo de Mn. No entanto, os

nanofios foram crescidos em uma solução supersaturada de Ga (fluxo). Neste sentido, uma possível hipótese seria o efeito da dopagem de Ga, que possivelmente altera as propriedades magnetoelétrica do Mn_5Si_3 .

Uma das possíveis consequências da dopagem pelo fluxo de Ga, seria uma leve alteração nas posições atômicas dos átomos de Mn. A saber, os átomos dos sítios Mn_{II} - Mn_{II} , Mn_{II} - Mn_I , Mn_I - Mn_I possuem as distâncias $D = 2.85, 2.93$ e 2.4 \AA , respectivamente [149]. Vinokurova e colaboradores [150], mencionaram algumas distâncias críticas(D):

- (i) $D \leq 2.4 \text{ \AA}$ não há ordenamento magnético para o Mn;
- (ii) $2.4 \leq D \leq 2.9 \text{ \AA}$ a interação Mn-Mn é antiferromagnética;
- (iii) $D \geq 2.9 \text{ \AA}$ a interação Mn-Mn é ferromagnética.

Eles observaram experimentalmente, que essas distâncias podem ser modificadas quando sob pressão hidrostática. No *bulk* de Mn_5Si_3 , a transição T_1 reduz de valor com o aumento da pressão, sendo totalmente suprimida em torno de 5,5 kbar [150]. B. Gopalakrishann e colaboradores [147], observaram resultados similares, no entanto, devido a uma pressão interna: filmes finos de $\text{Mn}_5\text{Si}_3\text{C}_x$ tem seu acoplamento alterado de antiferromagnético para ferromagnético para $x = 0,4$. Ademais, como discutido na seção 4.1.2, cristais de MnSi crescido em fluxo de Ga também sofrem um efeito similar, de dopagem pelo fluxo e pressão devido à substituição atômica [140]. Portanto, uma hipótese plausível, seria que os nanofios de Mn_5Si_3 sofrem uma pressão química devido à dopagem por Ga, ao ponto de poder ter intensidade suficiente para suprimir a transição T_1 , ou alterar o acoplamento magnético pela mudança das posições atômicas. À vista disso, pode-se atribuir o comportamento das curvas de resistividade a esses fatores.

Por fim, ao final desta seção de resultados, vale a pena lembrar da possível aplicação desses nanofios como nanocabos. Y. Sun e colaboradores. [46] demonstraram o quanto esses nanofios de Mn_5Si_3 são flexíveis e resistentes a ambientes hostis, como ambientes ácidos e sujeitos à abrasão. Neste trabalho de tese, após todas as caracterizações apresentadas, pode-se dizer que esses nanofios são, de fato, possíveis candidatos para serem aplicados como nanocabos em dispositivos nanoeletrônicos, porque além das propriedades já relatadas por Y. Sun [46], apresentam outras características discutidas ao longo dessa seção de caracterização elétrica. Em resumo elas são: (i) crescimento ao longo do eixo-c, tornando-os menos sensíveis à transição AF1 na curva de resistividade. Isso é desejável em termos de aplicação, pois muitas variações na resistividade podem comprometer o bom funcionamento de um dispositivo elétrico; (ii) robustez a campos magnéticos tão altos quanto 7 T, o que os tornam utilizáveis em diferentes tipos

de ambientes sujeitos a altos campos magnético, além daqueles já citados devido à proteção de óxido; (iii) de 300 a 100 K a resistividade decresce muito lentamente, o que também sugere o seu uso nessa faixa de temperatura. Além disso, o nanofio de Mn_5Si_3 de 180 nm de diâmetro possui a menor resistividade nessa faixa de temperatura, sugerindo esse diâmetro como o mais apropriado para aplicações em nanoeletrônica.

Capítulo 5

Conclusões e Perspectivas

A primeira parte desta última seção é dedicada a resumir os principais resultados obtidos dos cristais de MnSi e nanofios de Mn₅Si₃. Posteriormente, são dadas diferentes perspectivas visando ir mais a fundo nos pontos que não foram possíveis concluir no projeto. Ademais, são sugeridas novas vertentes que podem ser seguidas futuramente.

5.1 Conclusões

O objetivo do projeto era produzir cristais e nanofios de MnSi para uma investigação microscópica sobre a estabilização da fase de skyrmions quando em dimensão reduzida, no caso, 1 D. Entretanto, a nanonucleação por fluxo metálico ainda é um método de crescimento novo e desafiante. Neste sentido, a estequiometria obtida para os nanofios foi Mn:Si = 5:3, mesmo após diversas tentativas. Assim sendo, foram obtidos resultados através da caracterização dos cristais de MnSi e nanofios de Mn₅Si₃. Ambos serão resumidos nos próximos parágrafos.

Em suma, o presente trabalho apresentou a síntese de cristais de MnSi e de nanofios de Mn₅Si₃, sendo o primeiro pelo método do fluxo metálico padrão e o segundo pela adaptação desse método (método de nanonucleação por fluxo metálico). Foram obtidos os maiores cristais de MnSi (125 nm³) já reportados pela literatura para o fluxo de Ga, com faces bem definidas. A medida de difração de raios-X para monocristais apresentou pontos discretos em todos os planos observados, comprovando o fato de o material crescido ser um monocristal. Ademais, a medida de resistividade em função da temperatura confirmou a esperada dependência T^2 , que para o MnSi é relativo à interação entre os elétrons.

Do ponto de vista magnético, foi obtido através do plot de Arrot, um T_C relativamente alto (≈ 31 K) e, como consequência disso, a fase de skyrmions sofreu um deslocamento de aproximadamente 3 K para maiores temperaturas. Acredita-se que esse efeito é devido a uma rede cristalina pouco defeituosa e pela dopagem de Ga, fazendo que haja uma pressão química que contribui com o deslocamento de T_C .

Por outro lado, os nanofios de Mn_5Si_3 produzidos pelo NNFM são longos ($\approx 60 \mu m$) e com a razão de aspecto relativamente alta, estando na faixa de 100 a 740. A maioria dos nanofios observados tinham diâmetro dentro da faixa apresentada pelo molde de Al_2O_3 nanoporosa (170 ± 10) nm. Entretanto, também foram encontrados, mesmo que em menor número, nanofios cujo diâmetro eram muito maiores do que os diâmetros do molde utilizado para o crescimento ($85 \leq d_n \leq 800$ nm).

