

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIOS DE SILÍCIO ALTAMENTE DOPADOS COM GÁLIO EM FASE SUPERCONDUTORA

Palavras-Chave: NANOFIOS, SUPERCONDUTIVIDADE, INSTRUMENTAÇÃO

Autores:

LEONARDO TOMIATTI, IFGW, UNICAMP

Dr.(º) ALBERTO A. MENDONÇA, IFGW, UNICAMP

Prof.(ª) Dr.(ª) FANNY BÉRON (orientadora), IFGW, UNICAMP

INTRODUÇÃO:

A fabricação sistemática de nanomateriais de alta qualidade é essencial para avanços tecnológicos. Atualmente, a customização de formas e tamanhos de sistemas 2D (filmes finos) é bem estabelecida, com diversas técnicas disponíveis. No entanto, redes de objetos 1D (nanofios) ainda apresentam diversas limitações que comprometem a composição e/ou a qualidade desses materiais. Uma maneira de superar esses impasses é a nanonucleação por fluxo metálico (NNFM) [1]. O método consiste na preparação de um grande número de nanofios intermetálicos através do método de fluxo, crescendo fios cristalinos isolados dentro de nanoporos de membranas de óxido de alumínio anodizado (*Anodic Aluminum Oxide*, AAO). Esta técnica de fabricação tem mostrado resultados promissores na preparação de nanofios de alta qualidade [2, 3, 4, 5, 6]. Além disso, uma vez que ela rende simultaneamente o crescimento de cristais *bulk* sob as mesmas condições, essa é

uma rota de fabricação particularmente interessante para possibilitar a investigação das consequências do confinamento de materiais em propriedades magnéticas de compostos intermetálicos, tais como $GdIn_3$ [2], Fe_3Ga_4 [3] e Mn_5Si_3 [5].

Por exemplo, foi descoberto que a redução de dimensionalidade modifica o ordenamento magnético da liga binária Fe_3Ga_4 [3]. Ela exibe uma fase antiferromagnética (AFM) na forma de *bulk*, e se comporta como uma mistura de fases ferromagnéticas (FM) e AFM ou ferrimagnéticas confinada em formato de nanofios, em um intervalo de temperatura similar. Além disso, a forma 1D modifica ambas as extremidades dessa faixa de temperatura para temperaturas mais altas e mais baixas, respectivamente. Alterações na temperatura de transição foram também observadas para compostos AFM de Mn_5Si_3 , os quais exibem duas transições magneto-estruturais em sistemas *bulk* [5]. Adicionalmente, em cada fase, a distribuição da resistividade elétrica depende do diâmetro do nanofio.

Um obstáculo comum para sondar as propriedades elétricas e magnéticas de redes de nanofios obtidas através da técnica de NNFM é controlar o crescimento de nanofios dentro de nanocanais. Dependendo do composto e da rota de fabricação, poucos nanofios podem preencher a membrana de alumina ou até mesmo serem encontrados em sua superfície superior. Estas situações impactam diretamente as possibilidades de medidas magnéticas, devido a um sinal magnético escasso ou desalinhamento. Portanto, neste trabalho, um novo protocolo para otimizar o fator de preenchimento dos canais da membrana de AAO foi desenvolvido para ser aplicado no método de NNFM, consistindo de uma pré-infiltração de fluxo metálico nos nanoporos antes da rota de cristalização. Esta infiltração é induzida mecanicamente por uma prensa hidráulica. Uma vez que os elementos de fluxo geralmente têm uma temperatura de fusão relativamente baixa, por exemplo 29,76 °C para o Ga, um processo de aquecimento é empregado para superar esse ponto de fusão, garantindo a infiltração do líquido dentro do poro. O vácuo é outro parâmetro instrumental relevante, dado que o ar dentro dos nanoporos previne a penetração do líquido metálico. Desta nova etapa de infiltração é esperada a promoção do processo de nucleação dentro de uma grande porção de nanoporos, possibilitando uma caracterização elétrica e magnética de redes de nanofios de Si altamente dopados com Ga.

