

Universidade Estadual de Campinas

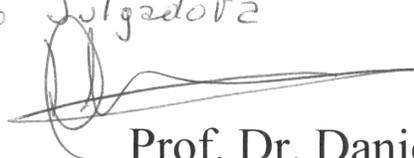
Instituto de Física “Gleb Wataghin”

Tese de Doutorado

**Efeitos Estruturais na Condutância Quântica e na
Deformação Mecânica de Nanofios Metálicos**

Maureen Joel Lagos Paredes ^(i, ii)

*Este exemplar corresponde à redação final da Tese de
Doutorado defendida pelo aluno Maureen Joel Lagos Paredes
aprovada pela Comissão Julgadora
10 de setembro de 2010*



Orientador:

Prof. Dr. Daniel Mario Ugarte ⁽ⁱ⁾

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos

Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva

Prof. Dr. Maurice de Koning

Prof. Dr. Fernando Iikawa

⁽ⁱ⁾Instituto de Física “Gleb Wataghin” (IFGW) – UNICAMP

⁽ⁱⁱ⁾Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS)

**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA DO IFGW - UNICAMP**

L137e	<p>Lagos Paredes, Maureen Joel Efeitos estruturais na condutância quântica e na deformação mecânica de nanofios metálicos / Maureen Joel Lagos Paredes. -- Campinas, SP : [s.n.], 2010.</p> <p>Orientador: Daniel Mario Ugarte. Tese (doutorado) - Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física "Gleb Wataghin".</p> <p>1. Condutância quântica. 2. Nanomecânica. 3. Arranjo atômico. 4. Nanofios metálicos. 5. Microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução. I. Ugarte, Daniel Mario. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física "Gleb Wataghin". III. Título.</p> <p style="text-align: right;">(vsv/ifgw)</p>
-------	---

- **Título em inglês:** Structural effects on the quantum conductance and mechanical deformation of metallic nanowires
- **Palavras-chave em inglês (Keywords):**
 1. Quantum conductance
 2. Nanomechanics
 3. Atomic arrangement
 4. Metallic nanowires
 5. High resolution transmission electron microscopy
- **Área de Concentração:** Física da Matéria Condensada
- **Titulação:** Doutor em Ciências
- **Banca Examinadora:**
 - Prof. Daniel Mario Ugarte
 - Prof. Ado Jorio de Vasconcelos
 - Prof. Antonio Jose Roque da Silva
 - Prof. Maurice de Koning
 - Prof. Fernando Iikawa
- **Data da Defesa:** 09-09-2010
- **Programa de Pós-Graduação em:** Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE MAUREEN JOEL LAGOS PAREDES – RA 015311, APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN” DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 09/09/2010.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Daniel Mário Ugarte – DFA/IFGW/UNICAMP
(Orientadora do Candidato)

Prof. Dr. Maurice de Koning – DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Fernando Iikawa - DFMC/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Ado Jorio de Vasconcelos – DF/UFGM

Prof. Dr. Antonio José Roque da Silva – LNLS

Agradecimentos

Sou muito grato à Diretoria do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) que me recebeu e permitiu desenvolver a minha tese de doutorado nas suas instalações.

Meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Daniel Ugarte, orientador deste trabalho, pelo seu apoio desde o começo das minhas atividades no Laboratório de Microscopia Eletrônica (LME) do LNLS em 2004, pela alta qualidade dos ensinamentos transmitidos, pela contribuição na minha formação ética, pela sua paciência e pelas críticas construtivas que contribuíram significativamente para minha formação e meu crescimento profissional.

Sou grato também aos Profs. Douglas Galvão, Varlei Rodrigues do Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP e Fernando Sato do Departamento de Física - UFJF como quem tivemos colaboração direta na realização do trabalho de tese.

Aos Profs. Fernando Cerdeira, Luiz E. M. C. de Oliveira, Marco Aurélio Pinheiro, Maurice de Koning, Richard Landers, Yakov Kopelevich do Instituto de Física Gleb Wataghin - UNICAMP, pelos ensinamentos sobre física transmitidos durante o curso de Pós-graduação. Agradeço também aos Profs. Jose Roque da Silva (IF – USP / LNLS) e Edison Z. da Silva (IFGW - UNICAMP) pelas proveitosas discussões sobre tópicos da tese.

Meus reconhecimentos aos membros do LME - LNLS. Em particular ao Sidnei Araújo, Paulo C. Silva, Dr. Jefferson Bettini, Dr. Conrado Moreira e ao Dr. Antonio Ramirez, que contribuíram para minha formação desde que ingressei no laboratório.

Agradeço muito também aos membros do grupo de vácuo e da oficina mecânica do LNLS pela contribuição no desenvolvimento da parte instrumental desta tese. Em particular, para Reginaldo Ferraz e Milton B. da Silva pelo compartilhar dos conhecimentos sobre técnicas de vácuo durante a minha permanência no LNLS. E de maneira geral a toda equipe do LNLS pelo apoio fornecido para o desenvolvimento deste trabalho de tese.

Aos diversos pesquisadores com quem tive a oportunidade de discutir os resultados da tese no LNLS assim como nos diversos eventos em que participei. Em particular, aos Profs. Kazuo Suenaga e Sumio Iijima do AIST (Advanced Institute of Science and Technology - Japan) pelo convite para discutir os resultados do trabalho de tese e pelas valiosas observações e sugestões transmitidas, meus agradecimentos.

Aos meus amigos e colegas: Annie Lévesque, Ana Obata, Bruno Martins, Carla Beraldo, Cristiane Rodella, Daniela de Oliveira, Edwar Lopez, Emilia Fávero, Érika Uchiyama, Fernando

Fedato, Fernando Cezar Sousa, Flávia Witeze, Fábio Zambello, Guilherme Ferreira, Jadsom Sampaio, Jimmy Unfried, Julio da Silva, Kiyoshi de Carvalho, Leonardo Honório, Leonardo Wu, Lia Drumond, Luciane Prates, Luiz Tizei, Luciano Montoro, Neto Leão, Pedro Autreto, Rafael Sobottka, Seigi Amano, Rodrigo Favaretto, Silvia Moya, Thais Vaz, Tiago Santos, Vinicius Pimentel, Vitor Toshiyuki e Yen de Paiva, que acompanharam a minha fase de estudos de doutorado e me ofereceram o seu valioso apoio com sugestões e com a leitura deste manuscrito, meus agradecimentos.

Sou imensamente grato aos meus pais Alfredo e Alminda, e a minha irmã Danae dos quais recebi sempre o valioso apoio em todas as circunstâncias da minha vida.

Finalmente, agradeço à FAPESP (Proc.06/60501-0) pela bolsa de doutorado.

¡Muchas Gracias!

Aos meus pais e irmã.

Resumo

Fios metálicos de tamanho atômico (NF's) apresentam novos efeitos químicos e físicos devido ao seu tamanho reduzido, onde pode-se destacar a condutância quântica. NF's são usualmente gerados através de um procedimento simples: duas superfícies metálicas são colocadas em contato e depois afastadas. Nos últimos estágios do estiramento antes da ruptura, um fio de alguns átomos de diâmetro é gerado enquanto a condutância é medida. Este tipo de abordagem apresenta um cenário que permite o estudo da condutância e do processo de deformação mecânica do NF. O objetivo desta tese consiste no estudo dos efeitos do arranjo atômico na condutância quântica e deformação mecânica de NF's gerados por alongamento. O arranjo atômico dos NF's foi estudado por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução resolvida no tempo. A condutância foi medida utilizando um sistema de quebra controlada de junções operado em ultra alto vácuo. Os experimentos foram realizados a ~ 150 K e 300 K. Neste trabalho de tese NF's de diversos tipos de morfologia, tamanho e composição química foram estudados. O estudo do efeito do arranjo atômico no processo de deformação mecânica foi realizado, principalmente, em nanotarugos (NR's) de ouro de ~ 1 nm de diâmetro. Foi verificado que a temperatura modifica drasticamente o comportamento mecânico dos NR's. Também, foi mostrado que o tamanho e a forma do NR sob deformação têm um papel determinante no processo de deformação mecânica. Além disso, foi realizado o estudo detalhado da formação de uma estrutura anômala que consiste em um nanotubo de seção transversal quadrada. Isto mostra a importância de considerar os efeitos de superfície no arranjo atômico de NF's sob deformação. O estudo da influência do arranjo atômico na deformação mecânica de NF's de ligas de ouro e cobre também foi realizada, onde foram observados eventos de segregação na escala atômica, devido a efeitos de superfície, e variações significativas no comportamento mecânico em relação a NF's puros. A origem na formação de distâncias anômalas em cadeias suspensas de ouro também foi analisada. Os resultados obtidos indicam que o carbono é o agente contaminante que induz a formação de distâncias 3.2 \AA . Finalmente, estudos dos efeitos do arranjo atômico na condutância de NF's de ouro e prata em função da temperatura foram realizados. Os resultados experimentais mostraram que a temperatura modifica significativamente o comportamento estrutural dos NF's formando defeitos estruturais a baixas temperaturas. As medidas de condutância a ~ 150 K também mostraram variações significativas. A partir da informação estrutural de microscopia, modelos geométricos foram estabelecidos para correlacionar a informação de condutância com o arranjo atômico através de cálculos teóricos de condutância.

Abstract

Atomic-size metallic nanowires (NWs) display new physical and chemical effects, for example the quantum conductance. NWs can be usually generated by means of a simple experimental procedure: two metallic surfaces are put into contact and then they are retracted in a controlled way. During the last stages before the rupture, a wire containing a few atoms is created and its conductance can be measured simultaneously during the elongation process. This approach represents a scenario which allows us to study its conductance and mechanical properties. This thesis aims to study the thermal energy effects on NW's atomic arrangement and the corresponding influence on quantum conductance and mechanical deformation. The atomic arrangement was studied using time-resolved high resolution transmission electron microscopy. The conductance was measured using an experimental technique called mechanically controllable break junctions. Experiments were performed at ~ 150 K and 300 K. In this work were studied NW's that exhibit different morphologies, sizes and chemical composition. Firstly, the study of the atomic arrangement influence on the mechanical deformation was developed on one-nm wide gold nanorods (NRs). It was found that temperature induces drastic changes in the NR mechanical behavior. Moreover, it was shown that the NR size and shape play an essential role during the process of mechanical deformation. Second, the detailed study of the formation of anomalous silver square-cross section nanotube was performed. This revealed the strong influence of surface effects on atomic arrangement. Third, the study of atomistic aspects associated with mechanical deformation of gold-copper alloy NWs was also developed. Segregation events at atomic scale, induced by surface effects, and significant variations of the nanoalloy mechanical behavior were observed. Fourth, the analysis of the origin of formation of anomalous interatomic distances in suspended gold atom chains was performed. Our results indicate that carbon represents the most probable contaminant which induces the generation of anomalous distances (3.2 \AA). Finally, the study of the atomic arrangement effects on conductance of gold and silver NWs as function of temperature was developed. Our experimental results revealed that thermal energy induces drastic changes of structural behavior, generating planar defects at low temperatures. Conductance measurements obtained at ~ 150 K also display significant variations. Considering structural information derived from microscopy observations, simple geometric models were defined and the conductance was calculated theoretically in order to correlate the gold and silver NW conductance and structural information.

Índice

1. Introdução	1
2. Nanofios Metálicos	6
2.1. Fabricação de Nanofios Metálicos por Alongamento	7
2.2. Condutância Quântica	8
2.3. Deformação Mecânica	13
2.4. Arranjo Atômico	22
2.5. Correlação entre Arranjo Atômico e Condutância	25
2.6. Sumário	25
3. Metodologia Experimental	27
3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução	27
3.2. Quebra Mecânica Controlada de Junções	39
3.3. Sumário	41
4. Defeitos Estruturais em Nanotarugos: Aspectos Quantitativos da Formação de Defeitos	42
4.1. Nanotarugos de Ouro: Comportamento Estrutural	43
4.2. Nanotarugos de Platina: Comportamento Estrutural	45
4.3. Origem e Mecanismo da Formação de Defeitos Planares	47
4.4. Energética da Deformação Mecânica de Nanotarugos	48
4.5. Deformação Não-Homogênea em Nanotarugos de Ouro	53
4.6. Sumário	57
5. Nanotubo de Prata	59
5.1. Nanotubo de Prata de Seção Transversal Quadrada	60
5.2. Sumário	70
6. Nanofios Bi-metálicos de Ouro e Cobre	71
6.1. Caracterização de Ligas Bi-metálicas	72
6.2. Nanofios Binários de Ouro e Cobre	76
6.3. Cadeias Híbridas Suspensas de Átomos de Ouro e Cobre	82
6.4. Sumário	85
7. Cadeias Suspensas de Átomos	86
7.1. Formação de Cadeias Suspensas Metálicas	87
7.2. Efeitos Térmicos em Cadeias Suspensas de Átomos de Ouro	89
7.3. Sumário	96

8. Correlação entre Arranjo Atômico e Condutância de Nanofios Metálicos	97
8.1. Aspectos Estruturais da Deformação Mecânica de Nanofios Metálicos	98
8.2. Medidas de Condutância de Nanofios Metálicos	102
8.3. Correlação entre Arranjo Atômico e Condutância	106
8.4. Conclusões	112
8.5. Sumário	113
9. Conclusões e Perspectivas	115
Apêndices	118
Referências	164

1

Introdução

Avanços recentes em ciência e tecnologia permitiram otimizar a capacidade de gerar objetos de forma controlada em escala nanométrica [1]. Estes objetos apresentam propriedades únicas devido principalmente aos efeitos de tamanho, que levou à observação de novos e intrigantes fenômenos. Devido à redução do tamanho, dois efeitos principais se destacam: (i) o confinamento espacial dos elétrons no objeto, que induz mudanças significativas nas propriedades eletrônicas e (ii) o aumento da razão superfície/volume, que induz mudanças nas propriedades químicas, físicas e de superfície do sistema.

O conhecimento adequado das propriedades físicas de objetos em escala nanométrica (nano-objeto) permitirá manipulá-los eficazmente e desenvolver sistemas ou aparelhos com aplicações práticas como nanocircuitos, nanosensores, nanomotores, etc. [1] Por exemplo, do ponto de vista do transporte eletrônico, o desenvolvimento da eletrônica molecular representa um avanço na área de nanocircuitos, onde moléculas de dimensões atômicas representam os componentes ativos. O desenvolvimento destes circuitos moleculares requer fundamentalmente contatos elétricos e fios de dimensões atômicas (nanofios - NF's), capazes de estabelecer conexões elétricas entres

seus diversos componentes para o transporte de carga. Portanto, o estudo de propriedades físicas, como condutância elétrica e arranjo atômico, de NF's metálicos e contatos atômicos é essencial. Isto, certamente, permitirá obter conhecimento sobre o comportamento de NF's, a fim de se realizar a implementação eficaz de circuitos moleculares.

Outro exemplo que representa um desafio científico e tecnológico é o estudo das propriedades mecânicas de nano-objetos que constituem os elementos fundamentais de nano-aparelhos. De fato, nano-aparelhos futuramente desenvolvidos precisarão de medidas de nanomecânica rápidas, precisas, previsíveis e claramente compreendidas [2]. Para sua realização é necessário combinar a habilidade experimental para deformar mecanicamente um nano-objeto e a capacidade de modelá-los teoricamente para poder entender e prever o seu comportamento mecânico. Deste modo, a informação quantitativa experimental obtida do processo de deformação mecânica de um nano-objeto permitirá auxiliar no entendimento de novos comportamentos esperados nesta escala de tamanho.

Objetos de diferentes morfologias e tamanhos podem ser gerados na escala nanométrica. Por exemplo, NF's metálicos com diversas formas e tamanhos podem ser gerados seguindo um procedimento bastante simples que se baseia no alongamento mecânico. Este procedimento consiste em colocar duas superfícies metálicas em contato e depois separá-las cuidadosamente, conforme mostrado na figura 1.1. Durante a separação, um NF de alguns átomos de diâmetro é gerado que afina gradualmente até romper [3].

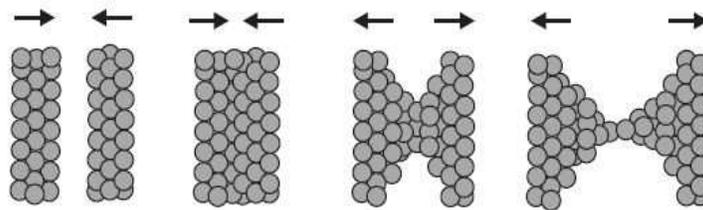


Figura 1.1 Formação de um nanofio metálico por deformação mecânica.

Uma das técnicas que explora o procedimento mencionado anteriormente é a quebra mecânica de junções de forma controlada (MCBJ), que permite medir a condutância do NF metálico durante o processo de deformação mecânica. Deste modo, fenômenos associados à condutância e à deformação mecânica em nano-escala podem ser estudados durante o processo de alongamento de NF's metálicos. A compreensão destes fenômenos representa duas grandes

questões da nanociência que serão abordadas nesta tese. A seguir descreve-se, brevemente, os efeitos que o arranjo atômico apresenta nas propriedades de transporte e mecânicas de NF's metálicos.

Do ponto de vista do transporte eletrônico, quando o NF possui um diâmetro da ordem do comprimento de onda dos elétrons (\sim nm's), ele comporta-se como um guia de ondas e sua condutância possui um caráter quântico, induzido pelo confinamento espacial dos elétrons [3]. A condutância quântica em NF's metálicos pode ser medida durante a deformação [3-7]. Isso torna difícil o processo de interpretação dos resultados, devido ao fato dos efeitos estruturais e eletrônicos mudarem simultaneamente. Medindo unicamente a condutância não é possível obter informação estrutural do arranjo atômico, o que limita a interpretação dos resultados de transporte.

O estudo experimental da condutância de NF's metálicos foi realizado por diferentes grupos sob diferentes condições de temperatura (300 K - 4 K) e pressão [4,5-7]. Os resultados obtidos apresentaram importantes variações e diferenças que geraram interpretações muito controversas. Consequentemente, modelos independentes de transporte eletrônico foram gerados para explicar o comportamento da condutância; por essa razão, não existe um modelo único que permita descrever o comportamento em todos os regimes de temperatura. De fato, o processo de deformação mecânica de NF's envolve eventos de recombinação de defeitos e difusão superficial, os quais são considerados processos termicamente ativos e, portanto, devem influenciar o comportamento estrutural e mecânico dos NF's deformados a diferentes temperaturas. Deste modo, o conhecimento preciso do arranjo atômico adotado durante o processo de deformação é fundamental para a interpretação do comportamento da condutância de NF's a diferentes temperaturas.

Do ponto de vista do processo de deformação mecânica de nano-objetos, é também esperado que o conhecimento da estrutura dos NF's permita obter melhor entendimento do processo de deformação mecânica. Certamente isto deve permitir o entendimento da energética associado ao comportamento estrutural e permitir determinar com maior precisão as energias envolvidas no processo. Um dos objetivos desta tese consiste no estudo dos efeitos do arranjo atômico no processo de deformação mecânica de nanotarugos de ouro \sim 1 nm de diâmetro.

O aumento da razão superfície-volume induzido pela diminuição das dimensões do sólido permite alterar as suas propriedades físicas e químicas em relação às propriedades de sólidos macroscópicos. Em particular, determinar a energia total de NF's sob deformação mecânica se torna complicado devido a contribuição simultânea da energia elástica e da energia de superfície. De fato, a energia de superfície do sistema assume um papel dominante no valor da energia total e influencia

fortemente o arranjo atômico de NF's metálicos. Portanto, a formação de NF's gerados por alongamento pode também levar ao aparecimento de estruturas metaestáveis induzidas pelo requerimento de minimização de energia de superfície. Por exemplo, tubos helicoidais formados pelo enrolamento de planos atômicos de baixa energia foram gerados mediante o alongamento de junções de ouro [10]. Além disso, cadeias suspensas de átomos também podem ser geradas a partir da evolução estrutural de NF's metálicos e elas representam o menor sistema unidimensional de um átomo de diâmetro (figura 1.2) [3].

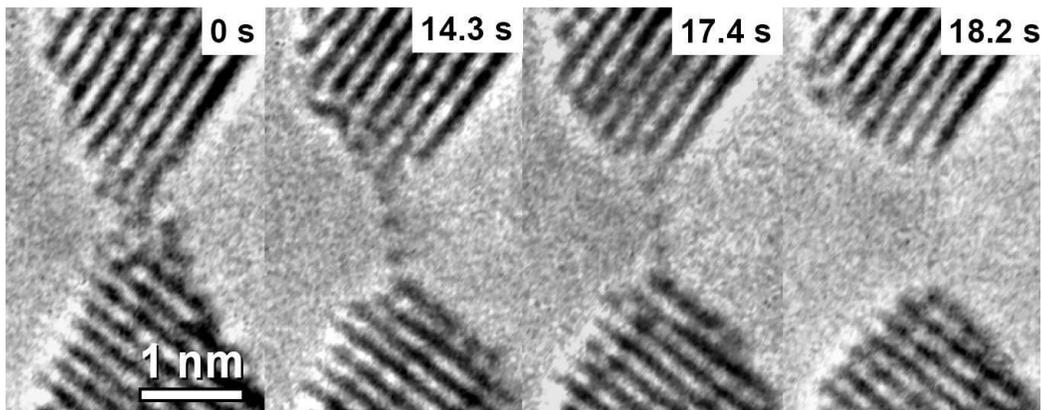


Figura 1.2 Formação e ruptura de uma cadeia suspensa de átomos de ouro, gerada a partir da deformação mecânica de um nanofio metálico aproximadamente a 150 K. Posições atômicas aparecem em preto.

A dopagem química também representa um meio capaz de induzir variações significativas no comportamento mecânico de sólidos (endurecimento por solução sólida) [8]. Em experimentos de alongamento de NF's de ligas de ouro e prata foi mostrada a ocorrência de enriquecimento de ouro na constrição do NF durante a deformação, induzido provavelmente pelos efeitos de energia de superfície [9]. Além disso, também foram observadas variações significativas no comportamento mecânico em relação a NF's de metais puros. Isto mostra a importância de estudar também a influência do arranjo atômico no comportamento mecânico de NF's de ligas bi-metálicas. Por exemplo, NF's de ligas bi-metálicas de ouro e cobre representam um excelente caso de estudo, pois ouro e cobre apresentam propriedades de superfície, parâmetros de rede e estrutura eletrônica bem diferentes, que podem induzir a geração de novos efeitos durante o processo de deformação.

Neste trabalho de tese foram estudados aspectos atômicos da deformação mecânica de diversos tipos de NF's puros que apresentam diferentes morfologia, como nanotarugos (NR's) de ouro, nanotubos de prata e cadeias suspensas de átomos de ouro, sob a influência de variações de

temperatura (300 K e 150 K). Além disso, foram estudados os aspectos estruturais do arranjo atômico de NF's de ligas bi-metálicas de ouro e cobre à temperatura ambiente. Os resultados experimentais do arranjo atômico e da condutância de NF's podem ser correlacionados mediante o cálculo teórico de condutância de modelos geométricos de NF's simples que são derivados da informação estrutural. Para abordar o problema principal da tese, duas técnicas experimentais independentes foram utilizadas. As medidas do arranjo atômico foram obtidas mediante microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução resolvida no tempo, utilizando um porta-amostra especial com controle de temperatura entre nitrogênio líquido e ambiente. A condutância de NF's foi medida com um sistema MCBJ operando em ultra-alto-vácuo e a temperaturas de 300 K e 150 K.

O modelo deste manuscrito está escrito na forma de artigos, onde cada capítulo corresponde a um ou dois artigo(s) publicado(s), apresentados no Apêndice VI. As publicações associadas complementam os capítulos com resultados teóricos, os quais foram obtidos em estudos realizados em colaboração com o grupo de teoria do Prof. Douglas Galvão do IFGW-UNICAMP. No capítulo 2 são descritos os conceitos fundamentais da condutância e da deformação mecânica de NF's. Também são apresentados os aspectos estruturais associados ao arranjo atômico que se manifestam no comportamento da condutância e deformação mecânica. O capítulo 3 descreve em detalhe as duas técnicas experimentais usadas para o desenvolvimento desta tese. Os aspectos qualitativos e quantitativos associados à deformação mecânica de nanotarugos de ouro são descritos no capítulo 4. O capítulo 5 apresenta o estudo detalhado da formação de uma estrutura anômala induzida pela minimização da energia de superfície do sistema. A estrutura consiste no menor nanotubo de seção transversal quadrada possível em prata gerado por alongamento. O capítulo 6 apresenta os aspectos atomísticos associados a deformação mecânica de NF's de ligas de ouro e cobre. O capítulo 7 mostra os efeitos térmicos nas propriedades de cadeias de átomos suspensas de ouro. O capítulo 8 apresenta o estudo de correlação entre arranjo atômico e condutância de NF's de ouro e prata. O capítulo 9 corresponde às conclusões e perspectivas.

2

Nanofios Metálicos

O objetivo desta tese consiste no estudo da influencia da energia térmica nas propriedades elétricas e mecânicas de nanofios (NF's) metálicos de tamanho atômico, gerados por deformação mecânica. Neste capítulo, os conceitos fundamentais associados às propriedades elétricas e mecânicas de NF's metálicos são apresentados de maneira resumida, assim como os principais resultados obtidos na área de pesquisa em NF's metálicos sob deformação e as principais questões que motivaram o desenvolvimento desta tese.

A seção 2.1 apresenta as técnicas utilizadas para gerar NFs metálicos por alongamento. A seção 2.2 apresenta, brevemente, o fenômeno da condutância quântica e os problemas associados à sua interpretação. Além disso, os efeitos do arranjo atômico no comportamento da condutância de NF's também são descritos. A seção 2.3 apresenta os mecanismos de deformação mecânica de sólidos metálicos na escalas macroscópica, micrométrica e nanométrica. A seção 2.4 apresenta, de maneira resumida, as propriedades do arranjo atômico de NF's metálicos sob deformação mecânica.

Posteriormente, estudos de correlação entre o arranjo atômico e a condutância de NF's metálicos são apresentados na seção 2.5. Na seção 2.6 é apresentado um sumário do capítulo.

2.1. Fabricação de Nanofios Metálicos por Alongamento

A fabricação de NF's metálicos de tamanho atômico é realizada através de uma idéia simples, a qual consiste em colocar duas superfícies metálicas limpas em contato e, subsequentemente, separadas até gerar um NF de alguns átomos de espessura. Diversas técnicas experimentais são usadas na sua fabricação, dentre elas se destacam: a microscopia de varredura de efeito túnel (STM) e a quebra mecânica controlada de junções (MCBJ) [1].

Os experimentos usando STM consistem em pressionar sua ponta de prova (metálica) contra um substrato (metálico), fazendo com que ela se ligue aos átomos do substrato. Quando a ponta é afastada se formam NF's, como mostrado na figura 2.1. Durante esse processo os NF's podem ser alongados ou comprimidos mudando, dessa forma, o seu arranjo atômico. Estes experimentos podem ser realizados em uma variedade de condições, tais como: no vácuo e no ar; a baixa e a alta temperatura [1].

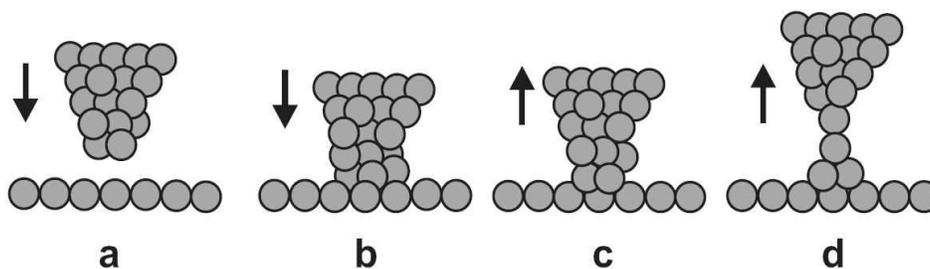


Figura 2.1 Esquema de formação de um fio de dimensões atômicas em um STM: (a) aproximação da ponta de prova do STM sobre um substrato; (b) indentação da ponta; (c) afastamento da ponta produzindo o alongamento de um NF; (d) afinamento do NF produzindo contatos de dimensões atômicas.

No MCBJ, duas pontas são geradas a partir da quebra de um filamento metálico preso por dois pontos a um substrato flexível (figura 2.2). A quebra é feita através da aplicação de uma força mecânica sobre o substrato, curvando-o, e conseqüentemente, tensionando o filamento até rompê-lo. A formação e o afinamento de NF's são realizados através da reaproximação e afastamento das duas pontas ou superfícies geradas após a quebra [1]. Em particular, nossos experimentos de condutância exploram este método, portanto, uma apresentação mais detalhada será mostrada no Capítulo 3.

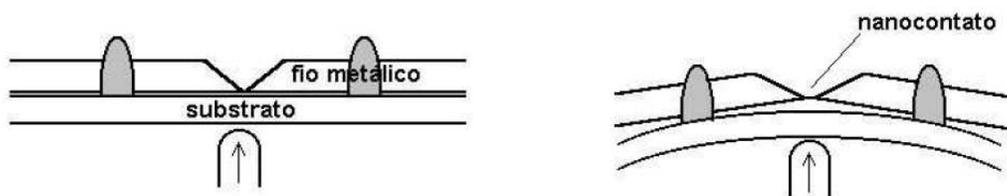


Figura 2.2 Esquema de formação de um fio de dimensões atômicas em um MCBJ. O filamento macroscópico é tensionado até afinar e quebrar utilizando o movimento linear de uma ponta que deforma o substrato flexível. Posteriormente, as duas pontas são reaproximadas e afastadas para gerar os NF's.

É importante enfatizar que as técnicas apresentadas anteriormente permitem gerar os NF's metálicos e deformá-los mecanicamente, induzindo seu afinamento e ruptura. Elas também permitem medir a condutância durante o processo de afinamento dos NF's, porém não é possível obter informação estrutural associada ao processo de deformação mecânica.

2.2. Condutância Quântica

A condutância é uma propriedade elétrica que representa a capacidade de transportar portadores de carga através de um condutor. De acordo a lei de Ohm, a condutância de um condutor metálico macroscópico pode ser expressa matematicamente como a razão entre a corrente (I) gerada através do condutor e a tensão (V) aplicada para produzi-la (figura 2.3a). Intuitivamente, a condutância de um condutor cilíndrico também pode ser representada como uma grandeza proporcional à área da seção transversal ($\pi D^2/4$) do condutor e inversamente proporcional ao comprimento (L), sendo a constante de acoplamento (σ) um valor que depende do tipo do material

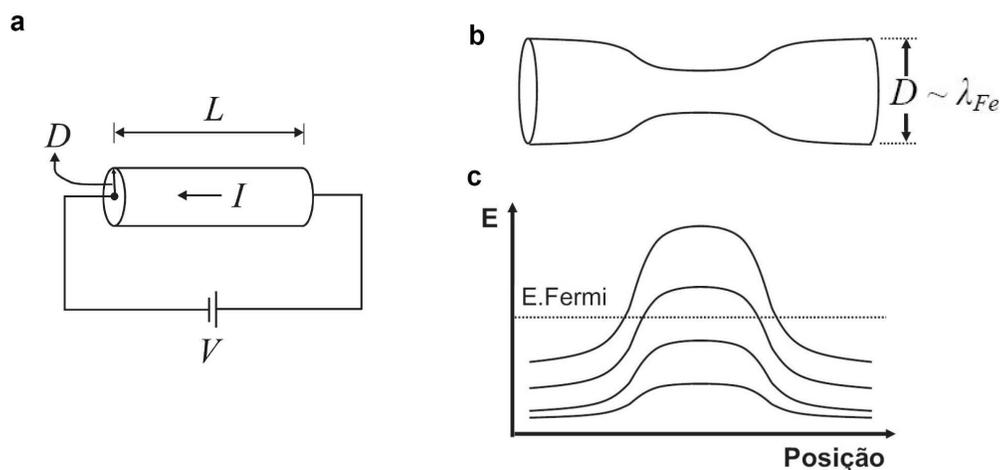


Figura 2.3 (a) Condutor metálico macroscópico submetido a uma tensão V , que induz uma corrente I através do condutor. (b) Condutor nanométrico cujo diâmetro é da ordem de λ_{Fe} e (c) espectro discreto de níveis de energia.

do condutor e denomina-se condutividade elétrica [2]. Esta dependência com as dimensões do condutor ($G = \sigma \pi D^2/4L$) é verificada experimentalmente em sistemas macroscópicos.

Se o diâmetro (D) do condutor for da ordem do comprimento de onda de Fermi (λ_{Fe}) (figura 2.3b), efeitos quânticos tornam-se preponderantes no condutor. Nesta condição, os elétrons estão confinados transversalmente gerando um espectro discreto de subníveis de energia; o espaçamento entre níveis de energia no nível de Fermi é inversamente proporcional ao diâmetro do condutor (figura 2.3c). Deste modo, o transporte de elétrons no condutor ocorre de forma semelhante ao transporte em um guia de ondas, onde cada nível de energia ocupado contribui com o transporte eletrônico e se comporta como um canal de condução de ondas eletrônicas.

Pode ser mostrado que a condutância de um canal unidimensional (n) do condutor pode ser descrita como $G_n = (2e^2/h) \cdot T_n$ [1], onde T_n representa o coeficiente transmissão associado a cada canal, e representa a carga do elétron e h a constante de Planck. Finalmente, considerando a contribuição independente de cada um dos canais (n) ocupados (abaixo do nível de Fermi), a condutância do condutor nanométrico pode ser denotada por:

$$G = \sum_n G_0 T_n,$$

onde $G_0 = 2e^2/h$ denomina-se *quantum* de condutância, a qual depende unicamente de constantes fundamentais e tem um valor de $12,9 \text{ K}\Omega^{-1}$ [1]. É importante enfatizar que a condutância de um condutor nanométrico não depende da geometria nem do tipo de material, ao contrário do comportamento da condutância previsto para condutores macroscópicos.

Se o comprimento do condutor nanométrico for menor que o comprimento do livre caminho médio (λ_{med}), isto é, se o elétron atravessa o condutor, em média, sem sofrer eventos de espalhamento, o transporte denomina-se transporte balístico. Nesta condição, os coeficientes de transmissão associados aos canais assumem valores próximos de um ($T_n \sim 1$). Para um condutor metálico de diâmetro da ordem de λ_{Fe} e comprimento menor que λ_{med} , a condutância resulta:

$$G = n G_0,$$

onde n representa um número inteiro ($n = 1,2,3$) igual ao número de canais ocupados que contribuem para o transporte. Esta expressão revela o caráter discreto da condutância e sua dependência direta com o número de canais ocupados. É importante enfatizar que este modelo

considera o canal unidimensional como um condutor de gás de elétrons, onde a geometria do NF não tem sido considerada [1].

2.2.1. Medidas de Condutância em Nanofios Metálicos

As medidas de condutância são geralmente feitas durante o alongamento de NF's, os quais apresentam uma diminuição gradual da sua seção transversal devido ao afinamento. As curvas de evolução da condutância (G) podem ser representadas em função do tempo (t) e representam o comportamento eletrônico do NF, mas também representa a sua evolução estrutural.

As curvas de condutância apresentam saltos abruptos de $\sim 1 G_0$ separados por patamares situados próximos de valores inteiros de condutância, devido aos efeitos quânticos [1]. De fato, este comportamento é observado principalmente em NF's metálicos que se comportam como gases de elétrons [1]. Deste modo, o modelo teórico apresentado anteriormente descreve coerentemente o comportamento da condutância quântica de NF's. Além disso, como a condutância é medida durante o processo de alongamento do NF, então se espera que cada patamar da curva de condutância esteja associado a um arranjo atômico do NF gerado durante o alongamento.

As curvas de condutância apresentam perfis diferentes. Isso acontece porque não é possível reproduzir o mesmo NF, já que não possuímos controle da estrutura adotada por e nem sobre sua evolução (velocidade de alongamento). Portanto, cada curva corresponde à evolução estrutural de um NF diferente e isto, de fato, torna muito complicada a interpretação do comportamento da condutância devido às mudanças simultâneas dos efeitos estruturais e eletrônicos.

Para estudar um conjunto de curvas com perfis diferentes, métodos estatísticos são utilizados para analisar o comportamento médio da condutância de NF's. Neste procedimento, cada curva é transformada em um histograma de condutância, onde se representa o número de vezes que cada valor de condutância aparece na curva. Desta forma, um patamar é representado por um pico, o qual, conseqüentemente, está associado a um arranjo estrutural gerado durante o alongamento do NF. Subseqüentemente, o processo é repetido para todas as curvas de condutância e os histogramas são adicionados linearmente. O histograma resultante denomina-se histograma global de condutância (GH). Nele, observam-se picos de contagem para valores de condutância próximos dos múltiplos inteiros de G_0 , conforme mostrado na figura 2.4.

Os picos predominantes dos GH's estão associados aos arranjos atômicos mais prováveis (ou estáveis) que foram gerados durante o processo de deformação dos NF's metálicos. Deste modo, estes GH's apresentam a combinação de informações sobre efeitos estruturais e efeitos

eletrônicos de NF's. Assim, a separação entre estes dois efeitos representa um desafio e a interpretação do comportamento da condutância nos GH's requer, de fato, informação estrutural (arranjo atômico) sobre o processo de deformação mecânica dos NF's.

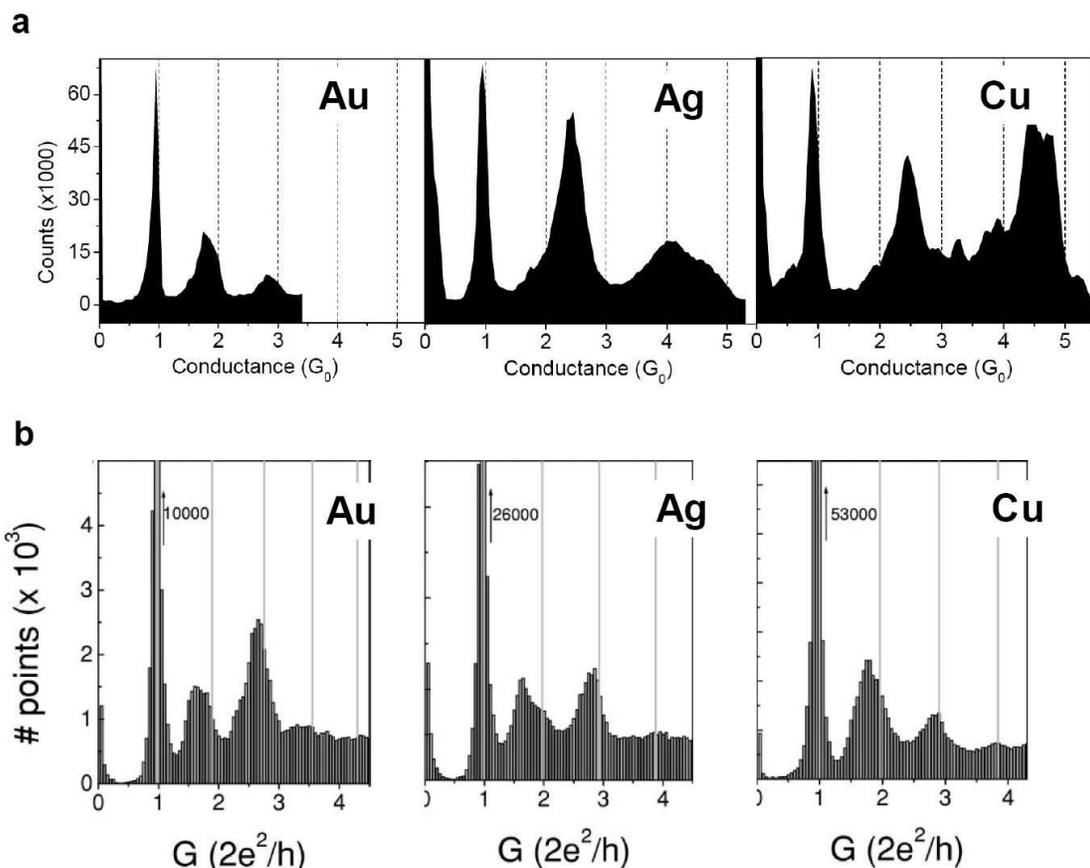


Figura 2.4 Histogramas globais de condutância de NF's de ouro, prata e cobre obtidos usando um UHV-MCIBJ (a) e um STM (b) operado a ~ 300 K e 4 K, respectivamente. Nota-se que os histogramas apresentam uma seqüência de picos diferentes. Imagens (a) e (b) foram adquiridas nas referências [3] e [4], respectivamente.

A figura 2.4a apresenta três GH's associados ao comportamento da condutância de NF's de ouro, prata e cobre [3]. Esses três metais possuem estrutura cúbica de face centrada (FCC), mas apresentam propriedades de superfície diferentes (que induz à formação de NF's de morfologias diferentes). Nota-se que os GH's de condutância apresentam picos posicionados em lugares diferentes com variações de intensidade. A figura 2.4b apresenta três GH's associados ao comportamento da condutância de NF's de ouro, prata e cobre [4]. Observa-se neste caso que os GH's têm perfis bastante semelhantes, onde os picos estão posicionados aproximadamente nas mesmas posições e não apresentam variações muito significativas de intensidade.

Os resultados experimentais mostrados anteriormente são exemplos claros que resultados muito diferentes podem ser gerados em experimentos realizados sob diversas condições experimentais. Isto dificulta a comparação direta de estudos de condutância realizados por diferentes grupos. Naturalmente, modelos independentes e controversos para a interpretação do comportamento da condutância foram gerados, porém sem considerar os efeitos estruturais do arranjo atômico. Não existe um modelo único que explique o comportamento dos NF's em diferentes condições de temperatura e, portanto, o estudo dos efeitos estruturais em NF's metálicos deformados mecanicamente a baixas temperaturas é necessário.

Do ponto de vista estrutural, efeitos térmicos devem ter um papel importante no arranjo atômico de NF's [5]. Por exemplo, foi mostrado que NF's de ouro, prata e cobre deformados mecanicamente à temperatura ambiente são cristalinos e livres de defeitos [6-9]. Durante o processo de deformação mecânica dos NF's, é intuitivo pensar que processos de geração e aniquilação de defeitos e difusão superficial ocorram. Assim, espera-se que efeitos térmicos influenciem fortemente a evolução estrutural dos NF's, pois processos como aniquilação de defeitos e difusão são considerados termicamente ativos.

Um dos principais objetivos desta tese consiste em entender as mudanças do processo de deformação mecânica de NF's metálicos devido aos efeitos da energia térmica (300 K \rightarrow 150 K). Nesta tese, os estudos das propriedades estruturais do alongamento de NF's de ouro e prata e a sua influência no comportamento da condutância em função da temperatura são apresentados no Capítulo 8.

2.2.2. Efeitos Estruturais

Na seção anterior foi mostrado que os efeitos estruturais têm um papel muito importante no entendimento das propriedades da condutância de NF's metálicos [10-12]. Isto motivou o estudo simultâneo de propriedades estruturais e eletrônicas de NF's. Em particular, se destacam os experimentos do grupo de Takayanagi [10,11] que permitiram medir simultaneamente a condutância e o arranjo atômicos de NF's de ouro deformados à temperatura ambiente.

Nessa abordagem experimental, um STM foi incorporado em um microscópio eletrônico de transmissão de alta resolução (HRTEM) (figura 2.5a), onde NF's de ouro foram gerados, alongados e a sua condutância medida com o STM. Imagens de HRTEM permitiram a observação simultaneamente da correspondente estrutura atômica em tempo real. Este estudo revelou a

formação de cadeias suspensas de átomos (CA's) de ouro e também mostrou que sua condutância tem um valor de um *quantum* ($1 G_0$) (figura 2.5b) [10].

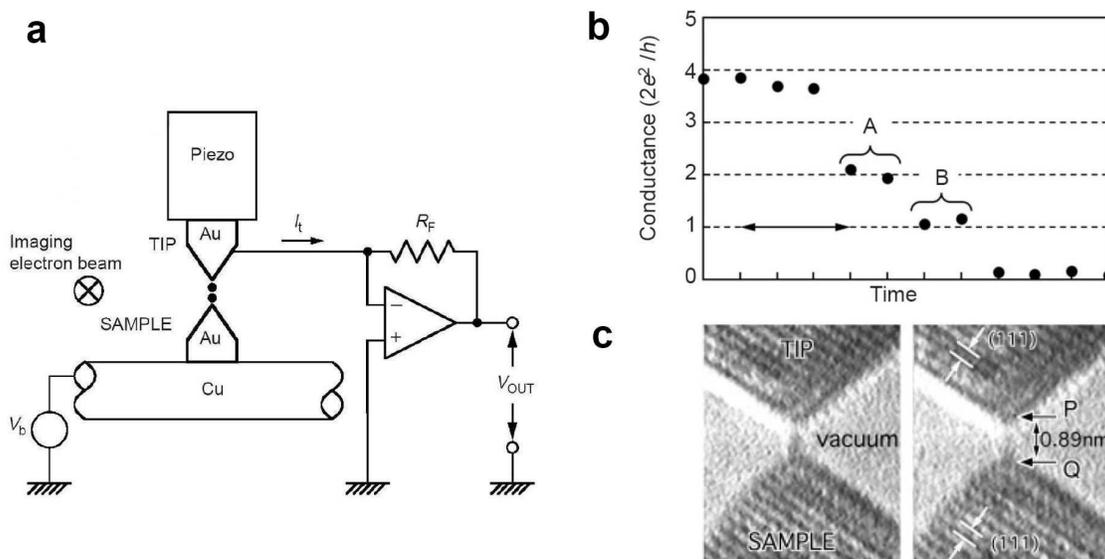


Figura 2.5 (a) Esquema experimental do STM acoplado no interior de um HRTEM que permite formar NF's, medir a condutância e observar a sua evolução estrutural. (b) Medidas de condutância de duas cadeias paralelas de átomos que evoluem em uma cadeia e suas correspondentes imagens de HRTEM. As imagens foram adquiridas na referência [10].

Estudos adicionais utilizando esta abordagem experimental foram realizados unicamente em NF's de ouro deformados à temperatura ambiente [11,12]. Estes resultados experimentais mostram que, de fato, o arranjo atômico tem importância fundamental na interpretação do comportamento da condutância de NF's metálicos.

Apesar dos grandes avanços tecnológicos realizados no desenvolvimento de instrumentação para medir simultaneamente propriedades elétricas e estruturais de NF's metálicos sob deformação [11,12], a obtenção de informação estrutural a baixas temperaturas (150 K - 4 K) ainda representa um desafio do ponto de vista científico e tecnológico. Pois, de fato, não existe instrumentos que permitam medir simultaneamente o arranjo atômico e a condutância de NF's metálicos a baixas temperaturas. Assim, a interpretação adequada dos resultados de condutância obtidos a baixas temperaturas (figura 2.4b) ainda representa um desafio científico.

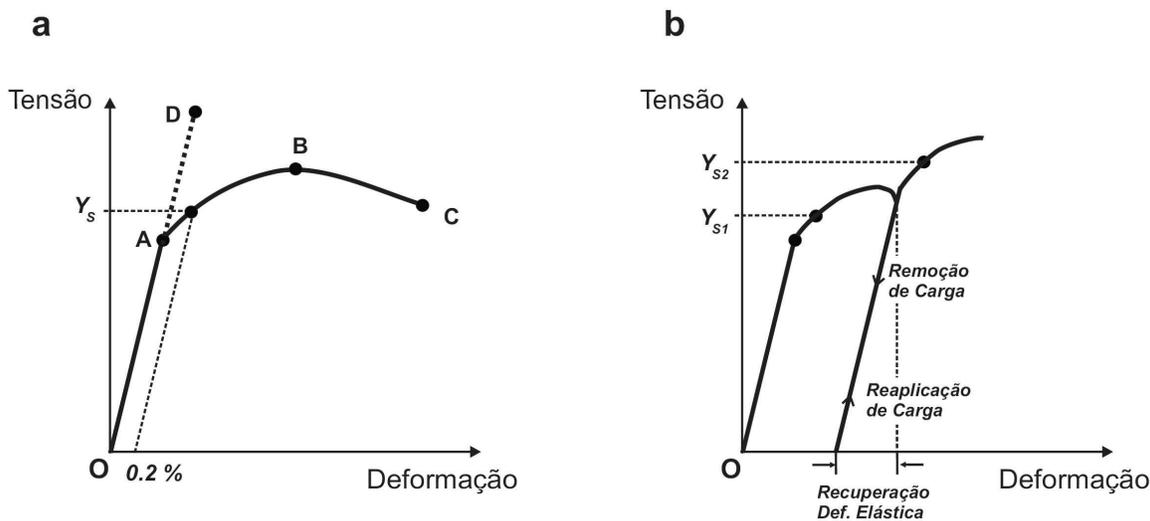
2.3. Deformação Mecânica de Nanofios Metálicos

NF's metálicos podem ser gerados pela aproximação e afastamento de junções metálicas. A evolução estrutural do NF é induzida diretamente pela aplicação de uma força externa que produz a

sua deformação. Nesta seção são apresentados os conceitos fundamentais associados aos mecanismos de deformação mecânica de sólidos metálicos na escala macroscópica, micrométrica e nanométrica.

2.3.1. Deformação Mecânica de Sólidos Macroscópicos

A aplicação de uma força externa sobre um sólido pode induzir a sua deformação e seu comportamento mecânico pode ser caracterizado por uma curva denominada curva tensão-deformação [13]. Na figura 2.6a mostra-se a curva típica associada a metais dúcteis, denotada pela linha contínua OABC. Esta curva apresenta um regime linear ou elástico (linha reta OA) e não-linear ou plástico (linha curva ABC), separado por um ponto denominado limite de elasticidade (ponto A).



Figuras 2.6 (a) Diagrama esquemático de curva de tensão-deformação associada a um sólido metálico dúctil (linha contínua em preto). A curva tracejada representa o comportamento de um sólido ideal sem defeitos que deforma elasticamente. **(b)** Diagrama de curva tensão-deformação que mostra o fenômeno de recuperação da deformação elástica e o encruamento.

No regime linear, o sólido deforma elasticamente de acordo a Lei de Hooke e recupera a sua condição inicial quando a força aplicada é removida. Já no regime plástico, o sólido apresenta uma deformação permanente quando a força aplicada é removida. Um ponto na curva é definido por convenção para separar o regime elástico e plástico no caso em que a transição não é evidente. Este ponto indica que o sólido deve apresentar uma deformação permanente de 0,2 % após a remoção da força externa. A este ponto denomina-se ponto de limite de escoamento (“yield point”) e a

resistência mecânica associada denomina-se resistência de escoamento (Y_S) ou “yield strength”. Além disso, nota-se que no regime plástico a curva continua a aumentar gradualmente até atingir um valor de tensão máxima (ponto B), o qual representa a maior resistência que o sólido pode apresentar durante a deformação plástica. Este valor de resistência denomina-se resistência última. Posteriormente, a tensão diminui devido ao afinamento do sólido, até quebrar (ponto C).

A deformação plástica em metais ocorre basicamente mediante a formação, propagação e aniquilação de defeitos, sendo as mais comuns as discordâncias. Elas são consideradas defeitos lineares que introduzem imperfeições na estrutura e explicam duas características de materiais reais no regime plástico: (i) diminuição do valor da tensão real em relação aos valores teóricos calculados, representados pela linha tracejada na curva tensão-deformação da figura 2.6a, e (ii) o encruamento ou endurecimento por deformação do sólido (figura 2.6b) [13]. A redução da tensão real no regime plástico, em relação ao comportamento ideal, pode ocorrer devido ao deslizamento das discordâncias através do sólido. Estes eventos de propagação representam um mecanismo de deformação que requer de menor tensão ou energia para deformar o sólido [13].

O encruamento do sólido é causado pela interação repulsiva entre discordâncias, onde os campos de deformação associados às discordâncias agem como barreiras de energia que impedem sua movimentação. Deste modo, o aumento progressivo de discordâncias geradas durante a deformação dificulta a sua propagação levando ao endurecimento progressivo do sólido. Assim, maior tensão externa deve ser aplicada para continuar a deformar o sólido. Este endurecimento pode ser ilustrado através da figura 2.6b, na qual se mostra uma curva de tensão de um metal dúctil que deformou plasticamente a partir de um valor de resistência de escoamento de Y_{S1} . Posteriormente, a força externa é removida e o sólido recupera a deformação elástica e conserva a deformação plástica. Nesta nova condição estrutural, o sólido precisa de uma resistência de escoamento de Y_{S2} que é maior do que o caso anterior, pois ele endureceu por deformação após o aumento gradual de discordâncias durante o processo de deformação anterior. A ausência de discordâncias faria com que o sólido apresentasse sempre um comportamento elástico (indicado pela curva tracejada OAD da figura 2.6a), onde a tensão continuaria a aumentar linearmente com a deformação. Consequentemente, o encruamento do sólido não ocorreria.

A propagação de discordâncias está baseada fundamentalmente no deslizamento de planos e induz a formação de defeitos planares como falhas de empilhamento (SF) no material. A geração de um SF produz a alteração da sequência tradicional de empilhamento de planos (111) da estrutura FCC (ABCABCABC...), para a sequência (ABCABCBCA...). Maclas (TW) também são defeitos

planares e podem ser geradas através de outros mecanismos [14]. Elas podem ser facilmente identificadas por causa de sua peculiar sequência de empilhamento, a qual apresenta um plano espelho (111) onde uma parte do cristal é refletida de forma idêntica do outro lado do espelho.

De acordo com a teoria elástica de metais FCC, a formação de discordâncias tem maior probabilidade de acontecer através da movimentação de planos ao longo da direção [110], devido a critérios de minimização de energia [13,14]. Esse requerimento pode ser satisfeito pelos planos (111), (100), (110), entre outros; porém, sendo observada unicamente a movimentação de planos (111). Intuitivamente, essa preferência pode ser entendida pelo fato dos planos (111) apresentarem rugosidade muito leve devido ao seu alto grau de empacotamento [15].

Embora o deslizamento direto entre planos (111) ao longo da direção [110] seja um evento provável (discordância perfeita ou direta), existe outra maneira de movimentar esses planos. Este mecanismo consiste em separar a discordância direta ao longo da direção [110] em duas novas discordâncias ao longo de direções do tipo [112]. Este processo pode ser entendido intuitivamente observando-se a figura 2.7a, que mostra um esquema de um plano (111) com as respectivas direções de deslizamento do tipo [110] (caminho BB) e [112] (caminhos BC e CB), as quais estão indicadas por uma flecha tracejada e duas contínuas, respectivamente. Estas discordâncias denominam-se discordâncias parciais Shockley e são energeticamente mais favoráveis.

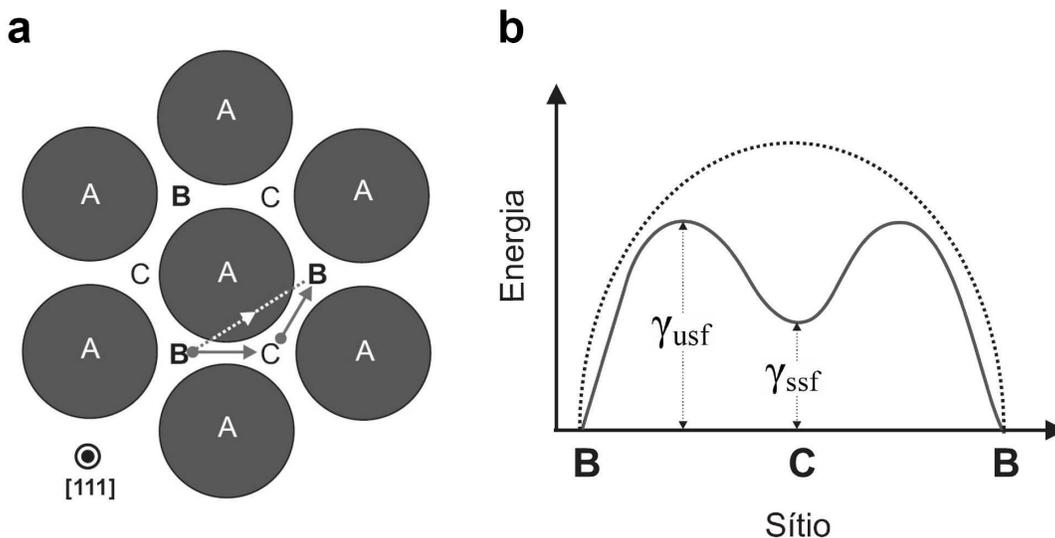


Figura 2.7 (a) Esquema de deslizamento de planos (111) em metais FCC. As posições atômicas dos planos (111) são denotadas pelas letras A, B e C. (b) Desenho ilustrativo da superfície de energia de falha de empilhamento generalizada (GSF). A curva contínua corresponde ao percurso formando duas discordâncias parciais (PD) Shockley consecutivas (caminho BC-CB ao longo de direções tipo [112]). A curva tracejada corresponde ao percurso direto (caminho BB em (a), direção [110]).

De acordo com o critério de Rice [16], a energia associada à formação de uma discordância parcial pode ser descrita pela Superfície de Energia de SF generalizada (Generalized Stacking Fault Energy - GSF), que indica a energia interplanar originada ao se deslizar um cristal FCC semi-infinito sobre uma superfície (111) ao longo de direções do tipo [112]. Esta superfície de energia tem um perfil de dois morros espaçados por um vale (Figura 2.7b). Para nuclear uma discordância parcial é necessário superar a primeira barreira de energia (morro lado esquerdo), que é denominada barreira de energia de SF instável (γ_{usf}). Uma vez nucleado a discordância parcial, um SF de configuração estável com energia de superfície (γ_{ssf}) é gerado. A barreira associada à discordância direta está representada esquematicamente por uma curva tracejada na figura 2.7b e é sempre maior do que a barreira associada à formação de um discordância parcial. Assim, o deslizamento por discordâncias parciais é um processo energeticamente mais favorável [14,16].

Do ponto de vista energético, a aniquilação do SF gerado na estrutura requer a superação da barreira de energia expressada pela diferença entre γ_{usf} e γ_{ssf} . É importante mencionar que até o momento não é possível determinar experimentalmente o valor da barreira associada à recombinação de defeitos em sólido. Além disso, este modelo não pode ser extrapolado diretamente a sistemas nanométricos, pois neste regime os efeitos de tamanho e da energia de superfície podem ter um papel importante no processo de deformação.

Conforme mencionado anteriormente, uma discordância direta (ao longo da direção [110]) pode ser dissociada em duas discordâncias Shockley. A formação de uma única discordância Shockley pode ocorrer também em uma borda (figura 2.8a) e pode ser comparada à formação de

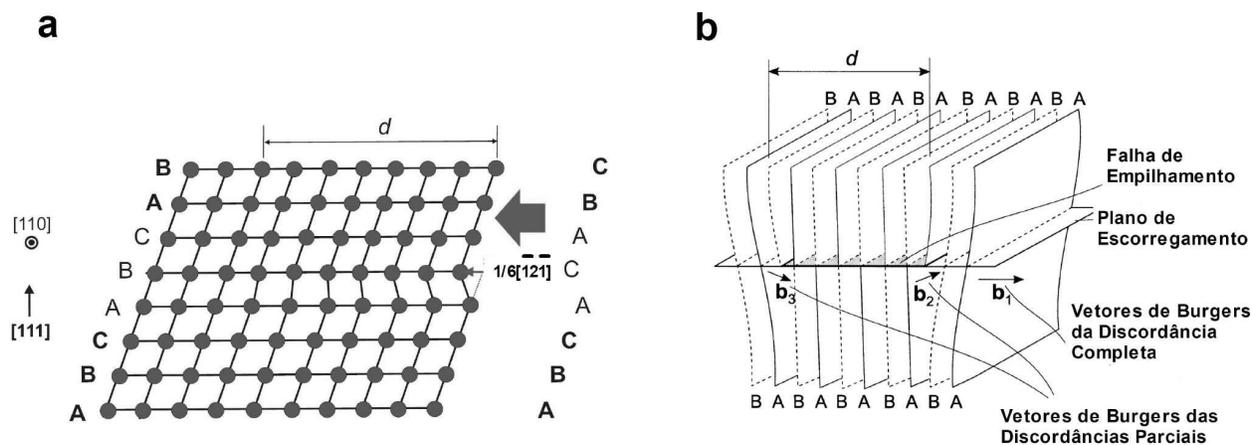


Figura 2.8 (a) Formação de uma única discordância Shockley gerada pelo deslizamento sobre um plano compacto (111). (b) Formação de uma discordância estendida mediante a dissociação de uma discordância direta em duas discordâncias parciais Shockley. Imagem obtida na referência [14].

uma discordância de borda em um modelo elástico. Na figura 2.8a pode-se observar que um SF é gerado na borda à direita do sólido, induzido pelo deslizamento compacto do cristal sobre um plano (111) ao longo de uma direção tipo [112] (indicado por uma flecha). Nota-se que o cristal encontra-se deformado em uma região de tamanho “ d ” (campo de deformação), sendo que fora daquela região, o cristal recupera a sua sequência de empilhamento inicial (sem SF).