Através dos mapas obtidos por espectroscopia de raios-X característicos foram observados os elementos Mn, Si, Ga e O. Apesar de os primeiros dois elementos serem esperados e fazerem parte do núcleo do nanofio, os compostos SiO_2 e Ga_2O_3 formaram uma bicamada, terminando em um sistema núcleo-casca. A estrutura cristalina dos nanofios foi sondada através de medidas SAED, onde foi observado um padrão discreto de pontos, posteriormente ajustados com os padrões simulados do Mn_5Si_3 . Portanto, nesta etapa, concluiu-se que apesar de o *bulk* e nanofios terem sido crescidos no mesmo lote e serem monocristalinos, os dois não apresentaram a mesma estequiometria.

Por fim, ao investigar o transporte elétrico de nanofios com diferentes diâmetros ($d = 180, 450$ e 800 nm) foi observado que todos apresentaram um comportamento metálico, seguindo qualitativamente o comportamento do *bulk* de Mn_5Si_3 . A baixas temperaturas, os nanofios de 450 e 800 nm de diâmetro apresentaram as contribuições à resistividade de magnons seguida pela de fônons (aumentando a temperatura). No entanto, o nanofio com menor diâmetro não seguiu essa tendência, saindo da contribuição de magnons para outra mais complexa e com natureza ainda não identificada. Dado que todos os nanofios foram crescidos no mesmo lote e devem ser muito similares do ponto de vista cristalino, acredita-se que este comportamento complexo esteja relacionado à razão superfície volume, o qual foi até 4,4 vezes maior em relação ao maior nanofio, e ao diâmetro desse menor nanofio estar na ordem do comprimento de onda dos spins. Neste sentido, acredita-se que o diâmetro no qual o efeito de dimensionalidade começa a se manifestar esteja na faixa $180 \leq d \leq 450$ nm.

Após todas as conclusões supracitadas, existem várias possibilidades para ampliar o conhecimento do sistema produzido ou, até mesmo, sugerir novos. A partir disso, na próxima

seção (perspectivas) serão apresentadas diversas ramificações que podem ser seguidas após a finalização desse projeto, seja para aplicações em spintrônica, nanoeletrônica, nucleação de novos sistemas ou mesmo investigações de carácter fundamental.

5.2 Perspectivas

A partir dos resultados e conclusões obtidos neste trabalho, algumas vertentes podem ser seguidas a fim de entender melhor os sistemas produzidos, principalmente os nanofios, pois foram, de fato, o objetivo deste trabalho.

Ao longo da tese foi discutido que mesmo tendo acertado a rampa térmica e proporção entre os reagentes para obtenção dos cristais de MnSi, não foram obtidos nanofios dessa mesma estequiometria. Neste sentido, novas tentativas de crescimento poderiam ser feitas, mesmo que para isso se perca a estequiometria dos cristais para favorecer nanofios de MnSi. Portanto, uma continuação desse trabalho seria seguir com os crescimentos variando a proporção entre o Mn, Si e o fluxo de Ga, tomando como base os diagramas de fases binários desses elementos. Além de poder obter a fase desejada, isto contribuiria significativamente para a recente literatura de crescimento de nanofios por fluxo, pois ainda não há um entendimento claro do ambiente do poro de Al₂O₃, o qual pode viabilizar compostos com diferentes estequiometrias em relação ao *bulk* crescido simultaneamente.

Mesmo o MnSi sendo um composto padrão quando se fala de skyrmions, justificando sua escolha para estudos específicos, as suas fases quirais ocorrem a baixas temperaturas. Assim sendo, seria interessante estender essa investigação para outros materiais helimagnéticos como o FeGe [151] e as ligas de Mn-Zn-Co [31], pois apresentam a fase de skyrmions próximo à temperatura ambiente. Isso, de fato, tornaria real a ideia de utilizar essa estrutura magnética como padrão para gravação digital de informação, assim viabilizando a ideia da pista de gravação.

Em relação aos nanofios de Mn₅Si₃, existem várias possibilidades de continuação dos estudos apresentados e novos projetos. Em vista dos resultados obtidos, pode-se observar que apesar de que foi conseguido nanofios retos, com alta razão de aspecto e monocristalinos, eles estão em baixa quantidade quando comparado com o número de poros de Al₂O₃. Uma possível abordagem para tentar aumentar o número de nanofios, seria produzir mais pontos de nucleação dentro dos poros. Isto pode ser feito por depositar uma camada rugosa de Al₂O₃ após todo processo de produção das membranas. Dentre diferentes técnicas, a deposição de camada atômica

(do inglês, *Atomic Layer Deposition* – ALD), é capaz de realizar essa tarefa sem muita dificuldade. Basicamente, são gases precursores que têm suas moléculas dissociadas pela temperatura do substrato causando a deposição do metal, neste caso Al, e a volatilização da parte orgânica. Para produzir o óxido é necessário estabelecer uma atmosfera com vapor de água (H₂O) para ativar a oxidação do Al depositado. A deposição do filme altamente rugoso cria mais sementes para nucleação, ao invés de somente as paredes dos poros, podendo assim tornar o processo mais eficiente e com maior chance de sintetizar nanofios de diversas ligas.

Uma outra extensão natural seria explorar mais as curvas de resistividade. Por exemplo, não ficou claro como os fônons contribuem na curva obtida para o nanofio de 180 nm de diâmetro. Uma maneira de abordar essa questão mais profundamente, seria adicionar o termo de Bloch-Grüneisen-Mott [88, 96, 152] além da parte dos magnons (T^2) e resistividade residual:

$$\rho(T) = \rho_0 + AT^2 + C\left(\frac{T}{\theta_D}\right)^n \int_0^{\theta_D/T} \frac{x^n}{(e^x - 1)(1 - e^{-x})} dx, \quad (5.1)$$

onde C e n são constantes positivas e θ_D a temperatura de Debye. A partir do ajuste da Eq. (5.1) é possível deixar como parâmetro livre, por exemplo, θ_D . A Ref. [39] aponta uma diminuição de 36% na contribuição de fônons para nanofios de prata quando comparada com o *bulk*. Neste sentido, pode-se observar tal efeito nos nanofios de Mn₅Si₃, cuja natureza é mais complexa. Além disso, pode ser possível observar algum efeito gradual ao analisar nanofios com diferentes diâmetros.