METODOLOGIA:

Comparamos os resultados obtidos para duas montagens experimentais, ambas baseadas na aplicação de uma pressão

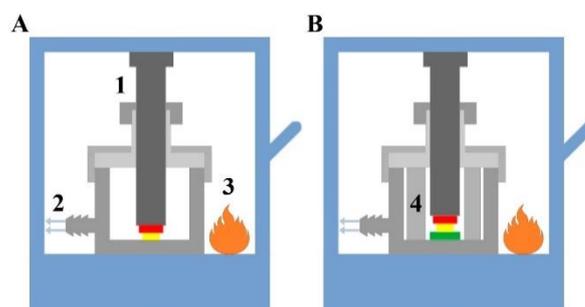


Figura 1 – Representação dos sistemas de infiltração, onde a prensa hidráulica (em azul) aplica uma pressão na câmara (em cinza), descendo o pistão sobre a localização do elemento de fluxo, da membrana de alumina e do fino espaçador flexível (representados em vermelho, amarelo e verde, respectivamente). Pistão (1); Bomba mecânica (2); Aquecedor externo (3); Peça cilíndrica de confinamento (4). Esquerda: montagem A; Direita: montagem B.

mecânica em um pequeno disco de elemento de fluxo (Fig. 1). O fluxo (em vermelho, tipicamente 0,5 g) foi posicionado diretamente na parte superior dos poros abertos de uma membrana de AAO produzida por anodização *hard* (em amarelo, com cerca de 200 nm de diâmetro e 80 µm de comprimento), previamente cristalizada através de tratamento térmico. A infiltração de fluxo é facilitada por uma atmosfera de vácuo (em torno de $5 \cdot 10^{-1}$ Torr) e aquecimento do conjunto (em torno de 40 °C) antes de iniciar o protocolo de aplicação de pressão. Testes preliminares mostraram que nenhuma infiltração é obtida sem vácuo.

Em ambas as montagens, a câmara (em cinza) é posicionada dentro de uma prensa hidráulica (em azul, com uma capacidade máxima de 10 ton) e conectada a uma bomba de vácuo mecânica. Subsequentemente, o conjunto é aquecido através de uma fonte de calor externa, com a termalização garantida por uma câmara metálica. Na montagem A (Fig. 1 esquerda), nenhum elemento físico está restringindo o fluxo, isto é, o pistão não é confinado e a membrana de alumina é posicionada diretamente na parte inferior da câmara. Alternativamente, ajustes foram

realizados para confinar o fluxo na região entre o pistão e a superfície da membrana de AAO, evitando que o excesso de fluxo de líquido flua para regiões indesejadas. Neste caso, o pistão é cercado por uma peça metálica cilíndrica de confinamento com um *o-ring* inferior, enquanto um fino espaçador flexível (em verde, em nosso caso teflon) é introduzido abaixo da membrana de alumina na montagem B (Fig. 1 direita). Portanto, quando a prensa hidráulica é ativada, o fino espaçador flexível é pressionado, se esticando para as bordas da membrana de AAO e estritamente prevenindo a passagem vertical do elemento do fluxo no pequeno espaço que há entre o pistão e a parede interna da peça de confinamento.

Neste trabalho, o elemento de fluxo escolhido foi Ga pois ele apresenta um ponto de fusão próximo da temperatura ambiente e é usado para o crescimento de diversos sistemas magnéticos, tais como Fe_3Ga_4 e Si altamente dopado com Ga. Em ambas as montagens, foi aplicado 1 ton durante 30 min para o processo de infiltração.

A membrana de alumina preenchida com Ga obtida foi inspecionada através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Devido a uma camada de Ga remanescente na superfície superior da membrana de AAO, elétrons retroespalhados foram utilizados para permitir a visualização da visão de topo da abertura dos poros, enquanto elétrons secundários permitiram observar a profundidade de preenchimento da membrana através de uma visão por seção transversal.

RESULTADOS E DISCUSSÃO:

Resultados típicos de infiltração são apresentados na Fig. 2. Pela comparação da visão de topo (Fig. 2a e Fig. 2c), é sugestivo que o sistema de confinamento de fluxo melhora significativamente o fator de preenchimento dos poros (de 50% para 71% para as montagens A e B, respectivamente). Como esperado, pela restrição do fluxo no espaço entre o pistão e a membrana de AAO, isso aumenta a probabilidade de que o fluxo líquido infiltre em alguns poros. Melhorias futuras na porcentagem de poros preenchidos podem ser alcançadas pelo ajuste ótimo dos parâmetros envolvidos no processo (pressão aplicada e tempo de aplicação, temperatura do conjunto e vácuo na câmara).