Contudo, a formação de duas discordâncias parciais é um evento energeticamente favorável e, de acordo com critérios de minimização de energia, duas discordâncias Shockley formadas no cristal FCC devem estar separadas por uma distância de equilíbrio (d) que é inversamente proporcional a γ_{ssf} [14]. O tamanho desta distância de equilíbrio é determinado por uma força atrativa tentando minimizar a área com o SF e uma força repulsiva entre as duas regiões deformadas elasticamente que apresentam as discordâncias parciais. Este tipo de configuração denomina-se discordância estendida (figura 2.8b).

Foi mostrado experimentalmente que, a dimensão do campo de deformação associado à formação de uma única discordâncias Shockley de borda em um cristal de ouro é ~ 3 nm [17] e a distância entre as duas discordâncias parciais em um cristal de ouro ($\gamma_{ssf} \sim 30$ mJ/m²) também é aproximadamente 3 nm [14]. Isto indica, claramente, que objetos cujas dimensões são menores que ~ 3 nm deverão apresentar variações nos mecanismos de deformação e, conseqüentemente, mudanças significativas das propriedades mecânicas (ver Capítulo 4). Portanto, o entendimento dos mecanismos de deformação e da energética associada ao processo de deformação de NF's de escala nanométrica representa um tema fundamental para o entendimento de suas propriedades mecânicas.

Foi descrito anteriormente que as interações repulsivas entre as discordâncias geradas no material induzem o endurecimento por deformação. Existe outra maneira de promover o endurecimento de sólidos, que consiste na dopagem química mediante a formação de ligas [13]. Neste caso, os átomos que atuam como dopantes no sólido formam campos de tensão em seu entorno que interagem repulsivamente como os campos de tensão das discordâncias. Este mecanismo de repulsão entre campos de tensão permite endurecer o sólido de forma semelhante ao que ocorre na interação entre discordâncias [13]. Deste modo, a deformação plástica de ligas requer de maiores tensões devido ao aumento da sua resistência. Isto mostra que a quantidade de dopantes no sólido, definida pelas concentrações das ligas, é um parâmetro importante que modifica as suas propriedades mecânicas. Neste trabalho de tese foi realizado o estudo atomístico do processo de deformação mecânica de NF's de ligas binárias de ouro e cobre (Capítulo 6), sendo particularmente estudado o efeito das concentrações no comportamento mecânico dos NF's.

2.3.2. Deformação Mecânica em Sólidos Micrométricos

Estudos da deformação mecânica de sólidos de dimensões micrométricas foram realizados recentemente e o conhecimento das suas propriedades mecânicas ainda vem sendo construído. Os principais resultados nesta área podem ser ilustrados através dos trabalhos recentes de J. Greer e colaboradores [18,19]. Nestes trabalhos, pilares de ouro de algumas centenas de nanômetros de diâmetro foram fabricados e foram submetidos a condições de compressão e tração. Estes micropilares foram gerados *in situ* em um microscópio eletrônico de varredura (SEM) equipado com um feixe de íons focalizado (FIB). Os experimentos de deformação foram realizados mediante um sistema de indentação acoplado ao SEM [14,15]. A principal conclusão deste trabalho é mostrada na curva tensão-deformação da figura 2.9a, onde se mostra que a resistência (ou tensão aplicada) dos pilares aumenta à medida que o seu diâmetro diminui. Esta variação no comportamento mecânico é diferente do comportamento observado em sólidos macroscópicos, onde não existe dependência com as suas dimensões.

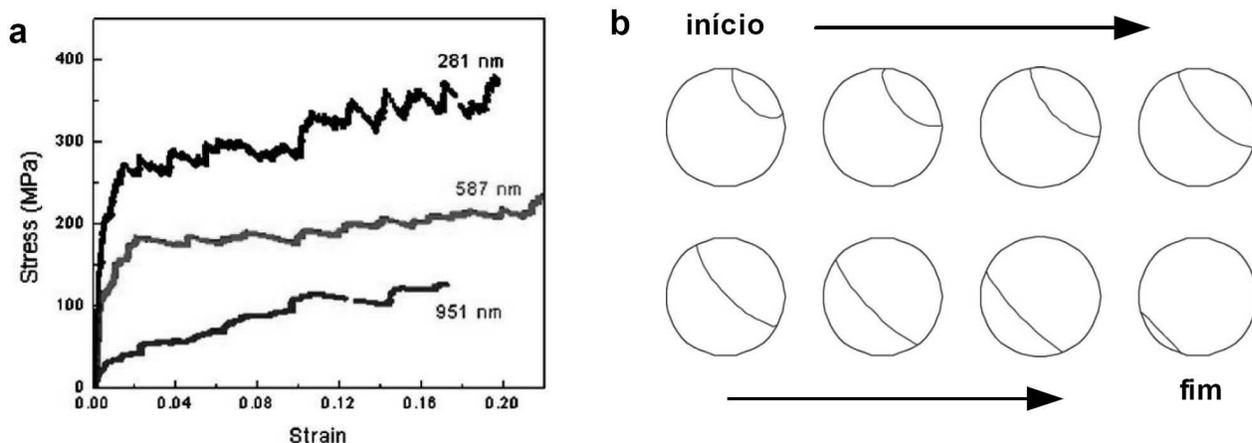


Figura 2.9 (a) Curvas típicas de tensão-deformação de um tarugo [100] de ouro de diferentes diâmetros sob tração. Nota-se que a resistência varia em função do diâmetro. (b) Sequência de imagens de uma simulação de discordâncias em um pilar, onde o círculo representa a sua seção transversal. Nota-se que a discordância se propaga no interior do pilar até ser eliminada na superfície do pilar. Imagens obtidas na referência [18,19].

O aumento da resistência dos pilares em função da diminuição do diâmetro ocorre devido à existência de uma superfície livre externa. O mecanismo de deformação plástica se baseia na aniquilação de discordâncias, as quais podem ser propagadas e eliminadas na superfície externa do pilar durante o processo de deformação mecânica (figura 2.9b). Desta maneira, quanto menor for o diâmetro dos pilares, as discordâncias podem ser aniquiladas mais rapidamente na superfície.

Portanto, o comportamento mecânico tende a apresentar o comportamento mais próximo de um sólido ideal que deforma elasticamente sem a formação de defeitos (figura 2.6a).

A redução da densidade de discordâncias nos pilares induz o aumento da resistência dos pilares e da diminuição do efeito de encruamento. Este aumento da resistência dos pilares foi determinado mediante a medida da tensão para um valor de deformação de 10 % das curvas e a comparação com o valor teórico calculado da tensão para um pilar do mesmo diâmetro, obtendo-se um valor de resistência de 44% do valor teórico ideal [19]. Este valor representa um aumento significativo da resistência quando comparado com valores determinados para sólidos macroscópicos (< 10 %) [13].

Estes resultados mostram claramente a dependência significativa das propriedades mecânicas do material em função das suas dimensões e o papel fundamental que apresentam superfícies livres externas do sólido. Contudo, sistemas de dimensões menores ainda podem apresentar novos efeitos devido a efeitos de superfície.

2.3.3. Deformação Mecânica em Sólidos Nanométricos

Simulações de dinâmica molecular da deformação mecânica de NF's mostraram que o arranjo atômico das nanoestruturas é modificado substancialmente durante o alongamento. Foi mostrado que NF's cujos diâmetros são menores do que o tamanho do campo de deformação ou menores que a distância de separação (d) entre discordâncias parciais deformam mediante o deslizamento compacto de blocos parciais da nanoestrutura sobre planos (111) [20].

A figura 2.10 ilustra o mecanismo de deformação por deslizamento onde se mostra três estágios consecutivos da deformação mecânica de um NF de ouro. Nota-se que, inicialmente, o NF

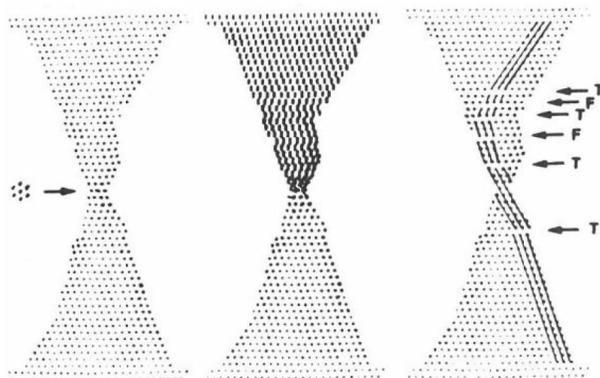


Figura 2.10 Sequência de imagens de simulação atômica de um NF de ouro que deforma por deslizamento. Defeitos planares são indicados por setas. Imagem adquirida na referência [20].

é cristalino e livre de defeitos, posteriormente, defeitos planares (SF's e TW's) são gerados mediante o deslizamento de blocos compactos sobre planos (111) ao longo de direções do tipo [112]. A imagem central da sequência mostra o instante da deformação por deslizamento [20]. O lugar onde os defeitos são gerados e os planos de deslizamento estão indicados por setas na imagem à direita da sequência.

O estudo experimental realizado por Rubio *et al.* [16] mostra a correlação direta entre comportamento mecânico e condutância de NF's de ouro de alguns nanômetros de espessura. No experimento, um STM foi incorporado a um microscópio de força atômica (AFM) e a condutância e as variações de força foram medidas de forma simultânea, enquanto NF's eram gerados e alongados a 300 K. A figura 2.11 mostra o resultado das medidas simultâneas de condutância e de força. A conclusão principal deste trabalho indica que o processo de deformação mecânica ocorre por estágios de deformação elástica, associados a variações abruptas da força. Estas relaxações abruptas da força foram interpretadas como rearranjos estruturais do NF durante a tração, pois os patamares de condutância também variam abruptamente.

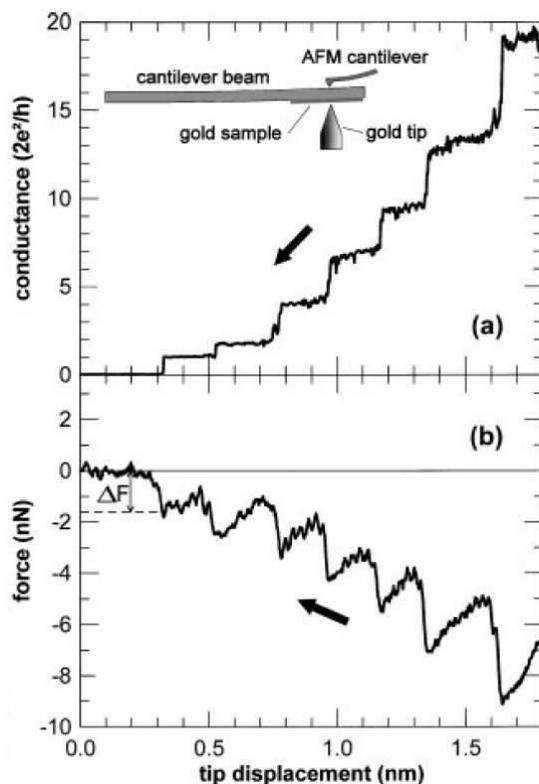


Figura 2.11 Medidas simultâneas da condutância (a) e da força (b) durante a deformação de um NF de ouro a 300 K. Imagem adquirida na referência [21].

A formação e aniquilação de defeitos planares em NF's metálicos em função da temperatura também foi observada mediante estudos de dinâmica molecular [5]. Particularmente, a figura 2.12 mostra configurações de NF's geradas em diversas temperaturas durante o processo de deformação. Nota-se que a baixas temperaturas (150 K e 10 K), os NF's apresentam defeitos estruturais, enquanto que, a temperaturas mais elevadas (250 K) o NF mantém sua estrutura cristalina e livre de defeitos. Isto mostra que variações de energia térmica da ordem de dezenas de *meV* são suficientes para induzir variações substanciais no comportamento estrutural e estudos experimentais do arranjo atômico de NF's metálicos sob tração a baixas temperaturas (150 K - 4 K) ainda precisam ser realizados para confirmar estas previsões teóricas associadas ao comportamento estrutural.

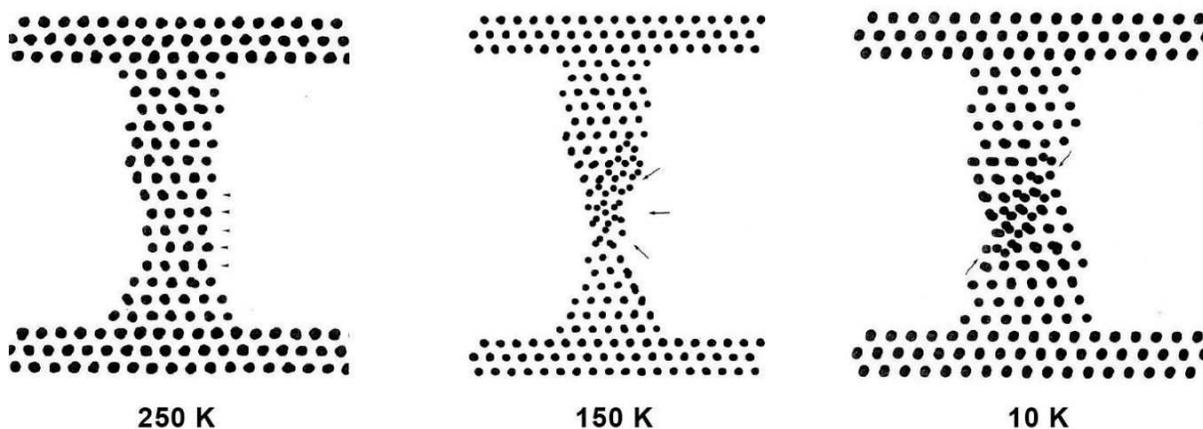


Figura 2.12 Imagens de simulação de um NF deformado mecanicamente a 250 K, 150 K e 10 K. Nota-se a mudança no comportamento estrutural em função da temperatura. Imagem adquirida na referência [5].

2.4. Arranjo Atômico de Nanofios Metálicos

NF's podem ser gerados e alongados em um HRTEM sem utilizar porta-amostras especiais que possuem um STM. Neste método, a formação de NF's metálicos *in situ* no HRTEM consiste em focalizar o feixe de elétrons sobre um filme fino metálico autosuspense até formar um furo. De forma semelhante, outro furo é gerado em uma região vizinha à anterior. Com isso, uma estrutura nanométrica é formada na região entre os dois furos, como mostrado na figura 2.13. O movimento espontâneo dos extremos da nanoestrutura induz o seu afinamento gradual. Quando a estrutura está prestes a romper, um NF de apenas alguns átomos é formado. É importante mencionar que neste procedimento a ruptura acontece espontaneamente e não se possui controle nem da direção, nem da velocidade de ruptura.

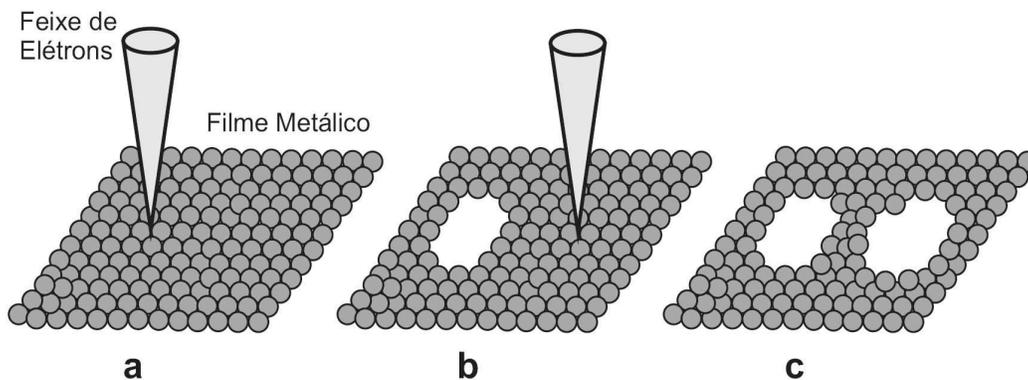


Figura 2.13 Esquema de formação de um NF metálico de dimensões atômicas em um HRTEM: (a) feixe de elétrons focalizado sobre uma região do filme autosuspenso; (b) feixe de elétrons focalizado em uma região vizinha à anterior; (c) estrutura nanométrica que afina espontaneamente e gradualmente até romper.

Esta metodologia foi utilizada no estudo dos aspectos estruturais associados à deformação mecânica de NF's metálicos (ouro, prata e cobre,) à temperatura ambiente. Dentre os principais resultados se destaca o fato que à temperatura ambiente NF's são cristalinos e não apresentam defeitos [6-11]. Em particular, Ugarte e colaboradores utilizaram esta técnica e formaram NF's de ouro, prata e cobre em filmes policristalinos metálicos finos (~ 5 - 50 nm de espessura) [6-9]. Eles notaram que NF's FCC apresentam três tipos de configurações atômicas, onde a sua estrutura se ajusta para que um dos eixos cristalográficos [111], [100] e [110] fique paralelo com a direção de alongamento. A partir destas observações experimentais e considerando critérios de minimização de energia de superfície (Método de Wulff) [23], eles modelaram arranjos atômicos de NF's metálicos que permitiram a compreensão e a interpretação dos resultados da condutância medidas à temperatura ambiente.

Estudos experimentais de HRTEM com NF's de ouro à temperatura ambiente realizados por Kondo e Takayanagi [24] utilizando filmes monocristalinos permitiram observar NF's com morfologia de tarugo com diâmetros entre 0,6 – 1,5 nm e comprimentos entre 5 - 6 nm, que foram interpretadas como estruturas helicoidais (figura 2.14). Estas estruturas foram descritas como tubos coaxiais de átomos, onde cada tubo é formado pelo enrolamento de um plano (111) de baixa energia, desta maneira minimizando a energia de superfície do sistema (figura 2.14a). A estrutura proposta é semelhante à estrutura de um nanotubo de carbono de multi-paredes, onde cada tubo é formado pelo enrolamento de folhas estáveis de grafeno [25].

Esta estrutura helicoidal de ouro representa um exemplo claro de que novos arranjos atômicos podem ser gerados pela minimização da energia de superfície em conjunto com a aplicação de tensão mecânica. Assim, NF's com novas estruturas exóticas podem ser formadas no

alongamento de junções de outros metais, como prata ou cobre, onde outros tipos de facetas de baixa energia ganham mais importância. De fato, esta previsão será verificada neste trabalho de tese através da observação experimental de nanotubos de seção transversal quadrada em prata (Capítulo 5).

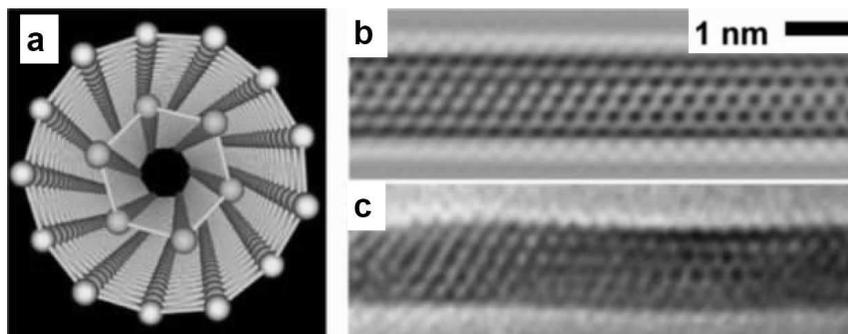


Figura 2.14 (a) Seção transversal do tubo helicoidal. Imagem simulada (b) e experimental (c) de HRTEM do tubo helicoidal de ~ 1 nm de diâmetro. Imagem adquirida na referência [24].

Outro exemplo de estruturas metaestáveis são as cadeias suspensas de átomos (CA's) que são estabilizadas através da aplicação de tensão mecânica. CA's representam o menor sistema unidimensional possível de um átomo de diâmetro. Sua existência foi mostrada experimentalmente mediante experimentos de HRTEM [10]. Até o momento foram provadas a existência de CA's de Au, Ag, Cu, Pt, Pd e Co à temperatura ambiente. Em particular, grandes esforços foram realizados para entender as propriedades físicas e químicas de CA's de ouro. Por exemplo, foi mostrado que a condutância quântica de CA de ouro é $1 G_0$ [10] e a força necessária para quebrar é aproximadamente 1,5 nN [21]. Contudo, questões como a origem química e a estabilidade de possíveis impurezas atômicas incorporadas entre os átomos de CA's de ouro, que induzem a formação de distâncias anômalas ($> 3.2 \text{ \AA}$), ainda permanecem abertas. Assim, estudos adicionais experimentais devem ser aprofundados para continuar a entender as propriedades físicas deste nanosistema unidimensional e validar os modelos teóricos que têm sido desenvolvidos para realizar previsões sobre o comportamento das CA's. O Capítulo 7 desta tese apresenta um estudo experimental e teórico dos efeitos térmicos nas propriedades das CA's de ouro.

Inclusive a formação de CA's binárias a partir de ligas de ouro e prata foi estudada e detalhada [26]. Este sistema é um exemplo claro da coexistência de dois átomos de diferentes configurações eletrônicas em um sistema unidimensional. Contudo, o estudo das propriedades de

CA's entre espécies com diferentes configurações eletrônicas, por exemplo ouro e cobre, representa um assunto fundamental, pois novos efeitos podem ser observados e novo conhecimento pode ser adquirido da física de sistemas unidimensionais binários. O Capítulo 6 desta tese apresenta o estudo da formação de NF's e a existência de CA's binárias de átomos de ouro e cobre.

2.5. Correlação entre Arranjo Atômico e Condutância

A primeira correlação experimental direta entre comportamento mecânico e condutância de NF's foi realizada por Rubio *et al.* [21], onde foi mostrada a ocorrência de variações na condutância quântica simultaneamente à modificação do arranjo atômico. Este trabalho indicou a importância de se estudar profundamente o arranjo estrutural dos NF's no comportamento do transporte elétrico.

Nesta direção, dois grupos japoneses realizaram de forma independente a medida simultânea do arranjo atômico e a condutância em NF's de ouro à temperatura ambiente [11,12]. Nestes experimentos, um HRTEM foi utilizado para realizar a observação da evolução estrutural e um porta-amostra especial contendo um STM foi utilizado.

Por outro lado, a correlação entre arranjo atômico e condutância também foi realizada mediante o uso independente de duas técnicas, a saber, HRTEM e MCBJ. Neste caso, os picos proeminentes nos histogramas globais de condutância, associados a estruturas estáveis, foram interpretados na base de arranjos atômicos derivados de HRTEM e simulações de dinâmica molecular. Cálculos teóricos de condutância para os arranjos atômicos observados foram realizados, no intuito de correlacioná-las consistentemente com as medidas de condutância do NF. Estes procedimentos permitiram interpretar os resultados experimentais de medidas de condutância obtidos em NF's de ouro, prata e cobre à temperatura ambiente [6-9].

Contudo, estudos adicionais da correlação entre o arranjo atômico e a condutância são necessários para entender o comportamento das propriedades estruturais e de transporte de NF's metálicos deformados a baixas temperaturas (150 K - 4 K). De fato, a ausência de informação do comportamento estrutural impede interpretar corretamente e comparar os resultados de medidas de transporte obtidos por diferentes grupos [3,4]. No Capítulo 8 é apresentado o estudo dos efeitos estruturais na condutância de NF's de ouro e prata em função da temperatura (300 K e 150 K).

2.6. Sumário

O caráter quântico da condutância e os problemas associados à identificação do arranjo atômico de NF's foram apresentados. Devido à ausência de informação do arranjo atômico, o

apropriado entendimento das variações no comportamento estrutural em função da temperatura ainda representa um tópico a ser estudado profundamente, de forma que se possam comparar resultados obtidos por diferentes grupos. Certamente, isto permitirá obter uma maior compreensão dos fenômenos associados ao comportamento da condutância de NF's metálicos.

Além disso, foi apresentada a dependência das propriedades mecânicas de metais FCC em função do seu tamanho, sendo destacados os mecanismos de deformação, a energética associada à formação de defeitos planares e as suas correspondentes implicações nas propriedades mecânicas. Contudo, o entendimento de mecanismo de deformação e a sua energética para NF's ainda representa um desafio de ponto de vista de ciência básica e tecnológico.

A proposta principal deste trabalho é entender os efeitos do arranjo atômico de NF's metálicos e a sua correlação com as propriedades elétricas e mecânicas. Em particular, estudar os efeitos térmicos (300 K e 150 K) no arranjo atômico e a sua consequente manifestação na sua condutância e na sua resposta mecânica. O estudo do arranjo atômico e condutância de NF's foi realizado mediante experimentos de HRTEM e MCBJ, respectivamente. Tais técnicas são apresentadas no Capítulo 3.

Os estudos realizados nesta tese são mostrados a seguir:

- Mecanismos de deformação mecânica e energética associada à formação de defeitos em nanotarugos de ouro de ~ 1nm de diâmetro (Capítulo 4).
- Aspectos estruturais da formação e dinâmica de nanotubos de seção transversal quadrada de prata (Capítulo 5).
- Aspectos atomísticos da deformação mecânica de NF's binários de ouro e cobre e a formação de CA's híbridas suspensas (Capítulo 6).
- Efeitos térmicos na formação de AC's suspensas de ouro e sua influência na geração de distâncias anômalas (Capítulo 7).
- Correlação entre condutância e arranjo atômico de NF's de ouro e prata em função da temperatura (Capítulo 8).

Esta sequência de apresentação mostra primeiramente os aspectos estruturais do arranjo atômico de NF's devido ao fato que o material correspondente obtido representa a maior parte dos resultados do trabalho de tese; posteriormente os resultados de condutância são apresentados. Isto deve permitir facilitar a leitura do capítulo correspondente à correlação entre condutância e arranjo atômico.

3

Metodologia Experimental

O estudo experimental foi realizado mediante o uso de duas técnicas diferentes, a saber: (1) microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução (HRTEM) e (2) quebra mecânica controlada de junções (MCBJ), respectivamente. Na primeira técnica, os NF's são formados *in situ* no HRTEM a fim de realizar o estudo da evolução do arranjo atômico resolvido no tempo. A segunda técnica permite formar NF's e medir a condutância. Ambos permitem realizar investigações experimentais à temperatura ambiente (300 K) e baixa temperatura (~ 150 K).

3.1. Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução

A microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução é uma técnica que permite obter informação estrutural e química de materiais com resolução atômica [1,2]. Em particular, a aquisição de imagens resolvidas no tempo permite o estudo dinâmico dos aspectos atomísticos.

3.1.1. Instrumento

Um microscópio eletrônico de transmissão utiliza um feixe de elétrons, os quais podem ser gerados a partir de um filamento termo-iônico e posteriormente acelerados até atingir altas energias

entre 100 – 300 KeV (figura 3.1). Os elétrons de comprimento de onda λ são direcionados através de lentes magnéticas (lentes condensadoras) e atravessam uma amostra suficientemente fina ($\sim 10 - 50$ nm); onde sua interação com a amostra ocorre através de diversos processos de espalhamento (elástico e inelástico). Os elétrons espalhados e os diretamente transmitidos (não-espalhados) são novamente direcionados por uma lente magnética (lente objetiva) que permite obter um padrão de difração de elétrons (DP) e uma imagem. O DP é gerado no plano focal da lente objetiva e representa uma distribuição angular de pontos de difração, onde cada ponto é formado pelas ondas eletrônicas espalhadas em ângulos específicos (satisfazendo a condição de Bragg). A imagem é gerada no plano imagem da lente objetiva e é produzida pela interferência dos elétrons difratados e

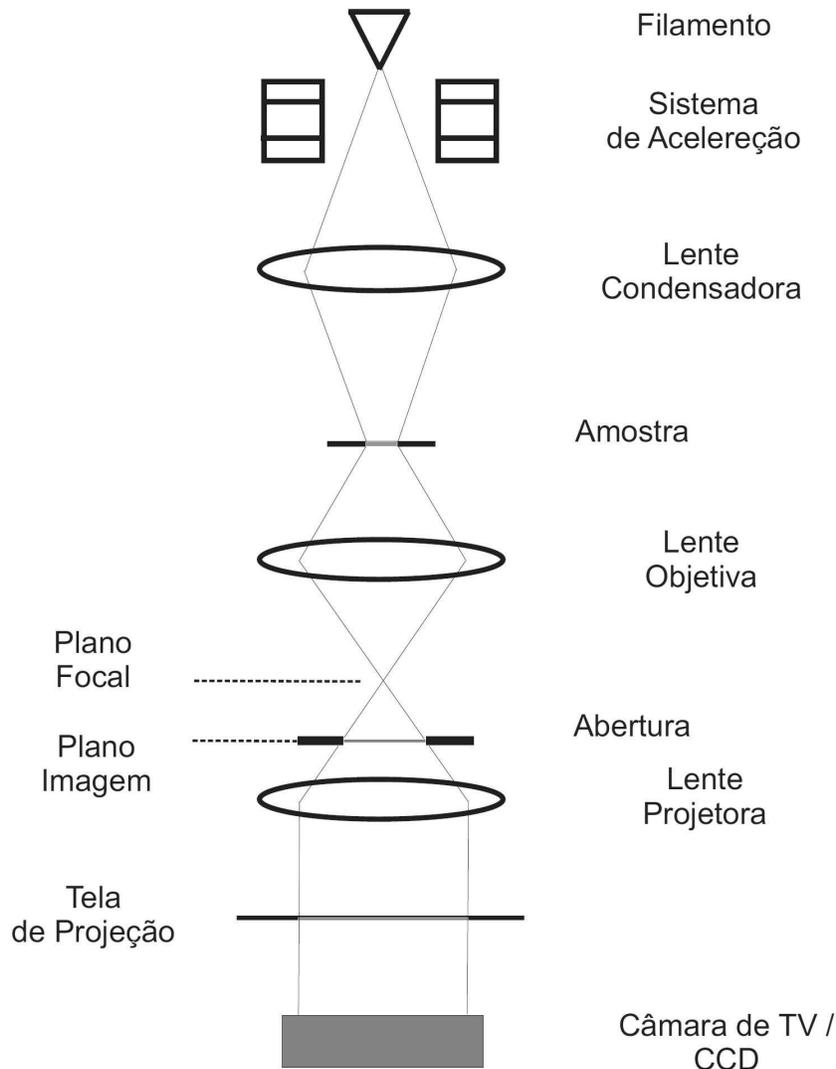


Figura 3.1 Esquema simplificado do HRTEM atuando no modo imagem.

transmitidos (contraste de fase) [1-3]. Posteriormente, cada um desses planos pode ser projetado de forma independente sobre uma tela de fósforo ou sistema de detecção (câmara de TV, CCD) mediante lentes magnéticas (lentes intermediárias e projetoras) que podem considerar o DP (modo difração) ou a imagem (modo imagem) como objeto a ser projetado.

3.1.2. Formação de Imagens de Alta Resolução

A relação entre o contraste proporcionado pelas imagens de alta resolução e o arranjo atômico envolve processos físicos complexos e não lineares (difração dinâmica). Nesta seção descreveremos sucintamente o processo de formação de imagens de objetos muito finos, onde efeitos de difração dinâmica devido à espessura do objeto podem ser desconsiderados.

Basicamente, o que um microscópio faz é transformar cada ponto da amostra em uma região de tamanho finito na imagem final, que no melhor dos casos pode ser um disco circular. Isto ocorre porque as lentes do sistema óptico têm aberrações e apresentam tamanho finito (disco de Airy) [1,2]. Como cada ponto da amostra pode ser diferente, então a amostra pode ser descrita por uma função $q(x,y)$. A região de tamanho finito na imagem, que corresponde ao ponto (x,y) na amostra, pode ser escrita por uma função $g(x,y)$ [1,2], conforme observada na figura 3.2a.

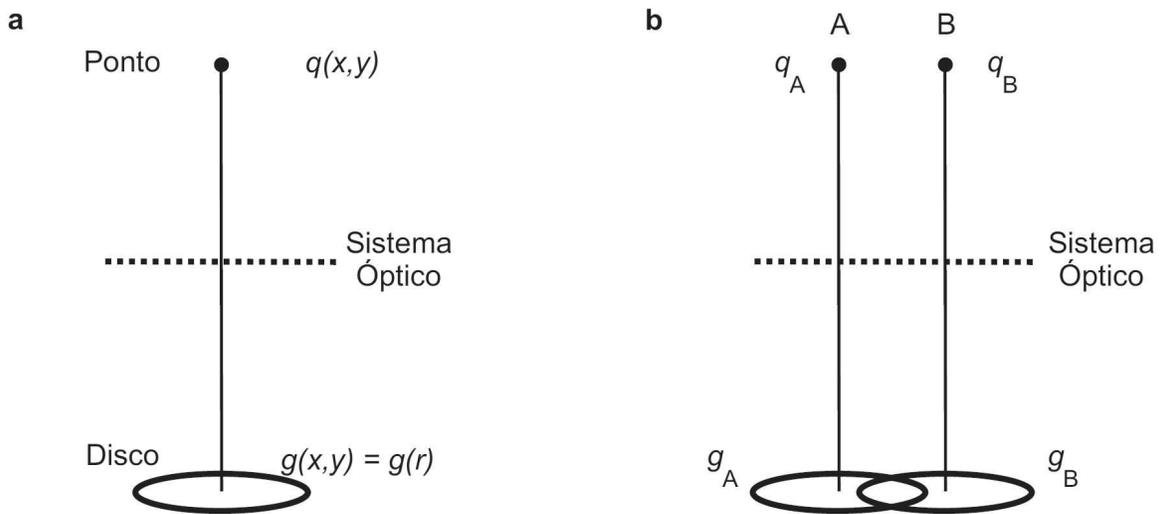


Figura 3.2 (a) Sistema óptico que transforma um ponto em um disco. (b) Dois pontos q_A e q_B na amostra geram dois discos superpostos parcialmente na imagem.

Se considerarmos dois pontos próximos A e B da amostra, então elas produziram duas imagens g_A e g_B superpostas parcialmente, conforme mostrado na figura 3.2b. Isto leva a pensar que

cada ponto da imagem tem contribuições de outros pontos da amostra. Este efeito pode ser expresso matematicamente como:

$$g(r) = \int q(r') \cdot h(r - r') dr'$$

$$g(r) = q(r') * h(r - r') \quad (1)$$

onde a função h descreve como um ponto se expande em um disco e denomina-se *função dispersiva*. O termo $h(r - r')$ representa um termo de peso e indica quanto cada ponto da amostra contribui em cada ponto da imagem. O termo $*$ indica a convolução .

A. Espalhamento de Elétrons na Amostra

Considerando que o objeto (ou amostra) é suficientemente fino e não gera absorção, então unicamente a fase da onda eletrônica incidente é alterada, mantendo constante a sua amplitude. Esta abordagem denomina-se *aproximação do objeto de fase*, onde o objeto é representado matematicamente por uma função de transmissão:

$$q(x,y) = \exp(i \sigma \varphi(x,y) \Delta z) \quad (2)$$

Essa expressão exponencial indica que a fase da onda eletrônica no vácuo é modificada pelo fator $(\sigma \varphi(x,y) \Delta z)$. O parâmetro σ denomina-se constante de interação e é dado por $(2\pi [1 + (1 - \beta)^{1/2}] / V \lambda \beta^2)$, onde β é a velocidade do elétron relativa à velocidade da luz e V é a tensão de aceleração. Nota-se que o valor da constante σ diminui quando a tensão de aceleração (V) aumenta. O parâmetro $\varphi(x,y)$ corresponde ao potencial bidimensional projetado ao longo da direção do feixe de elétrons com espessura Δz . Por exemplo, em um HRTEM operado a 300 KV a constante de interação é aproximadamente $0,0062 \text{ V}^{-1} \text{ nm}^{-1}$ [3] e se considerarmos um nano-objeto de ouro ($\varphi = 21,1 \pm 2 \text{ V}$) de espessura de 1 nm, obtemos que o módulo da variação da fase é aproximadamente 0,01. Isto indica que o fator de fase assume valores muito menores do que 1 para objetos finos menores que alguns nanômetros de espessura, inclusive para elementos químicos de grande número atômico, como o caso do ouro. Assim, a expressão (2) com dependência exponencial pode ser expandida e aproximada para:

$$q(x,y) \approx 1 + i \sigma \varphi(x,y) \Delta z \quad (3)$$

Esta abordagem denomina-se *aproximação do objeto de fase fraca*. Da relação (3), nota-se que a mudança de fase da onda eletrônica incidente sobre um cristal de potencial atômico $\varphi(x,y)$ e de espessura Δz está diretamente associada com a constante de interação σ .

B. Formação da Imagem no Plano Imagem

De acordo a expressão (1), a amplitude da onda eletrônica no plano imagem pode ser representada como [1-3]:

$$\Psi(x,y) = [I + i \sigma \varphi(x,y) \Delta z] * h(x,y) \quad (4)$$

A função dispersiva h é geralmente uma expressão complexa porque é obtida a partir da *função transferência* da lente, a qual induz variações de fase na onda eletrônica e é representada na forma $\exp(i\theta)$ [1-2]. Cada termo real e imaginário de h representa a transformada de Fourier da expressão complexa associada à *função de transferência* [1-3]. Deste modo, a expressão (4) pode ser representada como:

$$\Psi(x,y) = [I + i \sigma \varphi(x,y) \Delta z] * [\text{Cos}(x,y) + i \text{Sen}(x,y)]$$

$$\Psi(x,y) = I - \sigma \varphi(x,y) \Delta z * \text{Sen}(x,y) + i \sigma \varphi(x,y) \Delta z * \text{Cos}(x,y) \quad (5)$$

A intensidade da imagem $I(x,y)$ de alta resolução é o quadrado da amplitude de espalhamento da onda eletrônica no plano imagem, logo

$$I(x,y) = \Psi^*(x,y) \cdot \Psi(x,y)$$

Multiplicando e considerando unicamente o termo linear em σ (aproximação linear), devido ao fato da constante de interação (σ) apresentar valores pequenos, encontra-se:

$$I(x,y) \approx I - 2 (\sigma \varphi(x,y) \Delta z) * \text{Sen}(x,y) \quad (6)$$

Observa-se que a intensidade da imagem associada ao objeto observado apresenta uma dependência com a parte imaginária da *função dispersiva* $h(x,y)$.

O efeito da abertura das lentes pode ser representado multiplicando a função de onda no plano focal por uma função abertura $A(U)$, sendo 1 para valores de $U \leq a$ e zero fora daquela região

de raio a . As mudanças de fase da onda espalhada induzida pelas aberrações da lente objetiva pode ser representado multiplicando a função de onda pelo termo $\exp(i\chi(U))$. Como unicamente a parte imaginária desta expressão contribui na geração do padrão de intensidades da imagem, então a *função transferência* da lente pode ser descrita de forma simplificada como [1-3]:

$$T(U) = A(U) \cdot \text{Sen } \chi(U) \quad (7)$$

O termo $\chi(U)$ é dado por [1-3]:

$$\chi(U) = \pi [\Delta f \lambda U^2 - 0.5 C_s \lambda^3 U^4] \quad (8)$$

Esta expressão representa as principais variações introduzidas na fase pela lente objetiva. Nesta equação U é a coordenada radial do espaço recíproco (ou espaço frequências espaciais) e é expressa por $(u^2 + v^2)^{1/2}$, onde u e v representam as coordenadas espaciais do espaço recíproco. Além disso, Δf e C_s correspondem à variação de foco e ao coeficiente de aberração esférica da lente objetiva, respectivamente. A figura 3.3 permite ilustrar o significado desses parâmetros.

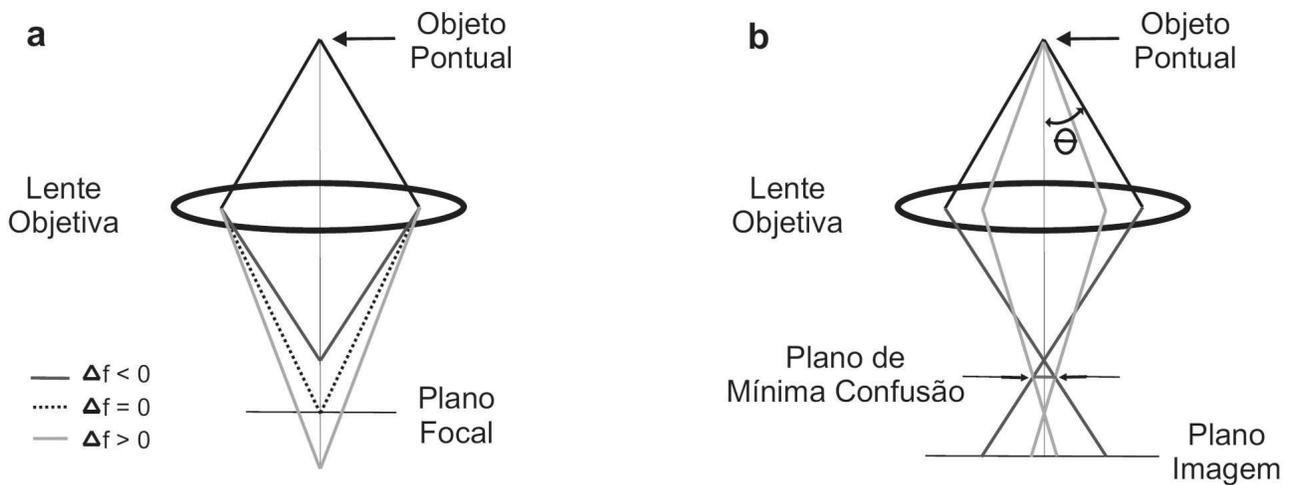


Figura 3.3 Esquema representativo de lentes em diferentes condições ópticas. (a) Lente ideal sob diferentes condições de foco. (b) Lente com aberração esférica. Nota-se que os feixes de elétrons focalizam em diferentes pontos do eixo óptico devido ao efeito de aberração, gerando um disco associado ao objeto pontual.

A figura 3.3a mostra um esquema simplificado de uma lente objetiva ideal em diferentes condições de foco. Primeiramente, nota-se que a lente ideal permite reproduzir o objeto pontual no plano focal como um ponto. Nesta condição, o valor da mudança de foco é considerado como zero

($\Delta f = 0$) e representa um ponto de referência. Porém, se a condição da lente é modificada de tal forma que, os elétrons que passam por regiões mais distantes do eixo óptico são defletidos e focados em um ponto anterior ao plano focal (reduzindo a sua distância focal), então a lente se encontra na condição de sobre-foco com $\Delta f < 0$. No caso em que esses elétrons sejam focados em um ponto posterior ao plano focal (aumento da distância focal), então a condição de focalização apresenta $\Delta f > 0$. Portanto, lentes magnéticas representam sistemas ópticos que podem mudar o seu ponto focal de acordo com a variação de intensidade do seu campo magnético, onde essa variação é feita geralmente mediante a variação de corrente da lente.

No entanto, as lentes magnéticas utilizadas nos microscópios não são ideais e apresentam imperfeições que induzem aberrações óticas. Na figura 3.3b ilustra-se o efeito causado pela aberração esférica de uma lente, o qual consiste em reduzir a distância focal da lente para elétrons que passam por regiões mais distantes do eixo ótico da lente. Desta maneira, os raios de elétrons atravessam o eixo ótico em diferentes ângulos e não produzem uma imagem pontual correspondente ao objeto, mas geram um disco de diâmetro proporcional a $(C_s \cdot \theta^3)$ no plano imagem, onde θ representa o ângulo de abertura do feixe. Nota-se que a expressão (8) podem ter signo negativo se Δf for negativo, assim é possível reduzir o valor da função através da escolha correta do Δf . Isto corresponde a aquisição na imagem no plano denominado plano de mínima confusão (figura 3.3b) em lugar do plano gaussiano, que corresponde ao plano imagem para um lente perfeita.

A figura 3.4 mostra o comportamento da função oscilatória ($Sen(\chi(U))$) associada a um microscópio operado a 300 KV ($\lambda = 0,021 \text{ \AA}$) e equipado com uma lente objetiva ($C_s = 0,7 \text{ mm}$) em condições focais de 0 e 45 nm. Observa-se que as funções apresentam oscilações entre valores positivos e negativos e, conseqüentemente, zeros são gerados em certos valores de frequências espaciais. A existência de zeros da função indica que algumas frequências não contribuem na formação do sinal de HRTEM. De fato, a melhor função é aquela que permite a transmissão do maior espectro de frequências (menor quantidade de zeros da função). Isso ocorre para uma condição em particular e denomina-se *condição de Scherzer* (condição focal de 45 nm na figura 3.3). Nesta condição, a função de transferência de contraste da lente objetiva assume valores próximos de 1 para uma banda larga de frequências espaciais (na figura 3.3, a banda de frequência assume valores entre 0 e $\sim 5,4 \text{ nm}^{-1}$).

Na condição de Scherzer, a expressão (6) pode ser simplificada como:

$$I(x,y) \approx 1 - 2 \cdot (\sigma \varphi(x,y) \Delta z) \quad (9)$$

De acordo com esta expressão, a imagem de resolução atômica está associada diretamente com potencial cristalino. Portanto, a aquisição de imagens na *condição de Scherzer* torna mais fácil sua interpretação, sendo a intensidade da imagem dependente do potencial cristalino projetado.

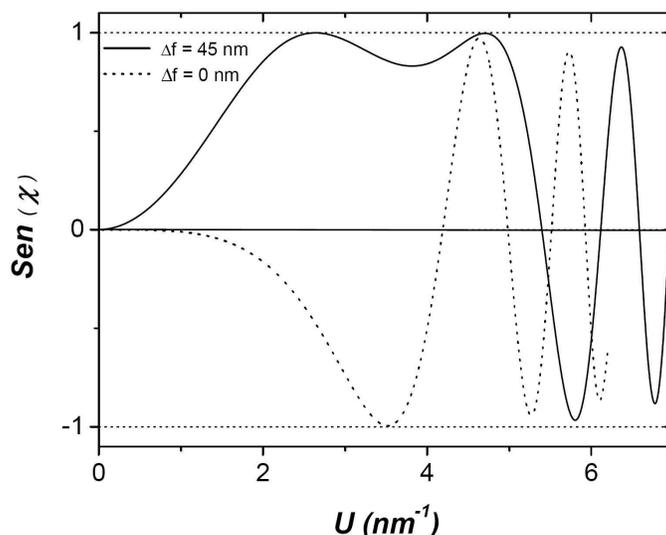


Figura 3.4 Curvas associadas à função $\text{Sen}(\chi)$ para condições de foco de 0 e 45 nm.

Para ilustrar o resultado obtido na relação (9), considere-se um objeto fino formado por 3 planos atômicos de espessura e e que apresenta colunas compostas de átomos leves e de átomos pesados, onde cada uma destas colunas está orientada em relação ao feixe de elétrons (figura 3.5a). Logo, o objeto apresentará um perfil de potencial projetado conforme mostrado na figura 3.5a. Deste modo, na *condição de Scherzer*, a intensidade associada à coluna de átomos pesados será menor do que a intensidade associada às colunas de átomos leves. Por exemplo, a imagem de resolução atômica mostrada na figura 3.5b corresponde a uma cadeia suspensa de átomos formada a partir de um NF de prata e de ouro [4]. A variação de intensidades associada às posições atômicas na cadeia indica que a cadeia suspensa está composta por átomos de prata e de ouro, onde o único átomo de ouro ($Z = 79$) está representado por um disco de menor intensidade (mais escuro), enquanto que os outros átomos de prata ($Z = 47$) estão representados por discos de maior intensidade (mais claros).

De acordo a relação (9), a intensidade da imagem também está diretamente relacionada com o potencial projetado do cristal, que indica claramente que a espessura do cristal, dentro do limite da *aproximação de objeto de fase*, também é responsável por variações da intensidade. A figura

3.5c mostra o comportamento do efeito da espessura, ou seja, quanto maior o número de átomos projetados ao longo da coluna, maior será o potencial, induzindo uma maior diminuição da intensidade da imagem na *condição de Scherzer*. É importante enfatizar que a HRTEM, como técnica de projeção gera em primeira aproximação, uma imagem que representa uma projeção bidimensional de um objeto fino. Assim, é necessário que o objeto esteja bem orientado em relação

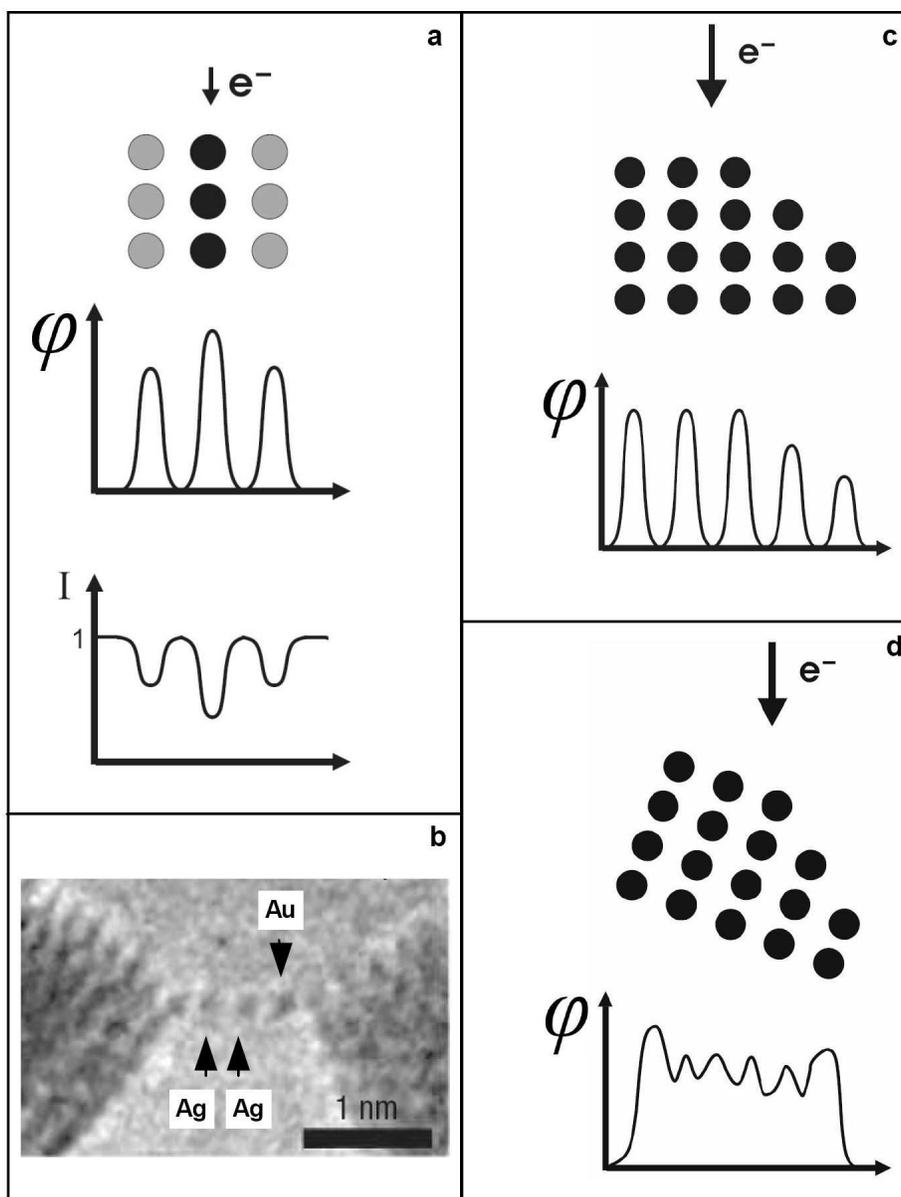


Figura 3.5 (a) Perfil do potencial projetado (PP) associado a um objeto fino formado por colunas atômicas de diferente número atômico e seu correspondente perfil de intensidade associado à imagem. (b) Imagem de HRTEM de uma cadeia suspensa de átomos de ouro e prata [4]. (c) Perfil de PP de um objeto fino orientado em relação ao feixe de elétrons e que apresenta variações de espessura. (d) Perfil de PP de um objeto fino desorientado em relação ao feixe de elétrons.

ao feixe de elétrons para formar uma imagem com um padrão bem definido, pois o que se projeta é a posição das colunas atômicas (figuras 3.5a, 3.5c). Mas, se amostra está desorientada, as projeções dos átomos se sobrepõem gerando imagens sem estrutura, conforme mostrado na figura 3.5d.

A HRTEM como técnica de projeção bidimensional de potenciais atômicos associados arranjos cristalinos finos, permite identificar as direções de observação e, conseqüentemente, outras direções cristalográficas associadas ao arranjo atômico dos NF's podem ser determinadas mediante a medida de distâncias e ângulos no padrão de projeção. No intuito de auxiliar na interpretação das imagens de HRTEM de NF's metálicos, é viável mostrar as projeções bidimensionais ao longo de duas direções cristalográficas de um cristal FCC, pois os materiais estudados nesta tese (Au, Ag, Cu, Pt) apresentam este tipo de estrutura (figura 3.6). Observa-se que os padrões gerados ao longo da direção de observação (100), mostrado na figura 3.6a, e ao longo da direção (110), mostrado na figura 3.6b, correspondem a um quadrado e a um hexágono achatado (indicado por linhas tracejadas), respectivamente. Nessas configurações observa-se que os quadrados estão formados por família de planos (200); enquanto que os hexágonos são formados por família de planos (111) e

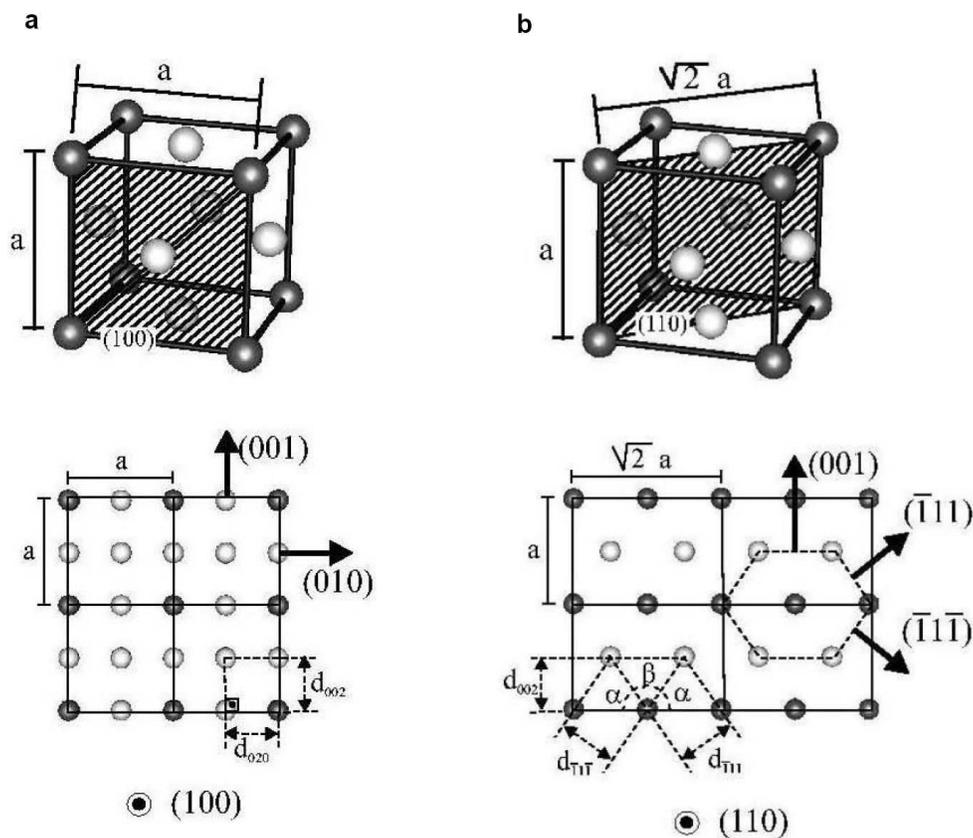


Figura 3.6 Projeções bidimensionais de um cristal FCC (parâmetro de rede de tamanho “a”) ao longo dos eixos cristalográficos (100) (a) e (110) (b). Em (b): $\alpha = 54^{\circ}44'$ e $\beta = 70^{\circ}32'$.

(200). Desta forma, as direções de alongamento do NF são facilmente determinadas a partir da medida de ângulos e distâncias entre planos atômicos (interplanares).

Para ilustrar a análise de identificação de direções cristalográficas, a figura 3.7 mostra uma micrografia de HRTEM de um NF de ouro em formato de tarugo. Nota-se que a imagem apresenta um padrão de contraste com formato de hexágono achatado (indicado por linhas brancas). Mediante a medida dos ângulos e das distâncias interplanares no padrão é possível mostrar que o NF está sendo observado ao longo da direção $[110]$ (compare-se com a figura 3.6b). Consequentemente, a direção de alongamento do NF pode ser determinada. Neste caso, o NF está sendo tencionado ao longo da direção $[-110]$ e apresenta 5 planos atômicos (002) de espessura.

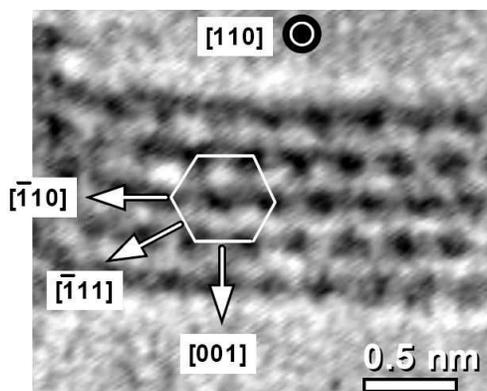


Figura 3.7 Micrografia HRTEM de um NF de ouro observado ao longo da direção $[110]$ e deformado ao longo da direção $[-110]$.

3.1.3. Formação de Nanofios Metálicos *in situ*

O estudo de materiais via HRTEM requer um excelente processo de preparação de amostras. Dois requerimentos essenciais são: (i) limpeza durante a preparação e (ii) obtenção de uma amostra suficientemente fina (10 – 50 nm). O processo de preparação de amostra consiste em preparar por evaporação um filme poli-cristalino fino ($\sim 5 - 20$ nm) do metal de interesse e depositá-lo sobre um substrato de NaCl ou mica. O processo de evaporação térmica é realizado em uma câmara de alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ mbar). Posteriormente, o filme é separado do substrato quando colocado sobre água. O filme fino, suspenso em água, é recolhido com uma grade de transmissão ficando auto-suspenso nos buracos da grade [5]. As figuras 3.8a e 3.8b mostram uma micrografia de TEM de baixa magnificação do filme poli-cristalino e seu correspondente padrão de difração, respectivamente. Nota-se que o PD apresenta anéis de difração (feixe difratado) em torno do disco central (feixe transmitido) que revelam o caráter poli-cristalino do filme [1].

O procedimento de formação de NF's metálicos, consiste em focalizar o feixe de elétrons do HRTEM ($\sim 300 \text{ A/cm}^2$) na região auto-sustentada do filme fino metálico até gerar um furo. Posteriormente o feixe é novamente focalizado em uma região vizinha à anterior até formar outro furo. Esse procedimento é repetido até gerar uma região com alta densidade de furos (figura 3.8c). É possível observar que pequenos NF's suspensos são geradas entre os furos que afinam gradualmente devido ao movimento devagar das extremidades do NF. Esta deformação deve ser induzida provavelmente por vibrações de baixa frequência do filme, o qual se comporta como uma membrana [6,7]. Posteriormente, a densidade de corrente do feixe de elétrons é reduzida ($\sim 20 - 30 \text{ A/cm}^2$) para registrar a evolução estrutural dos NF's que acontece de forma espontânea de qual não temos controle. Para realizar as observações a baixa temperatura foi utilizada um porta-amostra especial com refrigeração com nitrogênio líquido que permite reduzir a temperatura da amostra até $\sim 150 \text{ K}$. Todo o estudo do comportamento estrutural associado aos processos de deformação de NF's está baseado em aquisições por vídeo, realizados com uma câmara de TV (33 ms de resolução temporal) acoplada a uma gravador de vídeo (DVD).