Ainda nas curvas de resistividade, poderia ser investigado o efeito da modulação de diâmetros. Como mostrado na Figura 4.18, há uma provável tendência evidenciada pelo máximo da derivada. Com dois diâmetros talvez seja possível observar contribuições referentes aos diâmetros, assim ajudando a descobrir, de fato, qual a natureza física da tendência observada.

Indo além na questão dos diâmetros, foi reportado na Ref. [84] que nanopartículas de aproximadamente 10 nm de diâmetro apresentaram comportamento ferromagnético. Foi observado a transição para fase paramagnética à 590 K, ao invés de 105 K. Assim sendo, pode ser interessante medir a resistividade elétrica de nanofios com diâmetros menores que 180 nm, e se possível, com poucas dezenas de nanômetros. Relembrando que é esperado que o comprimento de troca esteja nessa ordem de grandeza e, portanto, efeitos diversos podem acontecer.

Outro ponto que ainda precisaria de uma investigação mais profunda é o fato da supressão da contribuição dos magnons à resistividade para o nanofio de 180 nm de diâmetro. Um caminho alternativo e promissor seria estudar os diferentes diâmetros a partir de medidas

Raman [153], podendo assim obter informações mais detalhadas do espectro de magnons e também dos de fônons.

Nesta linha, poderia também ser pensando em manipular os magnons através de um estímulo externo. Uma vez que a ressonância de materiais antiferromagnéticos está na faixa de terahertz, aplicar luz nessa frequência poderia modular as ondas de spin durante a medida de resistividade. Provavelmente a constante que quantifica a contribuição de magnons teria alguma dependência com a frequência aplicada.

Como discutido na seção 2.2, o composto intermetálico Mn_5Si_3 apresenta várias peculiaridades, sendo um deles o fato de o mesmo apresentar mais de um sítio para o átomo de Mn. A Ref. [77] reporta que a distância entre esses átomos de diferentes sítios é de aproximadamente 2,8 Å, distância típica para um acoplamento antiferromagnético. À vista disso, medidas de resistividade sob pressão hidrostática poderia induzir uma mudança nas distâncias interatômicas, e como consequência, estabilizar outro acoplamento como, por exemplo, ferromagnético. No caso de um acoplamento ferromagneto isotrópico, a Eq. (2.6) ficaria da seguinte forma:

$$\rho(T) - \rho_0 = AT^2 \exp\left[\frac{-\Delta E}{k_b T}\right], \quad (5.2)$$

onde ΔE é o *gap* do espectro de magnons ferromagnéticos e k_b , a constante de Boltzmann. Além da forma sugestiva das curvas de resistividade, a qual é característica para materiais antiferromagnéticos e ferromagnéticos, ajustes das Eqs (5.1) e (5.2) podem ajudar a assinalar a natureza da contribuição à baixas temperaturas quando sob pressão.

Até o momento as perspectivas para os nanofios foram mais focadas na parte fundamental. No entanto, também haveria um possível caminho para aplicações em dispositivos flexíveis. Para tal, deve-se notar que os nanofios de Mn_5Si_3 possuem resistividade relativamente alta, sendo entre 3-4 ordens de grandeza maior quando comparada com a prata ou o cobre. Neste caso, a ideia seria sintetizar outros nanofios intermetálicos em que o sistema núcleo-casca conferisse a eles flexibilidade como no caso do Mn_5Si_3 , porém, com baixo valor de resistividade.

Por fim, essas foram algumas das vertentes que podem ser seguidas, sendo que algumas delas são consequências diretas dos resultados obtidos durante a execução desse projeto de doutorado. Tais vertentes são aquelas em que ajustes de equações (Eqs (5.1) e (5.2)) podem trazer respostas às questões que ainda carecem de uma explicação física mais profunda. Por outro lado, existem ramificações que, de fato, são novos projetos de mestrado ou doutorado. Por exemplo, nucleação de novas ligas ou manipulação das ondas de spin aplicando luz, pois

além da medida existe uma parte de instrumentação e adaptação dos equipamentos criogênicos já existentes no laboratório. Portanto, acredito que o trabalho desenvolvido alcançou seus objetivos em termos de metodologia, sintetização por uma técnica nova, observação de novos efeitos e sugestões de trabalhos futuros.

Atividades Acadêmicas

- **Artigos:**

1. **Cruz, A. S. E;** Puydinger, M. V.; Campanelli, R. B.; Pagliuso, J. P.; Bettini, J.; Pirota, K. R; Béron F., "Low-temperature electronic transport of manganese silicide shell-protected single crystal nanowires for nanoelectronics applications", *Nanoscale Adv*, vol. 3, pp. 3251-3259, 2021.
2. **Cruz, A. S. E;** Puydinger, M. V.; Pagliuso, J. P.; Pirota, K. R; Béron F., "High quality single crystals of helimagnetic MnSi produced by metallic flux method". **Preparado para submissão.**
3. Campanelli, R.B.; Puydinger, M. V.; **Cruz, A. S. E;** Pirota, K. R; Béron F., "Highly doped Si Single Crystal Nanowires via Metallic Flux Nanonucleation", **Submetido para publicação.**
4. Rodriguez, C. A.; Ramos E.; Celis, D. C.; Duran, N. V.; **Cruz, A. S. E.;** Londono, O.M.; Béron, F.; Knobel, M; Reiber, R. A.; Ramirez J.G.; "Resolving magnetic contribution in BiFeO₃ nanoparticles using First Order Reversal Curves". **Submetido para publicação.**

- **Capítulo de livro**

1. Pirota, K. R.; Moura, K. O.; **Cruz, A. S. E.;** Campanelli, R. B.; Pagliuso P.G.; Béron F., "Intermetallic nanowires fabricated by metallic flux nanonucleation method (MFNN)". *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis Properties and Applications*. 2ed.: Elsevier, 2020, v.,p. 64-84.