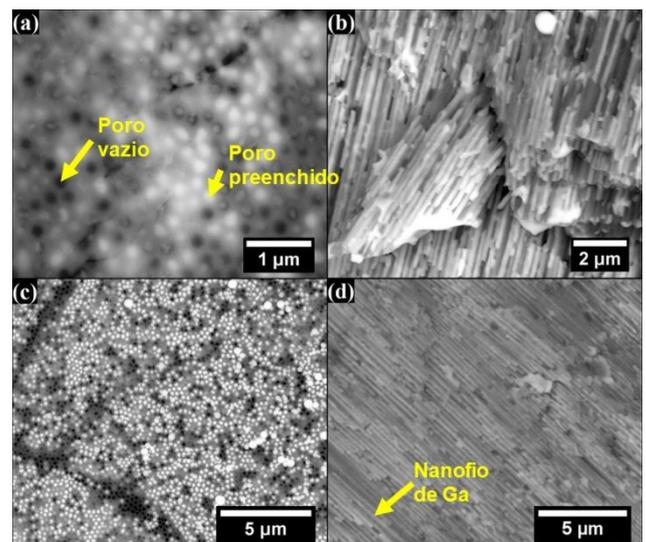


Figura 2 – Imagens de MEV da infiltração de Ga dentro dos poros da membrana de alumina através da montagem A (imagens superiores) e B (imagens inferiores). Visão de topo (a e c); Visão transversal (b e d).

Adicionalmente, é fundamental que o elemento de fluxo preencha completamente o comprimento dos nanocanais, isto é, atinja a superfície inferior das membranas de AAO. Neste caso, os resultados de visão transversal (Fig. 2b e Fig. 2d) não permitem determinar a diferença neste aspecto entre as montagens empregadas. Como desejado, a montagem B fornece canais preenchidos com Ga em todas as

regiões entre a superfície superior e inferior de membranas de alumina. No entanto, o uso da montagem A estilhaça a membrana de AAO, rendendo pequenos pedaços, em contraste com a camada flexível inferior que parece prevenir que este efeito ocorra na montagem B.

Cuidadosamente observando a Fig. 2d, parece que alguns poros não são continuamente preenchidos, apresentando algumas descontinuidades no Ga ao longo do comprimento dos nanocanais. Isso pode parecer ser resultado da separação do Ga líquido conforme ele flui dentro dos canais, todavia, acreditamos que isso não reflete adequadamente o que é obtido após a infiltração, mas apenas uma consequência da preparação da amostra para a inspeção no MEV. Uma vez que é necessário quebrar a membrana para a análise por seção transversal, os dois pedaços resultantes podem reter partes de nanofios de Ga e/ou o fluxo sem confinamento contraí seu comprimento, devido a alta tensão superficial do Ga.

CONCLUSÕES:

Estas melhorias instrumentais representam um progresso relevante para atingir caracterizações elétricas e magnéticas frutíferas de nanofios de alta qualidade com uma vasta gama de comportamentos magnéticos e elétricos, abrindo portas para investigar sistemas magnéticos funcionais de baixa dimensionalidade.

Os próximos passos visam concluir as ideias centrais apresentadas neste trabalho, demonstrando que a pré-infiltração melhora significativamente o fator de preenchimento da NNFM através da difusão de ligas metálicas

dentro do elemento de fluxo estudado, neste caso, Ga. A partir disso, serão caracterizadas redes de nanofios de silício altamente dopados com Ga através de medidas elétricas e magnéticas.

BIBLIOGRAFIA:

- [1] K. R. Pirota, K. O. Moura e et al., "Intermetallic nanowires fabricated by metallic flux nanonucleation method (MFNN)," em *Magnetic Nano-and Microwires: Design, Synthesis, Properties and Applications*, Woodhead Publishing, 2020, pp. 61-84.
- [2] P. F. S. Rosa, L. A. S. de Oliveira e et al., "Exploring the effects of dimensionality on the magnetic properties of intermetallic nanowires," *Solid State Communications*, vol. 191, pp. 14-18, Ago 2014.
- [3] K. O. Moura, L. A. S. de Oliveira e et al., "Dimensionality tuning of the electronic structure in Fe_3Ga_4 magnetic materials," *Sci Rep*, vol. 6, pp. 1-9, Jun 2016.
- [4] K. O. Moura, K. R. Pirota e et al., "Superconducting properties in arrays of nanostructured β -Gallium," *Sci Rep*, vol. 7, pp. 1-7, Nov 2017.
- [5] A. S. E. da Cruz, M. V. P. dos Santos e et al., "Low-temperature electronic transport of manganese silicide shell-protected single crystal nanowires for nanoelectronics applications," *Nanoscale Adv.*, vol. 3, pp. 3251-3259, Abr 2021.
- [6] R. B. Campanelli, M. V. P. dos Santos e et al., "Highly doped Si single crystal nanowires via metallic flux nanonucleation," *IEEE Transactions on Nanotechnology*, vol. 20, pp. 739-743, Set 2021.