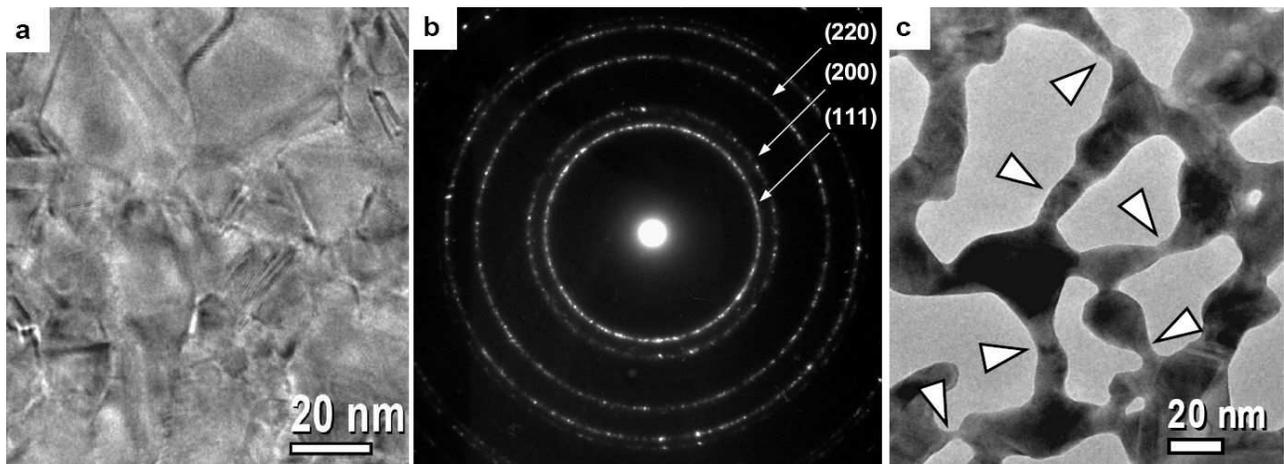


Figura 3.8 (a) Micrografia TEM de baixa magnificação de um filme poli-cristalino de ouro e seu correspondente padrão de difração (b) com anéis, que revela o seu caráter poli-cristalino. (c) Micrografia TEM de baixa magnificação das nanoconstricções formadas entre os furos (indicadas por setas).

No processo dinâmico da evolução estrutural de NF's é importante enfatizar dois aspectos: (i) NF's deformam mecanicamente porque estão sob aplicação de tensão mecânica induzida pelo filme. As correspondentes típicas taxas de deformação são da ordem de décimos de angstroms por segundo ($\sim 0,2 \text{ \AA/s}$) e são determinadas mediante a análise de imagens, a qual consiste em medir

quantitativamente o movimento relativo entre imagens subsequentes usando o método de “cross correlation”. (ii) O efeito do feixe de elétrons no comportamento estrutural de NF’s é desconsiderado, porque a energia dos elétrons incidentes permite gerar apenas pouquíssimos eventos de “sputtering” nos NF’s, que não modificam seu arranjo atômico [8]. Porém, efeitos de difusão induzidos pelo feixe de elétrons não podem ser excluídos. O Apêndice I mostra um estudo detalhado dos efeitos da irradiação eletrônica nos NF’s metálicos.

Para a realização dos experimentos foi utilizado um HRTEM modelo JEM 3010- URP operado a 300 KV com resolução pontual de 1,7 Å. Os processos dinâmicos foram registrados com uma câmara de TV de alta sensibilidade (Gatan 622SC) com resolução temporal de 30 quadros por segundo (33 ms). O processo de aquisição das imagens foi realizado próximo do foco de Scherzer considerando um aumento óptico de 1200000 (na tela de fósforo). O processo de refrigeração da amostra foi realizado mediante um porta-amostra (modelo Gatan 613DH) que opera com nitrogênio líquido.

Faz-se necessário destacar que a realização dos experimentos de HRTEM a 300 K e 150 K foi realizada pelo autor, exceto aqueles referentes às ligas bi-metálicas (realizado pelo Dr. J. Bettini, pesquisador do LME-LNLS). A preparação das amostras foi realizada em colaboração com P.C. Silva (técnico do LME-LNLS).

3.2. Quebra Mecânica Controlada de Junções

A técnica baseada na quebra mecânica controlada de junções (MCBJ) permite a geração, alongamento e ruptura de NF’s metálicos e a sua condutância é medida durante o processo de deformação mecânica. Este instrumento opera normalmente em condições de ultra alto vácuo e em diferentes regimes de temperatura (300 K e 150 K).

3.2.1. Instrumento

No MCBJ, um filamento metálico macroscópico (diâmetro ~ 90 µm) com um semi-corte esta acoplado em dois pontos a um substrato flexível (figura 2.2). Mediante a aplicação de uma força externa o substrato é curvado induzindo a ruptura do filamento metálico. Dessa forma, duas superfícies metálicas limpas são geradas em um ambiente de ultra alto vácuo (UHV, $P \ll 10^{-10}$ mbar). Posteriormente, ambas as superfícies limpas são reaproximadas e colocadas em contato formando um contato e, subsequentemente, são afastadas induzindo o processo de deformação e ruptura de um NF metálico. Durante este processo de quebra a condutância é medida

simultaneamente. Após a ruptura, o procedimento da formação, alongamento, ruptura e medida de sua condutância é repetido novamente para um NF diferente.

Nas medidas de condutância, um amperímetro aplica uma tensão constante de 100 mV através do NF e a corrente gerada é medida com alta precisão, sendo ambas monitoradas por um osciloscópio digital. A condutância é determinada com erros relativos ($\Delta G/G$) da ordem de 10^{-4} . O sistema de aquisição foi otimizado para operar na faixa entre 0 e $5 G_0$ [9]. É importante mencionar que as medidas são realizadas mediante a configuração de duas pontas devido à limitação física associada às dimensões do sistema. Deste modo, as curvas de condutância obtidas correspondem ao sistema composto pelo NF e suas extremidades ou contatos.

O MCBJ utilizado nos experimentos opera à temperatura ambiente e a aproximadamente 150 K. O esfriamento dos NF's metálicos é realizado mediante um sistema de refrigeração que utiliza mecanismos de condução e radiação (figura 3.9) [10,11]. A configuração adotada para realizar o esfriamento do NF permite gerar um ambiente mais limpo em torno do NF, pois moléculas residuais da câmara podem ser aderidas nas superfícies frias mediante mecanismos de adsorção física [12], funcionando como um "trap" de nitrogênio líquido (ver a publicação associada ao Capítulo 3 no Apêndice VI). É importante destacar que o sistema de refrigeração foi desenvolvido durante a tese de mestrado do aluno [10].

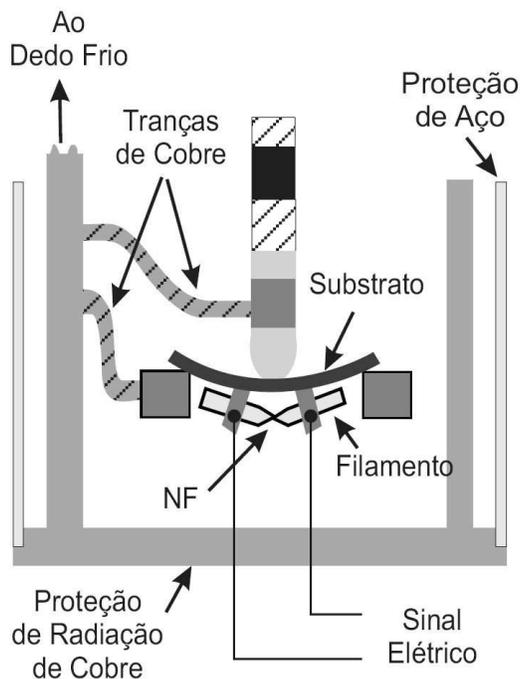


Figura 3.9 Esquema operacional do UHV-MCBJ operado a aproximadamente 150 K.

Deve-se enfatizar que a principal vantagem do sistema é que todo o processo, desde a formação inicial, ocorre em um ambiente de UHV ($P \ll 10^{-10}$ mbar). Assim, os NF's são gerados em um ambiente extremamente limpo. Isto permite realizar medidas confiáveis em NF's metálicos, pois a invasão de um átomo ou molécula de contaminação pode mudar significativamente as propriedades estruturais ou de transporte dos NF's.

É importante mencionar que um método de limpeza antes da formação dos NF's foi adotado, o qual consiste em remover moléculas de gases aderidas nas superfícies do filamento e possivelmente contaminantes no interior do filamento. Para isso, uma fonte de corrente foi usada para aplicar uma corrente de 3 e 2 amperes através dos filamentos e aquece os fios por efeito Joule. O aquecimento produz a liberação de gases que em seguida são retirados da câmara pelo sistema de bombeamento. O tratamento térmico é realizado durante três semanas aproximadamente, até obter ótimas condições de vácuo para realização dos experimentos.

Faz-se necessário mencionar que o MCBJ utilizado para realização dos experimentos foi desenvolvido no Laboratório Nacional de Luz Síncrotron [9]. Um novo MCBJ foi projetado para operar em condições de UHV extremo ($P \sim 10^{-13}$ mbar) e a sua respectiva montagem e condicionamento foi realizado por R. Ferraz e M. da Silva (técnicos do grupo de Vácuo do LNLS) e pelo autor.

3.3. Sumário

O estudo das propriedades estruturais e de transporte foi realizado mediante o uso das técnicas HRTEM e MCBJ, respectivamente. Ambas as técnicas permitem a geração e ruptura de NF's metálicos e, permitem realizar estudos experimentais aproximadamente a 300 K e 150 K. As imagens correspondentes à modificação estrutural do arranjo atômico de NF's metálicos são adquiridas mediante HRTEM resolvidas no tempo. A interpretação das imagens de NF's é realizada considerando que ela representa a projeção bidimensional do potencial cristalino. As medidas de condutância de NF's metálicos são obtidas mediante MCBJ utilizando a configuração de duas pontas. A principal vantagem desta técnica é geração e quebra de NF's em um ambiente de UHV.

Aqui, pode-se mencionar que o autor desenvolveu protocolos de realização de experimentos de HRTEM a 150 K, os quais apresentam altos graus de complexidade inerentes; assim como desenvolveu e aprimorou a instrumentação necessária para realizar medidas de transporte em NF's metálicos a 150 K.

4

Deformação Mecânica de Nanotarugos: Aspectos Quantitativos da Geração de Defeitos

O estudo das propriedades mecânicas de um pequeno volume de matéria sob condições de deformação mecânica (nanomecânica) representa um tema fundamental para o adequado entendimento de fenômenos como atrito, adesão, etc. A maioria das investigações realizadas nessa área tem sido decorrente de simulações computacionais, onde a física envolvida nesses fenômenos ainda não foi totalmente entendida. Além disso, o aprimoramento e a confirmação desses modelos teóricos requerem de comparação com medidas experimentais quantitativas. Contudo, devido ao alto grau de dificuldade associado à realização de experimentos, a maioria dos resultados das simulações teóricas não recebeu ainda confirmação experimental. De fato, a informação experimental é essencial para o desenvolvimento de modelos mais realísticos que permitam entender mais claramente as propriedades físicas de nanoestruturas. Por exemplo, o estudo do arranjo atômico de nanofios metálicos (NF's) sob deformação mecânica em diferentes condições de

temperatura permite modelar e derivar propriedades mecânicas (módulo de elasticidade, etc.) e de transporte (condutância).

Neste capítulo são apresentados os aspectos atomísticos associados à deformação mecânica de nanotarugos (NR) de ouro e platina de ~ 1 nanômetro de diâmetro, medidos por HRTEM resolvido no tempo. Em particular, a abordagem quantitativa das energias associadas ao processo de formação de defeitos planares em NR's é apresentada. A seção 4.1 e 4.2 apresentam as observações *in situ* de HRTEM de NR's de ouro e platina, respectivamente. A seção 4.3 discute de forma breve a origem de defeitos em NR's. A seção 4.4 apresenta a energética da formação e recombinação de defeitos planares em NR's de ouro. Finalmente, a seção 4.5 apresenta o estudo do comportamento não-homogêneo da deformação gerada em NR's de ouro sob tensão. A publicação associada a este capítulo é apresentada no Apêndice VI.

4.1. Nanotarugos de Ouro: Comportamento Estrutural

Nesta seção são apresentados os resultados das observações de HRTEM resolvidas no tempo. Estas observações correspondem aos processos de deformação de NR's de aproximadamente 1 nm de diâmetro obtidos a aproximadamente 300 K e 150 K.

4.1.1. Formação de Defeitos Planares

A análise de centenas de observações experimentais de HRTEM em função da temperatura mostrou que NR's deformados mecanicamente ao longo da direção [110] :

- Apresentam um caráter cristalino e são livres de defeitos a ~ 300 K [1].
- Apresentam a formação e posterior recombinação de defeitos planares a ~ 150 K.

Estes comportamentos estruturais completamente diferentes podem ser ilustrados pelas seqüências de imagens extraídas dos vídeos (figura 4.1). A figura 4.1a mostra os estágios de deformação de um NR de ouro sendo alongado à temperatura ambiente. Observa-se inicialmente que o NR apresenta 5 planos atômicos (200) de espessura (~ 8 Å), afina gradualmente e quebra abruptamente quando esta formado por 4 planos atômicos. Nota-se também que o NR apresenta um caráter cristalino e defeitos planares não foram observados dentro da nossa resolução temporal (33 ms). Porém, a baixa temperatura (~ 150 K), a evolução estrutural de NR's é modificada significativamente mediante a formação de defeitos planares através de deslizamentos compactos, conforme mostrada na figura 4.1b. Estes deslizamentos induzem alterações nas seqüências de empilhamento de planos (111) e geram defeitos que são de dois tipos, um tipo macla (TW) e o outro

que denominamos de defeito planar simples (DP). Na figura 4.1b, o NR está formado inicialmente por 4 planos atômicos (111) de espessura ($\sim 7 \text{ \AA}$) e apresenta um TW (21 s) e um DP (30,4 s). Posteriormente, o NR forma contatos piramidais e evolui em um contato atômico. Isto mostra claramente que a temperatura induz modificações drásticas no comportamento mecânico de NR's, mudando de comportamento quebradiço à temperatura ambiente para comportamento dúctil a aproximadamente 150 K.

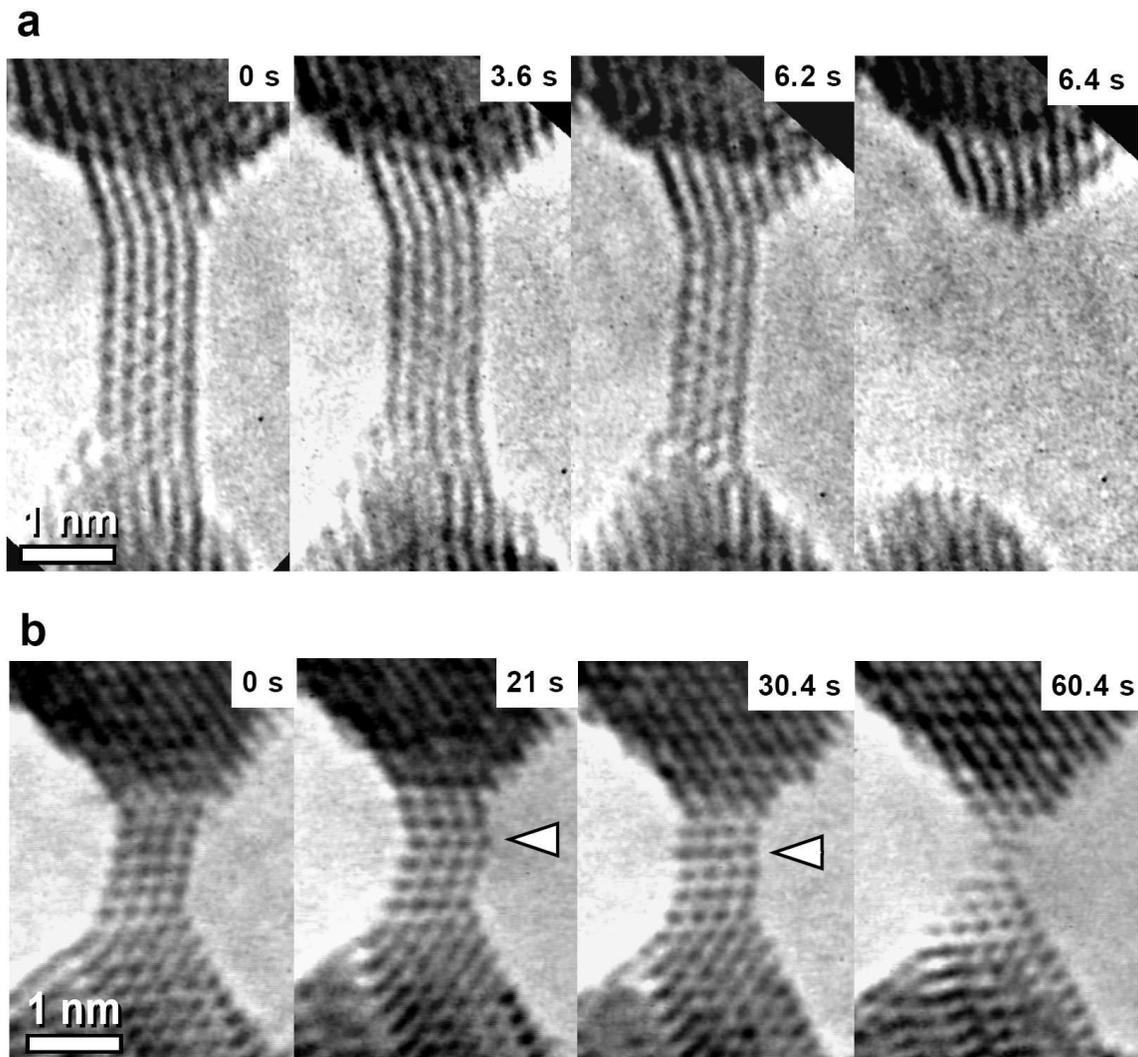


Figura 4.1 Sequência temporal do alongamento de um NR [110] de ouro a $\sim 300 \text{ K}$ (a) e $\sim 150 \text{ K}$ (b). O NR mantém a sua estrutura livre de defeitos a $\sim 300 \text{ K}$, enquanto que o NR apresenta de defeitos planares, indicados por setas a $\sim 150 \text{ K}$. As projeções das posições atômicas aparecem em preto.

É importante mencionar que os experimentos de HRTEM a ~ 300 e 150 K foram realizadas considerando as mesmas condições de experimentais de microscopia (tensão de aceleração e

densidade de corrente do feixe de elétrons). Então, é intuitivo pensar que a variação no comportamento estrutural deve estar associada principalmente a efeitos térmicos.

4.2. Nanotarugos de Platina: Comportamento Estrutural

Nesta seção são apresentados os resultados das observações de HRTEM resolvidas no tempo associadas aos processos de deformação mecânica de NR's de platina a ~ 300 K e 150 K.

4.2.1. Formação de Defeitos Planares

De acordo com as observações de HRTEM realizadas à aproximadamente 300 K e 150 K, a formação e aniquilação de defeitos planares (DP e TW) é um evento frequente durante o processo de deformação mecânica de NF's de platina em ambas as temperaturas (figura 4.2). Inicialmente

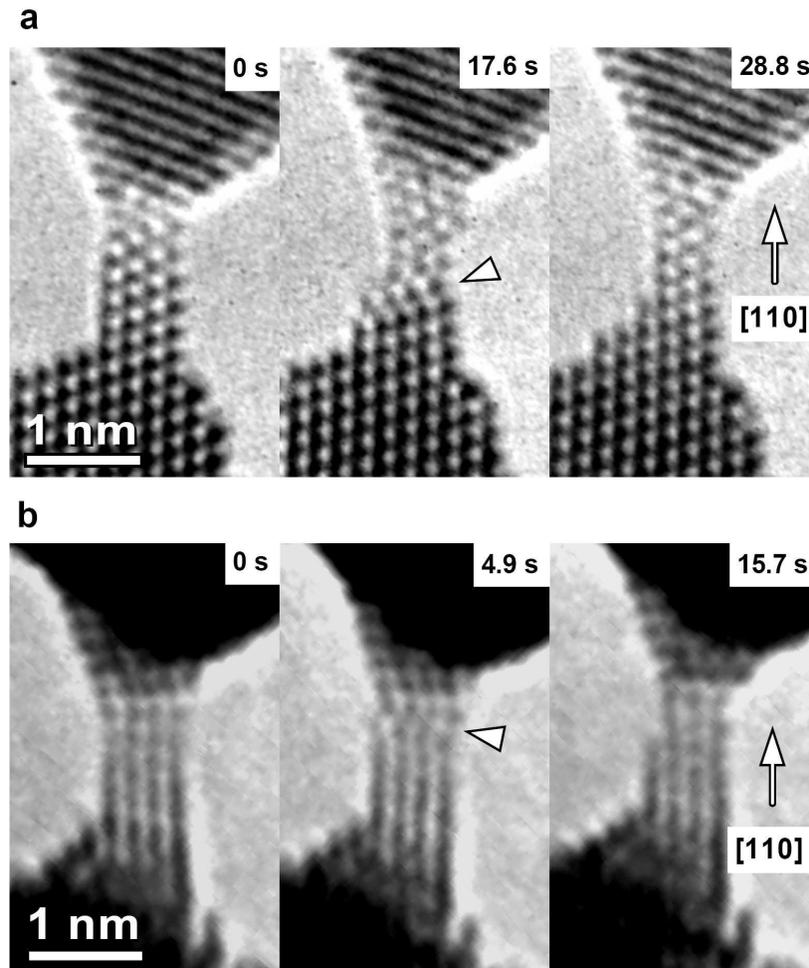


Figura 4.2 Sequências de imagens da evolução temporal de NR's de platina deformados a ~ 300 K (a) e 150 K (b) ao longo da direção [110]. Nota-se a formação de defeitos planares (indicada por setas). As projeções atômicas aparecem em preto. A sequência obtida a 300 K é cortesia do Prof. D.Ugarte.

ambas as nanoestruturas tem quatro planos (111) de largura ($\sim 0,7$ nm) e, posteriormente, formam SF's (indicados por uma seta na figura 4.2) durante o processo de deformação mecânica. Nota-se que os defeitos planares são formados em NR's de quatro planos (111) de espessura. Finalmente, os NR's afinam até apresentar 3 planos de espessura e subsequentemente evoluem em contatos piramidais. A formação de defeitos planares não foi observada em NR's de 3 planos (111) de espessura, o que indica que a nanoestrutura deve apresentar um tamanho mínimo para a geração de defeitos planares e ser observada com a resolução temporal da câmara de TV (33 ms).

É importante destacar que a formação e aniquilação de defeitos ocorrem em nanoestruturas de seção transversal menor do que 1 nm mediante o deslizamento compacto sobre planos atômicos (111). A criação de defeitos planares foi observada tanto à temperatura ambiente quanto a baixa temperatura, diferentemente do comportamento visto em NF's de ouro onde a formação e posterior aniquilação pode ser observada unicamente a baixa temperatura (~ 150 K).

4.2.2. Outros Defeitos Estruturais

Defeitos planares foram observados muito frequentes nos processos de deformação de NF's de platina. Além disso, a figura 4.3 mostra a formação e a propagação de um defeito tipo contorno de grão em um NR [110] deformado a ~ 150 K. Inicialmente (0 s), a nanoestrutura é composta por dois grãos orientados em diferentes direções cristalográficas, onde as linhas pretas mostradas na figura indicam família de planos (111) que correspondem a cada grão. Posteriormente (28,8 s), o

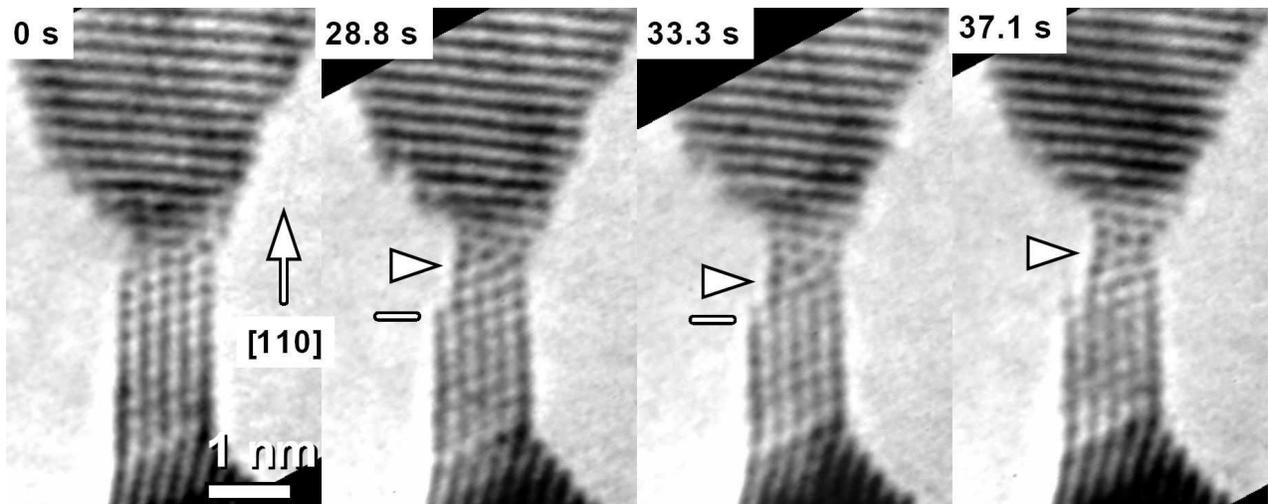


Figura 4.3 Sequência temporal da formação de um defeito tipo contorno de grão formado em um NR [110] de platina a ~ 150 K. O defeito, indicado por uma seta, se propaga ao longo do NR (veja como se aproxima da linha branca horizontal utilizada como referência).

NR afina e mostra a formação de uma discordância de contorno de grão (indicado por uma seta). Observa-se que o defeito se propaga ao longo do NR permitindo o rearranjo atômico e a incorporação de um plano (111) na extremidade superior (33,3 s). Finalmente (37,1 s), o NR afina até apresentar três colunas atômicas de espessura ($\sim 0,6$ nm) e mantém o defeito (indicado por uma seta) dentro da sua estrutura. Este último fato é surpreendente, pois indica a existência de uma discordância tipo contorno no meio de um NF cuja seção transversal é menor do que 1 nm.

4.3. Origem e Mecanismo de Formação de Defeitos

Deve-se mencionar que a origem da formação de defeitos é induzida pela tração mecânica aplicada sobre NR, cujas taxas médias de deslocamento são geralmente da ordem décimos de angstroms. Por exemplo, as taxas para os NR's alongados a ~ 300 K e 150 K e mostrados na figura 4.1 são $\sim 0,2$ e $0,3$ Å/s, respectivamente.

A formação de defeitos induzida pela irradiação eletrônica, conforme verificado em nanopartículas metálicas sobre substratos isolantes [2,3], pode ser desconsiderada. Nesses nanosistemas, a origem da formação de defeitos foi atribuída ou às explosões coulombianas de carga elétrica [2], ou às transições eletrônicas que liberariam energia que permitem gerar eventos de quase-fusão [4,5] ou à energia depositada por irradiação [6]. Do ponto de vista de transporte de carga elétrica e de dissipação de calor, os NF's metálicos representam um sistema físico muito mais eficiente do que uma nanopartícula sobre um substrato isolante. Assim, os NF's são, em princípio, um sistema onde a probabilidade de ocorrência dos efeitos mencionados acima deveria ser muito baixa ou desprezível. Além disso, se a origem estivesse atribuída à irradiação eletrônica, então defeitos planares em NF's também deveriam ser formados frequentemente à temperatura ambiente, pois as condições de aquisição de imagens de HRTEM são idênticas.

Além disso, efeitos de irradiação que induzam modificações estruturais no arranjo atômico dos NR's podem ser também desconsiderados, pois movimentações atômicas no interior de um sólido de ouro ou platina, capazes de induzir a formação de defeitos como vacâncias, requerem elétrons de altíssimas energias (> 1 MeV). Eventos de "sputtering" se tornam preponderantes a altas energias (> 200 KeV), mas nas condições experimentais (300 KV) em que os experimentos são realizados, baixíssimas taxas de "sputtering" são obtidas e, dentro do tempo de observação do processo de deformação mecânica, tais efeitos também podem ser desconsiderados (Apêndice I). Porém, efeitos de difusão superficial induzida por irradiação não podem ser desconsiderados, mas parecem não ter um efeito significativo durante a deformação mecânica dos NR's.

Por outro lado, o mecanismo de deformação mecânica de NF's cujo diâmetro é menor do que a distância entre discordâncias parciais (PD's) (~ 3 nm no caso do ouro) ou menor do que o tamanho de campo de deformação (~ 3 nm no caso do ouro), é muito diferente do mecanismo para deformar uma estrutura macro-microscópica (ver Capítulo 2). A partir das dezenas de observações de HRTEM, nota-se que a deformação mecânica dos NR's induzida por uma força externa ocorre mediante deslizamentos compactos sobre planos atômicos (111) ao longo da direção do tipo [112] (figura 4.4b). Estes deslizamentos produzem alterações na sequência de empilhamento de planos (111) dos NR's, gerando defeitos planares (figura 4.1b, 4.2 e 4.4). Devido a tamanho reduzido do diâmetro do NR, degraus de superfície são gerados durante os deslizamentos compactos (figura 4.4b). Neste sentido, é intuitivo pensar que efeitos de superfície devam ter uma papel determinante nos valores de energia total do nanosistema durante o processo de deformação mecânica.

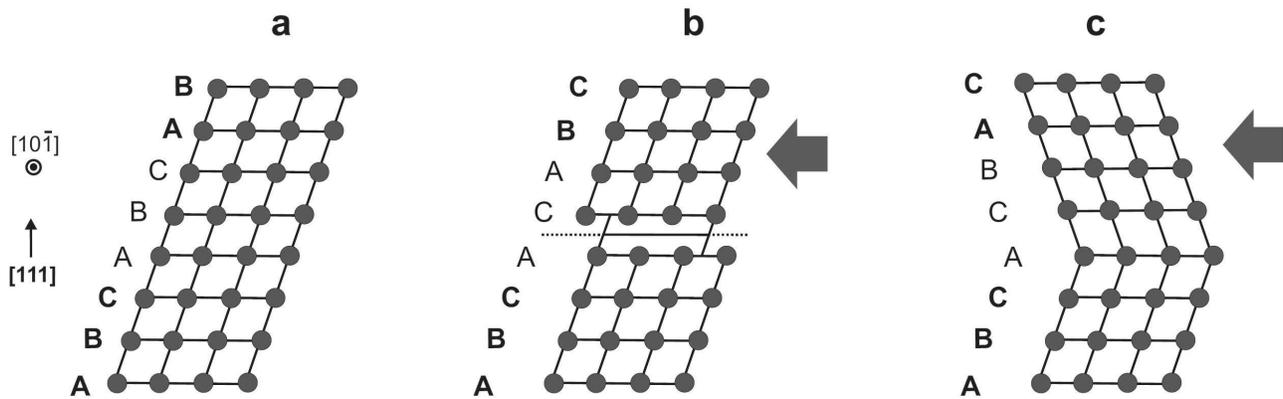


Figura 4.4 Esquemas do arranjo atômico de um NR sem defeito (a), com defeito planar (DP) (b) e uma macla (TW) (c). Os defeitos são gerados basicamente pelo deslizamento compacto de planos (111) ao longo de direções do tipo [112], devido a uma componente de cisalhamento da força aplicada sobre a nanoestrutura.

4.4. Energética da Deformação Mecânica de Nanotarugos de Ouro

Nesta seção são apresentados uma estimativa experimental da barreira de energia associada à recombinação de defeitos planares tipo SF's e o estudo das energias envolvidas no processo de formação de DP's em NR's de ouro de aproximadamente 1 nm de espessura.

4.4.1. Barreira de Energia de Recombinação de Defeitos Planares

Pode-se mostrar que os NR's apresentados na figura 4.1 apresentam a mesma morfologia e tamanho de seção transversal (Methodo de Wulff) e foram deformados a temperaturas diferentes.

Isto leva a pensar que a energia térmica (E_{ter}) tem um papel dominante no processo de recombinação de defeitos. Deste modo, a barreira de energia (ΔE) associada à aniquilação de defeitos planares (DP) pode ser estimada através do conceito de Arrhenius, que descreve processos termicamente ativados que possuem taxa de ocorrências proporcionais a $\exp [-\Delta E / K_B T]$, onde K_B é a constante de Boltzmann e T a temperatura.

Devido às limitações nas condições experimentais para obter imagens de resolução atômica foi unicamente possível realizar os estudos a ~ 300 K e 150 K. Logo, teremos somente duas temperaturas para esse estudo. O tempo médio de recombinação de defeitos (τ) a 150 K é ~ 1 s (taxa 1 s^{-1}), medido a partir das observações de HRTEM. O tempo médio (τ) foi estimado analisando a distribuição exponencial do número de eventos em função do tempo ($n^\circ \text{ eventos} \sim \exp [-\Delta t / \tau]$). Na publicação associada a este capítulo, apresentada no Apêndice VI, mostra-se os detalhes desta análise.

À temperatura ambiente, a formação e recombinação de defeitos não foram observadas dentro da resolução temporal ($1/30 \text{ s} = 0,033 \text{ s}$), assim, o maior tempo médio que pode ser estimado é $0,033 \text{ s}$, gerando uma taxa de ocorrência de 30 s^{-1} . A partir do modelo de Arrhenius, pode-se estimar 40 meV de barreira de energia (ΔE). Finalmente, para verificar o modelo podemos supor que um processo é altamente ativo quando $3E_{ter} > \Delta E$. Logo, a ~ 150 K o bloqueio dos defeitos é esperado devido a que $3E_{ter} \sim 39 \text{ meV} \sim \Delta E$; enquanto que, a 300 K uma rápida recombinação de defeitos será observada pois, $3E_{ter} \sim 78 \text{ meV} > \Delta E$. Portanto, o valor estimado da barreira é coerente com as nossas observações experimentais.

A barreira de energia associada à aniquilação de SF's está diretamente relacionada com o tamanho da seção transversal. Assim, é esperado que NR's de maior espessura apresentem maiores barreiras de energia (ΔE), conseqüentemente, a observação de defeitos planares em NR's pode ser esperado inclusive à temperatura ambiente. De fato, este comportamento estrutural foi observado experimentalmente em NF's de ouro cuja largura era maior do que 3 nm [7,8].

Para avaliar esta interpretação associando energia térmica com a altura da barreira consideremos o caso da platina, que apresenta uma energética de defeitos planares diferente. No caso macroscópico, a platina apresenta uma barreira de altura duas vezes maior do que a barreira do ouro, assim, um comportamento similar deveria ser esperado para a platina se o valor da temperatura se duplica (de 150 K a 300 K). De fato, defeitos planares foram observados em NR's de platina do mesmo tamanho a 300 K, conforme mostrado na figura 4.2a.

4.4.2. Energética do Processo de Formação de Defeitos Planares

No intuito de realizar um estudo quantitativo do processo de deformação, cálculos teóricos *ab initio* de variações na energia total associadas à formação de DP's em NR's por deslizamentos de blocos compactos foram realizados. Para os NR's analisados neste trabalho (Fig. 4.1), o plano (111) apresenta a forma de um hexágono deformado (ver Fig. 4.5a). Consideramos o deslizamento total (TD) gerado por dois escorregamentos consecutivos ao longo de direções tipo [112]. Disto, seis configurações finais podem ser obtidas e, considerando a morfologia do NR, elas podem ser agrupadas unicamente em três conjuntos que correspondem a três configurações estruturais finais diferentes. Estas configurações são obtidas mediante três caminhos que são denotados pelos números 1, 2 e 3 na figura 4.5a e 4.5b. Nota-se que os caminhos 2 e 3 compartilham inicialmente o mesmo caminho de deslizamento que corresponde a formação de um DP. A figura 4.5c mostra os resultados da energia para os três caminhos.

No caso de sólidos macroscópicos, a curva de energia de formação de SF recupera o valor de energia inicial após o segundo deslizamento (figura 2.7b). Porém, no caso de sistemas nanométricos, a curva de energia está superposta sobre um grande fundo que deve estar associado à energia de superfície do nanosistema (geração de degraus de superfície). A partir de uma simples análise visual da figura 4.5c, pode-se entender que a variação de energia associada à formação de DP parece ser menos significante do que a contribuição do efeito de superfície. Também, a contribuição da superfície tende a aumentar, então isto pode representar uma força que tende a aniquilar espontaneamente o defeito planar dos NR's.

Pode-se observar que as curvas de energia correspondentes a caminhos diferentes apresentam perfis diferentes. Desde um ponto de vista geométrico, o caminho 1 deveria de ser o mecanismo de deformação preferido induzido por uma força de tensão mecânica, pois a componente de cisalhamento paralela ao plano de deslizamento segue a direção da movimentação analisada. Porém, esta via expõe significativas áreas de superfície (figura 4.5b) que representa um custo de energia elevado. Por exemplo, a contribuição de energia pode atingir ~ 8 eV para a formação do estágio final do TD (passo 20 na figura 4.5c).

O caminho 2 requer também de uma componente de cisalhamento, mas a barreira de energia para a ocorrência do primeiro deslizamento (passo 10 na figura 4.5c) é baixa pois os degraus de superfícies gerados são pequenos. Contudo, a situação é diferente para o segundo deslizamento, a superfície gerada é muito maior o que implica um custo de energia parcial maior (~ 7 eV). Para o

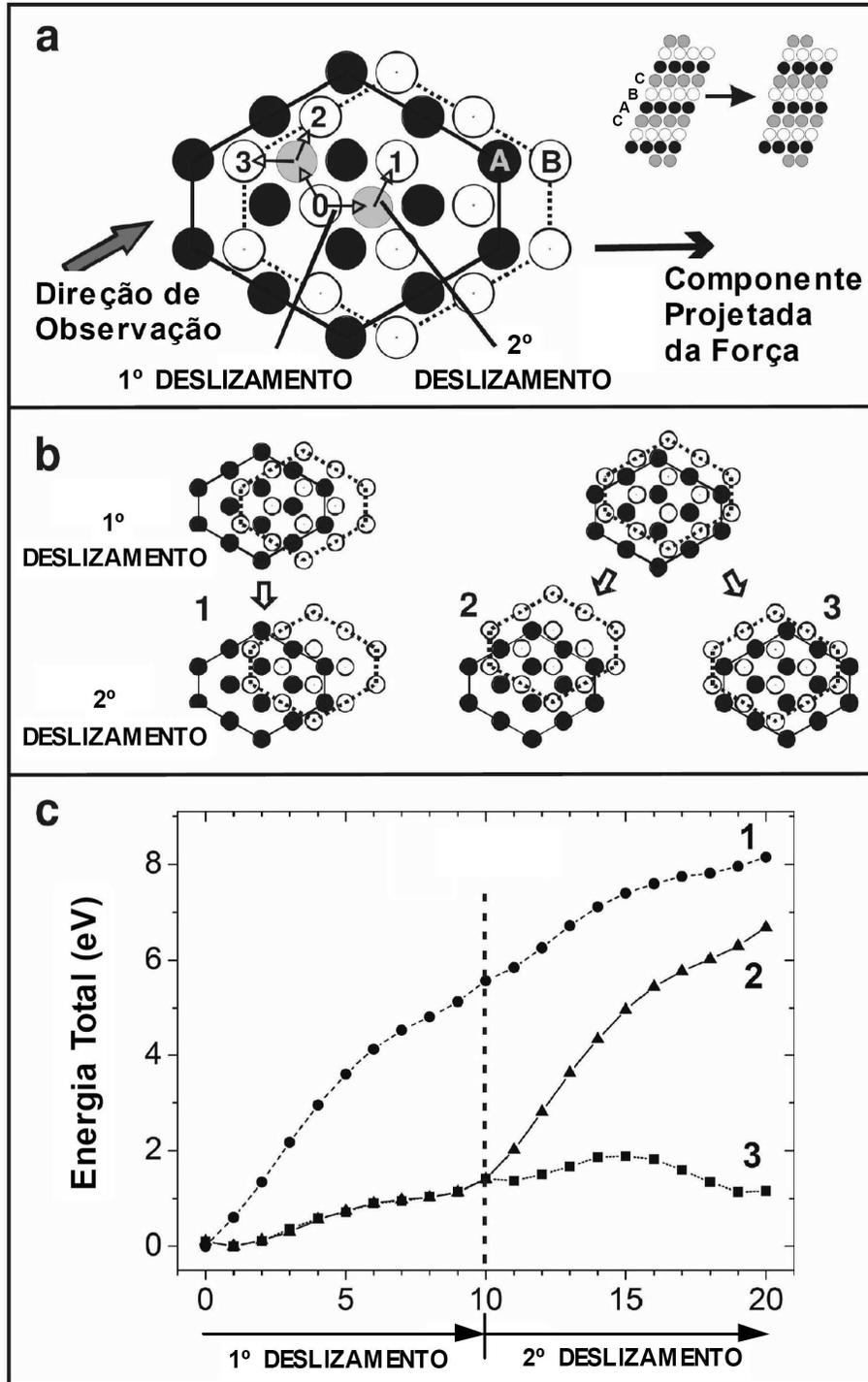


Figura 4.5 Cálculos teóricos *ab initio* de variações de energia total associados à formação de SF no NR mostrado na fig. 4.1. **(a)** Os planos (111) de deslizamento têm formato hexagonal. O deslizamento do plano B (inicialmente na posição indicado por 0) para realizar uma TD (ocupar um sítio B) pode ser realizado por 3 percursos diferentes, denotados por 1, 2 e 3. Estes deslizamentos são realizados mediante 2 deslizamentos consecutivos separados por uma posição metaestável (posição do DP - sítio C, cinza). **(b)** Esquemas representando as configurações finais com 1 deslizamento (**superior**) e 2 deslizamentos (**inferior**) para os 3 percursos. Da borda dos hexágonos é possível avaliar as áreas das superfícies geradas durante a deformação. **(c)** Variações de energia total para os três percursos.

caminho 3, a barreira de energia para gerar o estágio final da TD (pequena área superficial exposta de plano (111)) é muito menor, mas este movimento está no sentido da compressão.

Estes resultados indicam que as barreiras de energia associadas ao primeiro deslizamento dos caminhos 2 e 3 correspondem à formação preferida de SF no NR (passo 10 na figura 4.5c). Esta conclusão é coerente com as observações experimentais, onde os DP's observados correspondem à formação desta configuração particular (figura 4.1b). Finalmente, o caminho 3 deveria de ser o caminho preferido adotado pelo mecanismo de deformação do ponto de vista energético, porém pode ser ativado unicamente durante eventos de compressão. Deste modo, a comparação das curvas 1 e 3 revela como a contribuição da superfície induz uma evidente anisotropia e uma resposta muito diferente deve ser esperada para as propriedades mecânicas, durante o alongamento ou compressão. Certamente, este fenômeno indica o papel importante que desenvolvem o tamanho e a forma de um nanosistema para as suas propriedades mecânicas.

Deve-se enfatizar que o comportamento de NR's de ouro de escala atômica (~ 1 nm de espessura) sob deformação mecânica contrasta significativamente com o comportamento observado em NR's de ouro de escala micrométrica. Este último comportamento pode ser ilustrado através dos trabalhos recentes de J. Greer e colaboradores [9,10], onde pilares de ouro de alguns microns e de algumas centenas de nanômetros de diâmetro foram submetidos a condições de compressão e tração. Os resultados principais desses experimentos de compressão e tração são apresentados nas curvas de tensão-deformação das figuras 4.6a e 4.6b, respectivamente. As principais conclusões

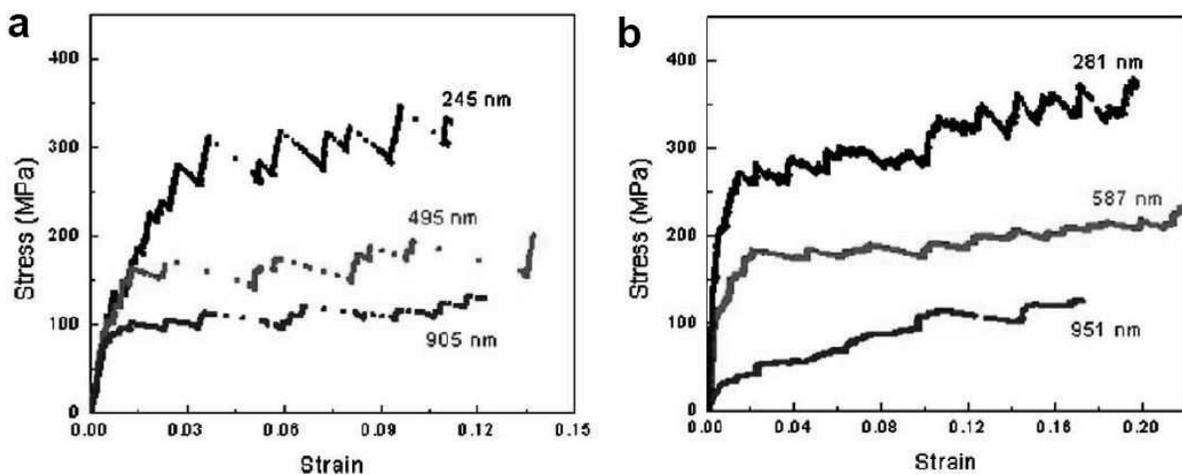


Figura 4.6 Curvas típicas de tensão-deformação associadas a pilares de ouro de diferentes diâmetros deformados ao longo da direção [100]. Nota-se que o comportamento mecânico em condições de compressão (a) e tração (b) são semelhantes, porém a resistência mecânica varia em função do diâmetro. Imagem obtida na referência [9].

são: (i) aumento da resistência mecânica em função da diminuição do diâmetro do pilar e (ii) ausência de assimetria na resposta mecânica do pilar sob condições de compressão e tração.

Nesse estudo [9,10], o fenômeno do aumento da resistência foi atribuído à superfície externa livre do pilar que permite a aniquilação de discordâncias (Capítulo 2). Deste modo, quanto menor for o diâmetro do pilar, as discordâncias se propagam e se aniquilam na superfície mais rapidamente. Já o mecanismo de deformação nos NR's de ouro é muito diferente e consiste basicamente no deslizamento compacto de blocos sobre planos (111), os quais induzem a formação de defeitos planares. Consequentemente, degraus de superfície são gerados devido ao tamanho reduzido dos NR's (diâmetro ~ 1 nm) e a aniquilação de defeitos planares pode ocorrer unicamente mediante efeitos térmicos.

Por outro lado, a resposta mecânica dos nanopilares de ouro em eventos de compressão e tração não apresentam assimetria, diferentemente da resposta mecânica predita para NR's de ouro. Isto representa uma variação no comportamento mecânico que pode ser unicamente observado em NR's de ouro de escala atômica devido ao seu tamanho e forma.

Os resultados apresentados aqui contrastam com os resultados observados em estruturas de dimensões maiores e fornecem informação quantitativa experimental sobre a energética da formação e recombinação de defeitos em NR's de escala atômica. Foi mostrado que os parâmetros relevantes para estudar os mecanismos de deformação de nanosistemas são: energia de superfície, morfologia (determina como o defeito influenciará a energia de superfície), barreiras de energia de recombinação (depende do tamanho e do tipo de material) e a energia térmica disponível. Para cada tipo de defeito, material, temperatura há um tamanho mínimo para que um defeito seja considerado um mecanismo de deformação ativo. Assim, um nanosistema apresentara um caráter elástico até que um defeito com barreira de recombinação suficientemente alta possa ser nucleado.

4.5. Deformação Não-Homogênea em Nanotarugos de Ouro

O estudo da deformação de nano-objetos é um tema fundamental para o desenvolvimento da nanotecnologia. O conhecimento dos seus aspectos qualitativos e quantitativos é, assim, altamente relevante para a elucidação de suas propriedades físicas e representa informação fundamental que permite o desenvolvimento de modelos teóricos de nano-objetos mais realísticos. Nesta seção é apresentada a análise quantitativa da deformação de NR's de ouro sob tração mecânica, realizada mediante medidas com alta precisão (barra de erro $\sim 0,2$ pixels) e resolvidas no tempo (33 ms).

Imagens de HRTEM de nano-objetos finos adquiridas na condição de Scherzer (Capítulo 3)

apresentam discos pretos que representam as projeções de colunas atômicas; deste modo, distâncias podem ser medidas no objeto conhecendo-se as posições dos centros destes discos com alta precisão. O valor da deformação do nano-objeto é obtido medindo o espaçamento entre planos atômicos apresentadas nas imagens de HRTEM, seguindo a metodologia descrita no Apêndice II. No entanto, as imagens podem sofrer distorções geradas por efeitos óticos do sistema de lentes de projeção do HRTEM ou do sistema de aquisição de imagens (câmara de TV ou câmara CCD) [11]. Assim, uma análise quantitativa destas distorções é apresentada no Apêndice III, onde se mostra que estes efeitos podem ser desconsiderados quando o nano-objeto observado está situado na região central do campo de observação da câmara de TV. Neste estudo, as imagens foram adquiridas levando-se em conta esta condição de trabalho, no intuito de excluir tais efeitos de distorção.

A figura 4.7a mostra imagens de resolução atômica de um NR [110] de ouro em dois estágios do processo de deformação mecânica, associado à formação de um SF. A primeira imagem ($t = 0$ s) mostra o NR sob deformação logo antes da formação de um defeito planar (DP). A segunda imagem ($t = 0,6$ s), mostra o estágio logo após a formação do DP. Nota-se que o NR é formado por 6 planos (111) alinhados na horizontal e, a medida que o alongamento ocorre, as distâncias interplanares (111) aumentam. O estudo quantitativo da deformação pode ser realizado indiretamente medindo-se o espaçamento entre planos consecutivos (111).

A figura 4.7b mostra as distâncias interplanares (111) medidas nas imagens que correspondem ao NR nos dois estágios de deformação. Cada distância interplanar é associada um número entre 1 e 5 de acordo com as setas na figura 4.7a. Nota-se que inicialmente (0 s) o NR deforma de maneira não-homogênea, onde o espaçamento interplanar aumenta dos extremos para o centro do NR. A região central do NR apresenta a maior distância interplanar (variação relativa $\sim 1,8$ pixels). Portanto, o caráter não-homogêneo da deformação ao longo do NR pode ser observado claramente pela variação de distâncias interplanares, onde a maior distância interplanar é observada na região central. Além disso, também podemos observar que o maior espaçamento interplanar (111) gerado durante o alongamento é $2,55 \pm 0,03 \text{ \AA}$, a qual corresponde a uma deformação entre planos de aproximadamente 8 % (figura 4.7b).

A figura 4.7b também mostra as distâncias interplanares (111) medidas no NR logo após a formação do SF ($t = 0,6$ s). Nota-se que a curva de distâncias inverte totalmente o seu perfil, onde a parte central do NR (onde o DP é gerado) apresenta menor distância interplanar e o valor das distâncias aumenta gradualmente em direção as extremidades. Valores relativos entre diversos planos (111) indicam variações relativas de deformação de até um pixel.

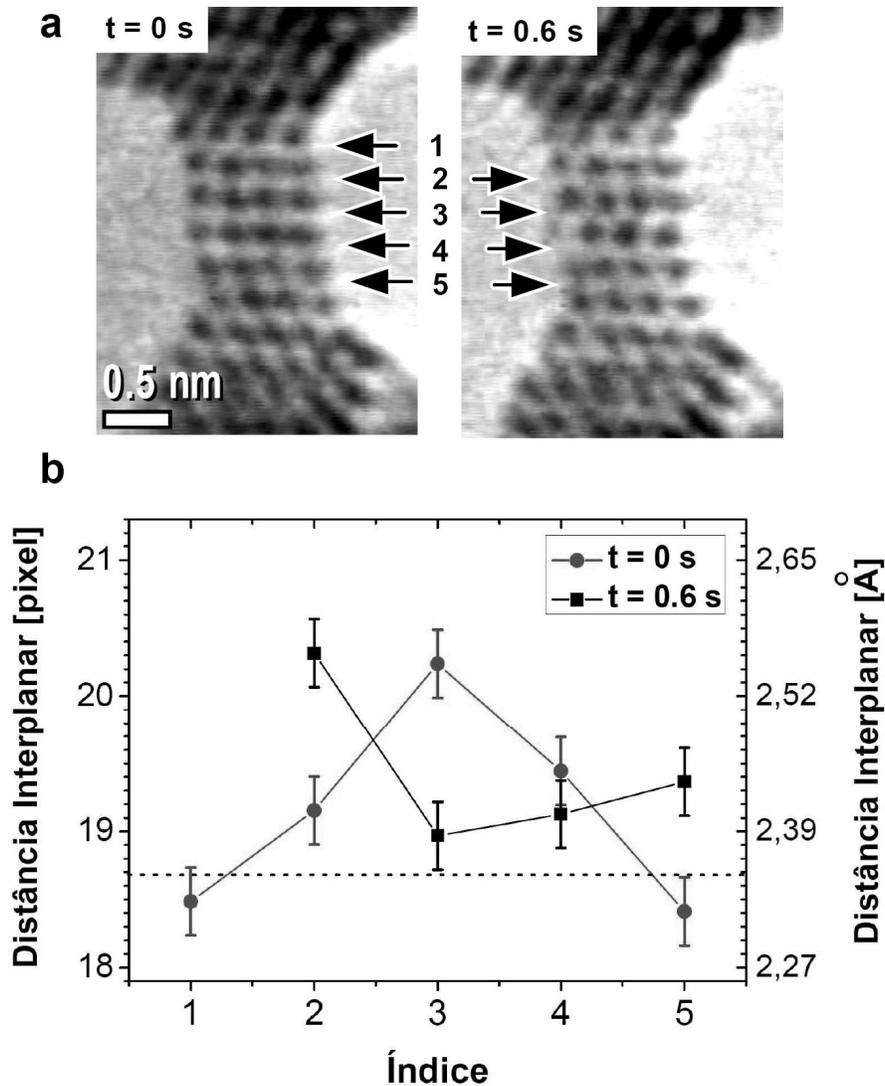


Figura 4.7 (a) Imagens de HRTEM antes e logo após a formação de um DP. (b) Medidas de distâncias interplanares (111) correspondentes às estruturas adotadas pelo NR mostradas em (a). A cada distância foi associada um número (1-5) de acordo com setas mostradas em (a). O comportamento não-homogêneo da deformação pode ser observado pela variação entre os valores de distâncias associados aos espaçamentos entre os planos. A linha tracejada indica o valor típico da distância interplanar (111) do ouro (2,355 Å).

Este comportamento de deformação não-homogênea também foi observado em outras configurações com defeitos planares adotadas pelo mesmo NR durante o processo de deformação mecânica, conforme mostrado na figura 4.8. Nota-se que as curvas de distância interplanar (111) apresentam a distância mínima no espaçamento onde o defeito é gerado (denotado pelo número 3). Também se observa que as variações relativas de distâncias entre os planos localizados nos extremos do NR e na interface são significativamente maiores (~ 1,5 pixels) do que o limite de detecção (0,4 pixels). Os valores das deformações do NR são da ordem de 4 - 5%. É importante

mencionar que o limite de detecção experimental de deformação é 2,5% (ou 0,4 pixels) com 90% de intervalo de confiança (Apêndice IV). No entanto, as medidas apresentadas aqui correspondem a valores maiores do que 0,4 pixels, o que indica que elas são medidas realmente representativas da deformação de NR's e apresentam alto grau de confiabilidade.

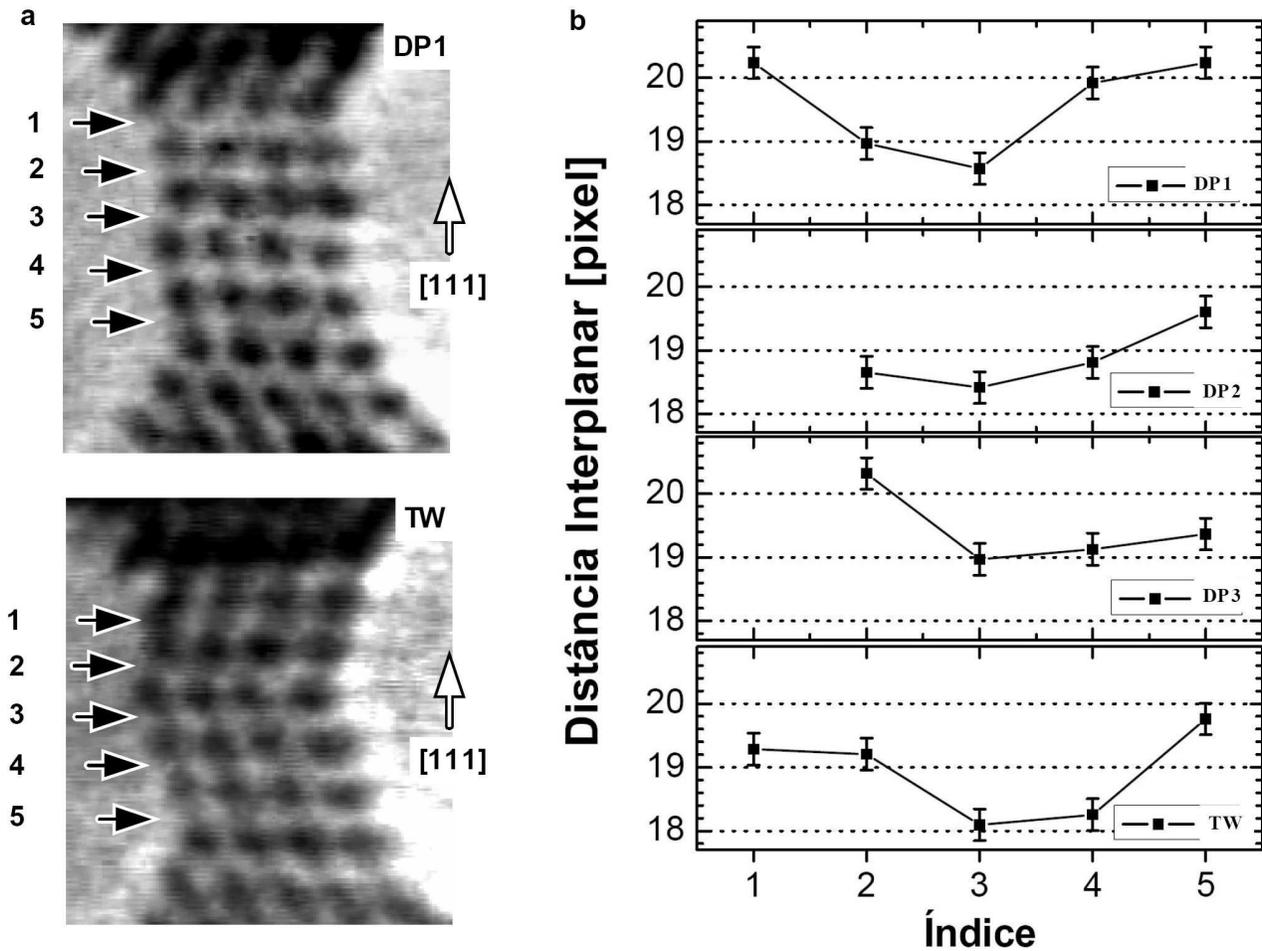


Figura 4.8 (a) Imagens de NR's com DP (acima) e TW (abaixo). (b) Curvas de distância interplanar (111) obtidas em um mesmo NR que apresentou defeitos planares. Barra de erro ~ 0,25 pixels. Nota-se que a mínima distância (denotado por 3) corresponde à interface onde o defeito foi gerado. As curvas DP1 e TW foram obtidas das imagens mostradas em (a).