- **Apresentações em conferências:**

1. **Cruz, A. S. E.**; Puydinger, M. V.; Campanelli, R. B.; Pagliuso, J. P.; Bettini, J.; Pirota, K. R.; Béron F.; "Production and characterization of antiferromagnetic Mn_5Si_3 nanowires for future spintronics applications", **Oral**, presented at XVI Brazilian MRS Meeting (SBPMat), Gramado, Brazil, 2019.
2. **Cruz, A. S. E.**; Puydinger, M. V.; Campanelli, R. B.; Bettini, J.; Pirota, K. R.; Béron F.; "Nanowire Composition and Crystalline structure resolved by TEM", **Oral**, presented at 27th Brazilian Society of Microscopy and Microanalysis, Barra da Tijuca, Brazil, 2019.
3. **Cruz, A. S. E.**; Jesus C. B. R.; Pirota, K. R.; Béron F.; "Specific feature in magnetic properties in MnSi produced by metallic flux method", **Oral**, presented at XVI Brazilian MRS Meeting (SBPMat), Gramado, Brazil, 2017.

- **Intercâmbio**

École Polytechnique de Montreal, Canadá.

Período: Janeiro – Maio, 2019.

Supervisor: Dr. David Ménard

Colaboradores: Dr. Christian Lacroix e Dr. Nima Nateghi

- **Organização de Evento:**

1. Thandapani, P.; Paixão, L. S. O.; Domingos, R. D.; **Cruz, A. S. E.**; Cecchi, B. M.; Palhares, L. S.; "One Dimensional Nanostructures and their Applications 2020 (1D NANO APP 2020)", workshop on-line: <https://sites.ifi.unicamp.br/1d-nano-app-2020/>

Bibliografia

- [1] Camras, M. & Camras, M. Magnetic Recording History and Early Recorders. In *Magnetic Recording Handbook* (1988).
- [2] Poulsen, V. Method of Recording and Reproducing Sounds or Signals. U.S. Patent No.661619 (1900).
- [3] Google investe 600 milhões para construir quinto data center na Europa. URL <https://www.itchannel.pt/news/cloud/google-investe-600-milhoes-para-construir-quinto-data-center-na-europa>.
- [4] Tsang, C., Chen, M. M., Yogi, T., Chen, M. M. & Yogi, T. Gigabit-Density Magnetic Recording. *Proceedings of the IEEE* **81**, 1344–1359 (1993).
- [5] Jacob, B., Wang, D. T., Ng, S. W. & Rodriguez, S. *Memory Systems* (Elsevier, 2008).
- [6] Barulho no HD: isso é problema? - Recomendação de Notebooks. URL <https://recomendacaodenotebooks.com.br/barulho-no-hd/>.
- [7] Dobisz, E. A., Bandić, Z. Z., Wu, T. W. & Albrecht, T. Patterned media: Nanofabrication challenges of future disk drives. *Proceedings of the IEEE* **96**, 1836–1846 (2008).
- [8] Xerography — Article about xerography by The Free Dictionary. URL <https://encyclopedia2.thefreedictionary.com/perpendicular+recordinghttps://encyclopedia2.thefreedictionary.com/xerography>.
- [9] Santos, M. V. P. d. *Universidade Estadual de Campinas; Faculdade de Engenharia Elétrica e de Computação, Novel Direct-Write Maskless Nanofabrication Approaches for Applications in Spintronics, Nanowire-Based Non-Volatile Memory and Magnetic Storage*. Ph.D. thesis (2017).

- [10] Mcguire, T. R. & Potter, R. I. Anisotropic Magnetoresistance in Ferromagnetic 3D Alloys. *IEEE Transactions on Magnetics* **11**, 1018–1038 (1975).
- [11] M.N.Baibich, J.M. Broto, A. Fert, F. Nguyen Van Dau & Petroff, F. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/Fe(001)Cr Magnetic Superlattices **61**, 2472–2475 (1988).
- [12] Iwasaki, S. I. & Takemura, K. An analysis for the circular mode of magnetization in short wavelength recording. *IEEE Transactions on Magnetics* **11**, 1173–1175 (1975).
- [13] Tanaka, Y., Iwasaki, S. & Muraoka, H. Perpendicular Magnetic Recording. *2017 IEEE History of Electrotechnology Conference, HISTELCON 2017* 13–18 (2018).
- [14] Tudu, B. & Tiwari, A. Recent Developments in Perpendicular Magnetic Anisotropy Thin Films for Data Storage Applications. *Vacuum* **146**, 329–341 (2017).
- [15] Weller, D. & Moser, A. Thermal effect limits in ultrahigh-density magnetic recording. *IEEE Transactions on Magnetics* **35**, 4423–4439 (1999).
- [16] Julliere, M. Tunneling between ferromagnetic films. *Physics Letters A* **54**, 225–226 (1975).
- [17] Skumryev, V. *et al.* Beating the superparamagnetic limit with exchange bias. *Nature* **423**, 850–853 (2003).
- [18] Tyson, M. Seagate's HDD roadmap teases 100TB drives by 2025 (2018). URL <https://m.hexus.net/tech/news/storage/123953-seagates-hdd-roadmap-teases-100tb-drives-2025/><https://hexus.net/tech/news/storage/123953-seagates-hdd-roadmap-teases-100tb-drives-2025/>.
- [19] Reinsel, D., Gantz, J. & Rydning, J. The Digitization of the World - From Edge to Core. *Framingham: International Data Corporation* US44413318 (2018). URL <https://www.seagate.com/files/www-content/our-story/trends/files/idc-seagate-dataage-whitepaper.pdf>.
- [20] Greaves, S., Kanai, Y. & Muraoka, H. Shingled recording for 2-3 Tbit/in². *IEEE Transactions on Magnetics* **45**, 3823–3829 (2009).
- [21] Wang, Y., Erden, M. F. & Victora, R. H. Study of two-dimensional magnetic recording system including micromagnetic writer. *IEEE Transactions on Magnetics* **50**, 0–4 (2014).