Nos resultados de deformação não-homogênea apresentados anteriormente, foram analisados os estágios logo antes e logo depois ao processo de formação do SF. No estágio anterior, observamos que a deformação cresce quase linearmente dos extremos do NR para o centro, tendo a maior deformação na região central. Isso implica que o acoplamento interplanar naquela região é menos intenso. O motivo dessa diminuição da interação pode estar associado ao fato de que os

planos dos extremos estão mais fortemente acoplados devido a sua proximidade com as extremidades.

Por outro lado, no estágio posterior observa-se uma mudança significativa na curva de distâncias interplanares (111), onde ocorre uma redistribuição da deformação devido ao rearranjo atômico. Neste caso, o menor espaçamento corresponde à interface onde o defeito planar é gerado; enquanto os planos situados nos extremos sofrem maiores deformações.

Do ponto de vista energético, a região do NR com o defeito planar representa uma configuração local de alta energia. Deste modo, o excesso de energia elástica proveniente da tração mecânica deve ser redistribuído gradualmente nos planos vizinhos ao do defeito, os quais correspondem a configurações de menor energia. Assim, esta redistribuição da energia elástica se manifesta com o aumento dos espaçamentos interplanares. Portanto, é esperado que as estruturas FCC deformem mais intensamente, aumentando gradualmente o espaçamento interplanar (111) no sentido da interface para os extremos. Este aumento deve ocorrer até que as distâncias atinjam o valor máximo observado de $2,55 \pm 0,03 \text{ \AA}$, antes da formação de um novo SF.

Finalmente, os resultados apresentados aqui mostram experimentalmente o caráter não-homogêneo da deformação de NR's de ouro de 1 nm de diâmetro. Este comportamento poder ser entendido intuitivamente se o NR é considerado como um conjunto de molas unidas em série, onde cada mola representa a interação entre planos consecutivos (111). Na configuração do NR sem defeito, a rigidez das molas diminui gradualmente das extremidades para o centro, enquanto que na configuração do NR com defeito, a mola que representa a região (ou interface) onde o defeito foi gerado é mais rígida. Esta variação no comportamento da deformação mostra claramente que a geração de defeitos planares na nanoestrutura modifica substancialmente a resposta mecânica do nanosistema tornando, neste caso, a região no entorno do defeito planar mais “resistente” à deformação mecânica. Certamente, a morfologia e o tamanho do objeto influenciam o comportamento da deformação de NF's metálicos.

4.7. Sumário

Em resumo, NR's deformam mediante deslizamento e formam defeitos planares. O estudo qualitativo e quantitativo da formação de defeitos planares em NR's de ouro e platina ($< 1 \text{ nm}$) foi realizado. Os defeitos são gerados pelo deslizamento de blocos FCC compactos sobre planos (111) ao longo da direção [112] e são aniquilados devido a flutuações térmicas. A barreira de energia associada à aniquilação de SF's em NR's de ouro ($\sim 1 \text{ nm}$ de diâmetro) foi estimada

experimentalmente e apresenta um valor de ~ 40 meV. De acordo à morfologia do NR, foi mostrado que existem somente 6 configurações possíveis (e 3 diferentes) para deformá-lo. Os cálculos de energia mostraram que a contribuição dos efeitos de superfície tem um papel determinante na deformação. Também, a anisotropia na resposta mecânica do NR é prevista, onde o NR apresenta menor resistência diante um processo de compressão do que de um processo de alongamento.

Além disso, o caráter não-homogêneo da deformação mecânica de NR's foi mostrado experimentalmente mediante medidas de distâncias interplanares de alta precisão. O estudo revelou que: (i) NR's livre de defeitos apresentam deformação não-homogênea induzida pelo acoplamento do NR com as extremidades e (ii) NR's com defeitos planares também apresentam deformação não-homogênea; porém, a distribuição da deformação ocorre de forma oposta, o defeito planar torna essa região mais “dura” à deformação, gerando maior espaçamento próximo das extremidades.

5

Nanotubo de Prata

O arranjo atômico de nanoestruturas pode ser muito diferente do encontrado em sistemas macroscópicos devido principalmente aos efeitos da energia de superfície. De fato, determinar o arranjo atômico de nanofios metálicos (NF's) é muito difícil, pois além da diminuição de seu tamanho, os NF's estão sujeitos a processos de deformação mecânica. Assim, a energia total da nanoestrutura é difícil de determinar devido à contribuição de diferentes fatores como tamanho reduzido, energia de superfície e energia elástica. Além disso, a correlação entre o arranjo atômico e a estrutura eletrônica, em conjunto com a aplicação de tensão mecânica durante o alongamento do NF, pode levar ao aparecimento de efeitos muito diferentes; por exemplo, à formação de estruturas metaestáveis - como cadeias atômicas suspensas [1] e NF's com helicidade [2]. Neste capítulo, apresentamos um NF de prata que apresenta um arranjo atômico exótico, o qual foi revelado por nossos experimentos de HRTEM. Os estudos da dinâmica realizados demonstram a formação espontânea do menor NF de prata possível que apresenta estrutura tubular e seção transversal quadrada durante o alongamento de junções de prata [3].

Brevemente, os aspectos estruturais referentes à evolução temporal e a determinação do arranjo atômico do NF são apresentados na seção 5.1.1. Posteriormente, a análise de flutuações estruturais de NF tubular é apresentada na seção 5.1.2. Estudos teóricos da estabilidade estrutural do nanotubo e os efeitos gerados por impurezas são apresentados nas seções 5.1.3 e 5.1.4, respectivamente. Finalmente, estudos de simulações de dinâmica molecular, mostrado na seção 5.1.5, propõem um mecanismo de formação de NF's de estrutura tubular. Os cálculos teóricos deste capítulo foram realizados em colaboração com os Profs. D. Galvão e F. Sato do IFGW-UNICAMP. A publicação associada a este capítulo é apresentada no Apêndice VI.

5.1. Nanotubo de Prata de Seção Transversal Quadrada

Nesta seção, os aspectos atomísticos da formação, evolução estrutural e ruptura de NF's de prata através de estudos de HRTEM resolvidos no tempo são apresentados e discutidos.

5.1.1. Arranjo Atômico

A figura 5.1 mostra a sequência temporal associada à evolução de um NF de prata deformado ao longo do eixo [001] a aproximadamente 150 K. Inicialmente, o NF apresenta uma morfologia tipo tarugo (razão de aspecto ~ 6), o qual afina gradualmente até formar uma cadeia atômica linear (10,3 s). É importante enfatizar que a evolução dinâmica de NF's de prata é mais

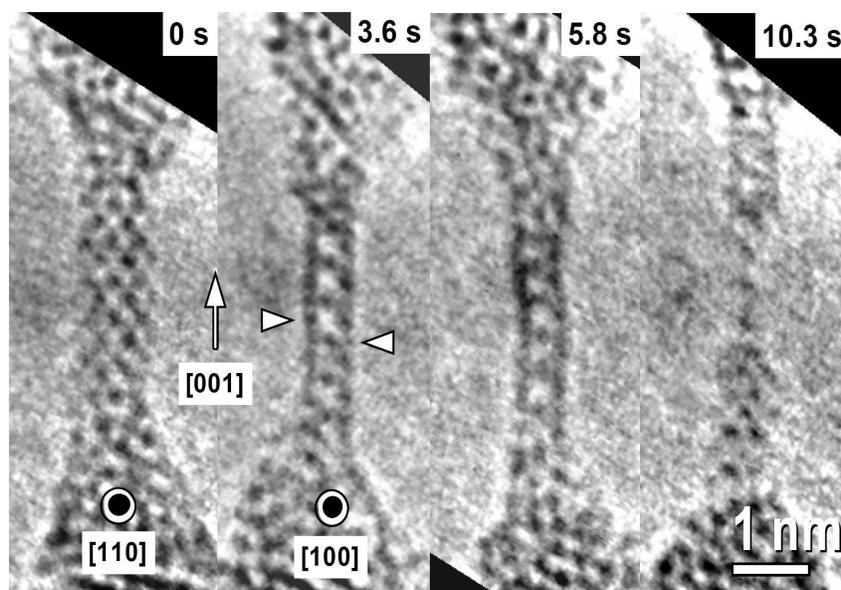


Figura 5.1 Estiramento de um NF de prata ao longo do eixo [001]. Mudanças significativas que ocorrem nas imagens do NF (0 – 3,6s) durante o alongamento são observadas. Finalmente, o NF forma uma cadeia atômica (10,3s) antes de quebrar. As posições atômicas aparecem em preto.

rápida do que NF's de ouro ou platina devido ao baixo ponto de fusão. Isto torna os estudos de deformação mecânica de NF's de prata muito mais complexos.

As facetas de menor energia para sistemas de prata são as facetas (111) e (100) [4]. Isso leva a pensar que para um NF de prata tensionado ao longo do eixo cristalográfico [001] (NF [001]), as facetas de baixa energia (100) e (010) determinem sua seção transversal (figura 5.2). Assim, é esperado que o NF [001] apresente uma seção transversal quadrada, as quais são mutuamente ortogonais, conforme mostrado na figura 5.2.

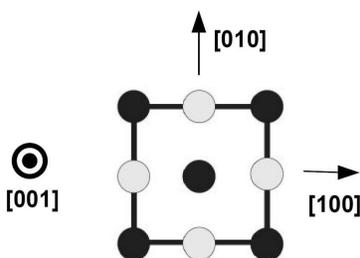


Figura 5.2 Projeção de uma célula unitária FCC de parâmetro de rede (a) ao longo do eixo [001]. Nota-se que as facetas (010) e (100) são paralelas ao eixo [001] e são mutuamente ortogonais.

Na primeira imagem da sequência (0 s), o NF de prata apresenta um padrão de contraste com formato de hexágono achatado, correspondente a uma estrutura FCC de parâmetro de rede ($a = 4,0 \text{ \AA}$) (figura 5.3a – lado esquerdo) observado ao longo do eixo [110] (figura 5.3c - centro). A terceira imagem da sequência (3,6 s) mostra um padrão de contraste com formato tipo “bamboo”, formado por uma série de quadrados de lado a (figura 5.3c – lado direito). Os quadrados apresentam centros brilhantes que não podem ser explicados por uma estrutura normal FCC observada ao longo do eixo [100] (figura 5.3c – lado esquerdo), onde as posições atômicas deveriam apresentar um arranjo de quadrados de periodicidade $a/2$. Porém, a simetria quadrada acontece unicamente para cristais FCC observados ao longo de direções do tipo [100], sugerindo que o NF tem girado 45 graus ao longo do eixo de deformação. Quando o padrão tipo “bamboo” é observado nos NF's de prata, muitos dos vídeos mostram um alternância entre o padrão de contraste quadrado e hexagonal, conforme mostrado na transição entre as figuras a 0 e 3,6 s. Este evento é surpreendente porque antes não foi observada esta aparente rotação axial em outros sistemas [5].

É importante enfatizar que a observação de um NF [001] tipo FCC de um parâmetro de rede de espessura (a) ao longo do eixo de zona [100] não produz um padrão de contraste tipo “bamboo” (figura 5.3c - lado esquerdo). Para explicar o padrão de contraste tipo “bamboo”, assume-se que o

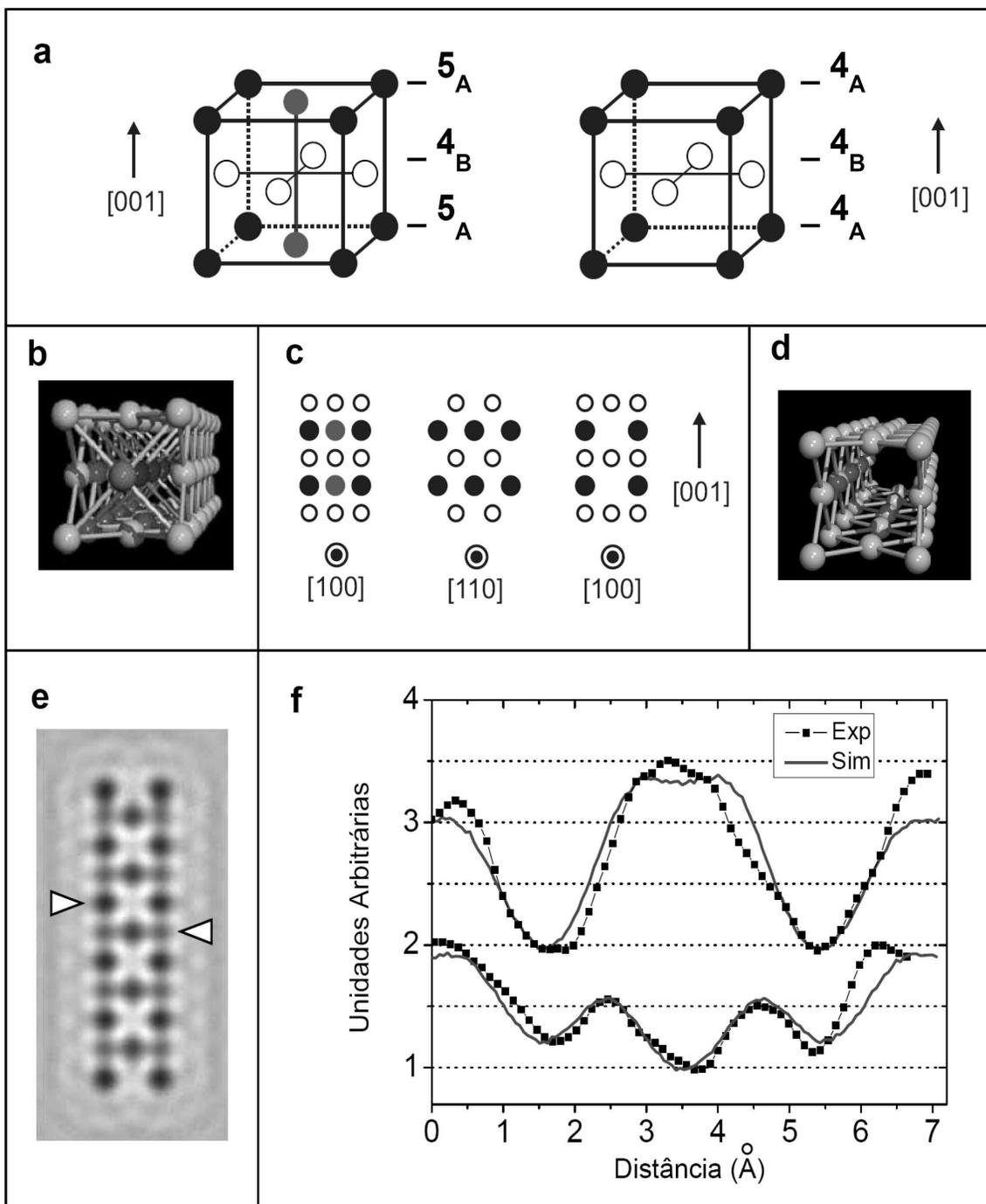


Figura 5.3 (a) Esquerda: esquema de uma celda unitária FCC. **Direita:** celda unitária FCC após extrair os átomos localizados no centro da face [001]. **(b) e (d)** Esquemas tri-dimensionais das estruturas apresentadas em (a) e (b), respectivamente. **(c) Esquerda e centro:** Padrão de contraste da imagem esperado quando um fio FCC de largura a é projetado ao longo das direções [110] e [100], respectivamente. **Direita:** Padrão de contraste esperado quando um tubo de largura a é projetado ao longo da direção [100]. **(e)** Imagem simulada de HRTEM do NF de formato tubular observado ao longo [100]. **(f)** Comparação entre os perfis de intensidade da imagem simulada e experimental para duas diferentes posições indicadas por setas. As posições atômicas aparecem em preto, portanto, eles representam vales no perfil; e os números indicam quantos átomos são projetados naquela posição.

átomo posicionado no centro do fio (pintado de cor cinza na figura 5.3a – lado esquerdo) não está presente. Desta forma, uma estrutura oca de um parâmetro de rede de largura é gerada (figura 5.3a - lado direito, ver o aspecto tridimensional da estrutura na figura 5.3d). Observe-se também que este arranjo oco apresenta um padrão de projeção tipo “bamboo”, quando observado ao longo da direção [100] (figura 5.3c – lado direito). A análise visual detalhada das imagens de HRTEM associadas ao padrão tipo “bamboo” (figura 5.1) mostra que a intensidade das projeções associadas às posições atômicas não é uniforme; aquelas projeções situadas no centro dos lados do quadrado são mais escuras do que aquelas situadas nos vértices.

Em primeira aproximação, uma imagem de HRTEM de um objeto suficientemente fino representa o mapeamento bidimensional da projeção de potenciais atômicos, onde o contraste de cada posição atômica é proporcional ao número de átomos ao longo da direção de observação (Capítulo 3). Para avaliar o arranjo tridimensional proposto, realizamos uma comparação entre os perfis de intensidade obtidos na imagem experimental e na imagem simulada [6], conforme mostrado na figura 5.3f. Os perfis foram adquiridos nas regiões indicadas por setas na imagem experimental (figura 5.1) e na simulada (figura 5.3e). Observa-se o excelente acordo entre as curvas, o qual fornece uma forte evidência da formação da estrutura tubular tridimensional proposta.

5.1.2. Flutuações Estruturais

A estrutura proposta do NF [001] corresponde ao empilhamento de dois planos diferentes formados por quatro átomos (empilhamento $4_A/4_B$, figura 5.3a – lado direito), ao invés do empilhamento FCC tradicional $5_A/4_B$ (figura 5.3a – lado esquerdo). Assim, pode ser esperado que exista uma transição entre arranjos atômicos energeticamente equivalentes alterando as posições dos planos 4_A e 4_B , devido ao alto grau de simetria longitudinal do NF. É muito provável que entre estas duas configurações exista uma pequena barreira de energia mínima, o que permite a flutuação entre estes dois arranjos atômicos. Do ponto de vista estrutural, este processo pode acontecer mediante a contração dos planos 4_A para formar planos 4_B , enquanto que, os planos 4_B realizam o processo reverso (expansão de $4_B \rightarrow 4_A$, figura 5.4b). Em um processo de observação via HRTEM, esta flutuação estrutural deverá aparecer como uma aparente rotação axial do NF alterando a direção de observação [110] para [100] e, vice-versa (figura 5.4a). De fato, esta flutuação estrutural (aparente rotação axial do NF) é observada experimentalmente (figura 5.1 e 5.4) e representa uma confirmação muito forte da formação da estrutura tubular do NF.

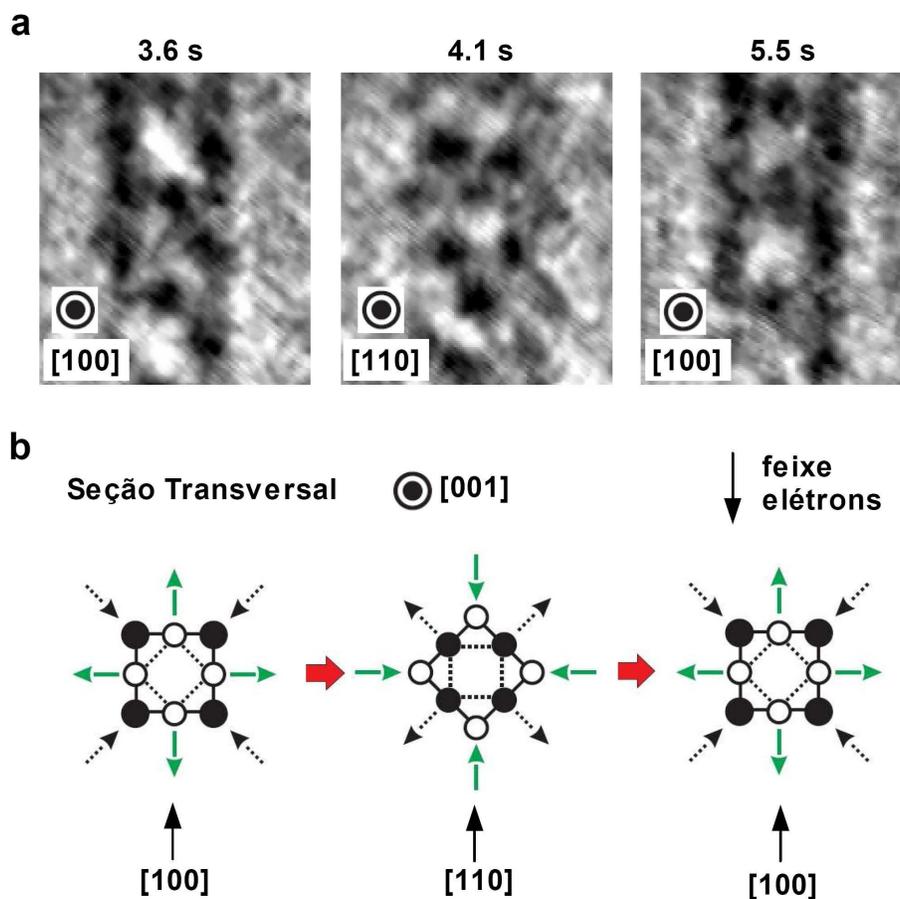


Figura 5.4 (a) Sequência temporal mostrando uma vista detalhada da região do NF que apresenta uma flutuação entre o padrão de contraste tipo “bamboo” (projeção [100]) e o padrão de contraste do hexágono achatado (projeção [110]). (b) Flutuação radial sugerido para o NF oco de seção transversal quadrada.

5.1.3. Estabilidade Estrutural

A estabilidade estrutural de NF's de prata foi estudada teoricamente mediante cálculos de energia total usando *ab initio* DFT. Diversas estruturas FCC foram formadas contendo de 5 a 13 planos atômicos (001). As correspondentes estruturas tubulares foram formadas introduzindo vacâncias de 1 a 5 átomos no eixo do NF. Os extremos dos NF's sempre contiveram 5 átomos e, foram mantidos fixos durante o processo de otimização geométrica no intuito de simular o acoplamento com as extremidades do NF. As energias de formação por átomo para as estruturas relaxadas são mostradas na tabela 5.1.

Os cálculos indicam que as estruturas tubulares são levemente menos estáveis do que as estruturas FCC, o que implica que a energia elástica associada à deformação contribui com a formação e estabilização das estruturas ocas.

Número de camadas atômicas empilhadas	Nanofios tipo FCC Energia (eV)	Nanofios Tubulares Dif. de energia, $E_{\text{FCC}} - E_{\text{TUBO}}$ (meV)
5	- 4,035	78
7	- 4,195	98
9	- 4,278	139
11	- 4,337	163
13	- 4,344	143

Tabela 5.1 Energia de formação por átomo para NF's [001] tipo FCC e NF's ocos de uma parâmetro de rede de largura e de diferentes comprimentos.

A figura 5.5a mostra um exemplo das estruturas relaxadas que correspondem a um NF tipo FCC e uma estrutura tubular. Observa-se que a estrutura tubular relaxada apresenta uma leve rugosidade lateral das facetas (100), devido à contração dos planos atômicos onde as vacâncias foram introduzidas. Essa rugosidade é possível de determinar experimentalmente nas imagens de HRTEM mediante a medida de distâncias de alta precisão, conforme apresentado no Apêndice II, onde barras de erro de aproximadamente 0,02 Å são obtidas (figura 5.5c).

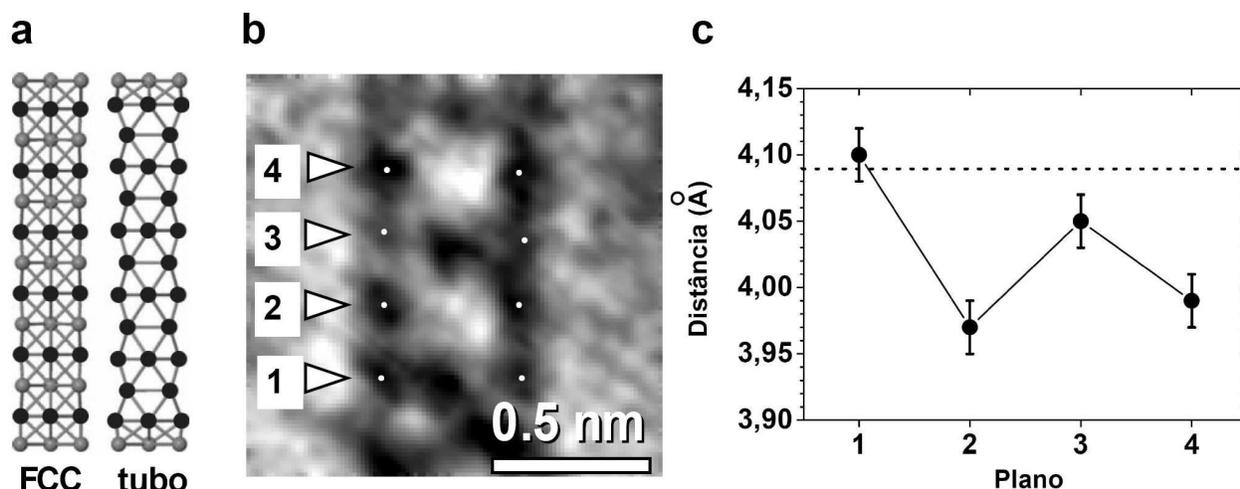


Figura 5.5 (a) Esquema das estruturas relaxadas correspondentes a um NF [001] tipo FCC e a estrutura tubular (formados por 13 planos). (b) Imagem de HRTEM de uma região do tubo, onde as posições atômicas estão indicadas por discos brancos. (c) Gráfico de distâncias interatômicas associadas à imagem (b).

A figura 5.5b mostra uma imagem de HRTEM de uma região da nanoestrutura formada por 4 planos, onde cada plano está indicado por um número. Os números pares indicam o plano que

apresenta a vacância e onde deve acontecer uma possível contração. As distâncias entre as posições atômicas (indicadas por discos brancos) são apresentadas no gráfico na figura 5.5c. Observa-se o comportamento oscilatório das distâncias interatômicas, o qual revela a rugosidade lateral das facetas (100) predita na simulação. O pequeno valor da variação entre as distâncias interatômicas deve estar associado ao alongamento do tubo devido à tração mecânica aplicada. A quantidade de deformação ao longo da direção [001] também foi medida, indicando um valor de ~ 3 %.

5.1.4. Impurezas

Estudos teóricos *ab initio* foram realizados considerando impurezas atômicas de carbono, hidrogênio, oxigênio e nitrogênio, as quais foram incorporadas no tubo de prata no intuito de estudar a influência na estabilidade do tubo. Esses átomos leves representam os contaminantes mais abundantes na câmara de HRTEM onde os NF's são gerados (ver Capítulo 7). Três configurações iniciais diferentes com impurezas incorporadas foram consideradas: (i) impurezas ocupam todas as vacâncias geradas pela remoção dos átomos de prata (figura 5.6a), (ii) uma única impureza ocupa uma vacância (figura 5.6b) e, (iii) uma única impureza localizada fora da estrutura (figura 5.6c). Os detalhes dos cálculos teóricos são mostrados na segunda publicação associada a este capítulo apresentada no Apêndice VI.

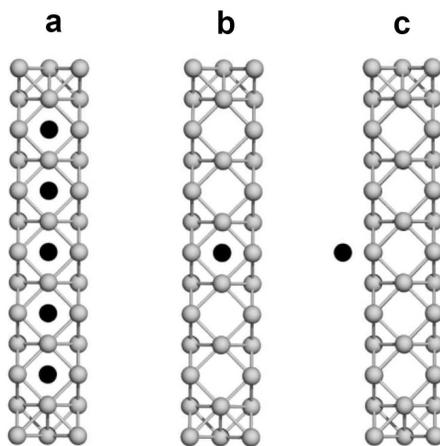


Figura 5.6 Configurações do tubo observadas ao longo da direção [100] contendo impureza(s) que ocupam todas as vacâncias (a), uma única vacância (b), e fora do tubo (c).

Os resultados obtidos indicam que as estruturas que apresentam impurezas incorporadas no interior da estrutura colapsam. O mesmo comportamento foi observado para o caso de uma única impureza dentro e fora da estrutura. Porém, o caso da configuração que apresenta um átomo de

oxigênio fora da estrutura representa uma situação onde a estrutura aparenta ter sido girada ao redor do eixo de alongamento (figura 5.7a). Apesar da única impureza não preservar a estrutura tubular, ela induz a formação de uma configuração que reproduz um padrão de projeção tipo hexagonal achatado (projeção [110]), cujas distâncias entre planos atômicos (200) são menores ($4 \cdot d_{220} \sim 5,3 \text{ \AA}$) que as distâncias interplanares (200) para o tubo ($4 \cdot d_{220} \sim 5,7 \text{ \AA}$). Esta evolução estrutural induzida por um único átomo de oxigênio poderia aparecer nas imagens de HRTEM como uma rotação do nanotubo e poderia ser facilmente detectada. No entanto, esta nova configuração é formada pelo empilhamento de planos atômicos contendo 4 átomos, onde cada plano contendo 4 átomos na forma quadrada típica do tubo (figura 5.7c) foi reorganizado em uma configuração triangular (figura 5.7d). Nota-se também que se a estrutura for girada 90 graus entorno do eixo de alongamento, bordas de configuração zig-zag diferentes seriam visualizadas na estrutura (figura 5.7b), as quais não correspondem a configuração tubular.

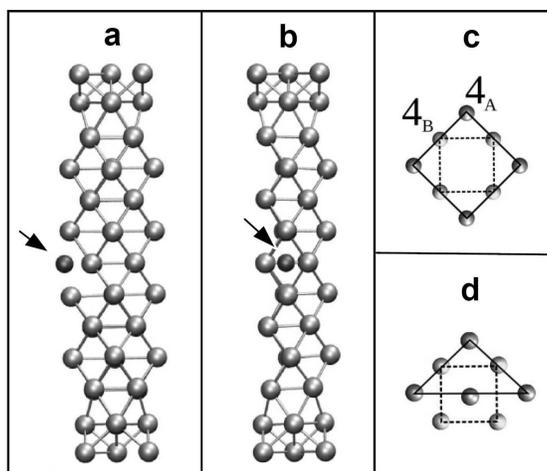


Figura 5.7 (a) Configuração final que mostra um padrão de hexágono achatado, típico da projeção [110], gerado por um átomo de oxigênio (indicado por uma seta). (b) Configuração anterior girada em 90° ao redor do eixo de alongamento. (c) Seção transversal quadrada do tubo formado pela sequência de empilhamento $4_A/4_B$. (d) Seção transversal triangular que corresponde à configuração em (a) e (b).

Portanto, estes estudos mostram que a rugosidade é um efeito gerado intrinsecamente pelo relaxamento estrutural induzido pelas vacâncias. Em relação à incorporação de impurezas, o colapso estrutural do tubo foi observado devido à interação com as impurezas. Porém, o acoplamento de um átomo de oxigênio em uma faceta perpendicular a direção de observação do tubo poderia gerar modificações estruturais que podem ser interpretadas como rotações aparentes se a adsorção acontecesse. Porém, essa estrutura não foi observada nos experimentos, desta forma

concluimos que as flutuações estruturais não devem estar associadas à influência de átomos de oxigênio.

5.1.5. Formação

No intuito de entender a formação do arranjo estrutural do NF tubular de prata, estudos de simulação molecular associados ao alongamento de nanotubos de prata são apresentados. Primeiramente, um NF tipo FCC formado por 13 planos (comprimento $\sim 24,08 \text{ \AA}$) foi considerado, o qual foi alongado na direção $[001]$. Este alongamento foi induzido pelo espaçamento entre os planos situados nos extremos do NF com passos de $0,1 \text{ \AA}$. Subseqüentemente, a estrutura é otimizada seguindo a mesma abordagem *ab initio*. A figura 5.8a mostra os estágios inicial, intermediário e final da estruturas antes da ruptura (comprimento final $\sim 30 \text{ \AA}$). Nota-se que os NF's tubulares não podem ser formados mediante a evolução de NF tipo FCC (sequência 5/4) de lado a . No entanto, esta seqüência revela um evento importante: a separação de um plano formado por 5 átomos (ver 3° , 5° , 9° e 11° plano da figura 5.8a) em dois planos contendo 4 e 1 átomo, respectivamente. Observa-se a formação de uma nova seqüência de empilhamento de planos (5/4/4/1/4/1/4/4/5), onde aparecem seqüências de empilhamento 4/4 (figura 5.8a – lado direito), característica típica da seqüência da estrutura tubular.

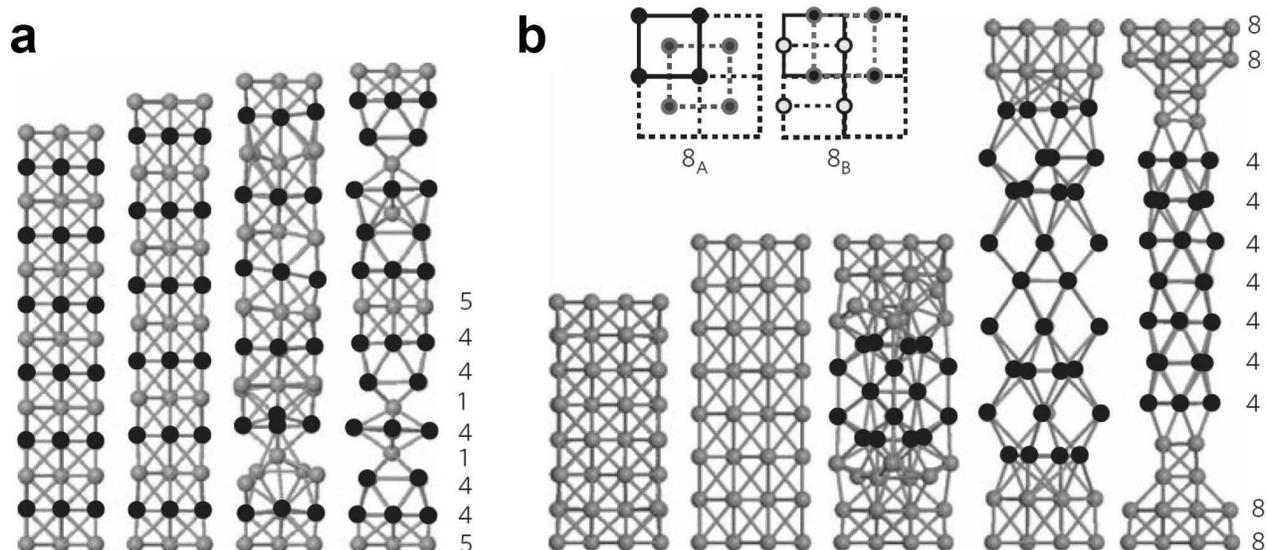


Figura 5.8 Análise teórica das estruturas obtidas. **(a)** Estágios de deformação de um NF tipo FCC (5/4) sob condições de baixa tensão. **(b)** NF tipo FCC de $1,5a$ de lado formado por dois planos contendo 8 átomos cada ($8_A/8_B$) e; eventos de alongamento que geram o NF de prata de estrutura tubular ($4_A/4_B$). Os planos contendo unicamente 4 átomos são representado por discos pretos.

É intuitivo pensar que a formação da sequência de empilhamento $4_A/4_B$ da estrutura tubular possa ser gerada mediante gradientes de alta tensão mecânica. Isto pode ser um dos motivos pelos quais não foram reportadas previsões teóricas da formação do NF tubular. Para avaliar essa hipótese, um estudo que considera a estrutura anterior sob condições de grande velocidade de deformação foi realizado. Estas condições foram simuladas aumentando a distância interplanar entre planos consecutivos em passos de $0,5 \text{ \AA}$. Novamente a formação do NF's ocós sob condições de alta tensão mecânica não foi observada. Outro parâmetro que se deve considerar no estudo é o tamanho da estrutura inicial do NF, pois certamente a tensão mecânica pode ser redistribuída de forma diferente. Para isso, o próximo NF de seção transversal quadrada de um parâmetro e meio de largura ($1.5a$) (NF 8/8 da figura 5.9) foi considerado. A forma da estrutura é determinada de forma simples mediante o conceito geométrico da construção de Wulff, onde as facetas (100) são mais favorecidas [4].

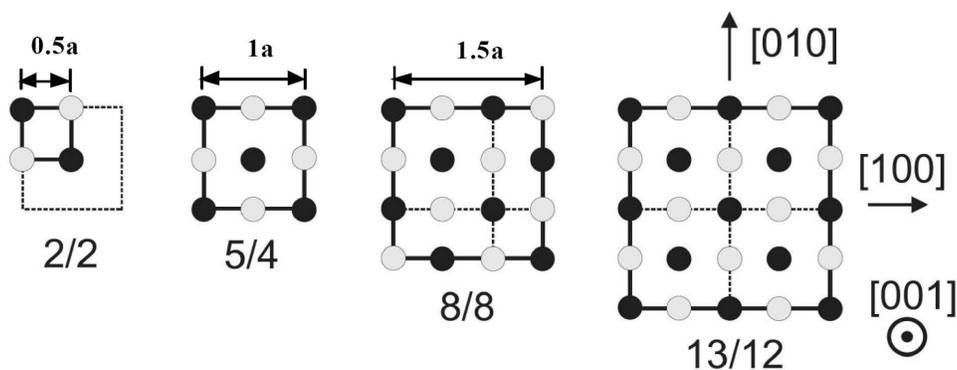


Figura 5.9 Vista da seção transversal (direção [001]) de NF's de prata de larguras entre $0.5a$ e $2a$ obtidas da aplicação do conceito de Wulff. Os números embaixo dos esquemas indicam a sequência de empilhamento. Os discos de cores diferentes indicam átomos situados em planos diferentes. Nota-se que o NF 8/8 ($1.5a$ de largura) é a estrutura seguinte após o NF 5/4.

Assim, o NF de seção transversal quadrada de um parâmetro e meio de largura ($1.5a$) é formada pelo empilhamento de dois planos diferentes, onde cada plano é composto por 8 átomos (figura 5.9). Considerando o processo de decomposição de um plano que contém 5 átomos, em dois planos que contém 4 e 1 átomo cada; então, os planos com 8 átomos ($8_A/8_B$) deveriam mostrar a mesma tendência, onde cada plano com 8 átomos se decompõe em dois planos de 4 átomos cada ($8 \rightarrow 4/4$). Deste modo, a formação da estrutura tubular seria facilmente explicada. Seguindo o procedimento proposto anteriormente, consideramos um NF [001] (sequência $8_A/8_B$) de 8 planos de comprimento (ver figura 5.8b - lado esquerdo) sob diversas condições de deformação (aplicação de

baixa e alta velocidade de deformação). O regime de condição de baixa velocidade não formou as estruturas ocas; enquanto que o regime de alta tensão permitiu a formação da estrutura tubular (sequência de empilhamento $4_A/4_B$) com unicamente dois passos de alongamento de 0.5 \AA (ver a evolução na figura 5.8b).

5.2. Sumário

Em resumo, a formação espontânea de um nanotubo de prata de seção transversal quadrada de 4 \AA de lado, gerado pela deformação mecânica de junções de prata, foi detectado. A estrutura é formada pelo empilhamento de dois planos diferentes que contém 4 átomos, respectivamente. Uma flutuação estrutural do nanotubo mostrou experimentalmente o seu caráter oco e foi manifestada nas imagens de HRTEM por uma aparente rotação axial. A rugosidade lateral do nanotubo medida na imagem de HRTEM também evidencia a sua configuração tubular. Do ponto de vista energético, o nanotubo é levemente menos estável do que um tarugo FCC de prata, mas a sua estabilização é gerada pela deformação mecânica. O efeito de impurezas não permite estabilizar uma estrutura oca. Um mecanismo de formação do nanotubo foi proposto, o qual consiste na evolução rápida com altas taxas de deformação, de uma estrutura FCC formada pelo empilhamento de dois planos [001] de 8 átomos cada no tubo (sequência de empilhamento $4_A/4_B$), onde cada plano composto por 8 átomos é separado em dois planos composto de 4 átomos cada.

6

Nanofios Bi-metálicos de Ouro e Cobre

Muitos dos estudos das propriedades físicas de nanofios metálicos (NF's) foram focados em metais puros como ouro, prata, cobre, etc. [1]. Porém, apesar dos avanços significativos as propriedades estruturais de NF's de ligas bi-metálicas apresentam muitas questões e pontos controversos [2,3]. Por exemplo, estudos da condutância em NF's de ligas bi-metálicas (AuPd e AuAg) gerados por deformação mecânica [3] mostraram que o conhecimento da evolução estrutural do arranjo atômico, é fundamental para a interpretação das medidas de transporte. Isto porque processos como enriquecimento químico ou segregação podem ocorrer durante a deformação dessas nanoligas e, conseqüentemente, influenciar o comportamento da sua condutância.

De fato, em materiais macroscópicos, a dopagem química ou formação de ligas é frequentemente realizada para modificar suas propriedades, como por exemplo, o endurecimento por solução sólida [4]. Porém, em sistemas nanoestruturados, o aumento da proporção área de superfície e volume dificulta a formação de materiais dopados, devido à expulsão de impurezas (auto-purificação) [2] e, certamente, isto representa um tópico a ser mais bem entendido. Um bom

exemplo seria o estudo de propriedades estruturais de NF's de ligas bi-metálicas de Au e Cu, o qual representa um excelente caso para a compreensão das propriedades físicas de nanoligas metálicas sob condições de deformação mecânica. Em princípio, estes NF's bi-metálicos deveriam apresentar variações no comportamento estrutural e mecânico induzido pelo efeito de endurecimento por solução sólida ("solid-solution strengthening"), a qual é gerada principalmente pela considerável diferença entre os parâmetros de rede do ouro (4,0 Å) e do cobre (3,6 Å), bem como pelas suas diferentes estruturas eletrônicas, pois ouro é uma metal nobre de natureza eletrônica $1s$ e o cobre é um metal de transição onde os orbitais atômicos d tem um papel mais determinante.

Neste capítulo apresentamos o estudo referente aos aspectos atomísticos associados à deformação de NF's de ligas bi-metálicas de Au e Cu. Particularmente, realizamos o estudo da influência das concentrações no comportamento estrutural e mecânico dos NF's de AuCu. Brevemente, o estudo estrutural dos filmes de ligas bi-metálicas e o efeito de irradiação eletrônica nas suas concentrações, necessário para formação dos NF's, são apresentados na seção 6.1. Posteriormente, os aspectos estruturais e atomísticos associados à deformação mecânica de NF's bi-metálicos de diferentes concentrações ($\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ e $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$) são apresentados na seção 6.2. Finalmente, um estudo da formação de cadeias suspensas híbridas compostas por átomos de ouro e cobre é apresentado na seção 6.3.

6.1. Caracterização de Ligas Bi-Metálicas

Filmes finos de ligas bi-metálicas de ouro e cobre com diferentes concentrações ($\text{Au}_n\text{Cu}_{1-n}$, $0 < n < 1$) foram preparados por co-evaporação térmica. As espessuras dos filmes foram aproximadamente 40 nm e estudos de caracterização foram realizados através de técnicas associadas à microscopia eletrônica de transmissão (TEM). A caracterização estrutural foi realizada mediante micro-difração de elétrons (Capítulo 3); enquanto que, a análise qualitativa e quantitativa da composição química dos filmes foi realizada mediante a técnica de espectroscopia de raios X por energia dispersiva (EDS), usando um espectrômetro acoplado ao TEM.

6.1.1. Caracterização Estrutural

A figura 6.1 ilustra o formato dos padrões de difração (PD) obtidos neste estudo. Em particular, as figuras 6.1a e 6.1b correspondem aos PD's associados aos filmes de $\text{Au}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$ e $\text{Au}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}$, respectivamente. Nota-se que os padrões de difração apresentam um disco central

intenso (feixe direto transmitido) e vários anéis concêntricos de Debye-Scherrer, os quais são induzidos pelo caráter poli-cristalino do filme [5]. Deve-se mencionar que cada anel do DP está associado a uma família de planos dos cristais ou grãos que compõem o filme, onde a distância interplanar é proporcional ao inverso da distância que há entre a posição do disco central e a posição do anel no plano da difração (espaço recíproco – Capítulo 3).

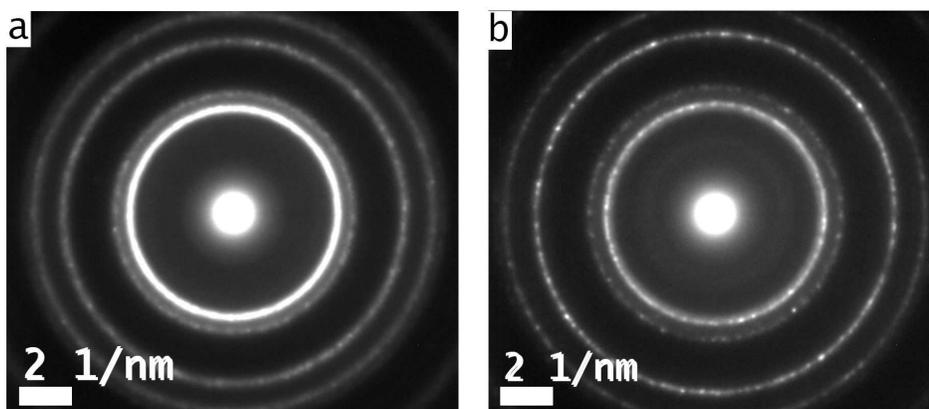


Figura 6.1 Padrões de difração de elétrons obtidos da análise de filmes de $\text{Au}_{0,7}\text{Cu}_{0,3}$ (a) e $\text{Au}_{0,3}\text{Cu}_{0,7}$ (b). Nota-se a formação de anéis que revelam o caráter poli-cristalino dos filmes.

A figura 6.2 mostra curvas de perfil de intensidade radial em função da posição no espaço recíproco, as quais representam os padrões de difração de elétrons dos filmes de ouro, de cobre e das ligas com diferentes concentrações ($\text{Au}_n\text{Cu}_{1-n}$). Estas curvas de intensidade foram obtidas através da integração circular dos anéis de difração [6], deste modo cada pico da curva representa um anel do PD e a posição do feixe transmitido direto nas curvas corresponde a posição 0 nm^{-1} (não mostrada na figura 6.2). Por simplicidade mostram-se, principalmente, as três maiores distâncias interplanares correspondentes às famílias de planos (111), (200) e (220).

A formação de anéis de difração mostra que os filmes bi-metálicos de AuCu são poli-cristalinos, onde os átomos de ouro e de cobre estão arranjados de maneira aleatória em uma estrutura FCC (solução sólida). A formação de filmes em solução sólida é esperada devido ao procedimento experimental utilizado para a sua geração, co-evaporação térmica e altas taxas de resfriamento - $\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C/s}$ [7].

Nas curvas associadas às ligas bi-metálicas da figura 6.2, ocorre o deslocamento lateral dos picos para valores maiores de posição (nm^{-1}) à medida que a concentração de ouro diminui gradualmente. Isto indica que as distâncias interplanares diminuem em relação às distâncias

associadas a um cristal puro de ouro. Este comportamento pode ser entendido de acordo a lei de Vegard que indica que o parâmetro de rede de uma solução sólida varia linearmente com as concentrações [8]. Deste modo, o parâmetro de rede da solução AuCu pode ser expresso por $a_{AuCu} = n a_{Au} + (1 - n) a_{Cu}$, onde a variável “ n ” e “ a ” representam a concentração de ouro na amostra e o parâmetro de rede, respectivamente. Portanto, à medida que a concentração de ouro diminui na solução, então uma redução do parâmetro de rede da solução sólida em relação ao parâmetro do cristal de ouro puro é esperada. Isto se manifesta claramente na redução do espaçamento entre os planos atômicos (distâncias interplanares).

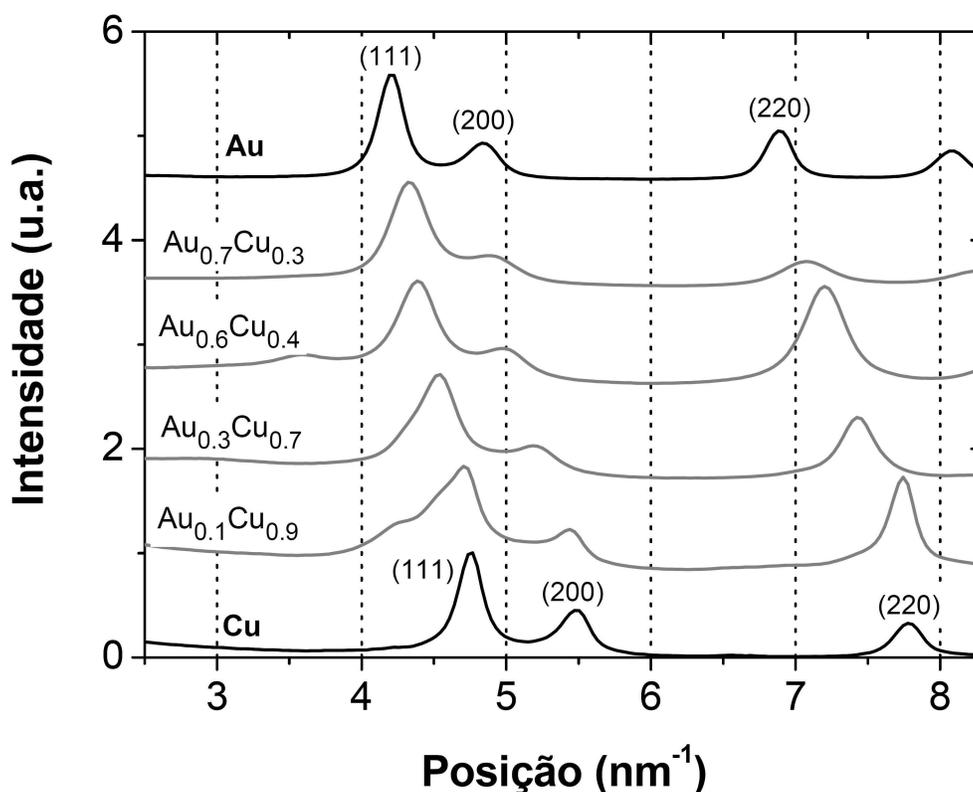


Figura 6.2 Curvas de perfil de intensidade associadas aos padrões de difração dos filmes de ouro, de cobre e ligas bi-metálicas de concentrações diferentes. Cada pico representa uma distância interplanar. Nota-se que à medida que concentração de cobre aumenta na solução de ouro as distâncias interplanares diminuem em relação às distancias de um cristal FCC de ouro. Também, a largura dos picos aumenta para as ligas binárias.

Observa-se também que ocorre o aumento da largura dos picos das curvas associadas às ligas bi-metálicas (figura 6.2) em relação aos picos relacionados aos cristais puros de ouro e cobre. Primeiramente, a largura dos picos nas curvas obtidas a partir dos filmes poli-cristalinos de metais puros é induzida principalmente devido ao tamanho finito médio dos grãos cristalinos dos filmes (~

50 – 100 nm no caso de filme de Au e de Cu). Quanto menor for o tamanho dos grãos no filme a largura dos picos de difração deve aumentar [5,8]. O aumento da largura dos picos para o caso dos filmes bi-metálicos está associado provavelmente ao fato de que o tamanho médio dos grãos do filmes é reduzido. Esta redução do tamanho do grão em relação ao tamanho de grão nos filmes puros talvez possa ser induzida pela formação de defeitos planares no interior dos grãos, que induzem uma divisão de um grão em grãos menores. De fato, a formação de defeitos estruturais deveria ser esperada devido às diferenças entre os parâmetros de rede do ouro e do cobre. Efeitos de espessura no alargamento dos picos são desconsiderados porque os filmes sob estudo apresentaram espessuras semelhantes (30 - 50 nm), exceto o de ouro puro (~ 5 nm).

6.1.2. Composição Química

Os filmes de ligas bi-metálicas foram irradiados com o feixe de elétrons para a formação dos NF's seguindo o procedimento experimental mostrado no Capítulo 2. As concentrações atômicas das amostras foram medidas mediante EDS antes e após o processo de irradiação com erros de ~ 5%. Na figura 6.3, os eixos horizontais e verticais representam as concentrações atômicas iniciais e finais, respectivamente. Após o processo de irradiação de aproximadamente 3 horas, as concentrações atômicas das amostras mudaram significativamente em relação às concentrações iniciais. A linha tracejada na diagonal na figura 6.3 indica a posição dos pontos experimentais se não existisse variação nas concentrações após a irradiação dos filmes. Contudo, nota-se que os pontos experimentais estão situados acima da linha diagonal, o que indica uma tendência ao aumento da concentração de ouro, para amostras com diferentes concentrações. Observa-se também que esse enriquecimento em ouro induzido pelo efeito de irradiação é mais pronunciado em concentrações intermediárias (20 – 60 % de concentração de ouro).

As variações das concentrações nas amostras são atribuídas principalmente à remoção de átomos de cobre da superfície da amostra causado pelo feixe de elétrons (“sputtering”) [5]. Esta redução da quantidade de átomos de cobre induz a diminuição da concentração de cobre. É importante mencionar que a quantidade de átomos de ouro na amostra não varia porque a seção de choque de “sputtering” para ouro é quase nula para 300 KeV de energia do elétron incidente, conforme mostrado no Apêndice I. De fato, o feixe de elétrons induz eventos de “sputtering” unicamente no cobre e eventos de difusão superficial no ouro e cobre. Este último processo deve produzir uma re-distribuição de átomos na região irradiada que, em princípio, não deveria afetar as concentrações médias.

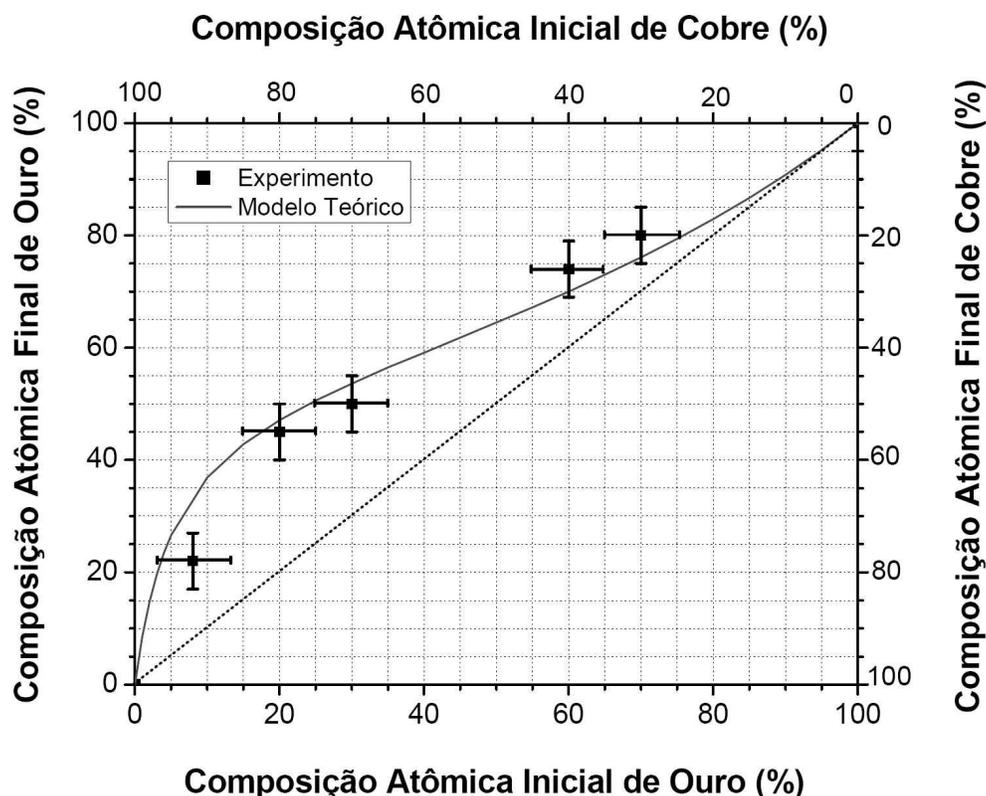


Figura 6.3 Medidas de concentrações atômicas de ouro e cobre medidas antes e após o processo de formação de NF's AuCu. A curva predita teoricamente é coerente com as medidas experimentais.

No intuito de entender a variação da concentração em função das concentrações iniciais da amostra, um modelo quantitativo é apresentado no Apêndice V. O modelo considera que o efeito de “sputtering” na amostra é o principal fator para variação das concentrações da amostra. Nota-se que o comportamento das concentrações predito pelo modelo (curva contínua na figura 6.3) é coerente com as medidas experimentais.

6.2. Nanofios binários de Ouro e Cobre

Ligas bi-metálicas de ouro e cobre de duas concentrações atômicas diferentes foram utilizados para a formação de NF's de AuCu à temperatura ambiente. As concentrações iniciais correspondem a $Au_{0,1}Cu_{0,9}$ e $Au_{0,4}Cu_{0,6}$. Após a formação dos NF's, as concentrações atômicas foram modificadas devido ao efeito de irradiação. As concentrações atômicas finais foram $Au_{0,2}Cu_{0,8}$ e $Au_{0,55}Cu_{0,45}$, respectivamente. Nesta seção são apresentados e discutidos os aspectos estruturais e atomísticos associados ao processo de deformação mecânica destes NF's bi-metálicos.

6.2.1. Nanofios $\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$

A análise de dezenas de observações experimentais de HRTEM associadas à deformação mecânica de NF's de $\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ à temperatura ambiente mostrou que estes NF's apresentam um caráter cristalino e são livre de defeitos. Além disso, eles deformam unicamente ao longo das direções cristalográficas [001], [110] e [111]. De acordo a sua morfologia, podem ser classificados como:

- NF's [110] e NF's [001] apresentam morfologia de tarugo (figura 6.4), posteriormente, tendem a formar contatos bi-piramidais, formando contatos atômicos ou cadeias suspensas de átomos (CA's). Estes NF's apresentam comportamento mecânico dúctil.
- NF's [111] apresentam morfologia bi-piramidal e evoluem em contatos atômicos ou AC's. Estes NF's também apresentam comportamento mecânico dúctil.

Nota-se que o comportamento dúctil apresentado pelos NF's de $\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ é muito semelhante ao apresentado por NF's puros de cobre [6,7]. Esta ocorrência deve estar associada ao fato de que os NF's possuem altas concentrações de cobre, o que acaba dominando o comportamento mecânico dos NF's.

As figuras 6.4a e 6.4b ilustram a evolução estrutural associada aos processos de deformação mecânica de NF's de $\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ ao longo das direções [001] e [110], respectivamente. A figura 6.4a mostra a evolução estrutural de um NF [001] que apresenta morfologia de tarugo e quebra abruptamente, sem a formação de uma CA. É intuitivo pensar que os NF's $\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ alongados na direção [001] possam também apresentar facetas (100) de baixa energia, as quais devem ser paralelas ao seu eixo de alongamento, conforme sugere o modelo geométrico de Wulff [9]. Deste modo, isto facilita a formação de um NF [001] que apresente morfologia de tarugo.

Além disso, observa-se na sequência da figura 6.4a que o padrão de contraste associado ao NF [001] muda drasticamente entre as imagens, indo de um padrão de contraste hexagonal achatado (0 s) para um padrão de linhas paralelas ao longo do eixo de alongamento (4 – 14 s). Provavelmente, esta variação no padrão de contraste esta associada a uma modificação estrutural, a qual é induzida pelo alto grau de tensão mecânica aplicada sobre o NF (taxa de deslocamento é ~ 0,3 Å/s). De fato, altas taxas de deformação não permitem uma rápida redistribuição da tensão interna na nanoestrutura, a qual promove a formação de CA's em NF's [10]. Além disso, esta condição de alongamento, em conjunto com a direção cristalográfica de deformação, devem ser as responsáveis por este comportamento quebradiço particular do NF. Isto foi corroborado mediante

estudos teóricos de dinâmica molecular de NF's de cobre [10], onde foi mostrado que a formação de CA's ocorre principalmente em NF's deformados com baixas velocidades de alongamento (ou baixas taxas de deformação) e é favorecida para NF's alongados nas direções cristalográficas [111] e [110].

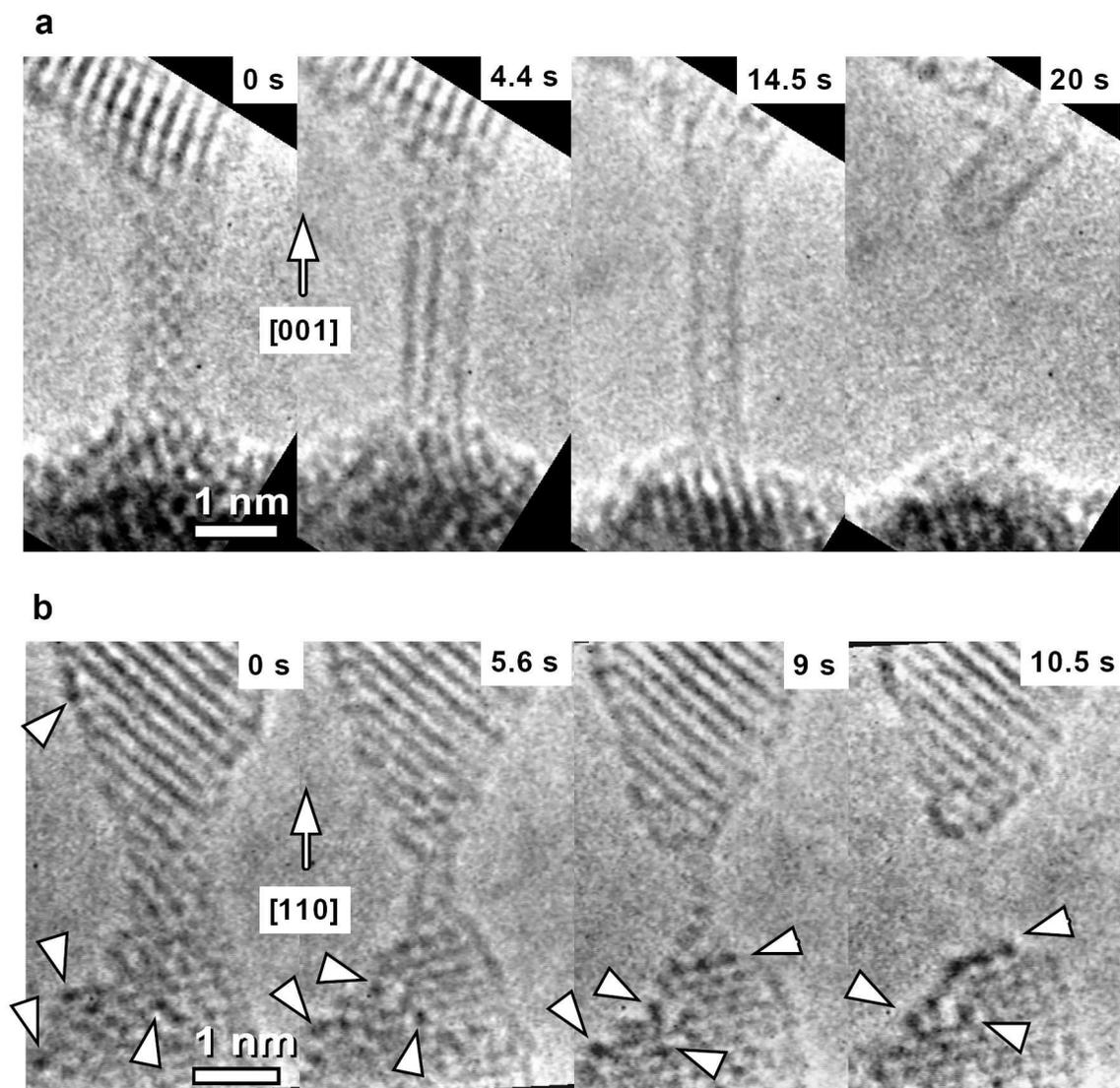


Figura 6.4 NF's $\text{Au}_{0.2}\text{Cu}_{0.8}$ deformados mecanicamente ao longo das direções (a) [100] e (b) [110]. Posições atômicas aparecem em preto e as setas mostradas na seqüência (b) indicam aglomerados de átomos de ouro sobre as pontas do NF.

A figura 6.4b mostra a evolução estrutural de um NF deformado ao longo da direção [110]. Veja-se que o NF afina gradualmente, formando contatos bi-piramidais e posteriormente evoluindo em uma CA, a qual finalmente quebra. É importante mencionar que este comportamento dúctil é

característico de NF's de cobre alongados na direção [110] à temperatura ambiente.

Nas duas sequências mostradas anteriormente (figura 6.4) é possível notar uma significativa redução do contraste associado às imagens dos NF's, em relação às imagens de NF's de ouro ou platina mostradas no Capítulo 4. Isto leva a pensar que estes NF's bi-metálicos devem estar principalmente compostos por átomos de cobre, os quais geram a redução da intensidade do sinal devido a seu baixo número atômico ($Z = 29$). Porém, é possível visualizar discos (átomos) mais escuros e de maior contraste, indicados por setas na sequência da figura 6.3b. Nota-se que estes átomos de ouro formam pequenos aglomerados que se movimentam sobre a superfície dos NF's. Observa-se também que eles tendem a manter-se agrupados, devido provavelmente as diferenças nas energias de superfície entre o ouro e cobre. Isto representa um exemplo claro de um processo de segregação entre átomos de ouro e cobre em NF's.

Em relação à origem da segregação, ela ocorre inicialmente durante a formação do filme da liga binária formado por co-evaporação térmica e pode continuar a ocorrer durante a formação dos NF's devido a efeitos da irradiação eletrônica. A figura 6.5 mostra o perfil de intensidade associado ao padrão de difração do filme obtido antes e após o processo de irradiação. Nota-se que a curva de intensidade associada ao padrão de difração do estado inicial do filme apresenta um pico proeminente largo e assimétrico, cuja intensidade máxima está situada em $2,12 \text{ \AA}$, acompanhado de um sub-pico situado em $2,31 \text{ \AA}$. Estes valores correspondem aproximadamente às distâncias interplanares (111) de cristais FCC de cobre e de ouro, respectivamente. Este desdobramento do pico indica claramente a ocorrência de formação de aglomerados de ouro (segregação) durante a formação do filme $\text{Au}_{0,1}\text{Cu}_{0,9}$ por co-evaporação térmica. Deve-se mencionar que a segregação, mostrada pelo aparecimento dos picos associados aos planos (111) do ouro e do cobre, ocorrem para baixíssimas concentrações atômicas de ouro ($< 10 \%$), não observadas em filmes de outras concentrações atômicas, conforme mostrado na figura 6.2.

Nota-se também que, após o processo de irradiação, o perfil de intensidade associado ao padrão de difração muda significativamente. Picos largos situados em outras posições aparecem, sendo o pico situado em $2,26 \text{ \AA}$ o mais proeminente. Observa-se que as posições dos máximos de intensidade dos picos se aproximam das distâncias interplanares de um cristal de ouro, o que indica um enriquecimento de ouro no filme bi-metálico. Este comportamento ocorre devido a que unicamente os átomos de cobre são removidos do filme mediante "sputtering", enquanto os átomos de ouro permanecem. Também, é importante mencionar que os efeitos de irradiação induzem a

geração de eventos de difusão (Apêndice I), o qual pode contribuir no processo de segregação das espécies químicas.

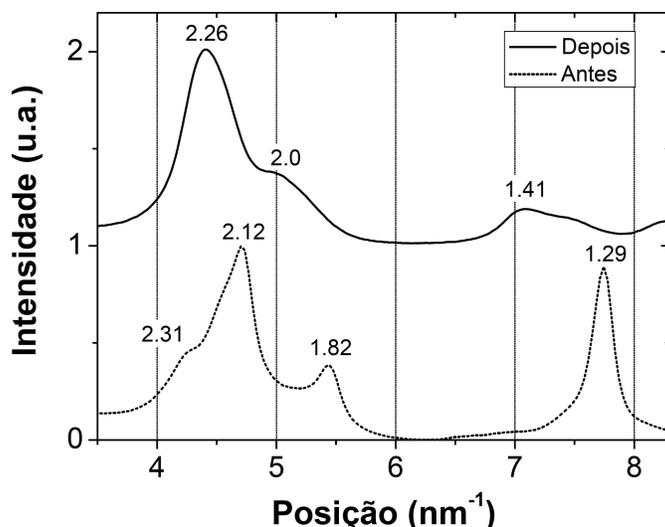


Figura 6.5 Perfis de intensidade associados aos anéis de difração dos filmes de ouro obtidos antes e após a formação de NF's . Os números associados aos máximos de intensidade dos picos estão em angstroms (Å).

Portanto, é esperado que a maioria dos NF's sejam compostos de solução sólida de $Au_{0,2}Cu_{0,8}$ e os eventos de segregação, que ocorre durante a formação do filme metálico, se mantém após o processo de formação de NF's. Isto foi mostrado mediante a observação experimental de pequenos aglomerados de átomos de ouro sobre os NF's $Au_{0,2}Cu_{0,8}$ (figura 6.4b) e NF's compostos principalmente por ouro.

6.2.2. Nanofios $Au_{0,55}Cu_{0,45}$

A análise de dezenas de observações experimentais de HRTEM associadas à deformação mecânica de NF's de $Au_{0,55}Cu_{0,45}$ à temperatura ambiente mostrou que eles apresentam caráter cristalino e em alguns casos apresentam a formação de defeitos estruturais (figura 6.6b). Além disso, estes NF's deformam unicamente ao longo das direções cristalográficas [001], [110] e [111]. Eles podem ser classificados por sua morfologia como:

- NF's [111] e NF's [001] apresentam morfologia bi-piramidal e evoluem posteriormente em contatos atômicos ou CA's. Estes NF's apresentam comportamento mecânico dúctil.
- NF's [110] apresentam morfologia de tarugo e evoluem em contatos ou CA's (comportamento mecânico dúctil - figura 6.6a).

Nota-se que o comportamento mecânico dúctil apresentado pelos NF's [110] de $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ é muito semelhante ao apresentado por NF's [110] de cobre, os quais sempre evoluem em contatos atômicos ou CA's [6,7]. Porém, este comportamento dúctil contrasta com o comportamento típico de NF's [110] de ouro, os quais apresentam morfologia de tarugo e comportamento mecânico quebradiço à temperatura ambiente [11].

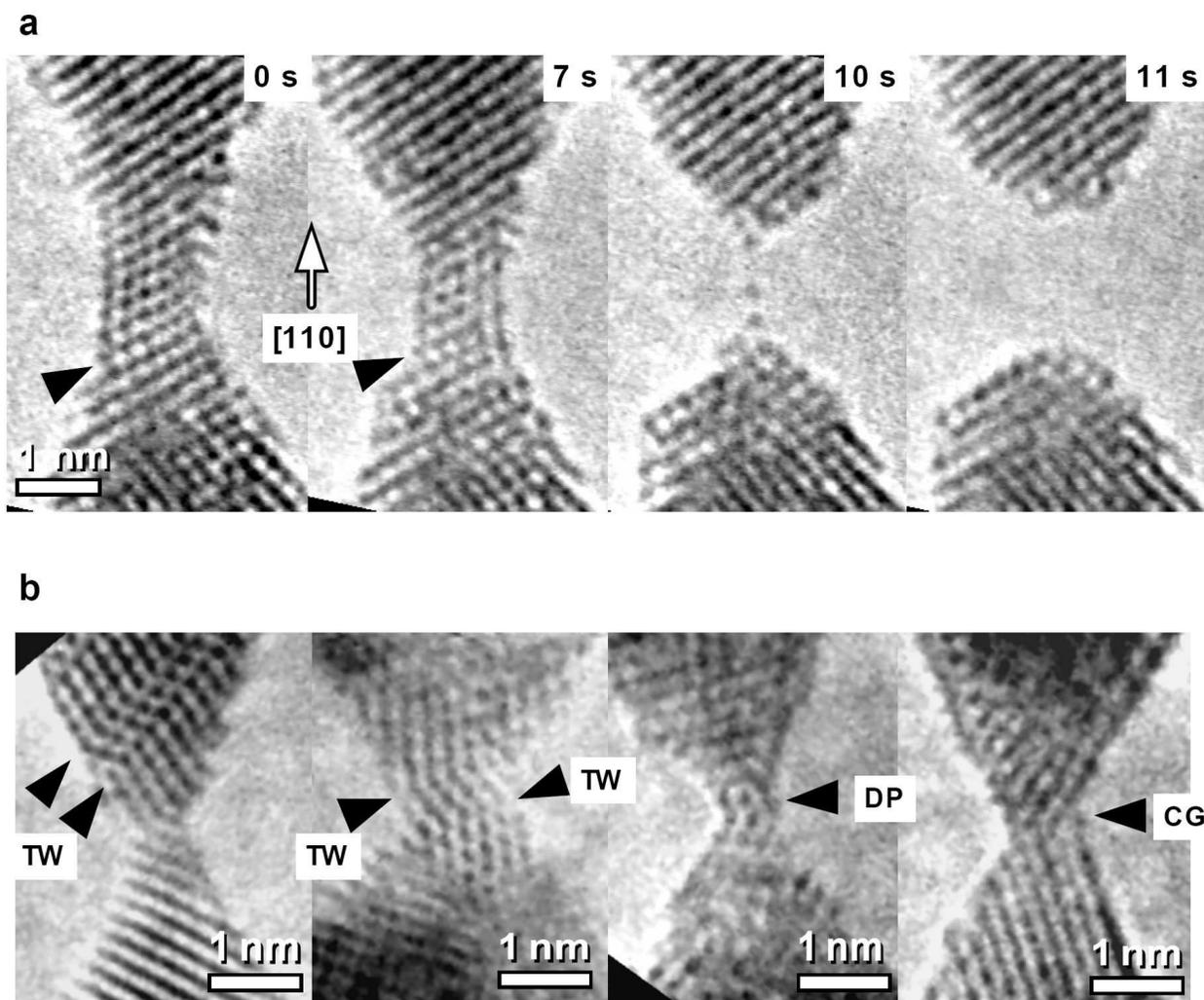


Figura 6.6 (a) Sequência de imagens de um NF $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ deformado mecanicamente ao longo da direção [110], a qual forma contatos piramidais e evolui em uma cadeia suspensa de átomos. (b) Imagens de HRTEM de NF's $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ que apresentam defeitos planares (DP), maclas (TW) e contornos de grão (CG), indicados por setas. A sequência (a) mostra a formação de DP (indicado por uma seta).

A figura 6.6a mostra a evolução estrutural de um NF [110] com morfologia de tarugo de aproximadamente 1nm de diâmetro que forma contatos piramidais e, posteriormente, evolui em uma CA. Esta sequência ilustra claramente que o comportamento dúctil de NF's $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ é

influenciado pelo cobre, apesar das concentrações de ouro e cobre serem semelhantes. Isto contrasta com as observações experimentais em NF's de ouro e prata, onde grandes concentrações de prata (~ 80 %) eram requeridas nos NF's para que o comportamento seja diferente do ouro puro [2].

A figura 6.6b mostram imagens de HRTEM que correspondem a NF's $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ que apresentam defeitos estruturais como defeitos planares (DP), maclas (TW) e contornos de grão (CG), indicados por setas. Nota-se também a formação de um defeito planar na extremidade inferior do NF $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$, indicado por setas (0 s e 7 s) na figura 6.6a. A formação de defeitos estruturais durante a deformação do NF contrasta com o comportamento estrutural associado ao alongamento de NF's puros de ouro ou de cobre à temperatura ambiente, os quais são livres de defeitos. Intuitivamente, a formação de defeitos pode ser esperada em NF's de AuCu devido às variações significativas entre os parâmetros de rede do ouro e de cobre e às diferenças entre as suas estruturas eletrônicas (endurecimento por solução sólida).

É importante mencionar que a formação de defeitos estruturais é observada em alguns casos de alongamento de NF's $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$, o que leva a pensar que a distribuição localizada de átomos de ouro ou cobre como a ocorrência de eventos de segregação deve influenciar a magnitude das barreiras de energia associadas à recombinação de defeitos. Além disso, deve-se mencionar que esses defeitos são unicamente observados em NF's com concentrações de $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$. Isto mostra que a concentração representa um parâmetro importante na análise do comportamento estrutural e mecânico de NF's de ligas de ouro e cobre deformados mecanicamente.

6.3. Cadeias Híbridas Suspensas de Átomos de Ouro e Cobre

A figura 6.7 mostra imagens de HRTEM de CA's obtidas a partir de NF's de $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ (figura 6.7a e 6.7b) e $\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ (figura 6.7c). As CA's foram formadas em NF's deformados ao longo da direção [110] e apresentam distâncias interatômicas entre 2,8 – 3,2 Å. Estes valores correspondem às típicas de distâncias interatômicas em cadeias puras de ouro ou de cobre [10]. Embora, os valores de distâncias sugiram a formação de CA's puras, é importante mencionar que em alguns casos, existe uma variação de intensidades entre às posições atômicas da cadeia, o qual indica a formação de cadeias compostas por mais de uma espécie química devido à variação de contraste na posição atômica. Por exemplo, a figura 6.7b mostra uma CA composta também por três átomos, dos quais 2 átomos são mais escuros do que aquele situado no extremo inferior. Enquanto que, a figura 6.7c mostra uma CA formada por 3 átomos suspensos, dos quais o átomo localizado no extremo superior é mais escuro do que os outros. Porém, também foi possível observar a

formação de cadeias compostas por um único tipo de átomo a partir de NF's de ligas AuCu, onde o contraste associado a cada posição atômica é quase homogêneo conforme mostrado na figura 6.7a.

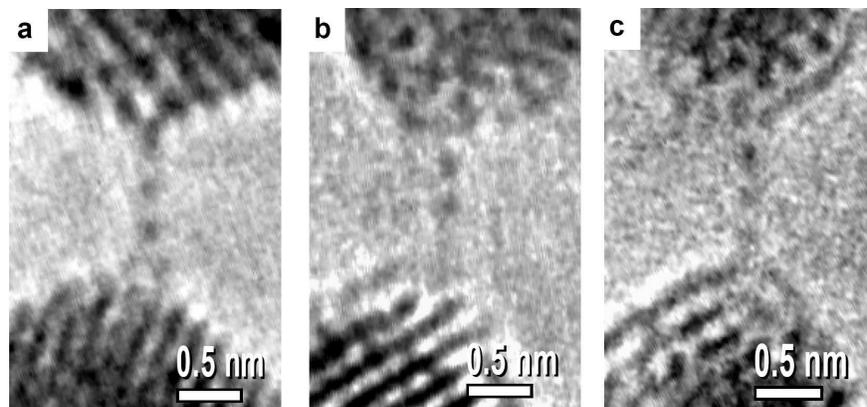


Figura 6.7 Cadeias suspensas de átomos formadas a partir de NF's $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ (a-b) e NF's $\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ (c). As CA's em (b) e (c) apresentam variações de contraste nas posições atômicas.

Em relação à natureza química dos átomos que compõem a cadeia, é intuitivo pensar que a formação de CA's mistas ocorra principalmente pela combinação de átomos de ouro e cobre. Do ponto de vista da formação de imagens de HRTEM, as posições atômicas mais escuras das CA's deveriam corresponder aos átomos de maior número atômico ($Z_{\text{Au}} = 79$, $Z_{\text{Cu}} = 29$), sendo neste caso, as posições mais escuras da CA correspondentes aos átomos de ouro, enquanto que as outras correspondem aos átomos de cobre. Contudo, átomos de carbono também representam um candidato para a formação de cadeias híbridas por dois motivos: (i) apresenta baixo número atômico ($Z_{\text{C}} = 6$) que produz baixo contraste nas imagens tornando-se invisível durante as nossas observações de HRTEM e (ii) tem sido considerado como principal candidato para a formação de distâncias interatômicas maiores do que $3,2 \text{ \AA}$ em CA's de ouro [12], onde o átomo carbono está incorporado entre dois átomos de ouro da cadeia.

No intuito de determinar a natureza química dos átomos que compõem as CA's mistas, uma análise comparativa de imagens de HRTEM com imagens simuladas [13] é realizada. A figura 6.8a mostra a imagem de uma CA alongada na direção [110], acoplada a duas pontas piramidais. Observa-se que a cadeia está composta por quatro átomos, dos quais três apresentam maior contraste que aquele que está indicado por uma seta na figura 6.8a. Considerando a configuração da CA e o contraste associado a cada posição atômica, uma configuração contendo três átomos de ouro e um átomo de cobre ou de carbono é proposta, onde o átomo leve corresponde à posição atômica

de menor contraste. A figura 6.8b mostra a imagem simulada de HRTEM correspondente a uma configuração CA contendo três átomos de ouro e um de cobre. As imagens simuladas foram obtidas considerando uma condição focal ($\Delta f = -40$ nm) próxima do foco de *Scherzer* (Capítulo 3), onde o contraste das posições atômicas é maior.

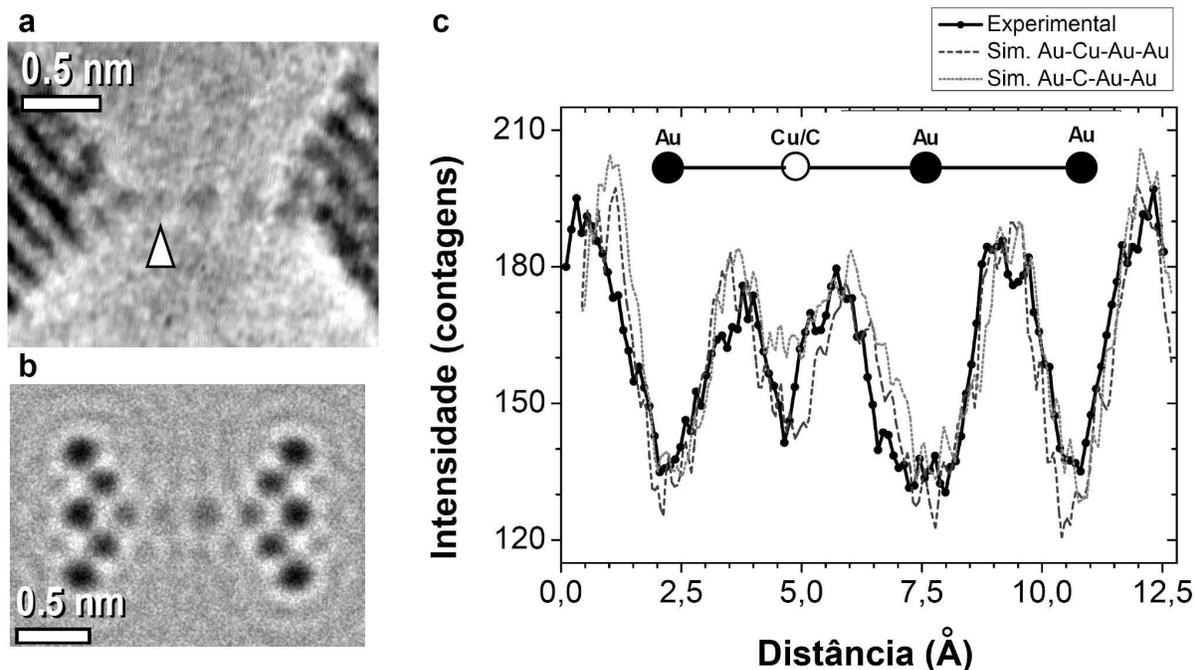


Figura 6.8 Imagem de HRTEM (a) e simulada (b) de uma cadeia mista composta por átomos de ouro e cobre. (c) Curvas de perfil de intensidade obtidas da imagem experimental e de imagens simuladas considerando cobre e carbono como impureza. Os mínimos dos vales correspondem às posições atômicas.

Uma análise comparativa entre os perfis de intensidade obtidos da imagem experimental e das simuladas (Cu, C) são apresentados na figura 6.8c. Verifica-se que o perfil obtido da imagem simulada da configuração da CA contendo um átomo de cobre (linha tracejada com traços grandes) está em excelente acordo com o perfil da imagem experimental (linha contínua). Em particular, observa-se que os vales (mínimos de intensidade) associados às posições atômicas coincidem para ambos os perfis. Enquanto que, a configuração contendo carbono (linha tracejada com traços curtos) produz um mínimo de intensidade associado à posição atômica do carbono da ordem do ruído do sinal adquirido. Este resultado exclui o carbono como um elemento da CA mista. Além disso, a distância entre os 2 átomos de ouro espaçados pela impureza corresponde a aproximadamente 5 \AA , que é muito maior dos valores preditos teoricamente para distâncias entre átomos de ouro espaçados por um átomo de carbono (3.6 \AA) [12].

Portanto, a análise apresentada mostra claramente que as cadeias mistas estão compostas por átomos de ouro e cobre. Além disso, a formação de CA's mistas representa uma evidência de que os NF's de AuCu estão, de fato, em fase de solução sólida, inclusive após o processo de irradiação eletrônica.

6.4. Sumário

O estudo dos aspectos atomísticos associados ao processo de deformação mecânica de NF's de ligas de AuCu com duas diferentes concentrações foi realizado. Primeiramente, foi observado que NF's $\text{Au}_{0,8}\text{Cu}_{0,2}$ deformam ao longo das direções [111], [110] e [001] e apresentam um comportamento mecânico dúctil semelhante ao de NF's de cobre, formando contatos bi-piramidais evoluindo em CA. Evidências experimentais de segregação de átomos de ouro mediante a formação de pequenos aglomerados de átomos de ouro sobre superfícies também foram observadas. Isto mostra que baixas concentrações de ouro favorecem a formação de pequenos aglomerados, inclusive durante a formação do filme AuCu.

NF's $\text{Au}_{0,55}\text{Cu}_{0,45}$ também deformam unicamente ao longo das direções [111], [110] e [001] e apresentam um comportamento mecânico dúctil semelhante ao de NF's de cobre, formando contatos bi-piramidais evoluindo em CA. Além disso, a formação de defeitos estruturais foi observada em alguns casos durante a deformação mecânica. Lembrando que defeitos estruturais não foram observados em NF's $\text{Au}_{0,2}\text{Cu}_{0,8}$ e nem em NF's puros de ouro a ~ 300 K, isto leva a pensar que a concentração de cobre nos NF's binários e a segregação têm um papel determinante na variação das barreiras de energia associadas à recombinação de defeitos.

Os resultados experimentais mostrados neste capítulo mostram as consequências nas propriedades mecânicas de NF's, induzidos principalmente pelos efeitos de superfície devido as diferenças entre a energia de superfície do ouro e do cobre. Além disso, estas informações devem ajudar na compreensão e interpretação dos resultados de transporte obtidos em NF's de ligas geradas por deformação.

7

Cadeias Suspensas de Átomos

Cadeias suspensas de átomos (CA's) representam o menor sistema unidimensional possível formado por um átomo de diâmetro e manifestam efeitos quânticos devido a suas dimensões reduzidas; conseqüentemente, novas propriedades físicas podem ser esperadas [1]. Certamente, o entendimento adequado das propriedades físicas deste nanossistema unidimensional permitirá um importante avanço a fim de desenvolver ou construir dispositivos de eletrônica molecular, que requerem a utilização de CA's para realizar conexões elétricas entre os diversos componentes.

Do ponto de vista experimental, a existência de CA's foi comprovada [2] e o estudo experimental das suas propriedades de transporte, mecânicas, estruturais, etc. foi realizado mediante o uso independente ou a combinação das técnicas de MCBJ, STM e HRTEM [1-4]. Esses resultados indicaram que nas CA's, a aplicação de tensão mecânica podem gerar variações significativas em outras propriedades físicas [4,5]. Assim, medidas de alta precisão das distâncias entre átomos (interatômicas) são necessárias para determinar estas pequenas deformações, no intuito de realizar estudos quantitativos das propriedades físicas de CA's sob tensão. Por outro lado, o estudo de CA's tem gerado questões em aberto como por exemplo, a formação de distâncias interatômicas

anômalas ($> 3,2 \text{ \AA}$) atribuídas a existência de impurezas atômicas incorporadas nas CA's. Diversos estudos teóricos sugerem átomos de carbono ou hidrogênio como possíveis candidatos [6-10]. Certamente, novos estudos experimentais relacionados às fontes de contaminação do ambiente onde CA's são formadas, permitirão esclarecer a natureza químicas dos contaminantes nas CA's de ouro.

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados experimentais obtidos no estudo de CA's de ouro, prata e platina através de HRTEM. Em particular, o estudo dos efeitos térmicos na formação das CA's de ouro e uma análise exaustiva da origem de impurezas atômicas são apresentados. Para este estudo foram realizadas medidas de distâncias interatômicas com alta precisão (ver Apêndice 2) [11]. A seção 7.1 apresenta sucintamente os aspectos estruturais da formação e evolução de CA's metálicas (Au, Ag e Pt) em diferentes regimes de temperatura ($\sim 300 \text{ K}$ e 150 K). A seção 7.2 apresenta um estudo detalhado da correlação dos efeitos térmicos com propriedades físicas (estabilidade temporal, distâncias interatômicas e possíveis fontes de contaminação) de CA's de ouro. A publicação associada a este capítulo é apresentada no Apêndice VI.

7.1. Formação de Cadeias Suspensas Metálicas

Neste trabalho de tese foram realizados estudos a aproximadamente 300 K e 150 K , de modo a obter a estabilidade mecânica necessária para visualizar os processos atômicos associados à formação de CA's metálicas. Em particular, a formação de cadeias suspensas metálicas a $\sim 150 \text{ K}$ foi evidenciada, conforme mostrado na figura 7.1. A análise visual de dezenas de vídeos, que

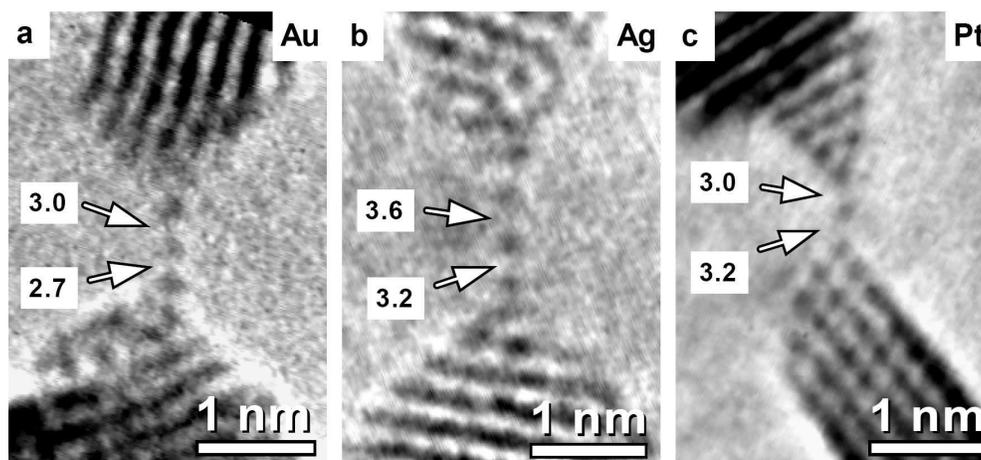


Figura 7.1 Imagens de resolução atômica de cadeias suspensas de átomos de ouro (a), prata (b) e platina (c) obtidas a $\sim 150 \text{ K}$. As posições atômicas aparecem em preto e os valores das distâncias interatômicas são indicados em angstroms.

mostram representativamente os processos dinâmicos de formação e alongamento de cadeias, mostrou que CA's são compostas por 3 ou 4 átomos suspensos e a sua formação a baixa temperatura é um evento mais frequente do que à temperatura ambiente.

Uma característica muito peculiar das cadeias suspensas é o longo tempo de vida (1 - 15 s) que elas apresentam, mesmo em um ambiente “agressivo” de alta radiação (300 KeV, 30 A/cm²). A extraordinária resistência de CA's de ouro foi também observada indiretamente mediante estudos estruturais de HRTEM realizados a 300 K [12]. Para ilustrar este fenômeno das CA's, inclusive a baixas temperaturas (150 K), mostramos na figura 7.2 uma sequência de imagens de HRTEM do processo de alongamento de uma CA de Pt a ~ 150 K.

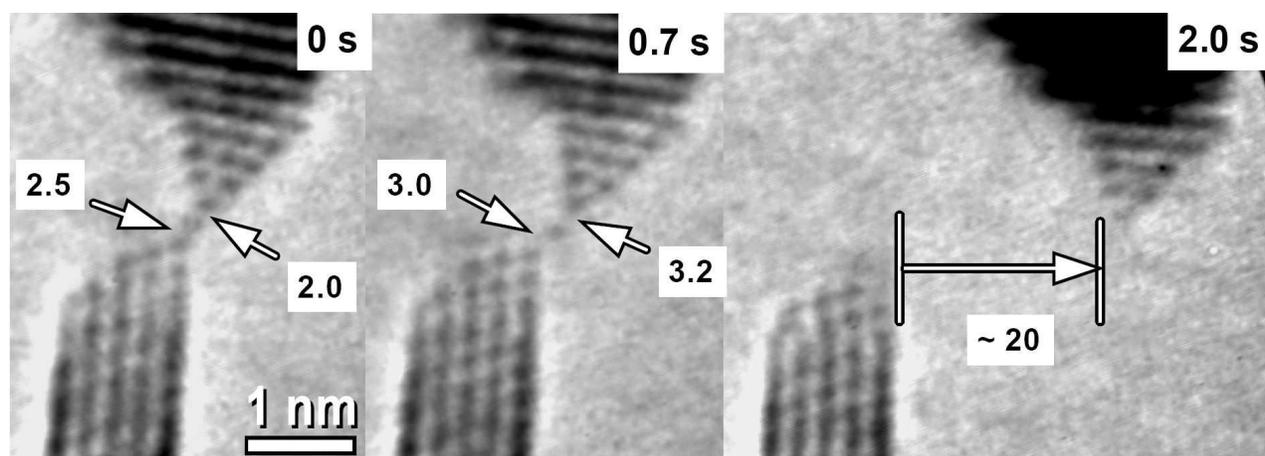


Figura 7.2 Sequência de imagens de HRTEM do alongamento e ruptura de uma cadeia de átomos de platina a ~ 150 K. Posições atômicas aparecem em preto e as distâncias interatômicas são indicadas em angstroms.

Observa-se inicialmente (0 s) que a CA é formada por três átomos suspensos e apresenta distâncias interatômicas de 2,0 e 2,5 Å. Após 0,7 s, nota-se que a CA se deforma significativamente aumentando o espaçamento entre os átomos (~ 20 – 50 %) devido à movimentação lateral (à direita) da extremidade superior. A CA adota esta configuração por décimos de segundo (~ 0,3 s) mantendo as extremidades unidas. Finalmente, observa-se (2,0 s) que a extremidade superior se movimenta consideravelmente (~ 16 Å) à direita, rompendo a CA. A taxa média de deformação medida neste evento é ~ 12 Å/s, sendo uma ordem de magnitude maior do que valores típicos de taxas de deformação. Esta sequência mostra claramente que a CA estava sob alta condição de tensão mecânica, e apresenta um caráter robusto e suficientemente resistente para manter temporariamente ambas as extremidades unidas.

7.2. Efeitos Térmicos nas Propriedades de Cadeias de Átomos de Ouro

Nesta seção é apresentada e analisada a correlação entre os efeitos térmicos e as propriedades físicas das CA's de ouro. São considerados assim os efeitos de temperatura na evolução estrutural, nas distâncias interatômicas e na estabilidade temporal. Posteriormente, é apresentada uma discussão sobre a origem da formação de distâncias interatômicas anômalas muito compridas (3.5 – 5 Å).

7.2.1. Aspectos Estruturais

A Figura 7.3 apresenta duas sequências de imagens de HRTEM que correspondem à formação e evolução de cadeias de átomos de ouro, adquiridas a aproximadamente 300 K e 150 K. Ambas as sequências foram escolhidas no intuito de ilustrar as características típicas de CA's (distâncias interatômicas e tempo de vida). Nota-se que a mudança estrutural de um NF para uma

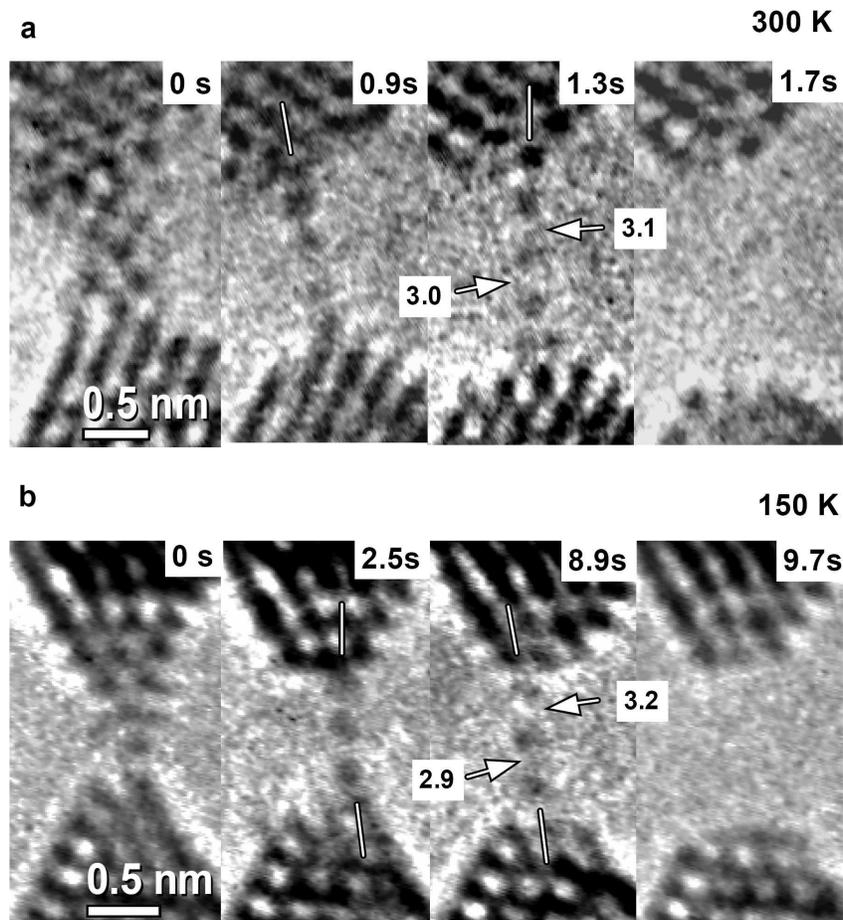


Figura 7.3 Sequência temporal da formação e ruptura de CA's de ouro a ~ 300 K (a) e ~ 150 K (b). As posições e projeções atômicas aparecem em preto.

cadeia é mais lenta a baixa temperatura (~ 2 s); enquanto que o aumento da mobilidade atômica à temperatura ambiente induz uma transição mais acelerada e abrupta ($\sim 0,5$ s). Observa-se também que o tempo de vida da nanoestrutura (CA + extremidades) é significativamente maior a baixa temperatura.

Nas duas sequências observa-se também que as CA's podem modificar seu ponto de fixação nas extremidades, indicando assim, uma certa mobilidade sobre a superfície, conforme indicado pelas linhas brancas na figura 7.3 (300 K: 0,9 s e 1,3 s; 150K: 2,5 s e 8,9 s). É importante enfatizar que, embora a CA esteja-se movimentando, ela está fortemente acoplada às extremidades e permite transmitir a tensão mecânica e podem induzir o re-arranjo atômico das extremidades. Esta aparente contradição pode ser entendida considerando as baixas magnitudes das barreiras de difusão superficial (~ 100 meV) [13]. Note que este processo dinâmico é observado inclusive a 150 K, onde a energia térmica (~ 15 meV) é uma ordem de magnitude inferior. Assim, podemos inferir que os efeitos térmicos têm pouca influência na definição do ponto de fixação da CA e a sua movimentação pode ser induzida principalmente pela tensão mecânica aplicada sobre a nanoestrutura.

A maioria das cadeias observadas apresenta três átomos suspensos, conseqüentemente duas únicas distâncias interatômicas podem ser obtidas. Alguns casos mostraram variações ($\sim 0,3$ Å) entre as distâncias da mesma CA, conforme observado na sequência obtida a ~ 150 K (figura 7.3). Em princípio é esperado que o átomo no centro da cadeia esteja igualmente espaçado dos átomos das extremidades, entretanto, é importante destacar que a CA pode estar acoplada de forma diferente às extremidades. Nota-se que a 150 K a extremidade superior pode ser descrito com uma pirâmide truncada, enquanto que a inferior pode ser mais bem descrita por uma pirâmide. Logo, a assimetria das distâncias interatômicas talvez possa estar atribuída à morfologia das pontas.

7.2.2. Distâncias Interatômicas

Histogramas da distribuição de distâncias interatômicas representam uma forma eficiente de estudar as propriedades de CA's. A figura 7.4 apresenta dois histogramas obtidos em CA's formadas a ~ 300 K e 150 K. A baixa temperatura, um pico centrado em torno de $3,1$ Å domina o histograma; enquanto dois picos situados em torno de $3,0$ e $3,6$ Å coexistem no histograma a 300 K. As distâncias curtas ($\sim 3,0$ Å) são atribuídas a distâncias entre átomos metálicos de ouro (Au - Au) na CA, enquanto que as longas ($3,6$ Å) são associadas à existência de impurezas atômicas (átomos leves) incorporadas nas CA's (Au - impureza - Au) [5]. Devido à baixa proporção sinal-ruído do

HRTEM utilizado, não é possível visualizar nem identificar a natureza química de átomos leves, tais como C, H, O, N, etc. Porém, muitos estudos teóricos foram realizados no intuito de identificar a natureza química da impureza responsável por gerar distâncias longas ($\sim 3,6 \text{ \AA}$) [6-9].

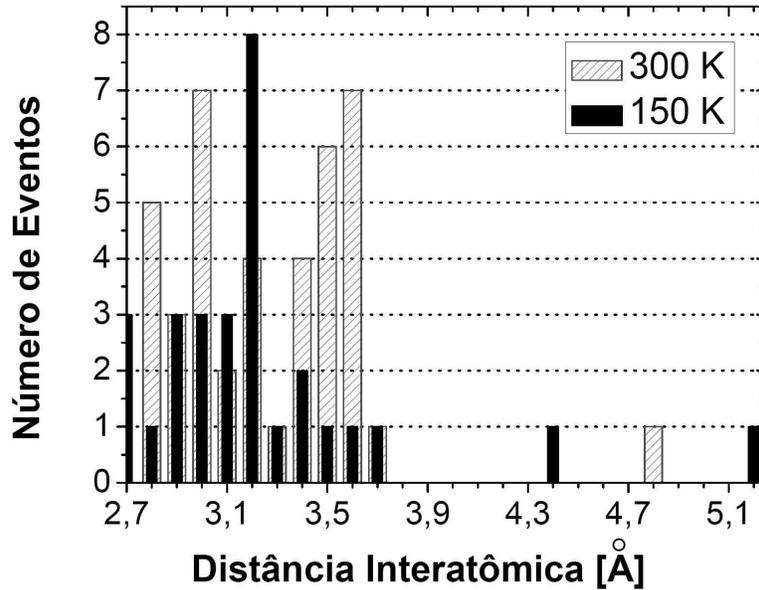


Figura 7.4 Histogramas de distâncias interatômicas obtidas em CA's formadas a $\sim 300 \text{ K}$ e 150 K . O histograma (obtido a 300 K) foi construído a partir dos dados apresentados inicialmente por Legoas *et al* [7].

É importante enfatizar que as medidas de distâncias apresentadas nesta tese foram realizadas com maior precisão (barra de erro $\sim 0,02 \text{ \AA}$) do que em estudos reportados previamente ($\sim 0,2 \text{ \AA}$) [7]. Este aumento de precisão nas medidas de distâncias permite um estudo mais rigoroso das propriedades de deformação mecânica das CA's. Por exemplo, nota-se que o pico dominante em cerca de $3,1 \text{ \AA}$ no histograma ($\sim 150 \text{ K}$) apresenta um perfil assimétrico, onde a população de distâncias aumenta gradualmente a partir de aproximadamente $2,8 \text{ \AA}$ até um máximo em $3,2 \text{ \AA}$. A posição deste máximo de intensidade deve estar assim associada à maior distância ($\sim 3,2 \text{ \AA}$) que uma ligação Au-Au pode sofrer antes da ruptura. Por outro lado, os menores valores de distâncias interatômicas observadas podem estar associados a uma eventual inclinação da CA em relação ao feixe de elétrons; ou ainda às distâncias nos estágios de deformação anteriores a ruptura.

7.2.3. Estabilidade Temporal

Estudos experimentais e teóricos mostraram que a existência de impurezas nas CA's podem induzir a formação de ligações mais resistentes do que ligações simples de Au-Au [14,15]. Assim, é

esperado que CA's com impurezas apresentem distâncias mais cumpridas e com maior tempo de vida. Uma forma de avaliar esta idéia consiste na análise da correlação entre distâncias interatômicas e estabilidade temporal das CA's (ver figura 7.5). Nota-se que as CA's formadas a ~ 150 K apresentam um aumento (5 - 10 vezes) do tempo de vida em relação as CA's formadas a temperatura ambiente. Este aumento é predominante nas CA's cujas distâncias correspondem a ~ 3 Å (aqui atribuídas às ligações Au – Au, livres de impurezas). Logo, pode-se inferir que o aumento da estabilidade temporal das CA's não é induzido por impurezas.

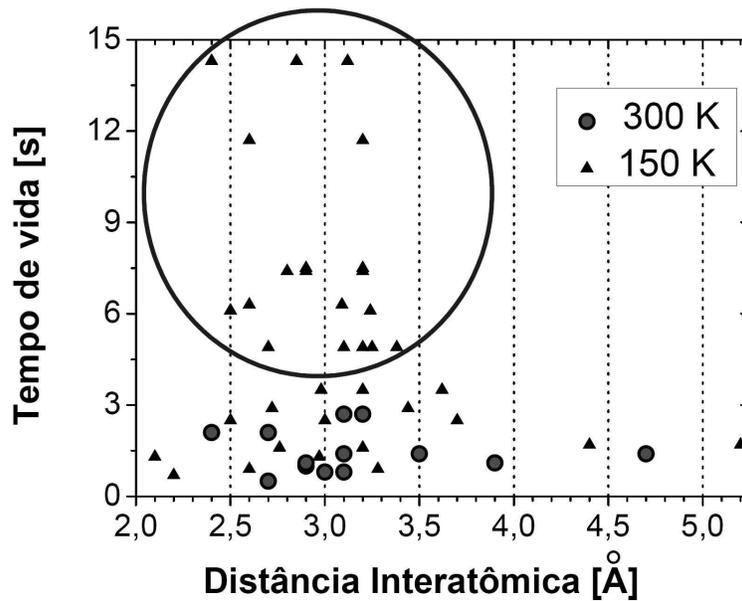


Figura 7.5 Gráfico de correlação entre tempo de vida e distâncias interatômicas de CA's formadas a ~ 300 K e 150 K. A região circundada indica o aumento significativo do tempo de vida das CA's formadas a ~150 K.

É importante mencionar que a diferença de energia térmica entre 300 K e 150 K (~ 13 meV) é muito pequena para induzir efeitos eletrônicos que possam influenciar a estabilidade das CA's. Por um lado, estudos de dinâmica molecular [16] indicaram que a ruptura da CA ocorre quando as extremidades atingem arranjos estruturais estáveis e se tornam mais duras. Nesse momento, a deformação subsequente deve ser absorvida pela CA levando à ruptura. Por outro lado, experimentos de HRTEM realizados a 300 K mostraram que NF's são cristalinos e livre de defeitos; enquanto que a ~ 150 K, NF's formam defeitos planares durante a deformação mecânica (ver Capítulo 4). Assim, é importante destacar que, a formação de defeitos nas extremidades da CA representa um mecanismo para liberar energia elástica e absorver parte da deformação nas extremidades durante o processo de alongamento. Consequentemente, a CA não é responsável por

absorver toda a deformação porque as extremidades com defeitos são mais moles devido aos defeitos estruturais em condições de baixas temperaturas. Assim, isto deve induzir o aumento na estabilidade temporal da nanoestrutura.

7.2.4. Origem das Distâncias Interatômicas Anômalas

Na figura 7.4 foi observado que a população de distâncias possui um máximo em torno de 3,6 Å no histograma (300 K). Estas distâncias são consideradas anômalas e são atribuídas à incorporação de impurezas entre os átomos de ouro da CA (Au – impureza - Au). Observa-se, entretanto, a ocorrência da distância em 3,6 Å no histograma a baixa temperatura diminui significativamente. Isto indica que as CA's estão sendo formadas em um ambiente onde a existência de impurezas é reduzida. Esta afirmação é reforçada pelo fato de que, superfícies refrigeradas com N₂ ou He líquido são utilizadas rotineiramente para atingir melhores níveis de vácuo [17]. Assim, as impurezas que existem no ambiente onde os NF's são gerados devem-se condensar nas superfícies refrigeradas. E ainda é importante enfatizar que a amostra fina apresenta uma temperatura mais elevada do que o porta-amostra de resfriamento. Assim, é esperado que o próprio porta-amostra atue como um sistema de adsorção de gases em torno da amostra.

Nos experimentos de HRTEM a ~ 150 K observa-se que a temperatura modifica o comportamento estrutural dos NF's, conforme mostrado nos Capítulos 4 e 8, mas também altera o ambiente onde as CA's são formadas. Essa alteração ocorre tanto na composição química (tipo de molécula) como na densidade (número de moléculas por unidade de volume).

A figura 7.6 mostra espectros de massa de análises de gases residuais em um ambiente de alto vácuo, com características semelhantes (pressão – 10⁻⁵ Pa e sistema de bombeamento por difusão de óleo) ao ambiente onde as CA's são formadas [7]. Os espectros foram adquiridos a ~ 300 K e 150 K. À temperatura ambiente, o ambiente de vácuo é composto principalmente por moléculas de H₂O (~ 80%). Outros gases como O₂, N₂, H₂, CO, CO₂, CH₄, hidrocarbonetos, etc. estão também presentes, mas em quantidades reduzidas [17]. A 150 K existe uma diminuição significativa de moléculas de H₂O, CO₂ e hidrocarbonetos pesados (provenientes do sistema de bombeamento), enquanto moléculas de H₂, O₂, N₂, CO apresentam pequenas variações. Este comportamento pode ser entendido sabendo-se que água condensa em uma superfície a temperaturas menores que 150 K (adsorção física); enquanto que a adsorção de H₂ sobre uma superfície resfriada a 150 K não é um processo favorável, devido a sua baixa temperatura de desorção (~ 4 K para pressão ~ 10⁻⁴ Pa) [17]. Portanto, podemos inferir que as fontes de contaminação podem ser moléculas de H₂O, CO₂ e

hidrocarbonetos pesados (os quais contém principalmente átomos de C, H e O), sendo H_2O o candidato mais provável porque sua abundancia sofre maiores mudanças.

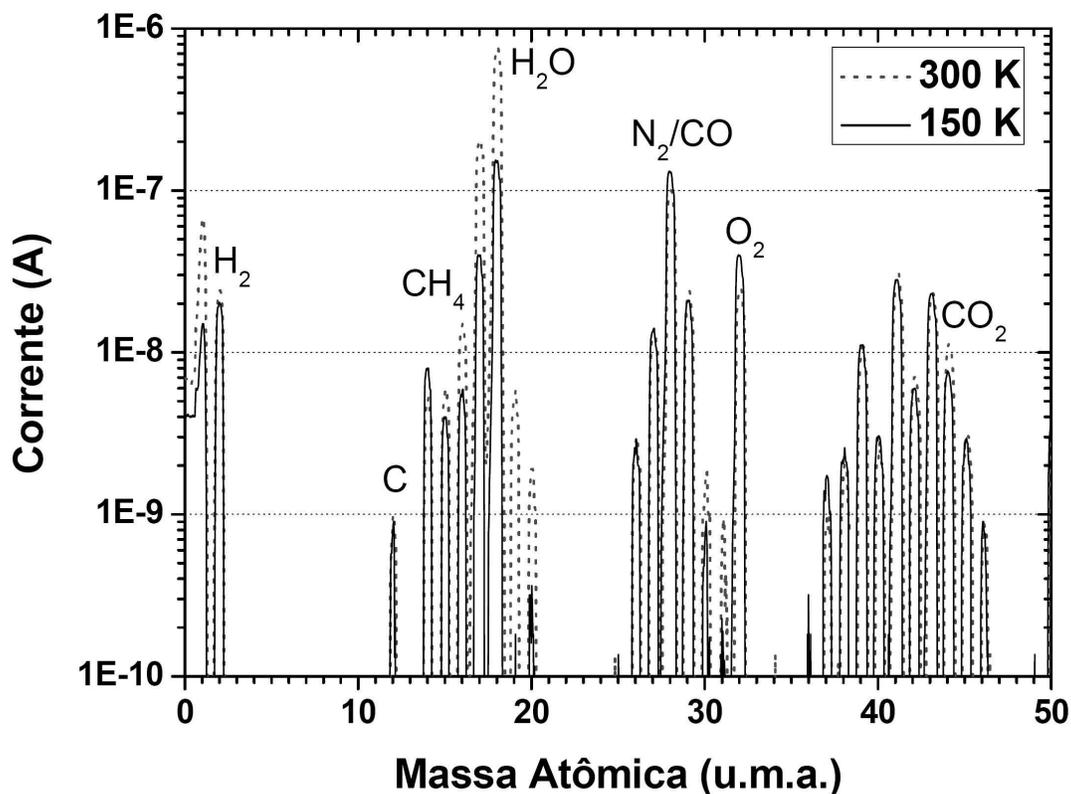


Figura 7.6 Espectros de massa de análise de gás residual obtido em uma câmara de alto vácuo (temperatura ~ 300 K e 150 K). Nota-se que o pico associado à água diminui significativamente a ~150 K.

Diversos estudos teóricos consideraram átomos de C, H, O e N incorporados nas CA's no intuito de determinar o agente responsável pela formação das distâncias interatômicas anômalas [6-11]. Impurezas de C e H foram indicadas como os candidatos mais prováveis, porém não existe um consenso na comunidade científica sobre a natureza química do agente contaminador [7,14]. Contudo, sendo a molécula de H_2O o candidato de agente contaminador mais provável, foram realizados cálculos teóricos de *ab initio* estudando principalmente a incorporação de H_2O em uma CA de ouro. É importante mencionar que nenhum estudo prévio considerou H_2O como possível agente contaminador [7,14]. Nossos estudos mostraram que uma CA de ouro contendo H_2O é estável e os valores calculados de distâncias são próximos de 4,8 Å e não dependem da temperatura. Embora estes valores não correspondam a distribuição de distâncias em CA's formadas à temperatura ambiente, uma CA contendo H_2O é um possível candidato para explicar distâncias

próximas de 5 Å (ver figura 7.4). Em relação a impurezas de O e N, os valores calculados indicam distâncias em torno de 4 Å. Átomos de C e H também foram estudados e os valores calculados correspondem a ~ 3,7 Å e são quase independentes da temperatura. Portanto, unicamente carbono e hidrogênio apresentam distâncias que concordam com os valores experimentais.

Após a identificação das fontes de contaminação (H₂O, CO₂, hidrocarbonetos) e das prováveis impurezas (C e H), analisou-se o processo de decomposição das moléculas considerando os seguintes casos:

- Interação do feixe de alta energia do microscópio com as moléculas na fase gasosa ou quando estão adsorvidas na superfície do filme metálico.
- Decomposição catalítica pela amostra ou pela CA.

Intuitivamente, a decomposição na fase gasosa, induzida pelo feixe de elétrons, é um evento pouco provável devido a diversos fatores como: (i) baixa densidade de moléculas na câmara de HRTEM, (ii) alta energia dos elétrons, (iii) baixa probabilidade de excitações de níveis moleculares de baixa energia que podem levar à decomposição e (iv) ao fato de que os produtos da decomposição têm que atingir as regiões em torno da CA.

Já a decomposição catalítica de moléculas é um tópico complexo de abordar e demanda estudos extensivos de modelagem. No entanto, considerando que a decomposição catalítica pela CA requer a localização precisa da molécula do gás rarefeito, é esperado que a taxa de ocorrência seja significativamente baixa. Portanto, é esperado que a decomposição das moléculas contaminantes ocorra na superfície da amostra ou nas extremidades de apoio do NF. Deste modo, os produtos de decomposição podem, posteriormente, migrar para a CA durante o processo de alongamento do NF. Este mecanismo de incorporação de impurezas em CA's foi mostrado teoricamente através de estudos de dinâmica molecular [18].

Considerando a geração de impurezas de H, a molécula de H₂O é a mais abundante a 300 K e a sua decomposição leva à formação de átomos/moléculas de O e H. Porém, os resultados experimentais não indicam grande população de distâncias esperadas para a incorporação de O (~ 4 Å), embora O possa ser facilmente incorporado na CA [14,15]. Assim, a molécula de H₂O como principal fonte de hidrogênio atômico pode ser excluída. Uma conclusão semelhante pode ser obtida com as moléculas de CO₂ como fonte de carbono.

Finalmente, considerando a decomposição de moléculas de hidrocarbonetos adsorvidos fortemente na superfície, espera-se a formação de um grande número de subprodutos compostos de

moléculas e átomos de C e H. Basicamente, podemos pensar que o hidrogênio deve estabelecer uma ligação fraca com a superfície e, devido a sua pequena massa, ele pode ser retirado da superfície através da interação do feixe de elétrons (processo de “knock-on”). Por outro lado, o carbono pode-se ligar fortemente à superfície, sendo ainda o único que apresenta fase sólida entre os candidatos. Em conclusão, os átomos de carbono dificilmente podem ser retirados (ou re-evaporados) da superfície, e conseqüentemente devem apresentar um longo tempo de vida sobre a superfície; permitindo assim a migração para a CA durante o alongamento do NF.

7.3. Sumário

Em resumo, mostrou-se a formação de CA's de Au, Ag e Pt mediante estudos de HRTEM a aproximadamente 300 K e 150 K. As CA's metálicas são nanoestruturas com características robustas e são bastante resistentes diante de processos de deformação (tempo de vida 1 - 15 s). A baixa temperatura, a formação de cadeias aumenta devido à geração de defeitos nas extremidades, os quais permitem a absorção parcial da deformação durante o alongamento. Distâncias interatômicas medidas exibem valores entre 2,6 e 3,6 Å. Em particular, foi mostrado que a maior distância associada a uma ligação Au-Au em uma CA sob tensão mecânica deveria ser 3,2 Å. Uma segunda população de distâncias (~ 3,6 Å) em CA's de ouro formadas a 300 K deve estar associada à incorporação de impurezas.

Nosso estudo experimental comparando os efeitos da temperatura indicou que a estabilidade temporal de CA's de ouro aumenta significativamente (5 - 10 vezes) a baixa temperatura. Também, a população de distâncias em torno de 3,6 Å reduz notavelmente a ~ 150 K. Este efeito foi atribuído a diminuição de moléculas fontes de impurezas. Finalmente, concluímos que as distâncias interatômicas devem ter a sua origem mais provável na incorporação de átomos de carbono nas CA's, que segundo nossa interpretação são provenientes da decomposição de moléculas de hidrocarbonetos pesados adsorvidos na superfície.

8

Correlação entre Arranjo Atômico e Condutância de Nanofios Metálicos

As medidas de condutância de NF's metálicos ocorrem simultaneamente durante o processo de afinamento induzido pela deformação mecânica. Assim, cada curva de condutância obtida experimentalmente representa a evolução estrutural de um NF metálico diferente. Logo, a discriminação entre efeitos estruturais e eletrônicos para realizar uma adequada interpretação das medidas experimentais representa um grande desafio [1]. Diversos grupos experimentais realizaram grandes esforços para correlacionar experimentalmente propriedades mecânicas com a condutância [2,3], assim como, propriedades estruturais ou de arranjo atômico com a condutância quântica [4-7]. Um exemplo disso, é a verificação experimental da existência de cadeias suspensas de átomos (CA) de ouro à temperatura ambiente, cuja condutância foi medida experimentalmente sendo igual a $1 G_0$ [4]. Contudo, resultados experimentais de medidas de condutância de NF's metálicos obtidos a baixíssimas temperaturas (~ 4 K) por diversos grupos [1,8,9], indicam uma variação significativa no

comportamento da condutância de NF's quando comparados com o comportamento observado à temperatura ambiente [1,8,10]. Conseqüentemente, modelos independentes e interpretações controversas foram gerados analisando-se unicamente as informações de condutância; sem considerar efeitos estruturais os quais são dependentes da temperatura.