- [22] Parkin, S. S. P., Hayashi, M. & Thomas, L. Magnetic domain-wall racetrack memory. *Science* **320**, 190–194 (2008).
- [23] Slonczewski, J. Current-driven excitation of magnetic multilayers. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **159**, L1–L7 (1996).
- [24] Mühlbauer, S. *et al.* Skyrmion lattice in a chiral magnet. *Science* **323**, 915–919 (2009).
- [25] Jonietz, F. *et al.* Spin transfer torques in MnSi at ultralow current densities. *Science* **330**, 1648–1651 (2010).
- [26] Fert, A., Cros, V. & Sampaio, J. Skyrmions on the track. *Nature Nanotechnology* **8**, 152–156 (2013).
- [27] Rosch, A. Skyrmions: Moving with the current. *Nature Nanotechnology* **8**, 160–161 (2013).
- [28] Mühlbauer, S. *et al.* Skyrmion Lattice in a Chiral Magnet. *Science* **323**, 915–919 (2009).
- [29] Du, H. *et al.* Highly stable skyrmion state in helimagnetic MnSi nanowires. *Nano Letters* **14**, 2026–2032 (2014).
- [30] Zhang, S., Baker, A. A., Komineas, S. & Hesjedal, T. Topological computation based on direct magnetic logic communication. *Scientific Reports* **5**, 1–11 (2015).
- [31] Tokunaga, Y. *et al.* A new class of chiral materials hosting magnetic skyrmions beyond room temperature. *Nature Communications* **6**, 1–7 (2015).
- [32] Hecht, D. S., Hu, L. & Irvin, G. Emerging transparent electrodes based on thin films of carbon nanotubes, graphene, and metallic nanostructures. *Advanced Materials* **23**, 1482–1513 (2011).
- [33] Karasawa, T. & Miyata, Y. Electrical and optical properties of indium tin oxide thin films deposited on unheated substrates by d.c. reactive sputtering. *Thin Solid Films* **223**, 135–139 (1993).
- [34] Monteiro, A. *et al.* Índio: Uma Visão Científica E Tecnológica De Um Metal Estratégico. *Química Nova* **42**, 1162–1171 (2019).
- [35] Damiani, L. R. *Universidade de São Paulo; Filmes de óxido de índio dopado com estanho depositados por magnetron sputtering.* Ph.D. thesis (2010).

- [36] Reading: Abundance of Elements in Earth's Crust — Geology.
URL <https://courses.lumenlearning.com/geology/chapter/reading-abundance-of-elements-in-earths-crust/>.
- [37] Lee, J. Y., Connor, S. T., Cui, Y. & Peumans, P. Solution-processed metal nanowire mesh transparent electrodes. *Nano Letters* **8**, 689–692 (2008).
- [38] Madaria, A. R., Kumar, A. & Zhou, C. Large scale, highly conductive and patterned transparent films of silver nanowires on arbitrary substrates and their application in touch screens. *Nanotechnology* **22** (2011).
- [39] Cheng, Z., Liu, L., Xu, S., Lu, M. & Wang, X. Temperature dependence of electrical and thermal conduction in single silver nanowire. *Scientific Reports* **5**, 1–12 (2015).
- [40] Seo, Y. *et al.* Transparent and Flexible Electronics Assembled with Metallic Nanowire-Layered Nondrying Glycerogel. *ACS Applied Materials and Interfaces* **12**, 13040–13050 (2020).
- [41] Rathmell, A. R. & Wiley, B. J. The synthesis and coating of long, thin copper nanowires to make flexible, transparent conducting films on plastic substrates. *Advanced Materials* **23**, 4798–4803 (2011).
- [42] Zeng, H. B., Song, J. Z., Song, J. & Zeng, H. Transparent Electrodes Printed with Nanocrystal Inks for Flexible Smart Devices. *Angewandte Minireviews* **54**, 9760–9774 (2015).
- [43] Im, H. G. *et al.* Flexible transparent conducting hybrid film using a surface-embedded copper nanowire network: A highly oxidation-resistant copper nanowire electrode for flexible optoelectronics. *ACS Nano* **8**, 10973–10979 (2014).
- [44] Xu, L., Yang, Y., Hu, Z. W. & Yu, S. H. Comparison Study on the Stability of Copper Nanowires and Their Oxidation Kinetics in Gas and Liquid. *ACS Nano* **10**, 3823–3834 (2016).
- [45] Won, Y. *et al.* Annealing-free fabrication of highly oxidation-resistive copper nanowire composite conductors for photovoltaics. *NPG Asia Materials* **6**, 1–9 (2014).
- [46] Sun, Y., Sun, B., He, J., Yang, G. & Wang, C. Millimeters long super flexible Mn₅Si₃@SiO₂ electrical nanocables applicable in harsh environments. *Nature Communications* **11**, 1–8 (2020).

- [47] Binti Hamzan, N. *et al.* Controlled physical properties and growth mechanism of manganese silicide nanorods. *Journal of Alloys and Compounds* **851**, 156693 (2021).
- [48] Tang, S. Morphology Evolution of Mn-Si Composition Gradient Micro/Nanomaterials Prepared by Oxygen Assisted Chemical Vapor Deposition. *Journal of Nanomaterials* **2018**, 1–7 (2018).
- [49] Higgins, J. M., Ding, R. & Jin, S. Synthesis and characterization of manganese-rich silicide (α -Mn₅Si₃, β -Mn₅Si₃, and β -Mn₃Si) nanowires. *Chemistry of Materials* **23**, 3848–3853 (2011).
- [50] Wang, L. *et al.* Preparation and magnetic properties of manganese silicide nanorods by a solid-state reaction route. *Micro & Nano Letters* **13**, 341–343 (2017).
- [51] Rosa, P. F. S. *et al.* Exploring the effects of dimensionality on the magnetic properties of intermetallic nanowires. *Solid State Communications* **191**, 14–18 (2014).
- [52] Moura, K. O. *et al.* Dimensionality tuning of the electronic structure in Fe₃Ga₄ magnetic materials. *Scientific Reports* **6**, 1–9 (2016).
- [53] Moura, K. O. *et al.* Superconducting Properties in Arrays of Nanostructured β -Gallium. *Scientific Reports* **7**, 3–9 (2017).
- [54] Pirola, K. R. *et al.* Intermetallic nanowires fabricated by metallic nanonucleation method (MFNM). In Vazquez, M. (ed.) *Magnetic Nano- and Microwires: Design, Synthesis. Properties and applications*, 61–84 (2020), 2nd edn.
- [55] Johnson, E., Tsui, R., Convey, D., Mellen, N. & Curless, J. A MOCVD reactor safety system for a production environment. *Journal of Crystal Growth* **68**, 497–501 (1984).
- [56] Wold, A. The preparation and characterization of materials. *Journal of Chemical Education* **57**, 531–536 (1980).
- [57] Pirola, K. R. *et al.* Processo de produção de nanofios monocristalinos intermetálicos. BR Patent 10 2014 019794 0 issued 11 Aug (2014).
- [58] Ou-Yang, T. Y., Shu, G. J., Lin, J. Y., Hu, C. D. & Chou, F. C. Mn vacancy defects, grain boundaries, and A-phase stability of helimagnet MnSi. *Journal of Physics Condensed Matter* **28**, 026004 (2016).
- [59] Moriya, T. Anisotropic superexchange interaction and weak ferromagnetism. *Physical review* **120**, 91 (1960).