Neste capítulo é apresentado o estudo do arranjo atômico e da condutância de NF's de ouro e prata deformados mecanicamente a aproximadamente 300 K e 150 K. Em particular, a correlação entre as informações experimentais estruturais e de transporte mediante cálculos teóricos de condutância. A seção 8.1 apresenta os aspectos estruturais da deformação mecânica de NF's de ouro e prata. A seção 8.2 apresenta as medidas de condutância dos NF's metálicos. A seção 8.3 mostra um estudo da correlação entre arranjo atômico e condutância de NF's e a seção 8.4 apresenta as conclusões obtidas com este estudo. Um breve sumário do capítulo é apresentado na seção 8.5. A publicação associada a este capítulo é apresentada no Apêndice VI.

8.1. Aspectos Estruturais da Deformação Mecânica de Nanofios Metálicos

Nesta seção são apresentados os resultados das observações de HRTEM resolvidas no tempo, que correspondem aos processos de deformação mecânica de NF's de ouro e de prata. A seção é dividida em duas partes, onde as seções 8.1.1 e 8.1.2 apresentam os aspectos atômicos associados ao processo de evolução estrutural de NF's de ouro e prata, respectivamente.

8.1.1. Nanofios de Ouro: Aspectos Atômicos

Os resultados das observações experimentais de HRTEM associadas aos processos de deformação mecânica de NF's de ouro são apresentados. As observações experimentais foram realizadas a aproximadamente 300 K e 150 K.

A análise de centenas de vídeos de HRTEM realizados à temperatura ambiente mostrou que NF's de ouro deformam unicamente ao longo dos eixos cristalográficos [111], [100] e [110] (a partir daqui, os denotamos como NF [111], NF [100] e NF [110], respectivamente). De acordo com sua morfologia e comportamento mecânico, os NF's de ouro podem ser classificados como:

- NF's [111] e NF's [100] formam contatos bi-piramidais e apresentam comportamento mecânico ductil, evoluindo em contatos atômicos ou cadeias de átomos (CA) (figura 8.1a).
- NF's [110] apresentam morfologia de tarugo e comportamento mecânico quebradiço, quebrando abruptamente quando estão formados por três ou quatro planos atômicos (200) (figura 8.1b).

Além disso, nota-se que durante o processo de deformação mecânica os NF's são cristalinos e a formação de defeitos estruturais não foi observada dentro da nossa resolução temporal (33 ms). Estas observações confirmam os resultados apresentados anteriormente por nosso grupo [11].

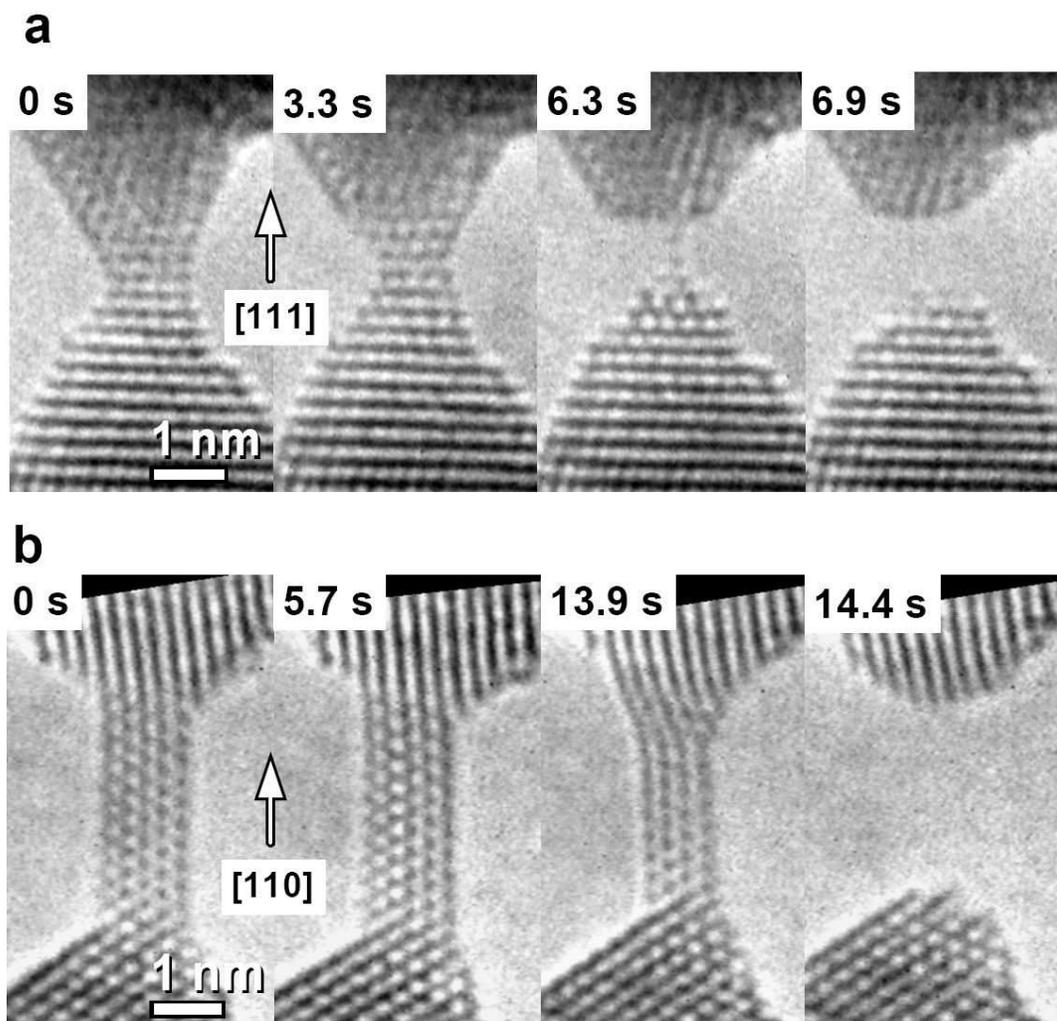


Figura 8.1 (a) Sequência temporal da formação e ruptura de um NF [111] de ouro a ~ 300 K. Nota-se que o NF forma contato bi-piramidais e evolui em uma cadeia suspensa de átomos. (b) Sequência temporal da formação e ruptura de um NF [110] de ouro a ~ 300 K. Observa-se que o NF apresenta uma morfologia de tarugo e quebra abruptamente. As posições e projeções atômicas aparecem em preto.

A análise de centenas de vídeos de HRTEM realizados à baixa temperatura (~ 150 K) mostrou que NF's de ouro também deformam unicamente ao longo dos eixos cristalográficos [111], [100] e [110]. Eles podem ser classificados de acordo a sua morfologia e comportamento mecânico:

- NF's [111] e NF's [100] formam contatos bi-piramidais e apresentam comportamento mecânico dúctil, de forma semelhante ao comportamento observado a ~ 300 K.

- NF's [110] apresentam morfologia de tarugo e comportamento mecânico dúctil, evoluindo em contatos ou CA's formadas por três ou quatro átomos, conforme mostrado na figura 8.2a. Este comportamento é diferente do comportamento observado a ~ 300 K.

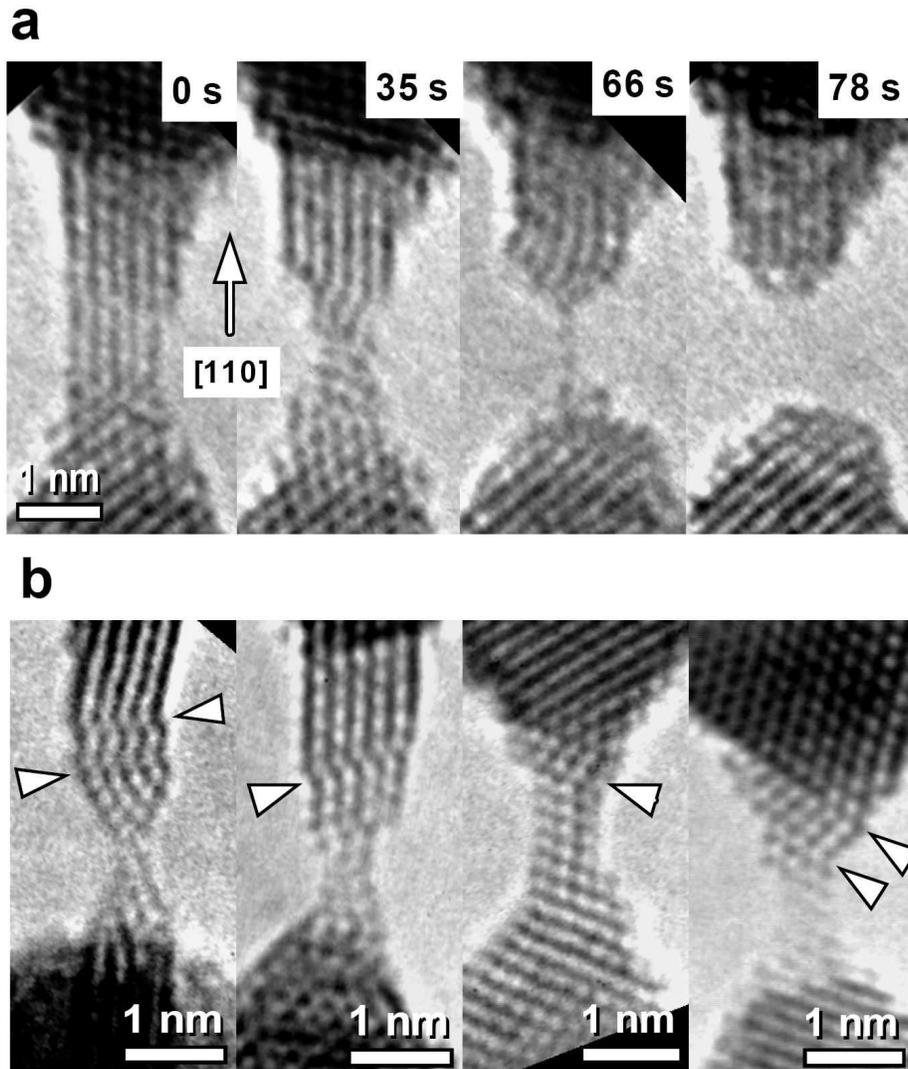


Figura 8.2 (a) Evolução temporal de um NF [110] deformado mecanicamente a ~ 150 K. Nota-se que o NF evolui em uma cadeia suspensa de átomos. **(b)** Imagens de HRTEM de NF's que apresentam defeitos planares (indicados por setas). A três primeiras imagens mostram defeitos planares (DP) e a quarta indica duas macla (TW). As posições e projeções atômicas aparecem em preto.

Assim, NF's de ouro deformados a baixa temperatura (~ 150 K) sempre apresentam comportamento mecânico dúctil formando constrictões que afinam gradualmente e levam á formação de CA's. Conseqüentemente deve-se esperar que a geração de CA's de átomos de ouro aumente.

Outro ponto contrastante em relação aos aspectos estruturais apresentados por NF's deformados a ~ 300 K, é a observação da formação e aniquilação de defeitos planares [12]. A figura 8.2b mostra imagens de resolução atômica de NF's com estes defeitos planares (indicados por setas) formados durante o processo de deformação mecânica.

Os resultados experimentais de HRTEM apresentados nesta seção confirmam os resultados de simulações teóricas de dinâmica molecular associados ao alongamento de NF's de ouro a baixa temperatura (~ 150 K), já apresentadas na literatura [13] e também apresentadas na publicação associada a este capítulo mostrada no Apêndice VI.

8.1.2. Nanofios de Prata: Aspectos Atomísticos

Nesta seção são apresentados os resultados das observações de HRTEM, resolvidas no tempo, associadas aos processos de deformação mecânica de NF's de prata. Os experimentos foram realizados a aproximadamente 300 K e 150 K

A análise de dezenas de vídeos de HRTEM obtidos a aproximadamente 300 K e 150 K mostrou que NF's de prata deformam unicamente ao longo das direções cristalográficas [111], [100] e [110] (figura 8.3a). Também foi observado que:

- NF's [100] apresentam contatos piramidais e tendem a formar contatos atômicos ou CA's.
- NF's [111] apresentam contatos piramidais que tendem a quebrar abruptamente; porém, ocorreram poucos casos onde foi possível observar a formação de CA's (figura 8.3a).
- NF's [110] apresentam morfologia de tarugo e tendem a quebrar abruptamente.

Além disso, as nossas observações revelam que NF's de prata são cristalinos e livre de defeitos. As observações de HRTEM apresentadas neste estudo confirmam os resultados já apresentados anteriormente por nosso grupo [5].

No entanto, a formação de um NF [100], cujo arranjo atômico apresenta morfologia de tarugo e formato tubular (figura 8.3b), foi observada em ambas às condições de temperatura [14]. O Capítulo 5 descreve em detalhe os aspectos atomísticos desta nova estrutura. Observa-se que a morfologia destes nanotubos de prata (NF's [100]) contrasta com a morfologia de contatos bi-piramidais que alguns NF's [100] apresentam, conforme mencionado anteriormente. Esta diferença na morfologia deve ser induzida provavelmente pelas altas taxas de deformação que o NF tubular precisa para sua formação.

A variação mais evidente observada no comportamento estrutural dos NF's de prata a diferentes temperaturas é o comportamento mecânico dos nanotubos em CA's. À temperatura

ambiente, os nanotubos de prata são quebradiços e quebram abruptamente (figura 8.3b); enquanto que a baixa temperatura (150 K), essas nanoestruturas são dúcteis, evoluindo em CA's (figura 5.1).

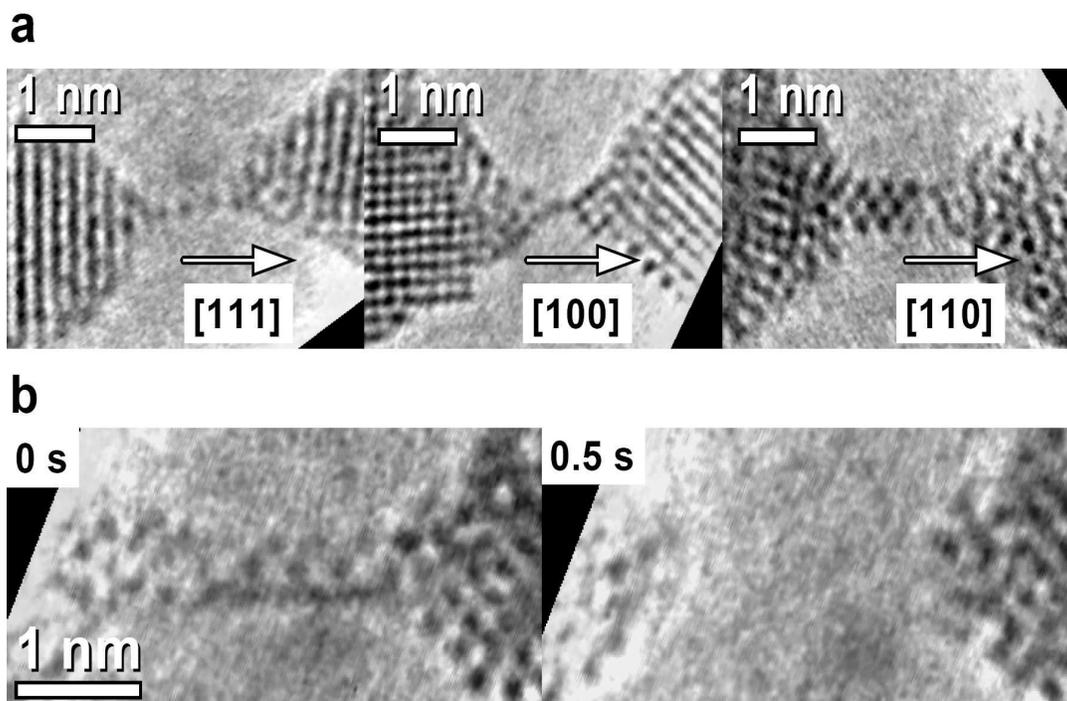


Figura 8.3 (a) Imagens de HRTEM de NF's de prata deformados ao longo das direções [111], [100] e [110]. As imagens foram adquiridas ~ 300 K. **(b)** Sequência de imagens associada à quebra abrupta de um nanotubo de prata alongado a 300 K [14].

8.2. Medidas de Condutância de Nanofios Metálicos

O estudo das propriedades de transporte eletrônico em NF's metálicos foi realizado mediante medidas de condutância usando um MCBJ, operado em um ambiente de ultra alto vácuo ($< 10^{-10}$ mbar). As medidas de condutância foram realizadas em NF's de ouro e prata a aproximadamente 300 K e 150 K.

8.2.1. Medidas de Condutância de Nanofios de Ouro

A figura 8.4 apresenta curvas típicas de condutância adquiridas à temperatura ambiente e a aproximadamente 150 K. Nota-se que as curvas apresentam um caráter discreto, onde os patamares estão situados próximos a números inteiros de um quantum de condutância (G_0), espaçados por saltos abruptos. Este comportamento é esperado em NF's de ouro pois este elemento químico apresenta uma estrutura eletrônica tipo-s (um único elétron na camada de valência). Assim, o modelo de condutância de elétrons livres apresentado no capítulo 2 descreve muito razoavelmente

as propriedades de transporte de NF's de ouro.

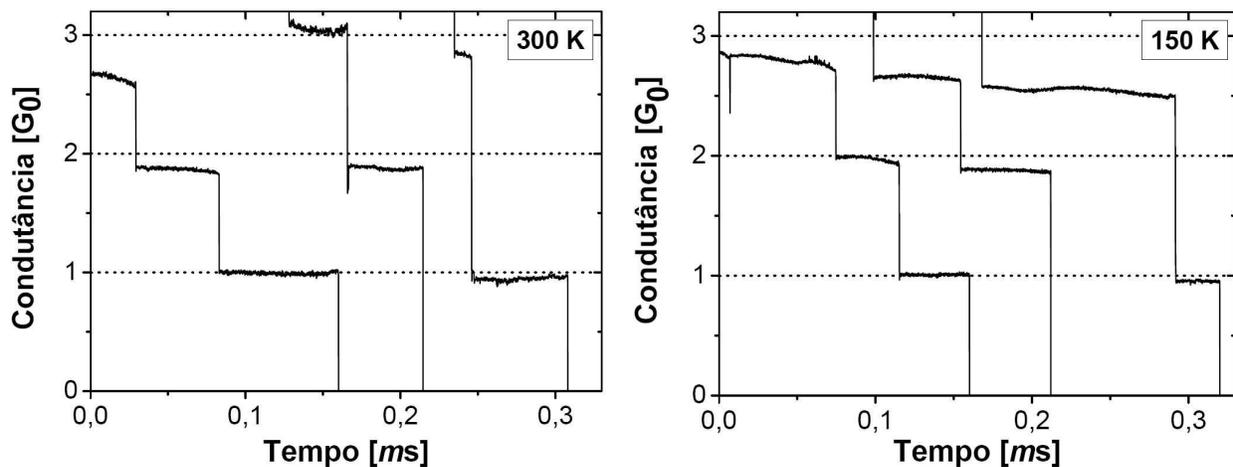


Figura 8.4 Curvas típicas de condutância adquiridas durante a deformação mecânica de NF's de ouro a aproximadamente 300 e 150 K.

A partir de 1000 curvas de condutância foram construídos histogramas globais de condutância (GH). Os GH's foram normalizados em relação à intensidade do pico $1 G_0$ para realizar uma apropriada comparação e são apresentados na figura 8.5a. Nota-se que os GH's apresentam 3 picos situados próximos de 1, 2 e $3 G_0$, sendo o pico $1 G_0$ que domina no histograma. É importante enfatizar que o pico $1 G_0$ esta associado à formação de contatos atômicos ou CA's; assim a

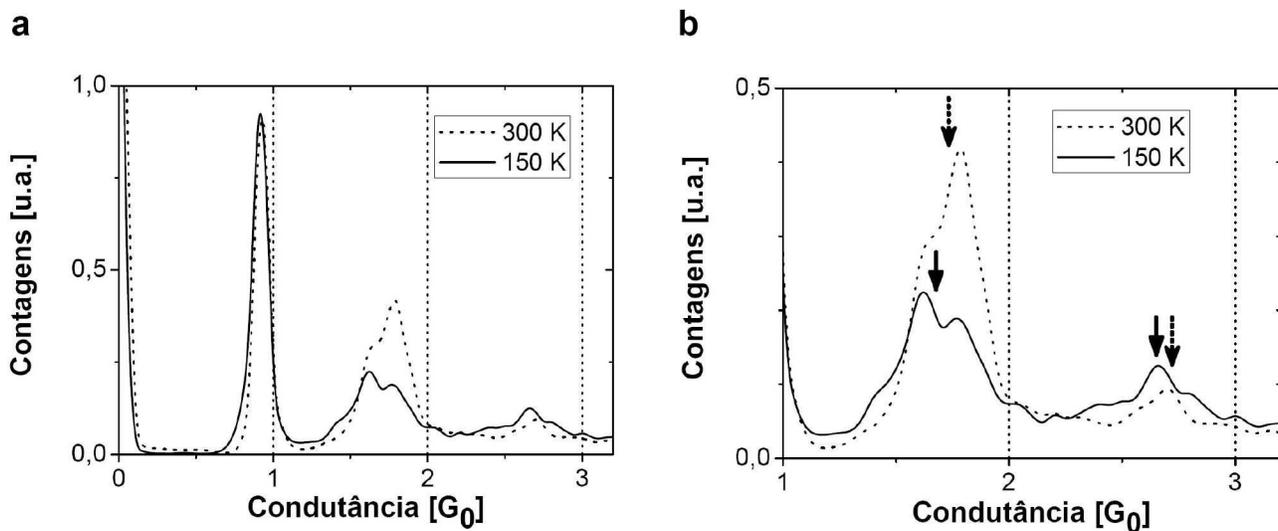


Figura 8.5 (a) Histograma global de condutância. (b) Região aumentada referente os picos ~ 2 e $3 G_0$ do histograma global mostrado à esquerda.

a predominância deste pico indica a fácil formação de CA's durante a deformação de NF's de ouro.

A partir da análise comparativa entre os GH's obtidos para as curvas de condutância medidas em condições de temperatura ambiente e baixa temperatura, e possível identificar três diferenças significativas:

- Redução da intensidade do pico $\sim 2 G_0$ (figura 8.5a).
- Leve deslocamento lateral da posição dos picos (~ 2 e $3 G_0$) para menores valores de condutância (indicado por setas na figura 8.5b).
- Desdobramento notório do pico $\sim 2 G_0$, gerando dois sub-picos (figura 8.5b).

Essas mudanças no comportamento da condutância podem ser interpretadas adequadamente com o auxílio das observações estruturais de HRTEM:

- A redução de intensidade do pico situado em $\sim 2 G_0$ (ou aumento relativo do pico em $1 G_0$) é atribuída a ocorrência do aumento da formação de CA's a baixa temperatura. Pois, como descrito anteriormente, todos os NF's de ouro apresentam comportamento mecânico dúctil a ~ 150 K, evoluindo em CA's. Consequentemente, irá ocorrer um maior número de eventos de condutância $1 G_0$, levando ao aumento do pico correspondente em relação aos outros picos.
- O deslocamento lateral da posição dos picos em ~ 2 e $3 G_0$ é atribuído à formação de defeitos planares nos NF's ou nas suas extremidades durante o processo de deformação mecânica. Sabe-se que estes defeitos se comportam como agentes retro-espalhadores de elétrons [1]; assim, é esperado que o transporte eletrônico (condutância) diminua devido à existência de defeitos estruturais.
- O desdobramento do pico situado próximo de $2 G_0$ indica a formação de NF's com novas estruturas estáveis durante a sua evolução estrutural. A seção 8.3.1 discute mais detalhadamente este comportamento.

8.2.2. Medidas de Condutância de Nanofios de Prata

A figura 8.6 mostra curvas típicas de condutância adquiridas durante a deformação mecânica de NF's de prata à temperatura ambiente e a aproximadamente 150 K. Observa-se que as curvas de condutância apresentam caráter discreto com patamares espaçados por saltos abruptos, como também foi observado na condutância de NF's de ouro.

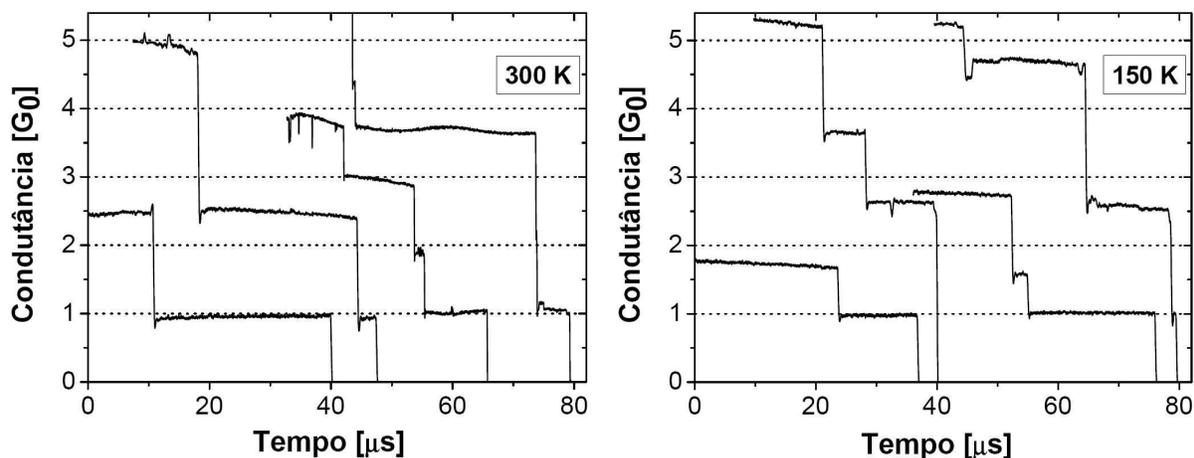


Figura 8.6 Curvas típicas de condutância adquiridas durante a deformação mecânica de NF's de prata a aproximadamente 300 K e 150 K.

A figura 8.7 mostra GH's gerados a partir de 500 curvas de condutância associadas a NF's de prata obtidos a aproximadamente 300 e 150 K. O GH obtido a partir de curvas medidas a aproximadamente 300 K (figura 8.7a) apresenta dois picos predominantes situados em aproximadamente 1 e 2,5 G_0 e um terceiro pico bem largo entorno de 4 G_0 . Nota-se ainda que o pico situado próximo de 1 G_0 é mais estreito que o pico em aproximadamente 2,5 G_0 .

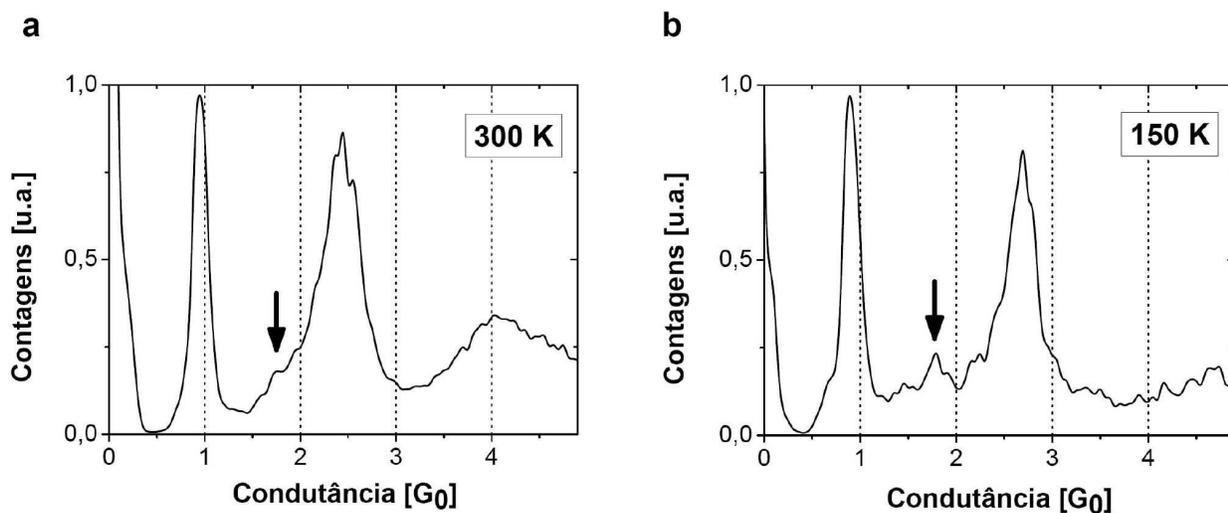


Figura 8.7 Histogramas globais de condutância associados ao comportamento da condutância de NF's de prata deformados mecanicamente a ~ 300 K (a) e 150 (b) K. As flechas indicam um pequeno pico em 1,8 G_0 .

Por outro lado, o GH associado a medidas realizadas a aproximadamente 150 K (figura 8.7b) apresenta unicamente dois picos predominantes e bem estreitos situados aproximadamente em

1 e 2,7 G_0 . Observe-se também o aparecimento mais evidente de um pequeno pico situado próximo de 1,8 G_0 (indicado por uma flecha). Nota-se também que o pico entorno de 4 G_0 quase desaparece (alargamento significativo).

Os resultados apresentados acima mostram claramente mudanças significativas no comportamento da condutância associada aos NF's de prata em função da temperatura. Dessas mudanças observadas em condições de baixa temperatura (~ 150 K) pode-se destacar:

- Leve aumento da intensidade do pico 1 G_0 em relação aos outros picos; em particular em relação ao pico entorno de 4 G_0 .
- Formação evidente de picos estreitos situados em torno de 1,8 e 2,7 G_0 .
- Redução significativa do pico situado em 2,5 G_0 no GH obtido a 300 K.

Com o auxílio das observações estruturais de HRTEM pode-se interpretar que:

- O aumento da intensidade do pico 1 G_0 em relação aos outros picos está associada ao fato que a formação de CA's aumenta a baixa temperatura, principalmente, devido ao fato que nanotubos de prata evoluem para CA's a ~ 150 K.

O aparecimento de novos picos envolvem a formação de NF's de prata que apresentam novos arranjos atômicos durante o processo de deformação mecânica. Contudo, não foram observados novos arranjos atômicos de NF's durante nossos estudos de HRTEM. Apresentamos na seção seguinte uma proposta para estabelecer a correlação entre arranjo atômico e condutância.

8.3. Correlação entre Arranjo Atômico e Condutância

No intuito de correlacionar as informações experimentais do arranjo atômico e da condutância de NF's metálicos obtidos por técnicas independentes, diversos estudos utilizaram cálculos teóricos de condutância [5-7,15]. Em particular, Rego *et al.* [5] propuseram arranjos atômicos estáveis à temperatura ambiente para NF's de ouro, prata e cobre e posteriormente calcularam o seus valores correspondentes de condutância [5,6,15]. Nesta tese, o mesmo procedimento de correlação é adotado. Os cálculos foram realizados em colaboração com o Prof. D. Galvão e P. Autreto do IFGW-UNICAMP.

8.3.1. Nanofios de Ouro

Os arranjos atômicos propostos por Rego *et al.* para NF's de ouro deformados ao longo das três únicas direções cristalográficas ([111], [110] e [100]) foram utilizados como extremidades dos NF's. Os valores de condutância destas configurações foram associados aos picos ~ 2 e 3 G_0 do

GH de condutância (figura 8.5). A partir de cada uma das configurações propostas, foram introduzidos defeitos planares para examinar a sua influência no transporte. Uma destas configurações apresenta um defeito planar em um dos contatos do NF, enquanto a outra configuração apresenta defeitos em ambos os contatos (ver esquemas da figura 8.8a). A condutância foi calculada teoricamente em função da energia para cada uma das três configurações mediante o procedimento introduzido por Emberly and Kirzenow, baseado na teoria de Hückel [6].

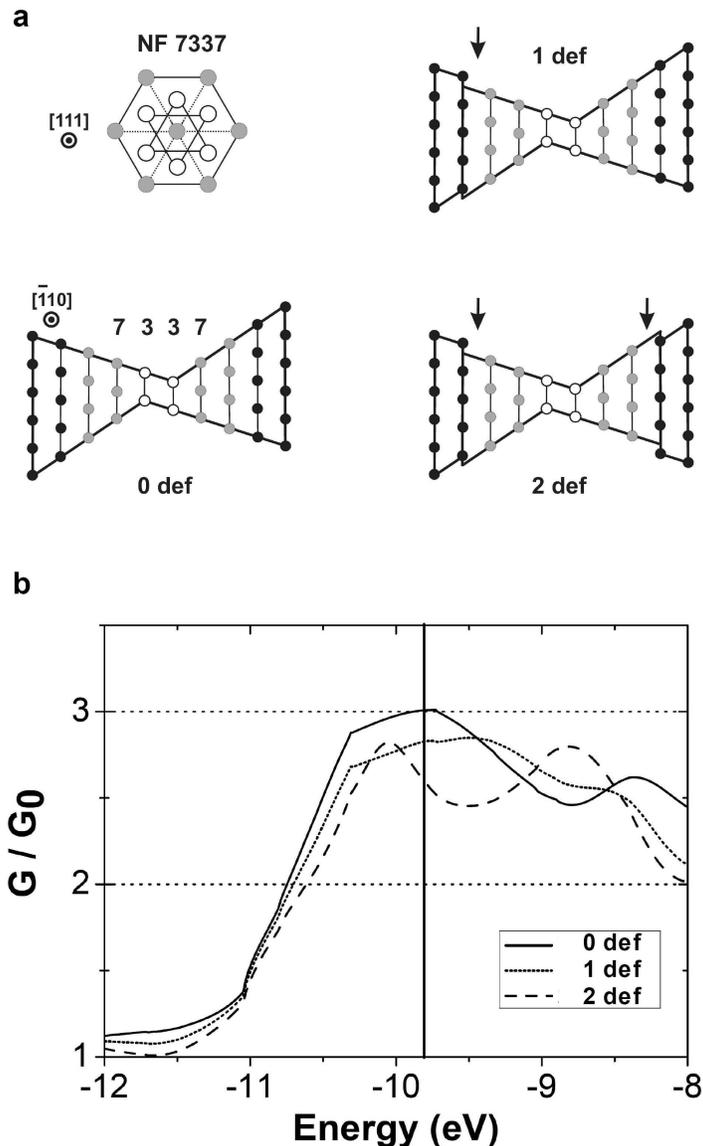


Figura 8.8 (a) Esquema das vistas laterais dos NF's [111] propostos. Nota-se também a seção transversal que mostra a morfologia do NF entorno da constrição. Ver texto para explicação. A posição dos defeitos planares incorporados nas extremidades dos NF's são indicado por setas. **(b)** Curvas da condutância quântica em unidades de $1 G_0$ em função da energia para as três configurações apresentadas em (a). A linha vertical indica a energia de Fermi.

Para ilustrar o efeito dos defeitos na condutância, resumidamente, apresentamos o resultado associado a um NF [111] (ver figura 8.8). Outras configurações correspondentes a NF's [100] e NF's [110] também foram analisadas e estão apresentadas na publicação associada a este capítulo, no Apêndice VI. A figura 8.8a mostra os esquemas das configurações propostas para um NF [111]. Os esquemas apresentam uma vista da seção transversal de uma ponta do NF e as vistas laterais dos NF's com e sem defeitos. Mantendo a nomenclatura estabelecida por Rego *et al*, o NF [111] mostrado aqui é denotado por NF 7337, baseado no número de átomos que compõe cada plano situado na constricção. O NF 7337 é formado por dois planos hexagonais e dois planos triangulares onde cada um é formado por 7 e 3 átomos, respectivamente (seção transversal da figura 8.8a). As configurações com defeitos são denotados por “1def” e “2def”, enquanto a configuração sem defeito é denotada por “0def”. É importante lembrar que os defeitos planares foram gerados mediante o deslizamento de um bloco compacto FCC do NF sobre planos (111) ao longo da direção [112] (Capítulo 4).

A figura 8.8b mostra um gráfico contendo três curvas de condutância calculadas. Nota-se que o valor da condutância em torno da energia de Fermi para as configurações sem defeito é $\sim 3 G_0$; observam-se diminuições significativas na condutância, da ordem de $0,1 - 0,2 G_0$ quando defeitos estão presentes. Estes resultados estão de acordo com a nossa intuição física, pois defeitos planares incorporados nas extremidades devem comportar-se como regiões de espalhamento onde a onda eletrônica incidente é retro-espalhada, produzindo, desta forma, uma diminuição no transporte eletrônico. Deste modo, estes resultados confirmam quantitativamente a nossa interpretação associada à diminuição da condutância nos NF's de ouro a baixa temperatura.

Outra variação no comportamento da condutância foi o desdobramento do pico situado em $\sim 1,7 G_0$ em dois picos situados em $\sim 1,6$ e $1,8 G_0$ (seção 8.2.1 – figura 8.5), efeito mais evidente em medidas a baixa temperatura. A partir da análise dos milhares de curvas de condutância foi possível identificar muitas curvas com o perfil apresentado na figura 8.9a, que mostra a formação de patamares consecutivos próximos de $\sim 1,6$ e $1,8 G_0$. Isto indica a formação de duas configurações estruturais estáveis adotadas por um mesmo NF durante seu alongamento. Rego *et al*. propuseram duas possíveis configurações para um NF [110] cuja condutância é próxima de $2 G_0$ [6]. Estas configurações denotadas por 2/0 e 1/1 são mostradas na figura 8.9b e correspondem a duas cadeias lineares de átomos em paralelo. Na estrutura 2/0 os átomos formam um arranjo quadrado e as cadeias paralelas estão espaçadas por uma distância cujo valor é a distância entre primeiros vizinhos. Na estrutura 1/1 os átomos formam um arranjo triangular e as cadeias paralelas estão

espaçadas por uma distância cujo valor é menor do que a distâncias entre primeiros vizinhos, tornando a estrutura mais compacta. É intuitivo pensar que a configuração 2/0 representa um arranjo atômico do NF [110] que evolui para a configuração 1/0 devido a que uma linha de átomos se movimenta longitudinalmente induzido pela tensão mecânica. Os cálculos teóricos de condutância para estes arranjos são mostrados na figura 8.9c e para os NF's denotados por 2/0 e 1/1 os valores de condutância calculados são $\sim 1,9$ e $1,6 G_0$, respectivamente. Estes valores correspondem muito bem para os picos situados em $\sim 1,8$ e $1,6 G_0$ nas medidas experimentais.

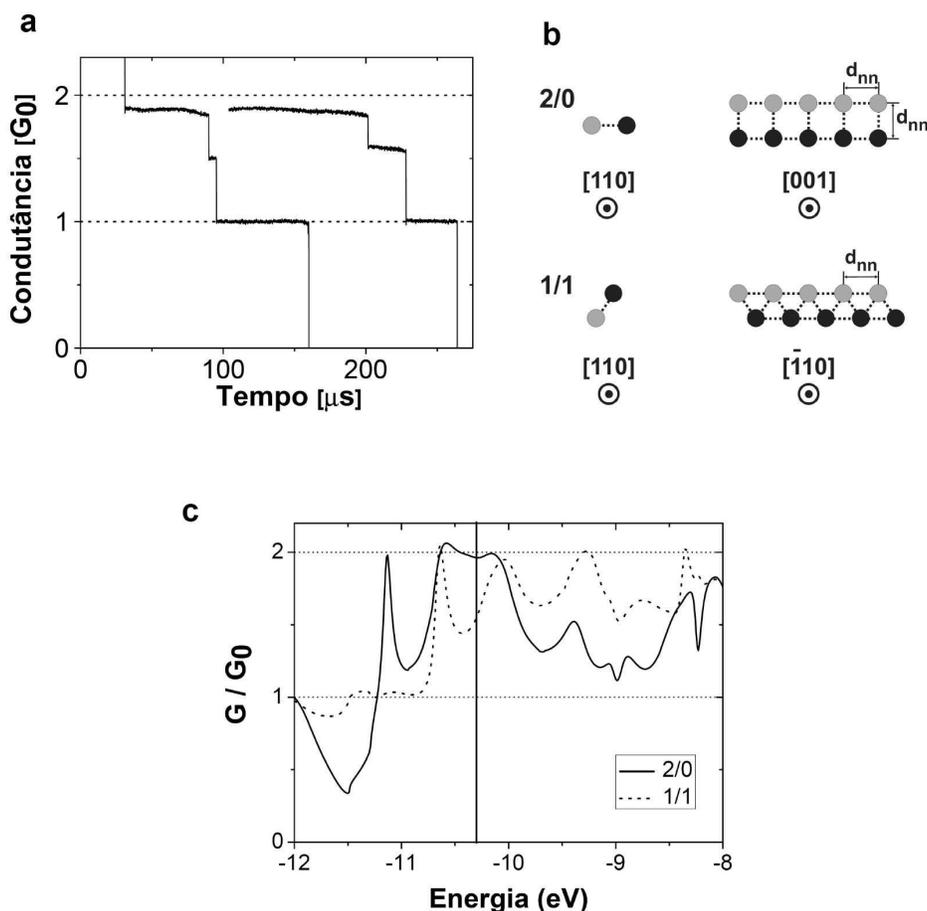


Figura 8.9 (a) Curvas da condutância de NF's de ouro. Nota-se o aparecimento de patamares consecutivos situados próximos de $\sim 1,6$ e $1,8 G_0$. (b) Esquema de NF's [110]. A vista da seção transversal (**lado esquerdo**) e a vista lateral (**lado direito**) mostram que os NF's são compostos por duas cadeias de átomos paralelas. (c) Curvas da condutância quântica obtidas teoricamente em unidades de $1 G_0$ e em função da energia, para as duas configurações apresentadas em (b). A linha vertical indica a energia de Fermi.

8.3.2. Nanofios de Prata

Os GH's associados ao comportamento da condutância de NF's de prata mostraram uma

variação significativa em função da temperatura. A 300 K, dois picos situados em torno de 1 e 2,5 G_0 são proeminentes; enquanto que a 150 K destacam-se dois picos proeminentes em ~ 1 e 2,7 G_0 , além de um pequeno pico em $\sim 1,8 G_0$. O nosso grupo mostrou, mediante estudos de correlação, que o pico em 2,5 G_0 no GH (a 300 K) poderia ser gerado por um NF deformado ao longo da direção [110], o qual apresenta um arranjo atômico cuja secção transversal é triangular [5]. Também, foi proposta uma sequência para a evolução estrutural deste NF [110] à temperatura ambiente, o qual poderia evoluir em duas cadeias paralelas de átomos e, finalmente, em uma cadeia suspensa de átomos. Deste modo, a condutância para esta sequência de arranjos atômicos seria: 2,5 $G_0 \rightarrow 1,8 G_0 \rightarrow 1 G_0$. Nota-se que estes valores de condutância aparecem no GH (300 K), sendo a intensidade do pico $\sim 1,8 G_0$ pequena (figura 8.7a).

No GH adquirido a baixa temperatura (150 K) um novo pico estreito situado em 2,7 G_0 se torna preponderante, que não poderia ser considerado como a evolução do pico em 2,5 G_0 porque defeitos induziriam uma diminuição do valor de condutância. Assim, concluímos que o pico em 2,7 G_0 deve estar associado à formação de uma nova estrutura energeticamente favorável. Então, uma nova sequência de arranjo atômico de prata deve ser gerada durante o processo de deformação mecânica a 150 K. Isto leva a considerar o favorecimento da formação de NF's de prata em outras direções cristalográficas. De acordo as observações de HRTEM, a formação de NF's de prata a longo da direção [100] é um evento muito frequente, onde NF's de morfologia tubular e bi-piramidal são gerados (seção 8.2).

A figura 8.9 mostra uma sequência de arranjos associados à evolução estrutural de um nanotubo de secção transversal quadrada com dimensão de um parâmetro de rede, conforme visto nos experimentos de HRTEM (Capítulo 5). A figura 8.9a mostra uma vista lateral (lado esquerdo) e uma vista da seção transversal (lado direito) do tubo, cuja estrutura é formada pelo empilhamento ($4_A/4_B$) de dois planos diferentes (indicado por cores preto e branco, respectivamente) contendo 4 átomos cada. A figura 8.9b mostra uma configuração que representa o tubo em condição de cisalhamento, gerada pelo deslizamento transversal compacto sobre os planos que contém 4 átomos. Nota-se que este comportamento induz a formação de novas superfícies (figura 8.9b – lado esquerdo) e diminui a secção transversal da região de contato do NF (figura 8.9b – lado direito). Deve-se mencionar que este comportamento foi observado nas imagens de HRTEM, conforme mostrado na figura 5.1 (Capítulo 5). Finalmente, a figura 8.9c mostra um arranjo onde um contato com um único átomo é formado.

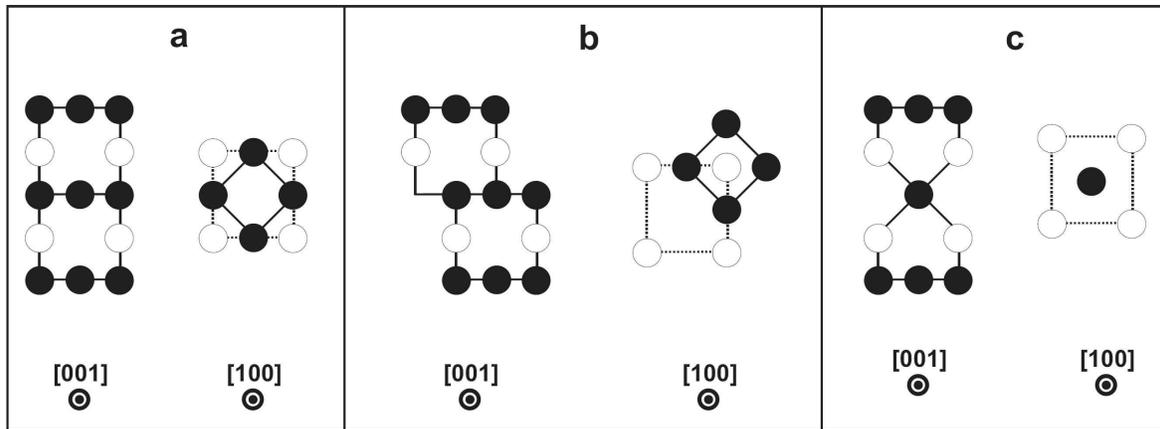


Figura 8.9 Esquemas de arranjos atômicos associados à evolução estrutural de um nanotubo de prata. (a) Vista lateral (**lado esquerdo**) e da seção transversal (**lado esquerdo**) do arranjo atômico do tubo. (b) Esquema proposto para o nanotubo sob condição de cisalhamento. Nota-se que a seção de transversal (lado direito) na constrição é reduzida significativamente. (c) Esquema proposto para a formação de um contato atômico gerado a partir do nanotubo.

O cálculo da condutância do tubo corresponde a um valor aproximado de $3,6 G_0$ [14]. Além disso, o arranjo atômico correspondente ao tubo sob cisalhamento (figura 8.9b) pode representar um candidato responsável pela formação do pico $2,7 G_0$ no GH. Se considerarmos o conceito de que a condutância é proporcional à seção transversal do NF (modelo de Sharvin [1]), seria esperado que este arranjo apresentasse um valor de condutância menor do que $3,6 G_0$ devido à redução da seção transversal da região de contato. Finalmente, a configuração que apresenta um contato atômico deve, certamente, apresentar um valor de $1 G_0$ [1].

A figura 8.10 mostra os arranjos atômicos associados a NF's [100] de morfologia bipiramidal. Duas sequências de evolução estrutural para NF's [100] são propostas, a saber:

- $9/4/9 \rightarrow 9/4/4/9 \rightarrow 9/4/1/4/9$ (figura 8.10a).
- $9/4/9 \rightarrow 3/3/3 \rightarrow 2/2/2$ (figura 8.10b).

A primeira sequência (figura 8.10a) foi proposta por Rego *et al.* [6] para NF's [100] de ouro e gerou a seguinte sequência de valores de condutância: $4,5 G_0 \rightarrow 3 G_0 \rightarrow 1 G_0$, respectivamente. É importante mencionar que estes NF's apresentam contatos piramidais de facetas (111) de base quadrada. Considerando NF's de prata, a estrutura eletrônica e a morfologia das extremidades do NF mudam; então, é esperado que esta sequência apresente variações nesses valores de condutância. Deste modo, o arranjo $9/4/4/9$ desta sequência deve apresentar um valor de condutância de $\sim 3 G_0$, sendo assim um provável candidato responsável pela formação do pico $2,7 G_0$ no GH.

A segunda sequência mostrada na figura 8.10b representa outra proposta para a evolução estrutural de um NF [100], construída enfatizando a formação de facetas (100) as quais se tornam mais favoráveis em nanoestruturas de prata [5]. Deste modo, NF's de prata que apresentam seções transversais quadradas ou retangulares são gerados (figura 8.10b – lado direito). Os cálculos de condutância destes arranjos atômicos devem ser realizados no intuito de poder correlacioná-los com a informação sobre o comportamento da condutância de NF's deformados a ~ 150 K apresentados no GH (picos 1,8 e 2,7 G_0). Além disso, mais estudos de HRTEM de NF's de prata devem ainda ser realizados a baixa temperatura (~ 150 K) para identificar os arranjos propostos para NF's de morfologia bi-piramidal. Estes estudos estão sendo ainda desenvolvidos.

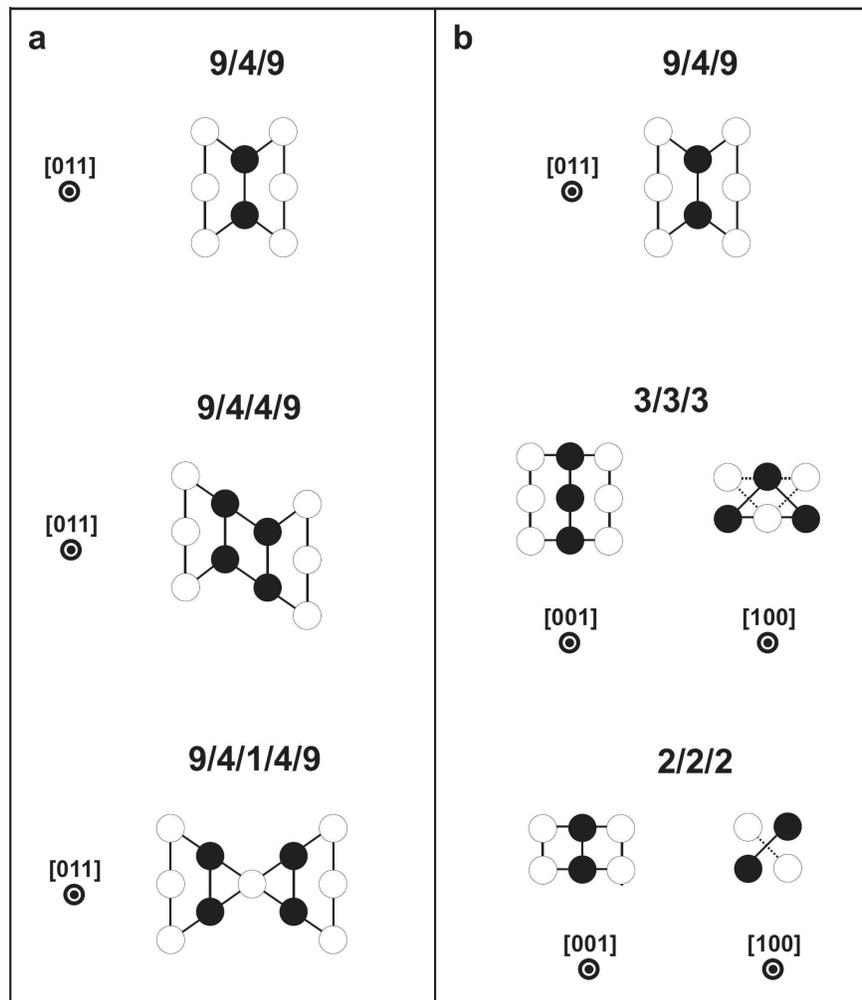


Figura 8.10 Esquema de arranjos atômicos propostos para a evolução de NF's [100]. (a) Sequência proposta por Rego *et al.* [6] onde se pode observar que os NF's [100] mantêm a morfologia bi-piramidal. (b) Sequência de arranjos onde se enfatiza a formação de NF's com facetas (100), que induz a formação de NF's com seções transversais quadradas e retangulares (**lado direito**).

8.4. Conclusão

Do ponto de vista do transporte, a condutância de NF's de ouro e prata varia substancialmente em função da temperatura. Intuitivamente, as variações no comportamento da condutância estão diretamente correlacionadas com as modificações estruturais do arranjo atômico de NF's induzidas pelos efeitos térmicos. A análise comparativa entre os GH's associados ao comportamento da condutância de NF's de ouro e prata obtidos a ~ 300 K e 150 K apresentados nesta tese e os resultados obtidos a 4 K apresentados por outros grupos [8-10] (figura 2.6), indicaram que à medida que a temperatura é reduzida até 4 K, existe uma tendência de formar GH semelhantes entre NF's de ouro e prata, cujos picos apresentam variações de intensidade e estão situados quase nas mesmas posições ($\sim 1, 2$ e $3 G_0$).

A tendência na semelhança entre GH's pode ser atribuída ao fato de que a baixíssimas temperaturas existe um incremento considerável da formação de defeitos estruturais em NF's metálicos de dimensões atômicas. Nestas condições os defeitos devem manter-se bloqueados e não podem ser recombinados rapidamente devido à baixa energia térmica do sistema, mantendo assim uma estrutura com alta densidade de defeitos. Este efeito estrutural deve induzir a formação de NF's metálicos cujos arranjos atômicos são bastante semelhantes, gerando valores de condutância similares.

Desta forma, este estudo dos efeitos térmicos no arranjo atômico de NF's metálicos gerou informações que permitiram interpretar coerentemente as medidas de condutância e prever o comportamento do transporte em NF's metálicos a temperaturas menores do que ~ 150 K. Certamente, estas informações experimentais permitirão contribuir para o melhor entendimento das propriedades físicas de NF's metálicos sob deformação mecânica e, em particular, gerar um modelo físico único que permita interpretar corretamente todas as medidas experimentais de NF's metálicos reportadas até hoje.

8.5. Sumário

Em resumo, o estudo estrutural do processo de deformação mecânica de NF's de ouro a baixa temperatura indicou mudanças significativas. A 300 K, NF's de ouro são cristalinos e não apresentam defeitos e NF [110] apresentam comportamento quebradiço; enquanto que a 150 K, NF's de ouro apresentam defeitos planares e NF [110] evoluem em AC's. Para NF's de prata, não foi observada a formação de defeitos, contudo foi observada a formação de um nanotubo de prata que quebra abruptamente a 300 K mas evolui em CA a ~ 150 K.

Do ponto de vista do transporte, o comportamento da condutância associado aos NF's de ouro e prata muda significativamente a ~ 150 K. Essa variação foi determinada pela mudança de posição e de intensidade dos picos nos GH's. No caso de NF's de ouro, os picos ~ 2 e $3 G_0$ apresentam uma movimentação lateral para valores menores de condutância e uma diminuição da intensidade. No caso da prata, a intensidade do pico $1,8 G_0$ aumenta significativamente, enquanto a intensidade do pico em torno de $4 G_0$ diminui substancialmente. Além disso, ocorre o aparecimento de um novo pico estreito situado em torno de $2,7 G_0$.

A correlação entre arranjo atômico e condutância de NF's de ouro e prata foi realizada mediante o cálculo teórico da condutância. Em particular, foi analisada a influência dos defeitos no transporte eletrônico que induzem uma diminuição da condutância de NF's de ouro. Estes resultados estão de acordo com as observações experimentais de condutância.

9

Conclusões e Perspectivas

A compreensão das propriedades mecânicas e elétricas de um pequeno volume de matéria representa um tema fundamental da nanociência e nanotecnologia que motivou este trabalho de tese. Nesta tese, focamos nosso estudo em nanofios metálicos gerados por alongamento, pois o procedimento experimental de sua formação representa um cenário que permite estudar processos associados a suas propriedades mecânicas e elétricas (transporte eletrônico).

Para a realização experimental destes estudos foram utilizadas duas técnicas: a microscopia eletrônica de transmissão (HRTEM), para estudar os aspectos atomísticos associados ao processo de deformação mecânica, e um sistema de quebra de junções mecanicamente controlada (MCBJ) operado em ultra alto vácuo, para o estudo do transporte eletrônico, em particular a condutância quântica. Um dos objetivos desta tese foi estudar a influencia dos efeitos térmicos nas propriedades mecânicas e elétricas, assim, experimentos foram realizados a 300 K e 150 K.

As conclusões deste trabalho de tese são agrupadas em duas partes, uma referente às propriedades mecânicas e outra ao transporte eletrônico. Em relação à primeira, mostramos que o tamanho e a forma do NF têm um papel fundamental na definição nos mecanismos de deformação

ativos. A deformação ocorre mediante deslizamentos compactos induzindo a formação de degraus de superfície. Devido ao tamanho reduzido, a energia de superfície é o fator dominante na energética do processo de deformação. Além disso, as barreiras de energia de recombinação de defeitos planares diminuem tanto que a energia térmica do sistema pode ser suficiente para induzir a recombinação espontânea de defeitos. A forma e o tamanho podem gerar efeitos de anisotropia na resposta mecânica induzindo resposta mecânica diferente para tração e compressão.

Conclui-se também que a minimização de energia de superfície e a contribuição de energia elástica se manifestam fortemente durante a deformação de NF's. Os arranjos atômicos dos NF's devem satisfazer critérios de minimização de energia de superfície, além da contribuição da energia elástica. A contribuição destes dois fatores pode induzir a formação de estruturas anômalas, como foi mostrada neste estudo mediante a formação de um nanotubo de secção transversal quadrada mediante o alongamento de junções de prata. Além disso, nanofios de ligas bi-metálicas de ouro e cobre também mostraram a importância da minimização de energia de superfície em nanoestruturas. Nestes nanosistemas, eventos de segregação são induzidos pelas diferenças entre as energias de superfície do ouro e do cobre.

Cadeias suspensas de átomos representam o menor sistema unidimensional que pode ser gerado a partir de NF's metálicos. A análise detalhada da composição de gases no ambiente onde as cadeias são geradas sugere que a origem de distâncias anômalas observadas em experimentos de HRTEM está associada à incorporação de átomos de carbono.

Em relação à condutância de NF's, foi mostrado que modificações estruturais substanciais do arranjo atômico ocorrem em função da temperatura e influenciam o comportamento da condutância. Isto leva a pensar que NF's gerados por alongamento apresentem maior quantidade de defeitos estruturais em condições de baixas temperaturas (nitrogênio líquido, hélio líquido). Conseqüentemente, com a influência da temperatura novos arranjo atômicos se tornam favoráveis o que se manifesta nos valores observados de condutância de NF's metálicos. Por tanto, a interpretação de resultados obtidos em diferentes condições de temperatura e pressão devem ser cuidadosamente comparadas e interpretadas levando sempre em conta os efeitos estruturais na deformação mecânica dos NF's.

Resumidamente, os estudos desenvolvidos neste trabalho de tese mostraram a importância de estudar o arranjo de atômico de NF's metálicos gerados por alongamento e a sua influência no processo de deformação mecânica e na condutância quântica. Os resultados apresentados nesta tese representam um conjunto de valiosa informação experimental quantitativa, que deve contribuir no

desenvolvimento de modelos teóricos mais precisos que permitam descrever coerentemente as propriedades mecânicas e de transporte em NF's.

Como perspectivas, a investigação na área de NF's metálicos sob deformação ainda apresentam muitas questões em aberto. Dentro delas podemos mencionar: (i) O entendimento dos mecanismos de deformação mecânica de NF's metálicos que apresentem diferentes estruturas cristalinas (BCC, HCP). (ii) Estudo dos processos atomísticos da deformação mecânica de NF's de ligas bi-metálicas a diferentes temperaturas. Variações no comportamento estrutural devem ser induzidas devido às mudanças no processo de difusão de diferentes espécies químicas. (iii) Estudo experimental dos efeitos estruturais da condutância de NF's magnéticos a baixas temperaturas em um ambiente de ultra alto vácuo extremo. Este estudo permitirá realizar medidas confiáveis em matérias altamente reativos (i.e. metais de transição) e esclarecer controvérsias na área de transporte de spin (spintronica).

A compreensão profunda das propriedades físicas de NF's requer a combinação de técnicas que permitam o estudo simultâneo da deformação de NF's com resolução atômica resolvida no tempo e em função da temperatura, em conjunto com medidas da condutância e da força de alta precisão. De fato, estes estudos *in situ* e simultâneos das propriedades mecânicas e elétricas representam um dos maiores desafios da nanociência. Certamente, o uso de microscópios eletrônicos de ultima geração equipados com tecnologia de correção de aberração esférica, que permite atingir resolução sub-angstrom ($0,5 \text{ \AA}$) [1], e com câmaras de alta resolução temporal (400 quadros por segundo) [2], deve permitir estudar os aspectos atomísticos em nano-escala. Porém, o desenvolvimento de porta-amostras, capazes de realizar medidas de alta precisão da força e do transporte em nanoestruturas, é fundamental para o estudo da correlação entre o arranjo atômico e propriedades físicas e químicas de nanosistemas. Isto permitirá responder questões em aberto na área da nanociência ou ter acesso a fenômenos físicos que ocorrem em nano-escala.

Apêndices

Apêndice I

A transferência de energia de um elétron incidente para um volume de matéria pode ocorrer mediante dois processos: (1) espalhamento elástico (interação elétron - núcleo atômico) e (2) espalhamento inelástico (interação elétron – elétron) [1].

1. Energia Transferida no Espalhamento Elástico

O espalhamento elástico de elétrons incidentes de alta energia ($\sim \text{KeV}$) é gerado fundamentalmente pelo campo eletrostático dos núcleos dos átomos. Embora, este processo seja denominado elástico e implique uma perda de energia desprezível, é importante mencionar que em geral, ocorre transferência de energia dos elétrons para os núcleos atômicos. Esta quantidade máxima de energia transferida (E_{max}) é proporcional à energia do elétron incidente e inversamente proporcional à massa do núcleo do átomo [2]. A figura I.1 mostra três curvas correspondentes às máximas energias transferidas para núcleos de átomos de ouro, prata e cobre, em função da energia do elétron incidente no espalhamento elástico. Nota-se que um elétron de energia de 300 KeV, que é a energia típica usada nos experimentos, pode transferir até uma quantidade de energia igual a 4,3, 8 e 13,3 eV para núcleos de ouro, prata e cobre, respectivamente. Estes valores são quatro ordens de grandeza inferiores ao valor da energia dos elétrons incidentes, porém, podem ser considerados valores significativos para induzir movimentação de átomos, como por exemplo, remoção de átomos da superfície (“sputtering”) e/ou difusão superficial.

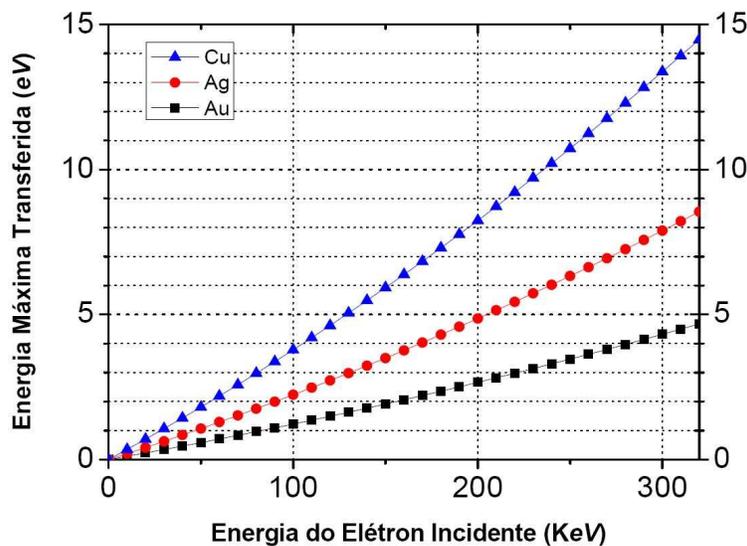


Figura I.1 Curvas da energia máxima transferida em espalhamento elástico em função da energia do elétron incidente para átomos de ouro, prata e cobre.

Se a energia transferida é maior do que a energia de deslocamento atômico (E_d , energia necessária para deslocar um átomo), então, a interação do feixe de elétrons com sólido pode movimentar um átomo permanentemente para uma nova posição no interior ou na superfície do sólido ou fora dela, gerando modificações estruturais. A este tipo de interação denomina-se processo “knock-on” e esses efeitos podem se tornar mais preponderantes para um pequeno número de átomos ou quando o sólido apresenta pequenas dimensões.

A tabela I.1 mostra os valores necessários de energia (E_d), para induzir movimentações atômicas no interior do sólido (E^{bulk}), para removê-los da superfície do sólido (E^{sputt}) e para difundir-los na superfície (E^{dif}). Nota-se que há dois valores de energia de sputtering associados às dimensões das superfícies, $E^{sputt,M}$ e $E^{sputt,N}$, os quais estão associados a superfícies micro-macroscópicas e nanométricas, respectivamente. A energia necessária para remover um átomo de uma superfície metálica nanométrica ($E^{sputt,N}$) é geralmente menor do que a energia para removê-lo de uma superfície “macro-microscópica” ($E^{sputt,M}$). Esta redução está provavelmente associada à sua menor dimensão e pequena quantidade de átomos na superfície. Os valores de $E^{sputt,M}$ apresentados correspondem a valores estimados a partir da energia de sublimação térmica (E_S), considerando o número médio de ligações entre átomos vizinhos localizados na superfície [3], tal valor estimado é $5/3 E_S$. Os valores de $E^{sputt,N}$ foram considerados ser da ordem das energias de sublimação, onde eles representam um valor médio das energias de ligação dos átomos da superfície de nanoestruturas.

	Au	Ag	Cu
E^{bulk} (eV)	33 [1]	15 [4]	19 [1]
$E^{sputt,M}$ (eV)	6,3 [3]	4,8 [3]	5,8 [3]
$E^{sputt,N}$ (eV)	3,8 [3]	2,9 [3]	3,5 [3]
E^{dif} (eV)	0,9 [5,6]	0,3 [6]	0,3 [7]

Tabela I.1 - Valores de energia para realizar deslocamentos atômicos para ouro, prata e cobre.

A partir da tabela I.1, podemos inferir que deslocamentos atômicos dentro dos sólidos (Au, Ag, Cu) não podem ser gerados porque a energia transferida por elétrons (300 KeV) não é suficiente para induzi-los. Porém, eventos como “sputtering” e difusão superficial podem ocorrer nesta condição de irradiação. Observa-se que eventos de “sputtering” podem ocorrer em macro-micro

superfícies de prata e cobre, mas não em ouro porque a energia máxima transferida (4.3 eV) é menor do que a $E^{sputt, M}$. Por outro lado, eventos de “sputtering” em nanosuperfícies de ouro, prata e cobre podem ocorrer, porque a energia transferida é maior do que as energias de ligação entre os átomos localizados nas superfícies $E^{sputt, N}$ [3]. Finalmente, deslocamentos com transferências de pequenas energias não produzem “sputtering”, porém, tais quantidades podem ser suficientes para induzir difusão superficial. Os átomos permanecem na superfície e migram, se sua energia térmica excede o valor da energia de ativação para migração, que são décimos de eV.

1.1. Seções de Choque de Deslocamento Atômico

O parâmetro que determina as taxas de deslocamento atômico, devido ao processo de irradiação, é a seção de choque de deslocamento. Este parâmetro está associado à probabilidade de produzir um deslocamento atômico e pode ser estimado aproximadamente a partir da seção de choque diferencial de espalhamento (Rutherford). A integral desta expressão para todo ângulo ou em um intervalo de energia (E_{min} , E_{max}) permite determinar a seção de choque total de deslocamento. E_{min} pode ser considerada como a energia necessária para gerar o deslocamento atômico (E_d), enquanto que, E_{max} é dada pela máxima energia transferida durante o processo de espalhamento [1,3]. Sendo assim, a expressão obtida para a seção de deslocamento atômico [3] é:

$$\sigma_d = \pi F Z^2 r^2 [(E_{max}/E_{min}) - 1]$$

onde, $F = (1 - v^2/c^2)/(v^4/c^4)$ representa um termo relativístico (v é a velocidade do elétron), Z é o número atômico e $r = 2,81$ fm é o “raio clássico” de um elétron [3].

A figura I.2a mostra as seções de choque associadas aos processos de deslocamento atômico dentro de sólido, em função da energia do elétron incidente. As energias de “threshold” são indicadas por setas. Nota-se que elétrons de altíssimas energias (> 400 KeV) são necessários para induzir a movimentação de um átomo para uma posição intersticial no interior do sólido, gerando desta maneira defeitos pontuais (ex. Par de Frenkel). Em particular observa-se que para o caso do ouro, energias superiores a $1,3$ MeV são necessárias para gerar tais deslocamentos atômicos. Assim, os elétrons de 300 KeV utilizados em nossos estudos experimentais não deveriam induzir este tipo de deslocamento atômicos.

A figura I.2b corresponde à seção de choque total de “sputtering” em função da energia do elétron incidente. Os valores de energia de deslocamento (E_d) utilizados neste cálculo correspondem às energias de “sputtering” ($E^{sputt, M}$) em superfícies macro-microscópicas. Nota-se que a seção

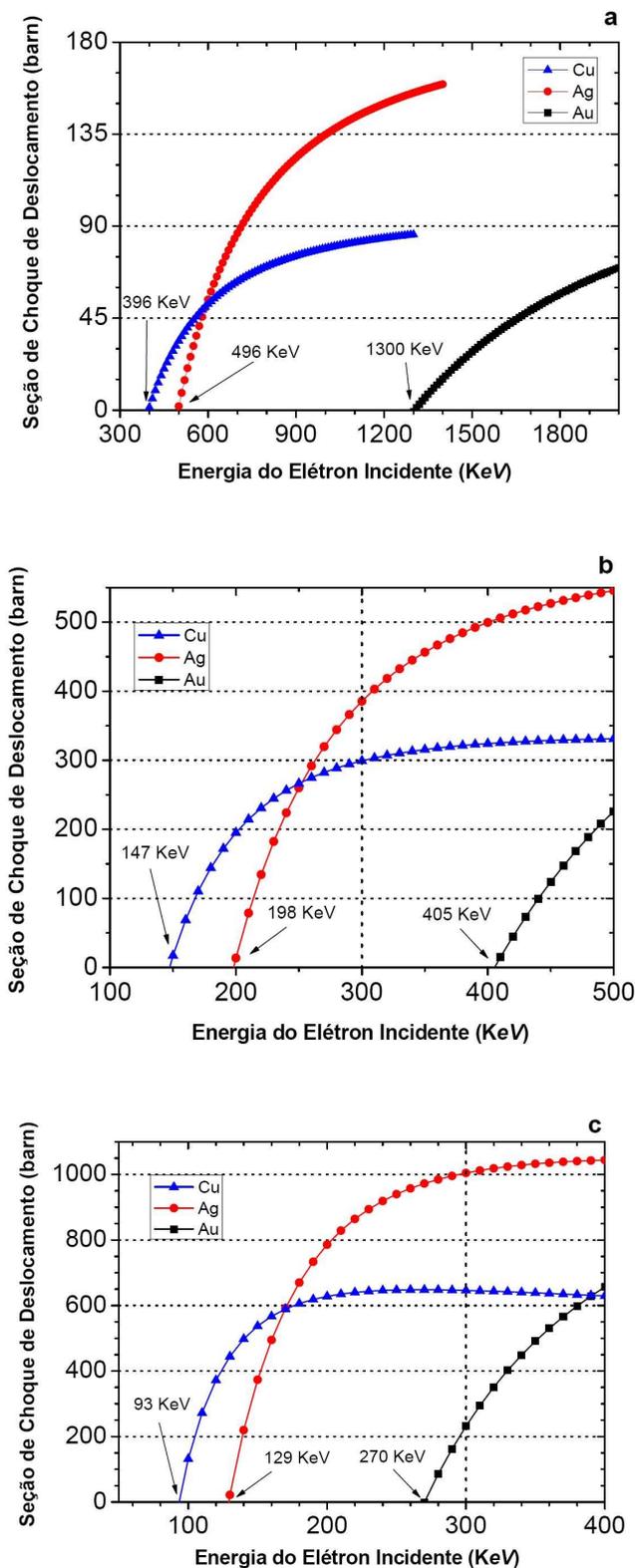


Figura I.2 Seção de choque associados a deslocamentos atômicos no interior do sólido **(a)** e a eventos de “sputtering” em uma superfície macroscópica **(b)** e nanométrica **(c)**, respectivamente. As seções foram calculadas para ouro, prata e cobre considerado o modelo de espalhamento elástico de Rutherford. As energias de “threshold” são indicadas por setas. Ver texto para explicação.

de choque é diferente de zero (centenas de barns) para prata e cobre quando são irradiados com elétrons de 300 KeV de energia (linha vertical tracejada). Nesta mesma condição de irradiação, a seção de choque de deslocamento é zero para o caso do ouro, o que implica a ausência de processos de “sputtering”. A ocorrência destes eventos de “sputtering” em ouro requer elétron de energias superiores a ~ 400 KeV. As energias de “threshold” são indicadas por setas.

A figura I.2c apresenta a seção de choque total de “sputtering” em função da energia do elétron incidente, onde foi considerada uma redução da energia de deslocamento atômico devido principalmente ao efeito do tamanho da superfície, que certamente induz um decréscimo na energia de ligação superficial entre os átomos. Observa-se que a seção de choque para os três elementos apresenta um aumento significativo (centenas de barns) em condições de irradiação de 300 KeV, diferentemente do comportamento observado no gráfico I.2b. Portanto, efeitos de “sputtering” podem ser induzidos em nanoestruturas de ouro, prata e cobre durante experimentos de HRTEM. As respectivas energias de “threshold” são indicadas por setas.

1.2. Taxas de Deslocamento Atômico por Sputtering

No intuito de quantificar os efeitos de “sputtering” durante o processo de aquisição de imagens de HRTEM, podemos estimar os rendimentos dos processos de “sputtering” (Y) e as taxas de deslocamento por “sputtering” (S). O parâmetro Y representa o número médio de átomos removidos por elétron incidente e é dado por $Y = N \cdot \sigma_d$, onde $N \sim 10^{19} \text{ m}^{-2}$ representa o número de átomos de superfície por unidade de área e σ_d é o valor da seção de choque de “sputtering”. O parâmetro S é representado por $Y \cdot j \cdot A / e$, onde j é a densidade de corrente, e é a carga do elétron e A é a área que esta sendo irradiada.

No processo de formação de NF's, uma região do filme de aproximadamente $\pi \cdot 400 \cdot 400 \text{ nm}^2$ de área foi irradiada com elétrons de 300 KeV, cuja densidade de corrente foi aproximadamente de 400 A/cm^2 (ou 4000 fA/nm^2). Os valores obtidos para Y e S são apresentados na tabela I.2.

Dos resultados obtidos observa-se que o rendimento do “sputtering” é maior no processo de radiação de filmes de prata do que de cobre, conseqüentemente, gerando uma taxa de “sputtering” maior. Também, nota-se que a seção de choque de deslocamento do ouro é zero, o que implica, que o processo de formação de NF's ocorre principalmente mediante mecanismos de difusão, enquanto que a formação de NF's de prata e cobre deve ocorrer através da combinação de processos de sputtering e difusão. Considerando que a formação de NF's de ouro ocorre principalmente mediante

difusão, então a geração de NF's deveria apresentar variações quando o filme de ouro é irradiado em baixas temperaturas, a qual induz mudanças no processo de difusão. De fato, essas variações foram observadas experimentalmente em filmes de ouro irradiados com elétrons de 300 KeV a 150 K, onde a formação de buracos no filme é um processo ineficiente.

	Au	Ag	Cu
σ (barn)	-	385	300
Y (átom/e⁻)	-	$3,8 \cdot 10^{-7}$	$3,0 \cdot 10^{-7}$
S (átom/s)	-	$4,7 \cdot 10^6$	$3,7 \cdot 10^6$

Tabela I.2 - Valores de σ , Y e S para superfícies micro-macroscópicas sendo irradiadas a 300 KeV.

Por outro lado, a incidência de radiação de elétrons sobre nanoestruturas, pode induzir um aumento na quantidade de eventos de “sputtering”, devido a que energia de ligação superficial pode ser menor. Desta maneira, os valores calculados das seções de choque de deslocamento devem aumentar o que implica uma maior probabilidade de remover um átomo da superfície da nanoestrutura (Figura I.2c). Assim, o número médio de átomos (N) removidos da superfície de um NF foi calculado para esta condição, com o intuito de quantificar os efeitos de “sputtering”. A energia dos elétrons utilizada nos experimentos é 300 KeV e o valor da densidade corrente é ~ 20 A/cm² (ou 200 fA/nm²), que implica uma taxa de dose de $\sim 1,3 \cdot 10^6$ e⁻/nm²/s. A tabela I.3 mostra os valores de Y, S, e N calculados para NF's de ouro, prata e cobre, onde foi considerado um tempo de exposição (t) de 5 e 10 segundos (tempo médio associado aos últimos estágios da ruptura de NF's) e uma área irradiada entre 0,5 - 1nm².

	Au	Ag	Cu
σ (barn)	230	1000	645
Y (átom/e⁻)	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$10 \cdot 10^{-7}$	$6,4 \cdot 10^{-7}$
S (átom/s)	0,1 - 0,2	0,6 – 1,3	0,4 – 0,8
t (s)	10	5	5
N (átom. remov.)	1 - 2	3 - 6	2 - 4

Tabela I.3 - Valores de σ , Y, S, t e N para superfícies nanométricas sendo irradiadas a 300 KeV.

Os valores calculados dos números de átomos removidos das nanoestruturas (N) representam alguns por centos do número total de átomos que compõem as nanoestruturas, que são da ordem de quase 100 átomos. Portanto, o número de átomos removidos é desprezível em relação ao número total de átomos na nanoestrutura, apesar de que eventos de “sputtering” possam ocorrer, durante a observação associada aos últimos estágios do processo de deformação mecânica de NF’s metálicos.

2. Energia Transferida no Espalhamento Inelástico

O espalhamento inelástico elétron-elétron promove também a transferência de energia, do elétron incidente para o material. Desta forma, grande parte da energia perdida dos elétrons incidentes é convertida em calor. Esta perda de energia pode ser modelada, tomando em conta principalmente a perda de energia por dissipação de plasmons e pela interação Bethe (espalhamento Compton) [1]. Nestes processos, a dissipação de plasmons induz a excitação de fônons no sólido. Assim, a taxa de geração de calor para energia não-relativísticas por elétron incidente (“stopping power”) é dada por [1]:

$$\Delta Q / \Delta x = 7,8 \cdot 10^4 [Z / (A \cdot E)] \cdot [\ln(E/J)]$$

onde, $J \sim 13,5 Z$ representa a energia de ionização média, Z é o número atômico, A é a massa atômica, e E é a energia do elétron incidente (em eV). A figura I.3 mostra os valores calculados para esta fórmula em função da energia do elétron incidente para ouro, prata e cobre. Nota-se que a

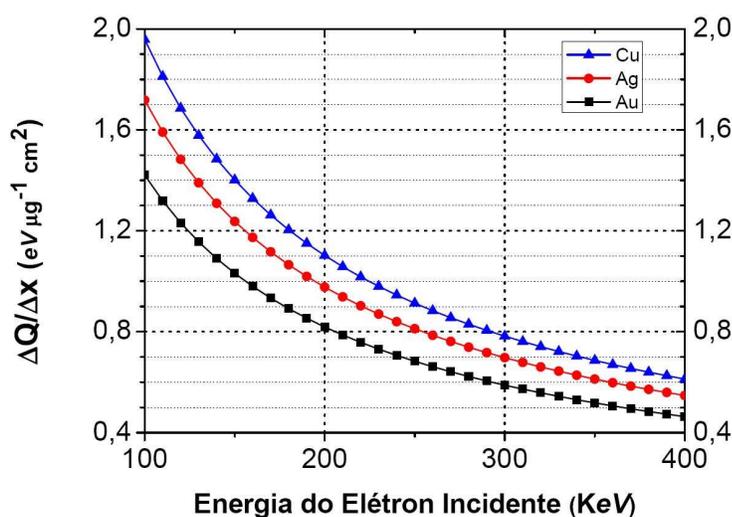


Figura I.3 Curva da dependência da energia dissipada por unidade de massa-espessura, em função da energia do elétron incidente para ouro, prata e cobre.

taxa de geração de calor por unidade massa espessura ($\Delta Q/\Delta x$) aumenta à medida que a energia do elétron incidente diminui. Isto ocorre devido ao aumento da probabilidade do espalhamento inelástico em baixas energias [1].

A quantidade de energia depositada no material pode ser determinada aproximadamente mediante a equação apresentada acima e, conseqüentemente, estima-se o aumento da temperatura (ΔT) da região irradiada. Nos experimentos de HRTEM, as áreas que são irradiadas correspondem a regiões de um filme fino metálico, então é esperado que exista transferência de calor por condução e irradiação, da região irradiada para o entorno, devido a gradientes de temperatura. Contudo, o processo de irradiação pode ser considerado desprezível em relação ao processo por condução. Considerando condições de iluminação uniforme sobre um círculo de raio r_0 , com densidade de corrente j , a potência térmica depositada tem que ser transferida por condução térmica através de uma área $2\pi r_0 t$, onde t é a espessura do filme. Logo, na condição de estado estacionário (equilíbrio) a temperatura (T) em função da posição (r) é dada por [1]:

$$T = T_0 + (jp/2e\lambda) \cdot (\Delta Q/\Delta x) \cdot (r_0)^2 \ln(R/r)$$

onde $T = T_0$, para $r = R$ e λ representa a condutividade térmica.

O estudo experimental de HRTEM em NF's consiste de duas etapas: (i) formação de NF's e (ii) o estudo da sua evolução estrutural. Na primeira etapa, um círculo de raio (r_0) ~ 400 nm é iluminado, com uma densidade de corrente (j) de ~ 400 A/cm². A segunda etapa consiste em iluminar um círculo de raio menor (~ 85 nm) com uma densidade de corrente de ~ 20 A/cm². Consideremos, que a temperatura inicial (T_0) do filme, na região onde o filme está apoiado sobre a grade de transmissão é constante durante o processo de irradiação. Geralmente, a região irradiada está aproximadamente a uma distância de décimos de microns da região onde a temperatura é constante. O valor da distância considerado neste calculo é $R = 40$ μ m, o qual corresponde à metade dos lados dos furos quadrados da grade de microscopia. O aumento de temperatura, associado ao processo de irradiação de filmes de ouro, prata e cobre para as duas condições de irradiação foram calculados e são mostrados na tabela I.4.

Observa-se que os valores do aumento de temperatura, gerado pela radiação de elétrons durante a formação dos NF's, corresponde a alguns graus. Provavelmente, esse pequeno aumento ocorra devido aos metais apresentarem altos graus de condutividade térmica, o que permite gerar um eficiente processo de dissipação de calor. Durante a observação da evolução estrutural do NF, o aumento de temperatura pode ser considerado desprezível (alguns milikelvins). Portanto, estes

valores calculados representam valores aproximados e permite ter uma idéia da ordem de grandeza do aumento da temperatura, induzida pelos elétrons durante os estudos de HRTEM.

	Au	Ag	Cu
$\Delta Q/\Delta x$ (eV ug ⁻¹ cm ²)	0,58	0,70	0,78
ΔT (K), $j = 400$ A/cm ²	7	3.3	3.2
ΔT (K), $j = 20$ A/cm ²	$16 \cdot 10^{-3}$	$7,4 \cdot 10^{-3}$	$7,3 \cdot 10^{-3}$

Tabela I.4 - Valores do aumento de temperatura induzido pelo feixe de elétrons na região irradiada em função da densidade de corrente.

3. Sumário

O estudo qualitativo e quantitativo do efeito do feixe de elétrons sobre o material (ouro, prata e cobre) foi realizado. Os elétrons incidentes transferem energia ao material mediante processos de espalhamento elástico e inelástico.

As seções de choque de deslocamento foram calculadas a partir do espalhamento elástico. A 300 KeV, a energia transferida elasticamente induz processos de “sputtering” em macro-superfícies de prata e cobre. Enquanto que eventos de “sputtering” não podem ser gerados em superfícies de ouro. Porém, processos de “sputtering” em nanosuperfícies de ouro, prata e cobre ocorrem devido que a energia de ligação superficial associada a nanosuperfícies pode ser menor. As taxas de “sputtering” e o número médio de átomos removidos foram calculados. Estes resultados indicam principalmente que: (i) a formação de NF’s de ouro é gerada principalmente por difusão superficial, induzida pela radiação através de transferência de energia elástica, enquanto que, NF’s de prata e cobre são formados mediante a combinação de processos de “sputtering” e difusão superficial. (ii) “Sputtering” nos NF’s ocorre, porém o número médio de átomos removidos durante o processo de observação é pequeno quando comparado ao numero total de átomos que compõe a nanoestrutura.

Da interação inelástica, os valores médios das energias depositadas no material foram calculados e conseqüentemente, o aumento da temperatura na região irradiada. Os resultados mostram que o aumento da temperatura: (i) é de alguns graus durante a etapa de formação de NF’s metálicos e (ii) pode ser considerada desprezível (alguns milikelvins) durante o estudo da quebra de NF’s.

Os resultados apresentados neste apêndice mostram principalmente, que os efeitos de “sputtering” podem ser desconsiderados, porém a difusão superficial, induzida pela transferência de energia no espalhamento elástico, não pode ser desconsiderada, mas parece não ter um efeito significativo durante o processo de deformação mecânica de NF's. No mesmo sentido, o aumento de temperatura induzido pela interação inelástica é desprezível.

Apêndice II

Neste apêndice é apresentado o método do centro de massa [1] utilizado para determinar a posição de colunas atômicas nas imagens de HRTEM.

Imagens de HRTEM correspondem a mapas bi-dimensionais de intensidades que podem ser representados por um arranjo bi-dimensional de “pixels”, devido ao processo de digitalização durante a aquisição das imagens (figura II.1). Deste modo, a cada pixel é associado uma intensidade (I) de valor constante e sua posição pode ser descrita por um vetor (x_i, y_i) .

Normalmente, as colunas atômicas na imagem são representadas por distribuições localizadas de intensidade, com um máximo ou mínimo na parte central da região. Em particular, para objetos finos e na condição focal de *Scherzer* (ver Capítulo 3) as colunas atômicas na imagem correspondem a regiões escuras (mínimos de intensidade), conforme mostrado na figura V1.

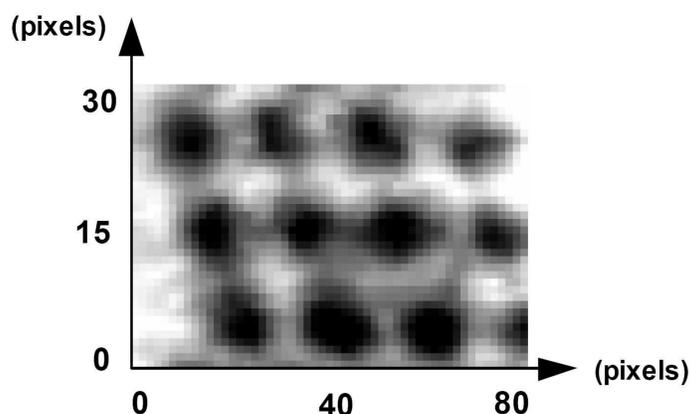


Figura II.1 Detalhe de uma imagem digitalizada de um NF de ouro. Regiões escuras representam as projeções das colunas atômicas do cristal.

A posição da coluna atômica pode ser definida como o centro de massa da região de intensidades associada à coluna atômica [1]. Desta maneira, a posição da coluna atômica é expressa por:

$$(x_{cm}, y_{cm}) = \sum_i [I(x_i, y_i) \cdot (x_i, y_i)] / \sum I(x_i, y_i)$$

onde I representa a intensidade associada a posição (x_i, y_i) e a somatória é realizada sobre a região associada à posição atômica.

Esta abordagem permite determinar a posição das colunas atômicas com precisão (p) sub-pixel, a qual está limitada principalmente pelo ruído estatístico associado à imagem. Neste estudo, o

ruído medido é aproximadamente 5 % e permitem medidas de posições atômicas com precisões de um décimo de pixel (0,1). Considerando que o tamanho do pixel é aproximadamente 0,1 Å, então a precisão (p) na determinação das posições atômicas nas imagens mostradas nesta tese é aproximadamente 0,01 Å.

1. Distâncias entre Colunas Atômicas ou Átomos

As medidas da posição com alta precisão permitem determinar, conseqüentemente, distâncias entre colunas atômicas ou átomos com maior precisão. A medida de distâncias entre duas colunas ou dois átomos pode ser realizada diretamente através da diferença entre as posições associadas a cada um das colunas ou átomos, sendo que a cada posição está associada um erro dado pela precisão ($p \sim 0,1$ pixel). Além disso, o erro associado às medidas de distância entre duas colunas ou dois átomos pode ser obtido mediante teoria de propagação de erros [2]; neste caso o erro associado à medida de distâncias corresponde a $2^{1/2} \cdot p$. Neste estudo, o erro associado às medidas entre duas colunas atômicas em um cristal ou dois átomos em uma cadeia de átomos suspensa é aproximadamente 0,15 pixels (ou 0,02 Å).

2. Distâncias entre Planos Atômicos

O espaçamento entre planos atômicos pode também ser medido com alta precisão. Neste estudo as distâncias interplanares foram determinadas através do procedimento descrito a seguir:

- Determinar as posições (x_{cm} , y_{cm}) de todas as colunas atômicas existentes em cada plano analisado.
- Realizar o ajuste linear com as posições (x_{cm} , y_{cm}) associadas a cada uma das colunas que compõem o mesmo plano. O ajuste linear deve ser feito para cada um dos planos do cristal. Cada ajuste permite obter uma linha reta cujo coeficiente linear e angular apresentam erros associados. Estes erros diminuem quando número de colunas atômicas aumenta no plano [2].
- Medir a distância média entre duas linhas retas paralelas, a qual representará o espaçamento entre planos. O erro associado a esta medida pode ser obtido diretamente mediante a propagação dos erros obtidos na análise do ajuste linear.

Neste estudo, as barras de erros associadas às distâncias interplanares medidas nos cristais correspondem a aproximadamente 0,25 pixels (ou $\sim 0,03$ Å).

Apêndice III

A análise qualitativa e quantitativa de distorções, introduzidas no processo de formação e aquisição de imagens de HRTEM, é apresentada. Tais distorções podem ser geradas pelo sistema de lentes projetoras e/ou sistema de aquisição de imagens [1]. O estudo consiste, basicamente, em medir distorções mediante mapas de deformação, obtidos a partir de imagens de HRTEM, adquiridas em diferentes configurações ópticas do microscópio. É importante mencionar que a amostra sob estudo não deve possuir deformação intrínseca.

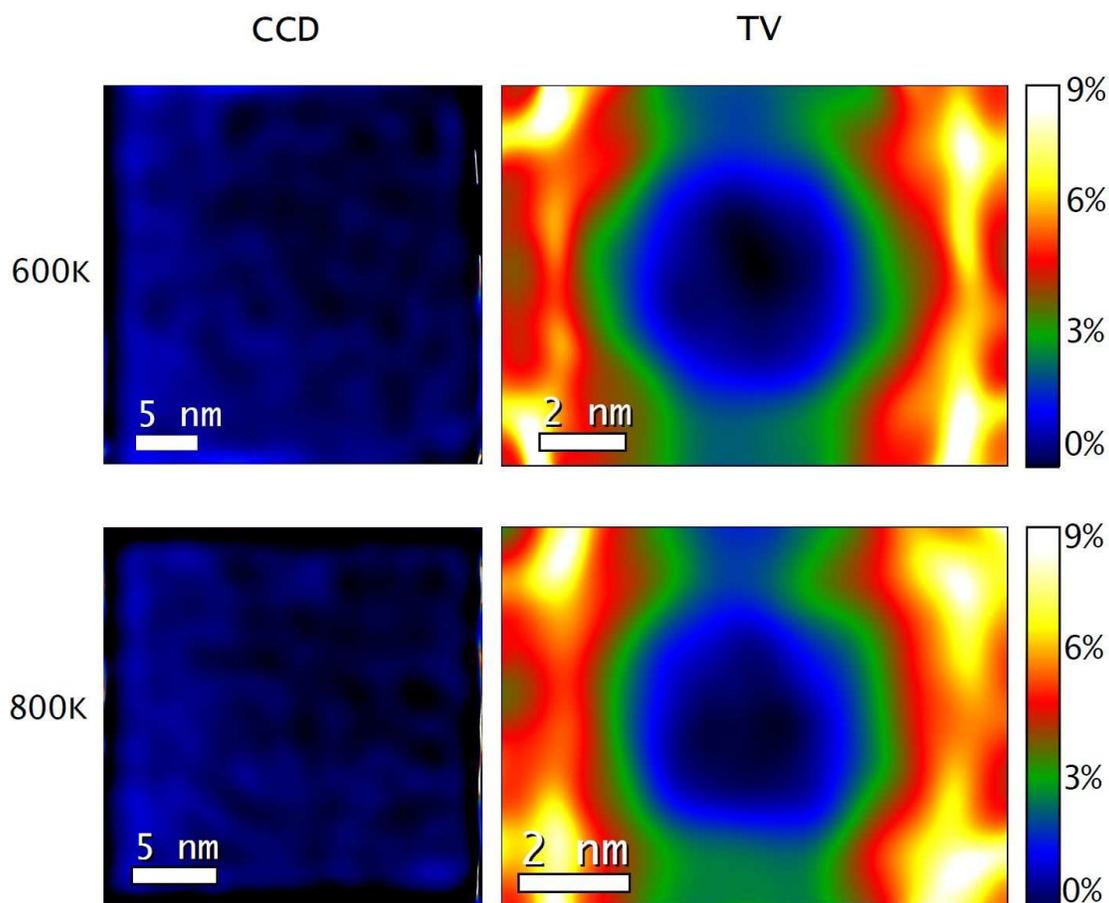


Figura III.1. Mapeamentos de deformação obtidos a partir de imagens de Si [100] adquiridas com uma câmara CCD (**coluna esquerda**) e uma câmara de TV (**coluna direita**) em diferentes magnificações (600K e 800K).

Neste procedimento, imagens de HRTEM de uma amostra de silício não deformado, observado ao longo da direção [100], foram obtidas utilizando-se uma câmara CCD (Gatan MSC 794) e uma câmara de TV de alta sensibilidade (Gatan 622 SC). O processo de aquisição foi

realizado mantendo as mesmas configurações ópticas do microscópio, para ambos os casos. As imagens foram adquiridas em diferentes magnificações (600K, 800K e 1,2M), visando estudar o efeito de diferentes configurações do sistema das lentes projetoras. Posteriormente, mapeamentos de deformação foram obtidos a partir das imagens de HRTEM adquiridas, utilizando a técnica de análise de fase geométrica (GPA) [2]. Uma região central ($5 \text{ \AA} \times 5 \text{ \AA}$) da imagem foi utilizada como referência, a qual foi assumida como não deformada. Assim, os mapas de deformação foram obtidos em relação mesma. Conseqüentemente, a deformação medida nesta região deve ser nula.

A figura III.1 mostra os mapas de deformação, associados às imagens adquiridas com a câmara CCD e TV em magnificações de 600K e 800K. Nota-se que os mapas gerados em imagens de CCD (lado esquerdo) apresentam variações de deformação desprezíveis ($< 0,2 \%$), ao longo da imagem. Tais variações são da ordem do limite de detecção da técnica GPA ($\sim 0,5 \%$). Isto indica que, o sistema de lentes do microscópio não induz distorções significativas nas imagens de HRTEM, para medidas com alta precisão. Por outro lado, os mapas gerados com imagens adquiridas com a câmara de TV (lado direito), apresentam variações significativas de deformação (até 9%) ao longo da imagem. Estas variações estão distribuídas na imagem formando um padrão bidimensional tipo “pincushion”, que aumenta da região central (região de referência) para os cantos. Observa-se que o padrão tipo “pincushion” é preservado para as diferentes magnificações. Estes resultados mostram claramente que o sistema de TV, que permite a aquisição de imagens em tempo real, produz imagens distorcidas, principalmente em seus cantos.

Uma análise mais detalhada das distorções, nas condições experimentais em que o estudo da evolução dinâmica de NF's metálicos foi realizado (magnificação 1,2M) é apresentado. Na figura III.2 mostra-se a imagem de HRTEM adquirida com a câmara de TV e seu correspondente mapa de deformação. Isto mostra claramente que o efeito de distorção está diretamente associado ao sistema de aquisição. De fato, a câmara de TV está acoplada a um intensificador que utiliza campos elétricos (10 - 20 KV) para acelerar cargas e produzir um aumento na intensidade da razão sinal-ruído adquirido. Este mecanismo de intensificação é baseado em um sistema semelhante a um capacitor, que promove a aceleração de cargas e sua posterior focalização. Provavelmente este mecanismo é o principal responsável pelo efeito de distorção observado nas imagens, devido a efeitos de borda no setor de aceleração ou a aberrações no sistema de focalização [3]. Para ilustrar quantitativamente o efeito de distorção, observe os círculos inscritos no mapa de deformação de diâmetros de 2,3 e 3,5 nm, os quais indicam níveis de deformação de 1 e 2 %, respectivamente.

Assim, note que, nanoestruturas cujos tamanhos são ~ 1 nm e localizadas na parte central da imagem (dentro do círculo de raio menor) não deverão apresentar distorções.

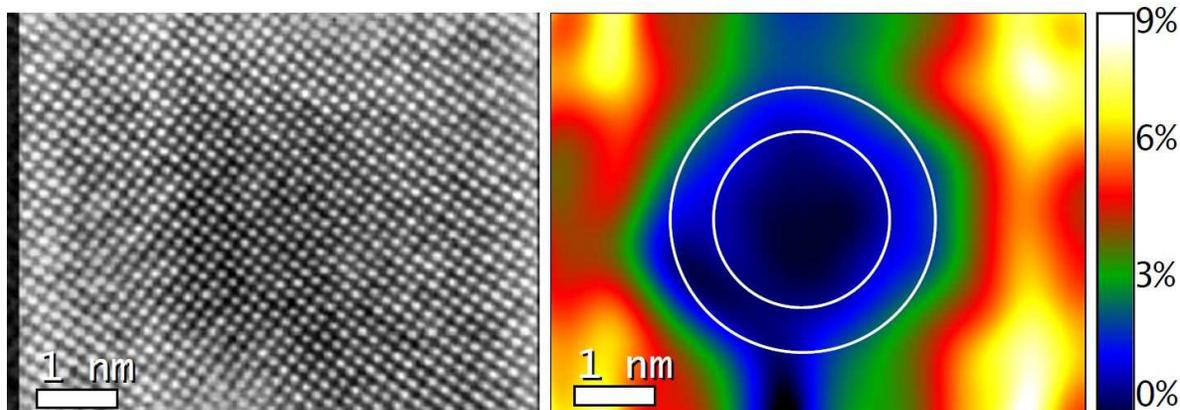


Figura III.2 (Lado esquerdo) Imagem de HRTEM de Si [100] adquirida com a câmera de TV a 1.2M de magnificação. **(Lado direito)** Mapa de deformação associada à imagem de HRTEM. Os círculos inscritos de diâmetros 2,3 e 3,5 nm indicam níveis de deformação de 1 e 2%, respectivamente.

Assim, no intuito de reduzir ou eliminar o efeito de distorção nas medidas de deformação, dois procedimentos podem ser adotados: (i) manter a nanoestrutura que esta sendo observada na região central onde o efeito de distorção é quase nulo. (ii) Corrigir as deformações introduzidas pelo sistema de aquisição, através da subtração do mapa de deformação tipo “pincushion”. Porém, é importante mencionar que neste último procedimento deve-se considerar o erro associado à histerese das lentes magnéticas, na configuração do sistema óptico de projeção. Neste trabalho de tese, a redução do efeito de distorção foi realizada mantendo a estrutura na região central, mas quando isso não foi possível, as distorções introduzidas foram corrigidas levando em conta os mapas de deformação.

Apêndice IV

O limite de detecção de deformação do HRTEM (JEM-3010) foi determinado medindo as distâncias entre as colunas atômicas de um cristal de silício não deformado. As posições das colunas atômicas foram determinadas com precisão sub-pixel ($\sim 0,1$ pixel) utilizando a abordagem do centro de massa [1], apresentada no apêndice II. A imagem de resolução atômica mostrada em detalhe na figura IV.1 corresponde a um cristal de silício sendo observado ao longo da direção [100]. A imagem foi adquirida com a câmara de TV nas mesmas condições experimentais em que a observação estrutural dos NF's metálicos é realizada, considerando unicamente a região central (apêndice III). A figura IV.1 também apresenta um histograma de distâncias entre colunas atômicas ao longo da direção [110]. A partir da largura do histograma um limite de detecção de deformação de 2,5 % ($\sim 0,4$ pixels) com intervalo de confiança de 90 % foi obtido. A origem da limitação de detecção de deformação é principalmente gerada pela estabilidade mecânica da amostra e a proporção sinal/ruído da câmara.

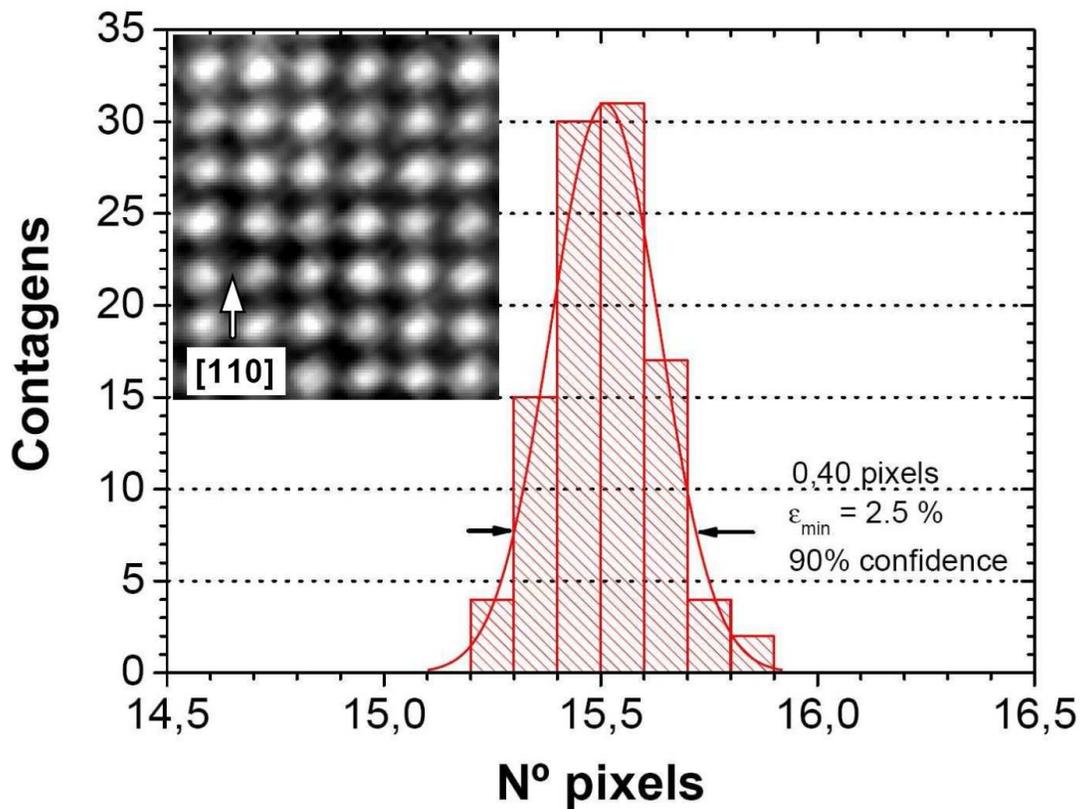


Figura IV.1 Histograma de distâncias entre colunas atômicas medidas ao longo da direção cristalográfica [110]. As distâncias foram medidas em um cristal de Si não deformado. **(Interior)** Imagem de Si observado ao longo da direção [100]. Posições atômicas aparecem em branco.

Apêndice V

A origem física da movimentação de átomos, induzida pela irradiação eletrônica, está associada à interação elástica elétron-núcleo atômico, denominada processo de “knock-on”. Este processo pode induzir deslocamentos atômicos como “sputtering”, difusão superficial, entre outros (Apêndice I). Em relação aos dois primeiros processos, eles podem induzir a redução do número total de átomos da região irradiada. Isto mostra a importância que o efeito de irradiação pode ter nas concentrações de ligas metálicas estudadas no TEM. Neste apêndice, um modelo para determinar as variações das concentrações de uma liga bi-metálica sob irradiação de elétrons é apresentado. No modelo, unicamente eventos de “sputtering” são considerados como mecanismos de variação do número de átomos, enquanto que, eventos de difusão superficial são desconsiderados, pois tais movimentações devem ocorrer localmente dentro da região irradiada, as quais não induzem variações significativas no número total de átomos da região irradiada.

Seja a liga binária composta por dois metais A e B denotada por $A_{n_A}B_{n_B}$, onde n_A e n_B representam as concentrações relativas e assumem valores entre 0 e 1. Seja N_A e N_B o número inicial de átomos dos elementos A e B, respectivamente. Deste modo, as concentrações relativas iniciais são expressas por $n_A = N_A / (N_A + N_B)$ e $n_B = N_B / (N_A + N_B)$. Após o processo de irradiação, podemos considerar que o número total de átomos de cada elemento foi reduzido por uma quantidade proporcional ao número total inicial. Logo, a quantidade final de átomos de cada elemento pode ser escrita por:

$$N_A^f = N_A - \alpha \cdot N_A \dots\dots\dots (1)$$

$$N_B^f = N_B - \beta \cdot N_B \dots\dots\dots (2)$$

onde α e β representam constantes menores do que um. Cada constante pode ser definida como uma grandeza proporcional, à probabilidade (p_i) de retirar um átomo da superfície e ao número de átomos na superfície. Neste último caso, a concentração inicial de átomos (n_i) é o parâmetro apropriado para representar a grandeza proporcional ao número inicial de átomos na superfície. Assim, estas constantes podem ser definidas como $\alpha = p_A \cdot n_A$ e $\beta = p_B \cdot n_B$.

A probabilidade de retirar um átomo da superfície pode ser representada por uma expressão que depende da seção de choque de deslocamento atômico por “sputtering” (σ_i), da densidade de corrente (j) do feixe de elétrons e do tempo de irradiação (t) [1]. Logo, a probabilidade é:

$$p_i = 1 - \exp(-\sigma_i \cdot j \cdot t) \dots\dots\dots(3)$$

Por outro lado, a partir das expressões (1) e (2) podemos obter o número total final de átomos (N_T^f) da região irradiada, sendo igual a:

$$N_T^f = N_A(1 - \alpha) + N_B(1 - \beta) \dots \dots \dots (4)$$

A partir das expressões (1), (2) e (4) podemos determinar as concentrações finais:

$$n_A^f = N_A(1 - \alpha) / [N_A(1 - \alpha) + N_B(1 - \beta)] \dots \dots \dots (5)$$

$$n_B^f = N_B(1 - \beta) / [N_A(1 - \alpha) + N_B(1 - \beta)] \dots \dots \dots (6)$$

fazendo o cociente entre as expressões (5) e (6), obtemos:

$$n_A^f / n_B^f = (N_A / N_B) \cdot [(1 - \alpha)/(1 - \beta)]$$

ou

$$n_A^f / n_B^f = (n_A / n_B) \cdot [(1 - p_A \cdot n_A)/(1 - p_B \cdot n_B)] \dots \dots \dots (7)$$

Levando em conta que $n_A^f + n_B^f = 1$, então expressões independentes para n_A^f e n_B^f , em função das concentrações iniciais, podem ser determinadas facilmente.

Por outro lado, para verificar a validade do modelo considere-se o caso de uma liga bi-metálica de ouro e cobre de concentrações iniciais n_{Au} e n_{Cu} , respectivamente. Também se considere que o filme é submetido a um processo de irradiação de 300 KeV, com uma densidade de corrente de $\sim 400 \text{ A/cm}^2$, durante aproximadamente 3 horas ($\sim 10^4 \text{ s}$). Para o caso do ouro, a seção de choque de deslocamento é quase zero (Apêndice I), que implica quase na ausência de eventos de “sputtering”, gerando uma probabilidade (p_{Au}) aproximadamente igual a zero (ver relação 3). Portanto, a expressão (7) para o caso da liga bi-metálica AuCu pode ser denotada como:

$$n_{Cu}^f / n_{Au}^f = (n_{Cu} / n_{Au}) \cdot (1 - p_{Cu} \cdot n_{Cu}) = R$$

Para o caso do cobre, segundo a expressão (3) a probabilidade (p_{Cu}) é aproximadamente 1 porque o tempo de irradiação é muito maior ($\sim 10^4 \text{ s}$) do que o valor associado à expressão ($\sigma_i \cdot j$). Assim, as expressões individuais para cada concentração final podem ser determinadas em função de uma constante R , que depende unicamente das concentrações iniciais de ouro e cobre:

$$n_{Au}^f = 1 / (R + 1) \dots \dots \dots (8)$$

$$n_{Cu}^f = R / (R + 1) \dots \dots \dots (9)$$

O comportamento das curvas para as concentrações relativas está apresentado na figura 6.3 (Capítulo 6), denotado pela curva contínua, a qual está reproduzida abaixo. Nota-se que este modelo elementar é bastante coerente com as observações experimentais. A previsão indica claramente a redução da concentração de cobre (ou aumento da concentração de ouro) da amostra, causado principalmente pelo processo de “sputtering”. Também, nota-se que esta variação de concentração não é homogênea, sendo a variação maior em altas concentrações de cobre. Este comportamento pode ser intuitivamente entendido devido ao fato, que o processo de “sputtering” é mais eficiente em amostras com maiores quantidades de átomos de cobre na superfície.

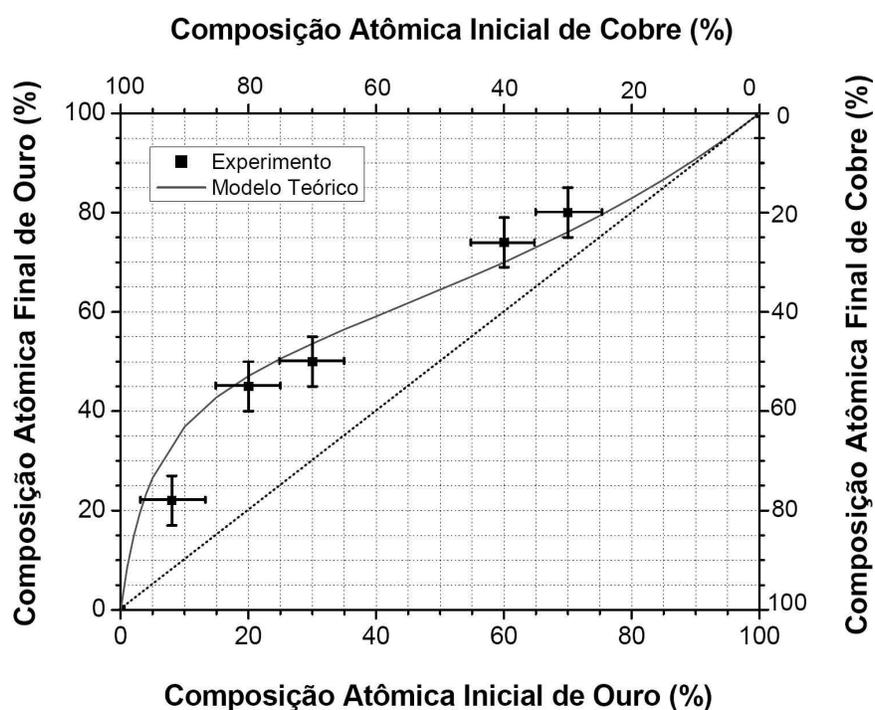


Figura 6.3 Medidas de concentrações atômicas de ouro e cobre obtidas antes e após o processo de formação de NF's. Nota-se que a curva teórica é bastante coerente com as medidas experimentais.

Apêndice VI

1. Artigo associado ao Capítulo 3:

- “Low temperature (LN2) and UHV mechanically controllable break junction setup to study quantum electrical transport of atomic-size metal nanowire”. (**artigo convidado**)
Journal of Physics: Conference Series 100, 052001 (2008).

2. Artigo associado ao Capítulo 4:

- “Mechanical Deformation of Nanoscale Metal Rods: When size and shape matters”.
Artigo submetido.

3. Artigos associados ao Capítulo 5:

- “Observation of the smallest metal nanotube with a square cross-section”.
Nature Nanotechnology 4, 149 (2009).
- “On the Stability of the Smallest Possible Ag Nanotube: An *ab initio* Investigation”.
Artigo submetido.

4. Artigo associado ao Capítulo 7:

- “The origin of long interatomic distances in suspended gold atomic chains revisited”.
Versão preliminar para submissão.

5. Artigos associados ao Capítulo 8:

- “Structural and electronic properties of atomic-size wires at low temperatures”.
Journal of Electron Spectroscopic Related Phenomena 20, 156 (2007).
- “Temperature Influence on the Atomic Arrangement and Conductance of Gold Atomic-Size Nanowires under Mechanical Stretching”.
Artigo submetido.

Low temperature (LN_2) and UHV mechanically controllable break junction setup to study quantum electrical transport of atomic-size metal nanowire

V Rodrigues¹, M Lagos^{1,2} and D Ugarte¹

¹Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970, Campinas, São Paulo, Brazil

²Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil

E-mail: ugarte@lnls.br, varlei@ifi.unicamp.br and mlagos@lnls.br

Abstract. Reliable metal nanowire studies requires experimental stringent conditions, as clean samples and environment. In this sense, we have designed and built a dedicated instrument to study electrical transport properties of atomic-size metal contacts based on the mechanically controlled break junction technique, operating at ultra-high-vacuum conditions. Here we describe the chosen setup, its implementation and performance.

1. Introduction

The development of instruments where it is possible to study, manipulate and characterize nanometric objects have opened a wide variety of possibilities for basic science and technological purposes. In particular, it has been possible to study the electric transport through atomic size metal wires (NWs). In these systems the conductance is quantized, following the relation $G = nG_0$, where n is an integer, $G_0 = 2e^2/h$ ($\sim 1/(12.9k\Omega)$), e is the electron charge and h is the Plank's constant [1]. NWs can be generated in a simple way: touching two metal surfaces and subsequently pulling them apart; due to wetting, a nanometric bridge forms between the surfaces and, just before breaking, the contact is only composed of a few atoms [2]. However, this kind of procedure renders difficult the experiment interpretation because a new NW is generated for each conductance acquisition and its atomic arrangement follows different paths during the elongation [3]. In consequence, the conductance plotted as a function of elongation (hereafter named conductance curves) show different profiles, although all curves show conductance plateaus separated by abrupt jumps [2, 4, 5]. The procedure used to overcome this difficulty is a simple statistical analysis of an ensemble of measurements, a global histogram (GH) is obtained, which represents the general tendency of the transport behaviour. The GH usually shows well defined peaks close to the integer multiples of G_0 , fact that can be considered the proof of the conductance quantization in NWs [2, 4]. It must be remarked that we are dealing with simultaneous changes of atomic and electronic structure, which should be discriminated in order to obtain a precise interpretation of the conductance curves [3, 6–8]. However this statistical procedure hides all

NW structural information. Also, as NWs are generated by mechanical deformation, their atomic arrangement evolution should be influenced by the formation and movement of structural defects, properties that change strongly temperature [9].

The experiment that has been mainly used to study atomic size NWs is the Mechanically Controllable Break Junction (MCBJ) approach [2, 10–13]. In a MCBJ, a metal wire is two-point fixed on a flexible substrate (plastic or isolated CuBe); subsequently a linearly moving tip is used to bend the substrate and break the wire in a pre-fragilised position (Fig. 1). Thereafter NWs are obtained touching/separating the two fresh surfaces by bending the substrate with fine linear tip movements. One advantage of this system is that the tip movement is not transferred to the NW directly, but through the bending of an elastic substrate, which acts as an effective reduction of the linear movement and give more mechanical rigidity to the system. Moreover, the NW can be generated from fresh surfaces produced by the wire rupture, process that can be performed *in situ* in a vacuum chamber. This aspect becomes crucial because a NW showing quantized conductance (QC) must be composed of one/few atoms and any contamination may induce a drastic change in the NW properties [3, 14–19]. In fact, for a pressure in the 10^{-4} Pa range, one monolayer of the chamber residual gas is formed on a sample surface in ~ 1 second, while it takes some hours for pressures in the ultra-high-vacuum (UHV) range ($< 10^{-8}$ Pa). Usually, a conductance experiment involves the acquisition of many curves (hundreds), each one lasting in the millisecond to second range. Then, UHV conditions will be required to fulfill the stringent cleanliness needs.

We use a time resolved high resolution transmission electron microscope (JEM 3010 URP, 1.7 Åpoint resolution, LME/LNLS, Campinas, Brazil) to study the NW structure. This instrument enables us to follow the formation/evolution of NWs at room and liquid nitrogen (LN_2) temperature. Thus, in order to correlate the atomic arrangement and the conductance of NWs (the correlation procedures are described elsewhere [3, 6–9, 20]) the MCBJ must be capable of study electrical transport at these two temperatures values [9].

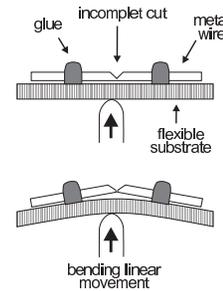


Figure 1. Operation schema of the MCBJ. The substrate is bent to break the wire sample in the pre-fragilised position. Then, the separated parts are put together again in a controlled way in order to generate NWs.

Here we describe the design and construction of a temperature controlled UHV compatible MCBJ dedicated to metal NW conductance studies. We present an overview of the developed experimental facility, its operation, control and performance. The cleanliness and purity of the generated NWs open new perspectives for the study of these nanometric systems both from the reliability of the conductance measurements, as well as from wide range of materials that can be analyzed in the UHV environment.

2. Instrumental Details

2.1. Vacuum System

The instrument chambers were built using materials that are compatible with UHV and also avoiding the generation of small cavities, which may limit the attained final pressure because they act as internal leaks. In addition, the chamber was designed with a geometry that maximizes gas conductance and pumping rate. The whole MCBJ mechanism and the associated electrical feedthroughs are mounted on a single flange (CF200), which is positioned at the top of the UHV chamber. This configuration allows fixing the complete experimental apparatus in a single block, avoiding connections through the UHV chamber and, in addition, the MCBJ setup can be easily removed for sample exchange and maintenance. The primary pumping set is composed of an oil free mechanical and a turbo drag molecular pumps, which cover the atmosphere to $\sim 10^{-4}$ Pa pressure range. In order to reach pressures $< 10^{-8}$ Pa, we have employed a 150 l/s ion pump and a home-made LN₂ cooled titanium sublimator. They are mounted at the bottom of the whole system in order to reduce the ion pump magnetic field and also to prevent contamination from the titanium evaporated inside the sublimation system.

2.2. Break Contact System

As mentioned previously, a break contact system is conceptually very simple, as it only contains one mobile part composed of a linearly moving tip, which deforms a flexible substrate. The sample holder is basically a fixed part, which supports the substrate through two points against which it is pressed and deformed by the tip. We must keep in mind that the substrate also acts as a reduction mechanism for the NW deformation of about a factor of 100.

The linear movement fulfills two distinct functions, what requires two different operating regimes. The first one concerns the substrate bending with a rough movement that is initially used to break the wire in UHV conditions; subsequently a more precise movement is required to generate the NWs in a controlled way by approximating/separating the wire parts. The coarse movement is performed by a home-made linear feedthrough that uses a screw to convert rotational movement, that is driven by a 3200 step motor, into translation. It was built to have a displacement increment of 0.15 μm and total range of 10 mm (~ 66000 steps).