- [60] Cullity, B. & Graham, C. *Introduction to Magnetic Materials 2nd Edition*, vol. 91 (Wiley, 2017).
- [61] Chubova, N. M. *et al.* Role of critical fluctuations in the formation of a skyrmion lattice in MnSi. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **125**, 789–797 (2017).
- [62] Grigoriev, S. V., Maleyev, S. V., Okorokov, A. I., Chetverikov, Y. O. & Eckerlebe, H. Field-induced reorientation of the spin helix in MnSi near T_c. *Physical Review B* **73**, 224440 (2006).
- [63] Higgins, J. M., Ding, R., Degraeve, J. P. & Jin, S. Signature of helimagnetic ordering in single-crystal MnSi nanowires. *Nano Letters* **10**, 1605–1610 (2010).
- [64] Milde, P. *et al.* Unwinding of a skyrmion lattice by magnetic monopoles. *Science* **340**, 1076–1080 (2013).
- [65] Skyrme, T. H. A unified field theory of mesons and baryons. *Nuclear Physics* **31**, 556–569 (1962).
- [66] Bogdanov, A. N. & Yablonskii, D. Thermodynamically stable vortices in magnetically ordered crystals. the mixed state of magnets. *Zh. Eksp. Teor. Fiz* **95**, 178 (1989).
- [67] Hoffmann, A. & Bader, S. D. Opportunities at the frontiers of spintronics. *Physical Review Applied* **4**, 1–18 (2015).
- [68] Pfleiderer, C. & Rosch, A. Single skyrmions spotted. *Nature* **465**, 880–881 (2010).
- [69] Mermin, N. D. The topological theory of defects in ordered media. *Reviews of Modern Physics* **51**, 591 (1979).
- [70] Braun, H. B. Topological effects in nanomagnetism: From superparamagnetism to chiral quantum solitons. *Advances in Physics* **61**, 1–116 (2012).
- [71] dismal — science — glitter: girl math: topology at tiffany's.
URL <http://dismalscienceglitter.blogspot.com/2011/06/girl-math-topology-at-tiffanys.html>.
- [72] Nagaosa, N. & Tokura, Y. Topological properties and dynamics of magnetic skyrmions. *Nature nanotechnology* **8**, 899–911 (2013).
- [73] Pfleiderer, C. Surfaces get hairy. *Nature Physics* **7**, 673–674 (2011).

- [74] Stosic, D. *Universidade Federal de Pernambuco; Numerical simulation of magnetic skyrmions in atomically-thin Ferromagnetic films*. Ph.D. thesis (2018).
- [75] Iwasaki, J., Mochizuki, M. & Nagaosa, N. Universal current-velocity relation of skyrmion motion in chiral magnets. *Nature communications* **4**, 1–8 (2013).
- [76] Everschor-Sitte, K. & Sitte, M. Real-space Berry phases: Skyrmion soccer (invited). *J. Appl. Phys* **115**, 172602 (2014).
- [77] Leciejewicz, J., Penc, B., Szytuła, A., Jezierski, A. & Zygmunt, A. Magnetic properties of the Mn₅Si₃ compound. *Acta Physica Polonica A* **113**, 1193–1203 (2008).
- [78] Brown, P. J. & Forsyth, J. B. Antiferromagnetism in Mn₅Si₃: The magnetic structure of the AF₂ phase at 70 K. *Journal of Physics: Condensed Matter* **7**, 7619–7628 (1995).
- [79] Aronsson, B., Templeton, D. H., Rundqvist, S., Varde, E. & Westin, G. A Note on the Compositions and Crystal Structures of MnB₂, Mn₃Si, Mn₅Si₃, and FeSi₂. *Acta Chemica Scandinavica* **14**, 1414–1418 (1960).
- [80] Brown, P. J., Forsyth, J. B., Nunez, V. & Tasset, F. The low-temperature antiferromagnetic structure of Mn₅Si₃ revised in the light of neutron polarimetry. *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 10025–10036 (1992).
- [81] Chen, P. *et al.* 3DStructGen: An interactive web-based 3D structure generation for non-periodic molecule and crystal. *Journal of Cheminformatics* **12**, 7 (2020).
- [82] Menshikov, A. Z., Vokhmyanin, A. P. & Dorofeev, Y. A. Magnetic Structure and Phase Transformations in Mn₅Si₃. *physica status solidi (b)* **158**, 319–328 (1990).
- [83] Gallego, S. V. *et al.* MAGNDATA: towards a database of magnetic structures. I. The commensurate case. *J. Appl. Cryst* **49**, 1750–1776 (2016).
- [84] Das, B. *et al.* Mn₅Si₃ nanoparticles: synthesis and size-induced ferromagnetism. *Nano letters* **16**, 1132–1137 (2016).
- [85] Vinokurova, L., Ivanov, V., Kulatov, E. & Vlasov, A. Magnetic phase transitions and electronic structure of the manganese silicides. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **90-91**, 121–125 (1990).
- [86] Al-Kanani, H. J. & Booth, J. G. Magnetic field induced transitions in Mn₅Si₃. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **140-144**, 1539–1540 (1995).

- [87] Hobbs, D., Hafner, J. & Spisak, D. Understanding the complex metallic element Mn. I. Crystalline and noncollinear magnetic structure of alpha-Mn. *Physical Review B* **68**, 014407 (2003).
- [88] Taylor, P. & Meaden, G. T. Conduction Electron Scattering and the Resistance of the Magnetic Elements. *Contemporary Physics* **12**, 37–41 (2006).
- [89] Meaden, G. T. & Pelloux-Gervais, P. The Electrical Resistivity of alpha Mn between 2 and 325 K. *Cryogenic* **5**, 227–228 (1965).
- [90] Sürgers, C., Kittler, W., Wolf, T. & Löhneysen, H. V. Anomalous Hall effect in the noncollinear antiferromagnet Mn₅Si₃. *AIP Advances* **6**, 055604 (2016).
- [91] Butler, W. H. Electrical conduction in metals. *Physics Today* **31**, 44–49 (1978).
- [92] Baber, W. The contribution to the electrical resistance of metals from collisions between electrons. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences* **158**, 383–396 (1937).
- [93] Goodings, D. A. Electrical resistivity of ferromagnets at low temperatures. *Journal of Applied Physics* **34**, 1370–1371 (1963).
- [94] Sürgers, C. *et al.* Switching of a large anomalous hall effect between metamagnetic phases of a non-collinear antiferromagnet. *Scientific reports* **7**, 1–7 (2017).
- [95] Marder, M. P. Mattiessen's Rule. In *Condensed Matter Physics*, 528–529 (Wiley, 2010), 2nd edn.
- [96] Wilson, A. H. The Electrical Conductivity of the Transition Metals. *Proceedings of The Royal Society A* **167**, 580–593 (1938).
- [97] Weiss, P. The molecular field hypothesis and ferromagnetism. *J. Phys. Radium* **6**, 661 (1907).
- [98] Introdução ao magnetismo. URL <http://www.cbpf.br/~labmag/miguel.pdf>.
- [99] Guimarães, A. P. *Principles of nanomagnetism*, vol. 7 (Springer, 2009).
- [100] Hadimani, R., Melikhov, Y., Snyder, J., Jiles, D. *et al.* Determination of curie temperature by arrott plot technique in $\text{Gd}_{5-x}\text{Si}_x\text{Ge}_{4-x}$ for $x \leq 0.575$. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* **320**, 696–698 (2008).

- [101] Arrott, A. Criterion for ferromagnetism from observations of magnetic isotherms. *Fiz. Met. Metalloved* **108**, 1394–1396 (1957).
- [102] Zhang, L. *et al.* Critical behavior of the single-crystal helimagnet MnSi. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **91**, 1–7 (2015).
- [103] Arrott, A. & Noakes, J. E. Approximate equation of state for nickel near its critical temperature. *Physical Review Letters* **19**, 786 (1967).
- [104] Kumeria, T. *et al.* Nanoporous anodic alumina rugate filters for sensing of ionic mercury: Toward environmental point-of-analysis systems. *ACS Applied Materials and Interfaces* **6**, 12971–12978 (2014).
- [105] Ma, Y. *et al.* Nano-porous aluminum oxide membrane as filtration interface for optical gas sensor packaging. *Microelectronic Engineering* **198**, 29–34 (2018).
- [106] Lee, J. S. *et al.* Growth of carbon nanotubes on anodic aluminum oxide templates: fabrication of a tube-in-tube and linearly joined tube. *Chemistry of Materials* **13**, 2387–2391 (2001).
- [107] Masuda, H. & Fukuda, K. Ordered Metal Nanohole Arrays Made by a Two-Step Replication of Honeycomb Structures of Anodic Alumina. *Science* **268**, 1466–1468 (1995).
- [108] Lee, W., Ji, R., Gösele, U. & Nielsch, K. Fast fabrication of long-range ordered porous alumina membranes by hard anodization. *Nature Materials* **5**, 741–747 (2006).
- [109] Jagminas, A. & Vrublevsky, I. *Anodizing of aluminum under the burning conditions* (INC, 2020).
- [110] Vega, V. *et al.* Unveiling the Hard Anodization Regime of Aluminum: Insight into Nanopores Self-Organization and Growth Mechanism. *ACS Applied Materials and Interfaces* **7**, 28682–28692 (2015).
- [111] Lee, W. & Park, S. J. Porous anodic aluminum oxide: Anodization and templated synthesis of functional nanostructures. *Chemical Reviews* **114**, 7487–7556 (2014).
- [112] Norek, M., Dopierała, M. & Bojar, Z. The influence of pre-anodization voltage on pore arrangement in anodic alumina produced by hard anodization. *Materials Letters* **183**, 5–8 (2016).

- [113] Kanatzidis, M. G., Pöttgen, R. & Jeitschko, W. The metal flux: A preparative tool for the exploration of intermetallic compounds. *Angewandte Chemie - International Edition* **44**, 6996–7023 (2005).
- [114] Speiser, R. & Johnston, H. L. Vapor Pressures of Inorganic Substances. IX. Gallium. *Journal of the American Chemical Society* **75**, 1469–1470 (1953).
- [115] Fisk, Z. & Remeika, J. P. Growth of single crystals from molten metal fluxes. *Handbook on the Physics and Chemistry of Rare Earths* **12**, 53–70 (1989).
- [116] Okada, S. *et al.* Crystal growth by molten metal flux method and properties of manganese silicides. *Journal of Alloys and Compounds* **317-318**, 315–319 (2001).
- [117] Okada, S. *et al.* MnSi and MnSi_{2-x} single crystals growth by Ga flux method and properties. *Journal of crystal growth* **229**, 532–536 (2001).
- [118] Olesinski, R. W., Kanani, N. & Abbaschian, G. J. The Ga-Si (Gallium-Silicon) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams* **6**, 362–364 (1985).
- [119] Okamoto, H. Supplemental literature review of binary phase diagrams: Ag-Sn, Al-Pd, Ba-Gd, Ba-Pr, Cu-P, Dy-Ni, Ga-Mn, Gd-Sb, Gd-Zr, Ho-Te, Lu-Sb, and Mn-Nb. *Journal of Phase Equilibria and Diffusion* **35**, 105–116 (2014).
- [120] Shukla, A., Kang, Y. B. & Pelton, A. D. Thermodynamic assessment of the Si-Zn, Mn-Si, Mg-Si-Zn and Mg-Mn-Si systems. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry* **32**, 470–477 (2008).
- [121] Facilities - LNNano LNNano. URL <https://lnnano.cnpem.br/laboratories/lme/facilities/>.
- [122] Ul-Hamid, A. *A Beginners' Guide to Scanning Electron Microscopy* (Springer, 2018).
- [123] Luo, Z. *A practical guide to transmission electron microscopy, Volume I: Fundamentals* (Momentum Press, 2016).
- [124] Introduction to EBSD. URL <https://www.birmingham.ac.uk/Documents/college-eps/metallurgy/cem/IntroEBSD63slidesv2.pdf>.
- [125] EBSD Oxford Instruments - Basics of Automated Indexing. URL <http://www.ebsd.com/ebsd-explained/basics-of-automated-indexing>.
- [126] The evaluation of orientation data - ODF, pole figures, preparation. URL <http://www.ebsd.info/evaluation.htm>.

- [127] Featuring Quantum Design's Magnetic Property Measurement System. Tech. Rep. (1994). URL <https://www.qdusa.com/siteDocs/appNotes/FundPrimer.pdf>.
- [128] SQUID Magnetometer , Quantum Design MPMS3. URL <https://www.qdusa.com/products/mpms3.html{#}productFeatures>.
- [129] What are Josephson junctions? How do they work? - Scientific American. URL <https://www.scientificamerican.com/article/what-are-josephson-juncti/>.
- [130] Microsoldadora, Wire Bond West Bond, LAMULT. URL <https://sites.ifi.unicamp.br/lamult/acervos-de-equipamentos/acervo-lamult/microsoldadora-wire-bond-west-bond/>.
- [131] De Teresa, J. M. *et al.* Origin of the Difference in the Resistivity of As-Grown Focused-Ion- and Focused-Electron-Beam-Induced Pt Nanodeposits. *Journal of Nanomaterials* **2009**, 1–11 (2009).
- [132] Jørgensen, J.-E. & Rasmussen, S. E. Refinement of the structure of MnSi by powder diffraction. *Powder Diffraction* **6**, 194–195 (1991).
- [133] Doiron-Leyraud, N. *et al.* Fermi-liquid breakdown in the paramagnetic phase of a pure metal. *Nature* **425**, 595–599 (2003).
- [134] Pfleiderer, C., McMullan, G., Julian, S. & Lonzarich, G. Magnetic quantum phase transition in MnSi under hydrostatic pressure. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **55**, 8330–8338 (1997).
- [135] Pfleiderer, C. Why first order quantum phase transitions are interesting. *Journal of Physics Condensed Matter* **17** (2005).
- [136] Pippard, A. B. *Magnetoresistance in metals*. (Cambridge University Press, 1989), vol. 2 edn.
- [137] Andreica, D., de Réotier, P. D., Yaouanc, A., Amato, A. & Lapertot, G. Absence of magnetic phase separation in MnSi under pressure. *Physical Review B* **81**, 060412 (2010).
- [138] Pfleiderer, C. *et al.* Field dependence of the magnetic quantum phase transition in MnSi. *Physica B: Condensed Matter* **230**, 576–579 (1997).
- [139] Stishov, S. M. & Petrova, A. E. Itinerant helimagnet MnSi. *Physics-Uspekhi* **54**, 1117–1130 (2011).

- [140] Dhital, C. *et al.* Effect of negative chemical pressure on the prototypical itinerant magnet MnSi. *Physical Review B* **95**, 1–8 (2017).
- [141] Narozhnyi, V. N. & Krasnorussky, V. N. Specific features of magnetic phase diagram of an MnSi helimagnet. *Journal of Experimental and Theoretical Physics* **116**, 785–790 (2013).
- [142] Janoschek, M. *et al.* Fluctuation-induced first-order phase transition in Dzyaloshinskii-Moriya helimagnets. *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics* **87**, 1–16 (2013).
- [143] Callister, W. *Materials science and engineering: An introduction* (Wiley, 1991).
- [144] Yusupov, R. G. *et al.* Mavlyanovite, Mn₅Si₃ : a new mineral species from a lamproite diatreme, Chatkal Ridge, Uzbekistan. *Mineralogical Magazine* **73**, 43–50 (2009).
- [145] Dos Santos, M. V. *et al.* Electrodeposited nickel nanowires for magnetic-field effect transistor (MagFET). *Journal of Integrated Circuits and Systems* **11**, 13–18 (2016).
- [146] Uredat, P. *et al.* Anomalous Angle-Dependent Magnetotransport Properties of Single InAs Nanowires. *Nano Letters* **20**, 618–624 (2020).
- [147] Gopalakrishnan, B. *et al.* Electronic transport in magnetically ordered Mn₅Si₃C_x films. *Physical Review B* **77**, 104414 (2008).
- [148] Kamalakar, M. V. *et al.* Temperature dependent electrical resistivity of a single strand of ferromagnetic single crystalline nanowire. *Applied Physics Letters* **95**, 013112 (2009).
- [149] Brown, P., Forsyth, J., Nunez, V. & Tasset, F. The low-temperature antiferromagnetic structure of mn₅si₃ revised in the light of neutron polarimetry. *Journal of Physics: Condensed Matter* **4**, 10025 (1992).
- [150] Vinokurova, L., Ivanov, V. & Kulatov, E. Magnetic phase transitions in single crystals of Mn₅Si₃ and (Mn, Fe)₅Si₃. *Physica B: Physics of Condensed Matter* **211**, 96–98 (1995).
- [151] Stolt, M. J. *et al.* Selective Chemical Vapor Deposition Growth of Cubic FeGe Nanowires That Support Stabilized Magnetic Skyrmions. *Nano Letters* **17**, 508–514 (2017).
- [152] White, G. K. & Woods, S. Electrical and thermal resistivity of the transition elements at low temperatures. *Philosophical Transactions of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences* **251**, 273–302 (1959).

-
- [153] Jin, W. *et al.* Raman fingerprint of two terahertz spin wave branches in a two-dimensional honeycomb Ising ferromagnet. *Nature Communications* **9**, 1–7 (2018).