A piezo actuator located at the extreme of the moving tip performs the fine movement. We have used a commercial multilayer piezo actuator (Morgan Matroc 70037-2) in order to have both a precision tip displacement (10 nm/V) but also with a reasonable total range (3 μm) at low applied voltage (300 V). In this geometry all elements (coarse and fine movements) are lined up so that the fabrication and subsequent assembly turns out to be rather easy (Fig. 2).

In order to render easy the sample exchange, we have designed a separated and extractable block (a cassette) where the sample is mounted. This cassette allows an easy and quick fixation and adjustment of the substrate in the final position outside of the instrument and without any manipulation of the MCBJ head and tip. The sample preparation procedure includes a series of steps that must be carefully performed, and are described in detail in this article.

2.3. Cold Finger

As explained above, NWs should be generated and measured at room and LN₂ temperatures. We use a LN₂ cold finger, composed of a LN₂ reservoir coupled to a copper rod, installed in the same CF200 that holds the MCBJ system (Fig. 2). The sample is cooled by three copper strands that connect the cold finger to the two point support of the flexible substrate and the bender tip. To avoid that the sample acts as a vacuum pump due to the low temperature, contaminating itself, one cage rigidly connected to the finger protects the MCBJ system. In a first moment, the finger and the cage is cooled down while a current is applied to the sample. This procedure guarantees that residual gas surrounding the sample is trapped and, in consequence, we have a lower pressure in this region. Next the sample is cooled by turning off the current and

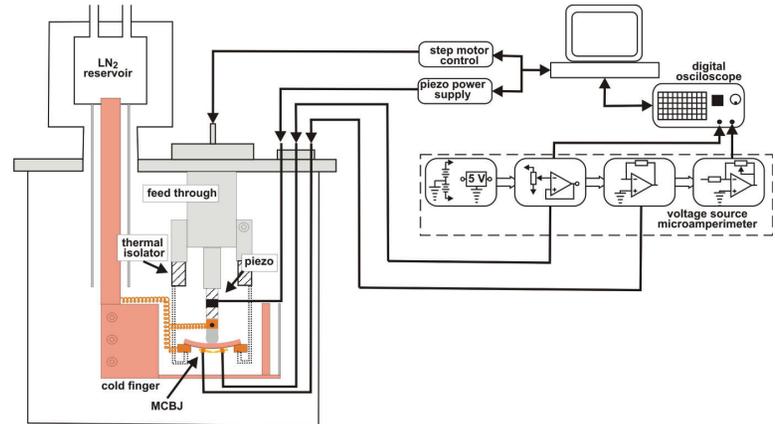


Figure 2. MCBJ schema showing the cold finger and a diagram of the control and data acquisition systems

the experiment can be done. The temperature is controlled by two thermocouples, one on the flexible substrate of the sample holder and the other on the cold finger.

2.4. Sample Preparation

The sample preparation requires several steps in order to solve different important aspects: a) fixation of the wire on the substrate; b) electrical contacts; c) fragilization of a particular wire position and d) installation in the MCBJ.

We have used CuBe as flexible substrate, but also other materials such as plexiglas could be chosen. To two point fix the sample, our experiments showed that the best fixation mechanism was the use of metal clamps isolated from the substrate. This system has showed advantage because we can control the distance between them and it show good electrical contacts; subsequently, the sample wire may be easily pre-fragilized by a incomplete knife cut. However this procedure generates important residual stresses in hard materials such as Ni, what may induce that the tips stay separated after the initial rupture, invalidating the experiment. In order to minimize this effect, we perform the cut in a slightly pre-bent substrate already installed in the cassette. This procedure guarantees a minimal sample manipulation after the wire fragilization, and also a quick installation in the MCBJ. Once the cassette is located in the instrument, only the two electrical connections from the sample to feedthrough remain to be made.

In order to clean the sample after its installation in the vacuum chamber, an electrical current is applied to the sample wire when the vacuum reaches $\sim 10^{-8}$ Pa. This procedure rises the vacuum pressure, indicating that the sample temperature is increased and sample contamination is released. The complete wire rupture is performed only when the vacuum pressure recovers values $< 10^{-8}$ Pa.

2.5. Measurement and Control Electronics

To measure the NW electrical properties, we have developed an electronic system consisting of a home-made voltage source and current-voltage converter (Fig. 2). Both the NW applied voltage and the flowing current (converted to voltage) are acquired by a digital oscilloscope (Tektronic TDS540C). In this way, the conductance behavior is obtained *a posteriori* by the ratio of the two digitized measurements. The system has been designed to be as simple and fast as possible, where only strictly necessary functions were implemented. We have tried to minimize all possible sources of noise, for example the voltage source and current-voltage converter are powered by an insulated battery, while other electronics (oscilloscope, piezo power supply, etc.) are powered from the electrical network through a voltage transformer. Also, the whole system was screened against electromagnetic noise and the wires was arranged to avoid ground loops.

This electronics allows conductance measurement with an absolute error of $10^{-4} G_0$, derived by using several calibrated fixed resistance in the 1 to 50 k Ω range. This precision represents an important progress in the NW field because reported experiments usually show error about two orders of magnitude larger ($\sim \Delta G/G < 10^{-2}$) [5].

Most of metal NWs studies are based on statistical analysis that yield average behaviors of hundreds or thousands of conductance curves [2]. This fact points out the need of a system that should generate NWs and measure their conductance behavior with the maximum efficiency, if possible with a high degree of automatization. In the MCBJ described here, the whole bender mechanism and the data acquisition are fully software controlled. This capacity allows us to record automatically series of conductance curves obtained in identical experimental conditions.

3. Discussion

The performance of the developed experimental setup can be illustrated by the curves of conductance vs. time showed in Fig. 3 for Au NW at LN₂, room temperature and applied voltage of 100 mV (current $\sim 7.7 \mu A$ for $G = G_0$). These curves are examples extracted from series of 1000 curves that have been automatically acquired after breaking a 75 μm in diameter Au (99.99%) wire in a vacuum of $< 10^{-8}$ Pa. They display remarkable clean flat plateaus separated by abrupt jumps, indicating clearly the discrete nature of the NW conductance.

By carefully analyzing the slopes of the jumps and the flatness of the plateaus, we can derive important information on the performance (speed and noise level) of the electronic measurement system. The jump between discrete levels (distance $\sim 1 G_0$) shows extremely small curvature and in average it has been measured to occur in the ~ 10 ns range, demonstrating the fast response of the current-voltage converter. If we assume that a flat plateau represents a conductance with identical value during a certain period of time, the dispersion of conductance values will give an indication of the electronic noise during the experiment. For a extremely flat conductance plateau at $\sim 1 G_0$, a dispersion of $\sim 0.005 G_0$ are usually obtained, what is surprisingly 2 order of magnitude higher than when measuring calibrated conductance setups in the same configuration [2]. This fact suggests that this noise level could be partially associated to the intrinsic properties of electrical transport in NWs and work is in progress to elucidate this point.

As explained above, all conductance curves show different profile, so that most NW studies rely on the analysis of average behaviors of many curves. Fig. 4 shows GHs for series of 1000 measurements at room and LN₂ temperature. The presence of peaks close to integer multiples of G_0 has been considered as the proof of the QC in atomic-size NWs [2, 4, 21].

Concerning the room temperature experiments, the general aspect of the curves in Fig. 3, measured in UHV, is quite similar to analogous data obtained in poor vacuum or atmosphere conditions [4]. An analogous conclusion can be deduced when looking at the GH in Fig. 4, where the peaks are dislocated to the left side of integers multiple of G_0 [2, 4, 21]. However this rather simplistic analysis may led to the erroneous evaluation that UHV conditions may not be required for the study NWs. Studies of NW conductance have revealed that crucial

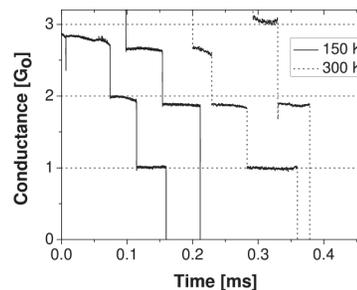


Figure 3. Au NW conductance obtained from series of measurements performed at room and LN₂ temperature. It must be observed that all curves have different profiles, although they show clear plateaus near integer multiples of G_0 and separated by abrupt jumps.

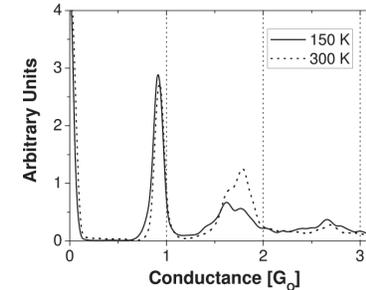


Figure 4. Global histograms of Au NWs measured using the UHV-MCBJ at room and LN₂ temperature. A set of 1000 conductance curves were used for each histogram.

differences are observed in the voltage dependence (non-linearity) between Au NWs generated from contaminated and clean surfaces [14].

4. Summary

The experimental study of quantum effects in the electrical transport of atomic size wires presents challenges concerning the control of atomic arrangement generation and evolution, the precise conductance plateau measurement and the contamination control of the studied NW.

Our system allows the study of clean metal NWs because the surfaces used to generate the contacts are obtained in a pressure $< 10^{-8}$ Pa. This renders possible study the conductance of reactive materials, as metal that present magnetic interest (Ni, Fe and Co [20]). Other possibility concerns the study of the valence number role on the NW conductance behavior. In addition, the obtained precision on the conductance measurement allow performing a precise measurement of the deviation of the expected quantized value. Finally, temperature dependent experiment are essential to generate a unified interpretation in the field of quantum conductance of atomic size NWs generated by mechanical deformation.

References

- [1] Landauer R 1957 *IBM J. Res. Dev.* **1** 223
- [2] Agrait N, Yeyati A L and van Ruitenbeek J M 2003 *Phys. Rep.* **377** 81
- [3] Rodrigues V, Fuhrer T and Ugarte D 2000 *Phys. Rev. Lett.* **85** 4124
- [4] Hansen K, Lægsgaard E, Stensgaard I and Besenbacher F 1997 *Phys. Rev. B* **56** 2208
- [5] de Heer W A, Frank S and Ugarte D 1997 *Z. Phys. B* **104** 469
- [6] Rodrigues V, Bettini J, Rocha A R, Rego L G C and Ugarte D 2002 *Phys. Rev. B* **65** 153402
- [7] Rego L G C, Rocha A R, Rodrigues V and Ugarte D 2003 *Phys. Rev. B* **67** 045412
- [8] Gonzalez J C, Rodrigues V, Bettini J, Rego L G C, Rocha A R, Coura P Z, Dantas S O, Sato F, Galvao D S and Ugarte D 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 126103
- [9] Lagos M, Rodrigues V and Ugarte D 2007 *J. Electron Spectroscopy and Related Phenomena* **156-158** 20
- [10] Rubio G, Agrait N and Vieira S 1996 *Phys. Rev. Lett.* **76** 2302

- [11] Smit R H M, Noat Y, Untiedt C, Lang N D, van Hemert M C and van Ruitenbeek J M 2002 *Nature* **419** 906
- [12] Valkering A M C, Mares A I, Untiedt C, Gavan K B, Oosterkamp T H and van Ruitenbeek J M 2005 *Review of Scientific Instruments* **76** 103903
- [13] Zhou C, Muller C J, Deshpande M R, Sleight J W and Reed M A 1995 *Appl. Phys. Lett.* **67** 1160
- [14] Hansen K, Nielsen S K, Brandbyge M, Lægsgaard E, Stensgaard I and Besenbacher F 2000 *Appl. Phys. Lett.* **77** 708
- [15] Hakkinen H, Barnett R N and Landman U 1999 *J. Phys. Chem. B* **103** 8814
- [16] Legoas S B, Rodrigues V, Ugarte D and Galvao D S 2004 *Phys. Rev. Lett.* **93** 216103
- [17] Novaes F D, da Silva A J R, Fazzio A and da Silva E Z 2005 *J. Appl. Phys. A* **81** 1551
- [18] Barnett R N, Hakkinen H, Scherbakov A G and Landman U 2004 *Nano Lett.* **4** 1845
- [19] Hakkinen H, Barnett R N, Scherbakov A G and Landman U 2000 *J. Phys. Chem. B* **104** 9063
- [20] Rodrigues V, Bettini J, Silva P C and Ugarte D 2003 *Phys. Rev. Lett.* **91** 096801
- [21] Costa-Kramer J L, Garcia N and Olin H 1997 *Phys. Rev. B* **55** 12910

Mechanical Deformation of Nanoscale Metal Rods: When size and shape matters

M. J. Lagos^{1,2}, F. Sato³, D. S. Galvão¹, and D. Ugarte^{1*}

¹Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, rua Sergio Buarque de Holanda 777, 13083-859 Campinas SP, Brazil

²Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS, CP 6192, CEP 13083-970, Campinas - SP, Brazil and

³Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP 36036-330 Juiz de Fora - MG, Brazil
(Dated: August 11, 2010)

Face centered cubic metals deform mainly by propagating partial dislocations generating planar fault ribbons. How do metals deform if size is smaller than fault ribbons? We studied the elongation of Au and Pt nanorods by in-situ electron microscopy and ab-initio calculations. Planar fault activation barriers are so low that, for each temperature, a minimal rod size is required to become active for releasing elastic energy. Surface effects dominate deformation energetics; system size and shape determine preferred fault gliding directions what induces different tensile and compressive behavior.

PACS numbers: 62.25.-g, 61.46.-w, 68.37.Og

The mechanical properties of a strained nanoscale volume of matter represent a fundamental issue for understanding phenomena such as friction, fracture, etc. Miniaturization is raising the need of characterizing nanomaterials to develop models and predictions of their mechanical performance and reliability [1].

Concerning bulk matter, the mechanical behavior of face centered cubic (fcc) metals is one of the most deeply studied cases, where plastic deformation can be understood on the basis of the gliding of compact (1 1 1) atomic planes and the formation of an extended dislocation. In fact, a total dislocation (TD) is dissociated into two partial edge dislocations (PDs); this dissociation generates a stacking fault (SF) ribbon [2]. The width (d) of the ribbon is determined by an attractive force trying to minimize the ribbon area and, a repelling force between the elastically deformed PD regions. Several fcc metals (gold, silver, etc.) are soft and ductile due to the easy dislocation propagation [3].

When size scale is reduced, the existence of a free surface modifies significantly the dislocation dynamics. In situ deformation of gold pillars in a scanning electron microscope [4, 5] revealed that Au pillars (200-900 nm in diameter) exhibit a significant size effects. In fact, dislocations escape easily from the crystal through free surfaces, what induces a lack of strain hardening.

What will happen if we move to very thin gold nanorods, where the diameter (~ 1 nm) is smaller than the SF ribbon width in bulk ($d \sim 3$ nm in bulk Au [3])? In this size regime, the plastic deformation description based on partial dislocation motion and SF ribbon concepts can not be any longer applied. In analogy, Luo et al [6] have recently demonstrated that metallic glasses rods, which are brittle in bulk, become ductile when their diameter is below their typical shear band size.

Experimental force studies have shown that elongation of Au nanowires (NWs) follows a series of elastic stages and sudden yielding points associated with struc-

tural reorganization [7]. Insight into nanoscale deformation mechanisms [1, 8, 9] has been obtained from complex simulations, where the used time scales and deformation speeds are several orders of magnitude higher than experiments [9, 11?]. The experimental validation of models is then seriously hindered, because temperature dependent effects and rate limited processes can not be accounted for [11?]. Here, we present a direct time-resolved and atomic resolution imaging study of temperature effects on the structural evolution of 1-nm-wide metal rods subjected to mechanical elongation. Our results show that surface energy overrule planer faults and system size and shape influences fault gliding directions in such a way that induce different behavior for tension and compression.

The rods were generated *in situ* inside an atomic resolution electron microscope (HRTEM) following the procedure introduced by Kondo and Takayanagi [12] (see a detailed description in Supporting Information [13]). This method does not allow either to control the deformation or, to get information on the applied forces. Modern HRTEM sample holders allow the controlled manipulation of NWs and, also, the measurement of applied forces and transport properties [14–18]. Unfortunately, it is only possible to make this kind of studies at room temperature. The experiments discussed here have used a simple approach [12], in order to study NW stretching at different temperatures. Numerous events (more than 200 at 300 K and, 100 at 150 K) were measured providing information with atomic details. In this way, the ensemble of analyzed experiments includes slightly different elongation speeds, shear component contributions, apex atomic structure, etc.

Fig. 1a shows some images of a 0.8 nm wide rod-like Au nanowire (NW) being elongated at room temperature (300 K) along [1 1 0] direction (hereafter noted [1 1 0] wire). For a fcc metal stretched along the [1 1 0] direction, we expect the gliding of (1 1 1) and (1 1 -1) planes

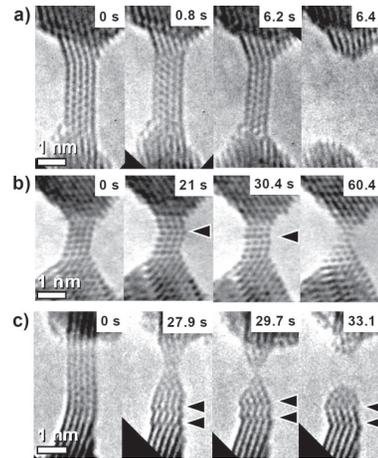


FIG. 1: Snapshots showing the elongation of AU nanorods along the [110] direction: a) 300 K; b) and c) 150 K. Note that the structure seems to stay straight and defect-free in (a), while the formation of structural planar defects can be easily identified in (b) and (c) (indicated by arrows). Elongation rates were ~ 0.02 , ~ 0.03 and ~ 0.02 nm/s for (a), (b) and (c), respectively. Atomic positions appear dark.

[2, 3] (see Fig. 2a, left side). However, the NW stretched at 300 K seems to stay defect free and, the pillar-like wire breaks abruptly [19] (see Supporting Information [13], Video01). At low temperatures (Figs. 1b,c; Supporting Information [13], Video02 and Video03), the NW structural evolution is significantly modified with formation of planar defects, which represent a modification of the regular stacking sequence of compact (1 1 1) planes or, more complex changes of the stacking sequences such as twins (TWs). Also, the rod-like wires form bi-pyramidal junctions before rupture, leading to the formation of suspended atomic chains [14, 20]. In Figs. 1b,c, the [1 1 0] NWs are observed along a different direction, the 1 1 1 slip planes appear horizontal in the images (see schematic draw in Fig. 2b). As predicted in simulations performed by Landam et al. [21], the planar defects in Fig. 1b,c correspond to the glide of the (111) planes by $(1/6)[112]$. In bulk, this glide generates Shockley PDs; in nano-scale rods, the glide of atomic plane generates surface steps that must represent a significant energy increase from the energetic point of view (Fig. 2b).

Our results have clearly identified two distinct structural behaviors during the deformation of nm-wide gold wires at 300 K and 150 K. Using the crystallographic

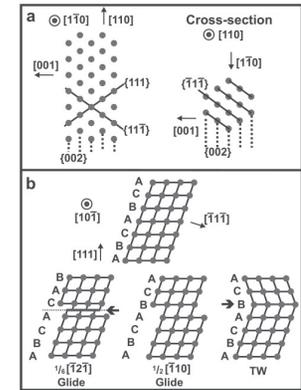


FIG. 2: (a) Left side: scheme of the atomic arrangement of a [110] rod-like NW formed by 5 {200} atomic planes (Fig. 1a 0s); right side: expected cross-section. b) Top: scheme of a wire formed by 4 (-1 1 -1) planes (Fig 1b (0s)), the ABC sequence of stacked hexagonal-close-packed planes is indicated. b) Bottom: glide of one rod section over the 4th (111) atomic plane by a $1/6[211]$ (generated planar defect is arrowed) and, glide by $1/2[110]$ what generates a higher surface step but realigns the remaining (-1 1 -1) planes; at right, a twin defect (5th layer) is exemplified (arrowed).

Wulff method [22, 23], it is possible to demonstrate that the wires observed in Figs. 1a,1b have exactly the same cross-section (see Fig 2 and Supporting Information). This allows a direct comparison between experiments realized at different temperatures. At 300 K and within our time resolution (33 ms), the 1-nm-wide NW seems to easily annihilate defects during deformation; in contrast, planar defects generated by compact glide of atomic planes are observable at 150 K. This suggests that, for Au rod of ~ 1 nm in diameter, thermal energy plays an essential role for defect annihilation. Applying the Arhemius method, we can estimate the energy barrier (ΔE) associated with the whole atomic plane glide recombination. Unfortunately, due to experimental constraints, only two different temperatures are available as input data; analyzing the experimentally observed lifetimes, a barrier $\Delta E \sim 40$ meV is roughly estimated for a 1-nm gold rod (see Supplementary Information). This barrier value is obviously size dependent (in first approximation proportional to NW cross-section); for example, Kurui et al [18] have reported the observation of planar defects by HRTEM in ~ 2.5 nm-wide gold wires at 300 K.

To further test this interpretation associating thermal energy and energy barrier height, we can perform experiments using another fcc metal with different planar de-

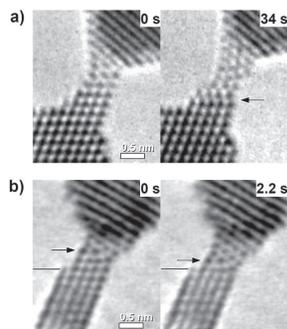


FIG. 3: Elongation of [110] of Pt nanorods: a) 300 K; b) 150 K. In contrast to Au systems, Pt rods of similar size (4 111 atomic plane wide) display the formation of planar defects (arrowed in image 34s) at room temperature. During the deformation at 150 K, the Pt rod displays a grain boundary (arrowed in (b)), which is moving down along the wire (a black bar serves as a position reference to visualize the boundary movement). A careful analysis of (b) reveals a boundary dislocation at the center of the wire. Atomic positions appear dark.

fect energetics. A point in case is Pt, because in bulk the barrier to glide one compact (1 1 1) atomic plane (Rice criteria [24, 25] is about twice the gold value [26, 27]. Similar behavior should be expected if temperature is doubled (150 to 300 K). The images in Fig. 3a confirm the observation of planar defects during deformation of 1-nm-wide Pt NW of similar size even at room temperature. Extending even more our interpretation, we should observe other defects with lower barriers at 150 K. In fact, Fig. 3b shows a 1-nm-wide Pt nanorod containing a grain boundary; a detailed analysis reveals that a defect such as a boundary dislocation exists at the center of the pillar-like wire that is less than one nm in diameter.

We have also performed *ab initio* calculations [28] to get further insights into the energetics of planar defect generation in nanorods. We have calculated the total energy changes associated with the glide of one half of a NW over the other half. This is equivalent to calculate a generalized stacking fault surface for a macroscopic fcc system [2, 3, 26, 27], but we are intrinsically incorporating the surface contribution. For the rod structure in Fig. 2b, the (1 1 1) gliding planes display an elongated hexagonal shape (see Fig. 4a). We have considered the whole atomic plane slip recovering the right stacking sequence of a fcc rod. We have generated the total slip displacement of the shortest lattice vector of type $(\frac{1}{2} [1 1 0])$ by two successive glides of type $[1 1 \frac{1}{6}]$. These atomic plane glides are equivalent to the splitting of a

TD into two Shockley PD in bulk fcc metals [2, 3]. Considering slip plane morphology, six possible final positions are possible to generate a glide corresponding to a $[\frac{1}{2} [1 1 0]]$ kind of vector; they can be grouped into three dissimilar structural configurations (indicated 1,2,3 in Fig. 4a,b; pathways 2 and 3 share the first slip step). Path 1 should be induced by a tensile force, as the slip follows the projected shear force component parallel to the gliding plane. Path 2 requires an additional shear force in a direction perpendicular to a pure tensile effort; finally, path 3 should represent a slip generated by compression (total displacement in opposite direction to path 1).

Fig. 4c display the total energy results for these paths; the nanorod total energy curves show somewhat two shallow bumps (related to the barriers associated with each slip step) over imposed on an important background. We deduce that the high background must be associated with the generation of surface steps. In fact, the energy barriers related to the glide of compact planes (bumps height) seem to be much less important than the surface contribution in 1-nm-wide Au rods. In addition, as the surface contribution is always increasing along the slip direction, it represents a driving force trying to spontaneously annihilate planar defects in the rod.

The total energy curves show quite different energy dependence for each path. Pathway 1 (pure tensile deformation) exposes large surface steps (Fig. 4b) and, then it has a high surface energy cost that can attain ~ 8 eV for the final position. Path 2 and 3 follow an identical first glide stage, whose energy cost is much lower than for path 1 (or the induced surface step is much smaller, see Fig. 4b,c). This situation changes significantly for the final 2nd glide movement; a significant energy increase (~ 7 eV, and a much larger surface step) is attained at the end of path 2. We must emphasize that these total energy results indicate that the 1st slip along of paths 2 or 3 (shear or compression) should require lower energy to generate planar defects in the 1-nm-wide gold rods. This agrees with the experiments (Fig. 1b 30.4s), where the structural configuration containing a planar defect correspond exactly to this particular atomic arrangement (scheme in Fig 2b). Finally, path 3 (compression) represents the lowest energy cost deformation (softer response); then, our calculations predict a clear anisotropy mechanical behavior due to surface contributions. We must note that experimental studies of the deformation of gold pillars (200-900 nm in diameter) have revealed strong size effect, however, similar tensile or compressive flow stresses were observed [4, 5, 29]. This points out the essential role of size and shape for the mechanical properties of fcc metal nanorods, whose diameter is smaller than the SF ribbon width in bulk. In this nanoscale size regime, the traditional stacking fault ribbon and partial dislocation movements can no longer be applied.

Our results provide the first direct quantitative experimental information and energetic understanding for de-

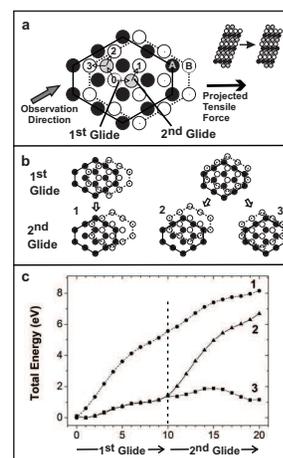


FIG. 4: Total energy changes associated with generation of planar defects. a) The (111) slip planes have a hexagonal shape; the sequential stacking of these planes (A, B, C) is represented by different colors (black, white, grey, respectively). To move from a B site (marked 0) into other B site, three different pathways are possible (final positions marked 1, 2, 3; there are three equivalent paths but moving downwards). The paths have been generated by two successive gliding steps. b) To allow quick evaluation of the generated surface steps generated by the glides, the resulting structural configurations around the planar defect are displayed. (c) Total energy changes associated with the different pathways (calculations were performed considering 10 positions along each glide).

fects generation in 1-nm-wide gold rods. The relevant parameters to analyze nanoscale deformation mechanisms are surface energy, morphology (cross-section and aspect-ratio that determines how a defect will influence surface energy), defect blocking energy barrier (depends on material and systems size) and, finally the available thermal energy. For each kind of defect, material and temperature there is a threshold size for a particular defect to be considered an active nanoscale deformation mechanism. A nanosystem will behave as elastic until a defect with high enough blocking barrier can be nucleated. This study provides fundamental quantitative data to improve models and atomic potentials to be used in future temperature dependent simulations of the mechanical properties of nanostructures.

P.C. Silva and J. Bettini are acknowledged for assistance during HRTEM work. We thank V. Rodrigues for comments. Supported by LNLS, FAPESP and CNPq.

- * Electronic address: dmugarte@ifi.unicamp.br
- [1] C. Alloca and D. Smith, *Instrumentation and Metrology for Nanotechnology, Report of the National Nanotechnology Initiative* (available from www.nano.gov, 2005), Ch. 3.
 - [2] F. R. N. Nabarro, *Theory of Crystal Dislocations* (Dover, New York, 1987).
 - [3] W. D. Callister, *Materials science and engineering : an introduction* (J. Wiley, New York, 2003).
 - [4] S. Brinckmann, J.-Y. Kim and, J. R. Greer, *Phys. Rev. Lett.* **100**, 155502 (2008).
 - [5] J. R. Greer, C. R. Weinberger and W. Cai, *Mater. Sci. Eng. A* **493**, 21 (2008).
 - [6] J.H. Luo, F.F. Wu, J. Y. Huang, J.Q. Wang, and S. X. Mao, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 215503 (2010).
 - [7] G. Rubio, N. Agrait, and S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **76**, 2302 (1996).
 - [8] J.M. Buehler, *Atomistic Modeling of Materials Failure* (Springer, New York, 2008).
 - [9] *MRS Bulletin, Atomistic Simulations of Mechanics of Nanostructures* edited by: H. Huang and H. Van Swygenhoven (March 2009 Issue).
 - [10] N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. Ruittenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
 - [11] D. H. Warner, W. A. Curtin, S. Qu, *Nature Materials* **6**, 876 (2007).
 - [12] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
 - [13] See supplementary material at <http://link.aps.org/supplemental/10.1103/PhysRevLett.104.215503>
 - [14] H. Onishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
 - [15] D. Ertz, H. Olin, L. Ryen, E. Olsson and A. Thölén *Phys. Rev. B* **61**, 12725 (2000).
 - [16] B. Peng, et al., *Nature Nanotechnol.* **3**, 626 (2008).
 - [17] T. Kizuka, *Phys. Rev. B* **77**, 155401 (2008).
 - [18] Y. Kurui, Y. Oshima, M. Okamoto, K. Takayanagi, *Phys. Rev. B* **79**, 165414 (2009).
 - [19] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
 - [20] A. I. Yanson et al., *Nature* **395**, 783 (1998).
 - [21] U. Landman, W. D. Luedtke, N. A. Burnham, R. J. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
 - [22] L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
 - [23] V. Rodrigues and D. Ugarte, *Nanowires and Nanobelts* edited by Z.L. Wang (Kluwer Acad. Pub., Boston, 2003), Vol. 1, Ch. 6.
 - [24] J. R. Rice, *J. Mech. Phys. Solids* **40**, 239 (1992).
 - [25] E. B. Tadmor, S. Hai, *J. Mech. Phys. Solids* **51**, 765 (2003).
 - [26] M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, N. Kioussis, M. Herbranson, *Phys. Rev. B* **61**, 4894 (2000).
 - [27] H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, A. G. Froseth, *Nature Materials* **3**, 399 (2004).
 - [28] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Int. J. Quant. Chem.* **65**, 453 (1997).
 - [29] J.-Y. Kim and, J. R. Greer, *Acta Mater.* **57**, 5425 (2009).

Supplementary Material

Video02

Video03

Mechanical Deformation of Nanoscale Metal Rods:

When size and shape matters

M.J. Lagos^{1,2}, F. Sato³, D.S. Galvão¹, D. Ugarte^{1,*}

¹UNICAMP-Instituto de Física “Gleb Wataghin”,

rua Sergio Buarque de Holanda 777

13083-859 Campinas SP, Brazil.

²Laboratório Nacional de Luz Síncrotron-LNLS, C.P. 6192,

13083-970 Campinas SP, Brazil.

²UNICAMP-Instituto de Física “Gleb Wataghin”,

rua Sergio Buarque de Holanda 777

13083-859 Campinas SP, Brazil.

³Instituto de Ciências Exactas, Universidade Federal de Juiz de Fora- UFJF,

CEP 36036-330 Juiz de Fora MG, Brazil

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: dmugarte@ifi.unicamp.br

145

This PDF File includes:

Methods

Nanowire Generation

Interpretation of atomic resolution HRTEM images.

Theoretical: DFT Calculations

Estimation of stacking fault energy barrier in Au nanorods from HRTEM videos

Figure S1

Video Captions: Video01

METHODS

Nanowire Generation

Metal nanorods were produced inside the HRTEM (JEM-3010 URP 300kV, 0.17 nm point resolution). The dynamic HRTEM observations have been realized at room (~300 K) and low temperature (~150 K) using a liquid N₂ cooled Gatan 613-DH sample holder²³. Videos were recorded with a high sensitive TV camera (Gatan 622SC, time resolution 33 ms). This method allows the time-resolved HRTEM imaging of NWs with a remarkable quality; however, we can neither control the elongation direction nor measure the applied force²⁴. Typical elongation speed is about 0.1 nm/s⁴. In order to get the high quality atomic resolved images presented in this work, instrumental constrains lead to the fact that only two different temperatures are accessible ~300 and ~150 K. These temperatures correspond to samples holders that can get a reasonable mechanical stability by using a direct conductive cooling of the HRTEM sample by a stable thermal bath (ex. liquid nitrogen reservoir). Liquid He cooled holders maybe a third option, but unfortunately, they were not available and, usually vibrations hinder the generation of high quality atomic resolution images.

HRTEM images allow the direct measurement distances between atoms with sub angstrom precision; typical pixel size for time-resolved images is about 0.01 nm. To perform an elongation rate measurement, we chose a high contrast region that remains stable from each apex during the experiment. Using cross-correlation, we can measure movements of these regions with pixel accuracy in different frames. Cross-correlation methods are at present the standard technique for realigning sample position in modern analytical scanning electron microscopy softwares. By measuring the relative distance between these selected regions in each apex, we can measure modifications in the relative position between apexes. In this way the average elongation rate is measured from the experiments.

Interpretation of atomic resolution images.

In simple terms, HRTEM images yield just a bi-dimensional projection of the atomic structure. However, it is possible to deduce the three dimensional morphology of a nanoparticle or nanowire (NW) by means of the geometrical Wulff construction⁴⁵ that minimizes the surface energy by predicting the correct crystal faceting. For a rod-like Au wire elongated along the [110] direction that is formed by 5 {200} atomic-planes (0.8 nm) in width (see Fig. 1a, 0s) and observed along the [1-10] direction, the predicted cross-section has already been reported in Refs. 4 (see Figure 2a). Note that this rod cross-section can also be considered as formed by 4 stacked {-1 1 -1} planes parallel to the wire axes (see cross-section in Fig. 2a). The Au NWs shown in Figs. 1b,c show a different image contrast, because these wires are observed along a different crystallographic direction ([10-1]). In these conditions, the [110] wire axis is not parallel to the image plane and the {111} family of planes appears horizontal in the atomically resolved images. The rod-like wire in Fig. 1b appears formed by 4 {-1 1 -1} atomic planes, indication that this wire has exactly the same size and structure that the wire studied in Fig. 1a. The rod-like Pt wires displayed in Fig. 3a and in Fig. 3b (the upper part of the Pt wire) are also formed by the stacking of 4 {-1 1 -1} atomic plane in width. Then, considering that the surfaces energies of Pt and Au crystal surfaces are quite similar⁶, we conclude that also their structure are identical. This allows the direct comparison of elongation experiments in similar NWs made of different materials (Au, Pt) and studied at different temperatures (300K, 150K).

Theoretical: DFT Calculations

We have carried out *ab initio* DFT calculations (SIESTA code⁷ considering spin polarization, relativistic corrections, and Local Density Approximation (LDA)) to obtain the total energy profiles associated with the generation of a stacking fault in a NW. The geometric structures were obtained based on bulk atomic distances. For optimizing gold bulk parameters, the atoms positions and lattice parameters were set free to attain inter-atomic forces below 0.01 eV/Å. The displacement from a defect-free NW to a total dislocation position (Fig. 2b) was divided in 20 steps, considering

the two PD shifts for each analyzed path. Each point used to build the nanorod glide-plane energy profile, was obtained by a single point energy calculation (one self-consistent field) of the electronic part and the nuclear positions were kept frozen.

Estimation of stacking fault energy barrier in Au nanorods from HRTEM videos

The estimation of the energy barrier (ΔE) in a thermally activated process is obtained usually by means of the Arrhenius plot where we relate the process occurrence rate (R) to the temperature. This plot assumes the rate function will be proportional to $\text{Exp}(-\Delta E/k_B T)$ (where Exp is the exponential function, k_B is Boltzmann constant, and T the temperature). Plotting $\ln(R)$ vs. $1/k_B T$, we should get a straight line whose slope directly yield ΔE . The model above, can also be interpreted in terms of life-time ($\tau = 1/R$) of a state for each temperature. The time-resolved atomic resolution images of stretched Au nanowires allow the measurement of the time elapsed between SF (Stacking Fault) formation and annihilation. As the NW elongation speed is so low ($\sim 0.1 \text{ nm/s}$), we can in a first approximation think about a quasi-static study where we can neglect the role of the stress contribution to fault recombination. In these terms, we can assume that the SF recombination is purely due to thermal energy.

At $\sim 150 \text{ K}$, SFs are observable during the video recording, then we have measured the time interval (Δt) between formation and annihilation of each SF observed in NWs of similar size (a total of 11 events). Continuing our simple thermodynamical modeling, for a fixed temperature ($T_1 = 150 \text{ K}$) the probability of observing a certain time interval will be proportional to $\text{Exp}(-\Delta t/\tau_1)$ (where τ_1 is the SF life-time at $T = T_1$). In consequence, a logarithmic plot of the number of occurrence events for each time interval, should be a straight line of slope $(-1/\tau_1)$. Fig. S1 shows the logarithmic plot of experimental data that confirms the predicted linear behavior and, it allows a SF life-time estimation of $\tau \sim 1 \text{ s}$ at $T \sim 150 \text{ K}$. At $\sim 300 \text{ K}$, no SF is observable in the video recording, then we may think that the SFs lifetime is of the order of our time resolution (0.033s).

Experimental constraints limit the electron microscopy available data to merely two possible temperatures. Making the rough approach of using the only two available temperatures life-times as input data for the Arrhenius plot, the derived barrier height estimation results in $\Delta E \sim 40 \text{ meV}$ for gold nanowires with the atomic structure displayed in Fig 2a. Although, the high difficulty of getting the time resolved HRTEM images for such small systems and the approximations used for the barrier derivation, we must emphasize that the ΔE value account for experimental observations. On the basis of bulk material knowledge, the barrier to be overcome should be $A(\gamma_{\text{ust}} - \gamma_{\text{sf}})$ (where A is the stacking fault area)^{8,11}; this simple calculation yields a $\sim 140 \text{ meV}$, much higher than derived from the HRTEM observations.

References

- (1) Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- (2) Y. Oshima, A. Onga, K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).
- (3) M. Lagos, V. Rodrigues, D. Ugarte, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **20**, 156 (2007).
- (4) V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Nanowires and Nanobelts*, edited by Z. L. Wang, (Kluwer Acad. Pub., Boston, 2003), Vol. 1, Ch. 6
- (5) L. D. Marks, *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603 (1994).
- (6) V. Rodrigues, F. Sato, D. S. Galvão, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255501 (2007).
- (7) D. Sanchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, J. M. Soler, *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453 (1997).
- (8) J. R. Rice, *J. Mech. Phys. Solids* **40**, 239 (1992).
- (9) E. B. Tadmor, S. Hai, *J. Mech. Phys. Solids* **51**, 765 (2003).
- (10) M. J. Mehl, D. A. Papaconstantopoulos, N. Kioussis, M. Herbranson, *Phys. Rev. B* **61**, 4894 (2000).
- (11) H. Van Swygenhoven, P. M. Derlet, A. G. Froseth, *Nature Materials* **3**, 399 (2004).

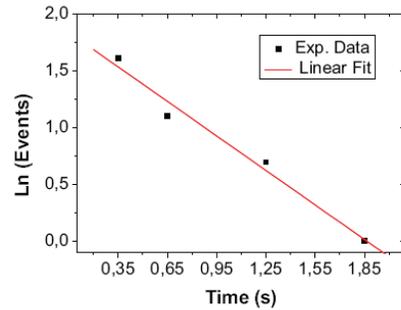


Figure S1. Experimental data of time intervals (Δt) between SF formation and annihilation in Au nanowires at 150 K. The logarithmic plot represents the number of events that a time interval is observed vs. time interval. A clear linear behavior is observed indicating a well-defined exponential dependence. A linear fit allows the derivation of the SF life-time at this temperature.

148

Video Captions:

Video 01: Elongation and rupture of a rod-like Au NW under tensile stress along the [110] crystalline direction at room temperature (~ 300 K). The observation direction is $[-1-10]$, the wire width is ~ 0.8 nm (or $5\{200\}$ atomic planes, $d_{200} \sim 0.2$ nm).

Video 02: Elongation and rupture of a rod-like Au NW under tensile stress along the [110] crystalline direction at low temperature (~ 150 K). From Wulff's construction rules, the cross-section of this wire should be identical to the NW displayed in Video 01. The observation direction is $[-10-1]$, the wire width is ~ 0.7 nm (or $4\{-11-1\}$ atomic planes, $d_{111} \sim 0.23$ nm).

Video 03: Elongation and rupture of a slightly thicker (~ 0.92 nm, or $5\{-11-1\}$ atomic planes) rod-like Au NW under tensile stress along the [110] crystalline direction at low temperature (~ 150 K).

Observation of the smallest metal nanotube with a square cross-section

M. J. Lagos^{1,2}, F. Sato², J. Bettini¹, V. Rodrigues², D. S. Galvão² and D. Ugarte^{1,2*}

Understanding the mechanical properties of nanoscale systems requires a range of measurement techniques and theoretical approaches to gather the relevant physical and chemical information. The arrangements of atoms in nanostructures and macroscopic matter can be different, principally due to the role of surface energy, but the interplay between atomic and electronic structure in association with applied mechanical stress can also lead to surprising differences. For example, metastable structures such as suspended chains of atoms^{1–3} and helical wires^{4,5} have been produced by stretching metal junctions. Here, we report the spontaneous formation of the smallest possible metal nanotube with a square cross-section during the elongation of silver nanocontacts. *Ab initio* calculations and molecular simulations indicate that the hollow wire forms because this configuration allows the surface energy to be minimized, and also generates a soft structure capable of absorbing a huge tensile deformation.

The study of metal junctions has mainly been associated with gold nanowires⁶ due to the ease of performing experiments with a low-reactivity metal. Other noble metals can be considered. For example, silver has a face-centred cubic (fcc) structure with a lattice parameter almost identical to that of gold, but subtle changes in the surface energy (cubic facets {100} gain importance over the compact {111} planes⁷) lead to clear differences in structural and mechanical behaviour when compared to gold nanowires^{8,9}. Figure 1 shows the stretching of a silver nanowire along the [001] direction (hereafter termed a [001] nanowire) (see Supplementary Information, Video 01). Initially the wire has a rod-like morphology, which gradually thins to finally form a linear chain of atoms. The evolution of silver suspended atom chains is rather fast (see Methods), which makes a clear identification of the atomic positions and precise measurement of bond lengths difficult. Estimates from intensity profile curves suggest bond values of 3.4–3.6 Å (image at 10.3 s in Fig. 1).

As {100} facets are favoured in silver nanoparticles^{7,8}, it would be expected that [001] nanorods would display square cross-sections. At 0 s, the atomically resolved image shows a flattened hexagonal pattern, which agrees with a square f.c.c. silver rod with a width of one lattice parameter ($a_0 = 4.09$ Å) being observed along the [110] direction (Fig. 2a, left). The 3.6 s image in Fig. 1 shows a bamboo-like contrast pattern formed by sides a_0 and a rather bright centre. The observation of this kind of contrast in [001] silver nanowires is not a rare event. We have observed many different silver rods with bamboo-like contrast obtained from different experimental conditions (room- and low-temperature experiments; see Supplementary Information, Fig. S1).

As a high-resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image showing square symmetry can only occur for observations along cubic axes (or {100} directions; Fig. 2a, left), a rotation of 45° ([110] → [100]) around the [001] axis of the nanowire must be

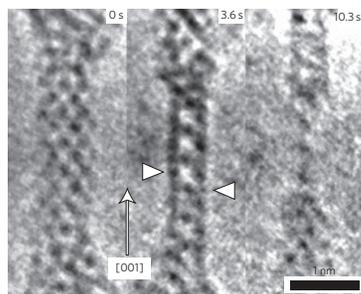


Figure 1 | Elongation of a silver nanowire along the [001] axis. The wire initially shows a rod-like morphology, which then gradually thins, forming an atomic chain (10.3 s) before breaking. Images were taken at ~150 K, and atomic positions appear dark in the image.

considered to explain the change in image from a flattened hexagonal to square bamboo-like contrast pattern. Nevertheless, note that we have not observed any axial rotation of nanowires for other systems that have been studied (for example, gold⁹, silver^{8,10}, copper¹¹). Surprisingly, we have observed that when a nanowire has a bamboo-like image, a fluctuation between bamboo-like contrast and deformed hexagonal pattern occurs during nanowire elongation (Fig. 3a).

We must emphasize that observing a one-lattice-parameter-wide [001] fcc wire along the [100] axis does not account for the bamboo-like contrast, because a square arrangement of periodicity $a_0/2$ should be observed (Fig. 2a, left). To explain the bamboo-like contrast pattern, the atoms at the wire axis may simply be removed (grey atoms in Fig. 2a); this generates a hollow nanowire with a square cross-section. To test this model, we perform a more detailed analysis of the HRTEM images. A close look at the 3.6 s micrograph of Fig. 1 reveals that the black disks (indicating atom positions) located at the centre of the square sides are darker than those at the corners. HRTEM images represent a bi-dimensional projection of the atomic structure, and contrast of atomic columns can, to a first approximation, be considered proportional to the number of atoms along the observation direction^{10,12}; this provides a means of testing both projected and three-dimensional proposed atomic arrangements. Comparison between intensity profiles extracted from the bamboo-like contrast micrograph and simulated HRTEM image of a hollow, square silver pillar shows excellent agreement (Fig. 2b), strongly supporting the tubular wire structure interpretation.

One important issue to be addressed is whether tubular structure stability could be the result of the presence of light elements or

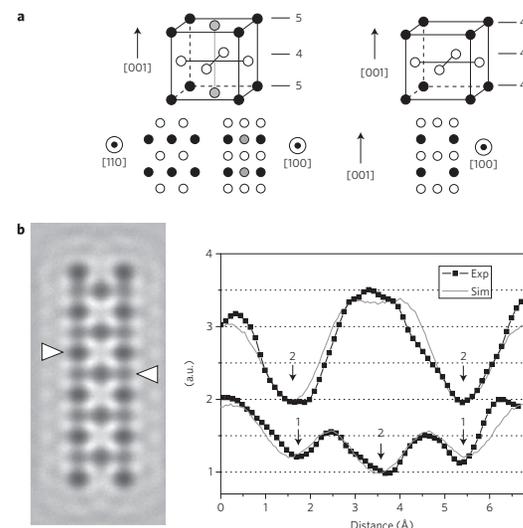


Figure 2 | Structure of silver nanowires. **a**, Left: fcc unit cell, and the expected image contrast when a [001] nanowire of width a_0 is projected along [110] and [100] directions; right: analogous scheme after removing the atom located at the centre of the [001] planes, generating a hollow nanowire. **b**, HRTEM image simulation of a hollow silver wire observed along [100] (purely geometrical non-relaxed structure), and an intensity profile comparison with experiments for the two different positions indicated with an arrow in Fig. 1 (profiles have been shifted vertically to aid visualization). Atomic positions appear dark in HRTEM simulations, and are represented by valleys in the intensity profile; the numbers in the profile indicate how many atoms are projected at that position.

contaminants invisible to HRTEM. Extensive *ab initio* calculations have allowed us to rule out this possibility. Details of this investigation will be published elsewhere.

The suggested hollow [001] nanowires are formed by the stacking of two different planes containing four atoms each ($4_A/4_B$ stacking), instead of the 5/4 stacking in an fcc wire (Fig. 2a). A tubular wire formed by the stacking of two atomic planes, both containing four atoms, should display two energetically equivalent atomic arrangements obtained simply by interchanging the A and B sites along the wire. It is likely that these two energy minima should present a rather low energy barrier mode, such that the wire should fluctuate between the two configurations. In structural terms, this process may occur by contracting the 4_A planes to generate a 4_B one, while producing the opposite effect at the 4_B plane (expansion → the 4_A arrangement). When examined in an HRTEM experiment, the suggested process (breathing like) should appear as a nanowire axial rotation exchanging the [100] and [110] observation directions (Fig. 3; see also Supplementary Information, Video 02). In fact, this structural fluctuation is indeed observed (the apparent nanowire axial rotation discussed above; Fig. 3) and it thus provides unambiguous confirmation of the formation of the hollow nanowire structure.

We have analysed the structural stability of the silver nanowires by conducting total energy calculations using *ab initio* density functional theory (DFT)^{13,14}. The fcc wires formed from 5 to 13 atomic planes (2– $6a_0$ in length) were first analysed. The layers at the nanowire ends always contained five atoms and were kept frozen during the geometrical optimizations in order to simulate the lattice matching of a perfect crystal; the corresponding tubular wires were formed

by introducing one to five vacancies in the fcc wire axis. The related formation energy by atom of the relaxed structures is shown in Table 1. Figure 4a shows an example of the derived relaxed atomic wires. The calculations indicate that tubular nanowires are slightly less stable than fcc ones, implying that the elastic energy associated with the elongation is contributing to the formation and stabilization of these peculiar hollow nanowires. Relaxed tubular structures show a slight corrugation of the lateral [100] type of facets due to the contraction of atomic planes where vacancies were introduced. This corrugation has not been observed experimentally, probably due to the typical experimental error of ~0.2 Å for distance measurements in time-resolved HRTEM observations.

A question that naturally arises is how the stretching induces a structural evolution leading to the formation of a metastable silver nanotube. In this regard, it should be mentioned that several theoretical groups have carried out extensive searches of silver nanowire structures generated during wire thinning processes^{15,16}, but hollow structures have not been considered. We have therefore investigated silver wire elongation using molecular simulations. First, we analysed whether a one-lattice-parameter-wide f.c.c. silver nanowire (5/4 stacking) can evolve to form hollow wires. We have taken the relaxed fcc wire formed from 13 layers from the previous calculations (total length 24.082 Å) and applied a stretching along the [001] direction. Elongation was induced by increasing the distance between the buffer layers at the wire ends in 0.1 Å steps. Subsequently, we optimized the structures within the same *ab initio* theoretical framework. Figure 4b shows the initial, intermediate and final structures (before rupture, length 30.078 Å).

¹Laboratório Nacional de Luz Sincrotron, C.P. 6192, 13083-970 Campinas SP, Brazil, ²Instituto de Física 'Gleb Wataghin', Universidade Estadual de Campinas-UNICAMP, 13083-970 Campinas SP, Brazil; *e-mail: dmugarte@ifi.unicamp.br

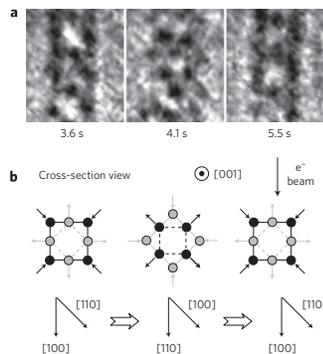


Figure 3 | Apparent nanowire axial rotation. **a**, Closer view of the silver wire region, revealing the image oscillating between the bamboo-like and hexagonal contrast patterns. **b**, Cross-section of the tubular nanowire, accounting for the HRTEM images (the microscope electron beam is considered in the vertical direction, and the corresponding crystallographic orientations are indicated in the lower part of the figure). The observed structural fluctuation is attributed to a radial movement of the silver atoms in the tubular nanowire (one plane contracts while the other expands), and it is visible in the HRTEM images as an apparent rotation of the nanowire.

It can easily be observed that tubular wires cannot be formed as a spontaneous evolution of 5/4 fcc rods, but this sequence reveals a very important fact: atomic planes containing five atoms (the 3rd, 5th, 9th and 11th planes from the bottom in Fig. 4b, right side) seem to split easily into two planes containing four and one atoms, respectively. For example, the final stacking of the first seven layers is 5/4/4/1/4/1/4/4/5, which indeed includes 4/4 stacking sequences.

The interpretation of the HRTEM image also suggests that the removal of the central atoms of atomic planes containing five atoms is key to generating 4/4 stacking of hollow wires. This might indicate that high stress gradients are essential to induce the formation of hollow structures and could be one of the reasons why we did not theoretically obtain hollow tubes with a rather gentle stretching of 5/4 structures. To test this hypothesis, we repeated the calculations under the conditions of higher stress (increasing the interlayer distances between all atomic planes along the nanowires in steps of 0.5 Å). However, again, hollow tubes were not formed. Another possibility is that the shape of the basis could be important (as it affects the redistribution of stress). In these terms, we must analyse the next thicker square-section silver nanowire, which is 1.5 lattice parameters wide and is formed by the stacking of two different planes containing eight atoms ($8_A/8_B$ stacking; see Supplementary Information, Fig. S2, for a geometrical analysis of this thicker rod structure). Both atomic planes in the $8_A/8_B$ wire can easily be decomposed into two squares containing four atoms, and they will naturally split into a 4/4 stacking if we extend the mechanism discussed previously ($8_A/8_B$ wire; see Fig. 4c). We then built an $8_A/8_B$ fcc wire with a similar number of atoms (64 atoms in comparison with 59 for the

Table 1 | Formation energy per atom of fcc and tubular one-lattice-parameter-thick [001] silver nanowires of different length. The fourth column indicates how many atoms were extracted from the fcc wire axis to generate the corresponding tubular one.

Number of stacked atomic layers	Face-centred cubic wires		Tubular wires	
	Number of atoms	Energy (eV)	Number of vacancies	$(E_{\text{tub}} - E_{\text{fcc}})$ (eV)
5	23	-4.035299	0	0.078759
7	32	-4.195817	1	0.098302
9	41	-4.278174	3	0.139482
11	50	-4.337848	4	0.163262
13	59	-4.344577	5	0.143624

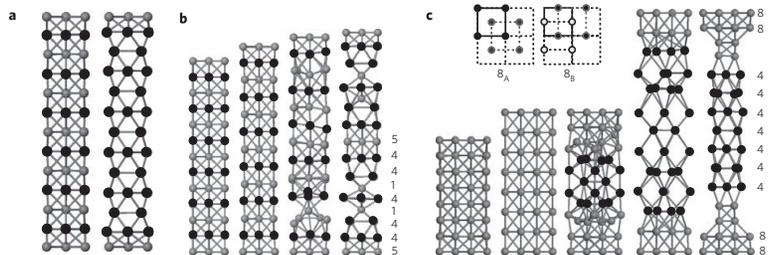


Figure 4 | Theoretical analysis of the derived atomic wire structures. **a**, Schema of the relaxed atomic arrangement of a one-lattice-parameter-wide wire formed from 13 stacked atomic layers; the left and right sides are fcc and hollow wires, respectively. **b**, Low-stress elongation of an fcc 5/4 structure, which does not lead to the formation of tubular wires. **c**, A slightly thicker ($1.5a_0$) fcc wire is generated by the stacking of two planes containing eight atoms each ($8_A/8_B$ stacking), and a high-stress elongation generates the $4_A/4_B$ stacking of hollow silver nanowires (see text for further explanation). To aid interpretation, all atomic planes containing four atoms have been highlighted in black.

5/4 structures; see Fig. 4c). We then tested the low and high stress regimes using a similar procedure, starting with a relaxed $8_A/8_B$ structure and keeping the end layers frozen. The low stress elongation regime did not generate hollow tubes, but with the high stress regime we did obtain hollow structures ($4_A/4_B$ stacking) with just two steps of interlayer spacing increase (see evolution in Fig. 4c), achieving a structure fully consistent with the experimentally observed ones. It is interesting to note that the $4_A/4_B$ tubular region is connected to the nanowire buffer layers by two short [001] regions with 2/2 stacking (right, Fig. 4c); this structure has also been predicted using the geometrical Wulff construction (see Supplementary Information, Fig. S2).

We have shown that a suitable combination of time-resolved atomic resolution experiments and *ab initio* theoretical modelling has unravelled the spontaneous formation of the smallest possible (one-lattice-parameter-wide) square metal nanotube during silver nanowire stretching. The quantum ballistic conductance of these tubular nanowires should be $\sim 3.6G_0$ (G_0 conductance quantum) as predicted using the methodology described in ref. 17; this signature could make the structure identifiable from electronic transport experiments. The theoretical analysis suggests that the formation of hollow structures requires a combination of minimum basis size and high-gradient stress, which could explain why these structures have not been reported before, even in theoretical simulations, where low-stress regimes and small structures have been the usual approach. Our results demonstrate that a proper understanding of the mechanical deformation of nanoscale systems requires the analysis of high-symmetry metastable atomic arrangements. In fact, the revealed metastable hollow structure with a square cross-section fulfils a dominant energy requirement in nanosystems: surface energy minimization (exposing only [100] types of facet). At the same time, it generates a soft structure capable of absorbing a huge tensile deformation when high stress is applied.

Methods

HRTEM imaging and data treatment. Silver nanowires were produced inside the HRTEM (JEM-3010 URP 300 kV, 0.17 nm point resolution). Holes were first opened in a self-supported metal film by focusing the electron beam, and nanometric bridges were formed between neighbouring holes¹⁸. These constrictions evolved, elongated and broke, the process being recorded by a highly sensitive TV camera (Gatan 6225C). The dynamic HRTEM observations were realized at room temperature (~ 300 K) and low temperature (~ 150 K) using a liquid-nitrogen-cooled Gatan 613-DH sample holder^{19,20}. We would like to stress that the peculiar silver nanowire structures described here are not the result of any special procedures additional to the method introduced by Takayanagi's group¹⁸.

It must be emphasized that silver wires are very difficult to work with, because the melting temperature of silver is lower than that of gold; as a result, its structural evolution is much faster. Typically, just a few frames will contain all the nanowire thinning and breaking stages in experiments performed at room temperature²⁰. It is therefore rather difficult, with such a limited time resolution (0.033 s), to obtain clear data on the dynamics. An additional complication arises from silver having lower contrast in HRTEM due to its lower atomic number (47, compared with 79 for gold). To improve this, we observed the elongation process while keeping the silver nanowires at low temperatures, which caused the dynamics of the atom and defect propagation to be much slower, such that better recordings could be generated. Our earlier data, taken at room temperature in 2001 and 2002 (ref. 8), did not show a sufficiently high signal-to-noise ratio to make the identification of the bamboo-like contrast reliable.

Images were taken at the Scherzer defocus, such that the contrast of the atomic columns could be considered, to a first approximation, proportional to the number of atoms along the observation direction. Interpretation of image contrast profiles followed the data processing methods as described in refs 10 and 12. This procedure provides information on the projected structure and, by assessing the number of atoms in each column, we also obtain direct verification of the three-dimensional atomic arrangement.

Total energy calculations and molecular simulations. The applied methodology was based on the DFT method and was carried out using the SIESTA code^{21,22}, which uses norm-conserving pseudo potentials (PP) and atomic orbitals as a basis set. We used the PP built on the Troullier–Martins scheme²² in a local density approximation. First, we optimized the PP to achieve the best lattice parameter for Ag (Ag- a_0) bulk. The value of Ag- a_0 was obtained with four atoms in a primitive cell; for this optimization the SIESTA program allowed us to set the free

a , b , c , α , β and γ , length and angles, respectively. The system was optimized when the forces on the atoms were below 0.01 eV \AA^{-1} . We found the values of Ag- a_0 to differ by less than 2% from the experimental values. The fcc and hollow nanowires were studied only in the static case, not considering dynamics in a molecular dynamics framework (time dependence). A similar procedure has been used recently²³.

Received 7 July 2008; accepted 19 December 2008; published online 25 January 2009

References

- Onishi, H., Kondo, Y. & Takayanagi, K. Quantized conductance through individual rows of suspended gold atoms. *Nature* **395**, 780–783 (1998).
- Yanson, A. L., Bollinger, G. R., van den Brom, H. E., Agrait, N. & van Ruitenbeek, J. M. Formation and manipulation of a metallic wire of single gold atoms. *Nature* **395**, 783–785 (1998).
- Rodrigues, V. & Ugarte, D. Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions. *Phys. Rev. B* **63**, 073405 (2001).
- Kondo, Y. & Takayanagi, K. Synthesis and characterization of helical multi-shell gold nanowires. *Science* **289**, 606–608 (2000).
- Gilseren, O., Ercolessi, F. & Tosatti, E. Noncrystalline structures of ultrathin unsupported nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775–3778 (1998).
- Agrait, N., Yeyati, A. L. & van Ruitenbeek, J. M. Quantum properties of atomic-sized conductors. *Phys. Rep.* **377**, 81–279 (2003).
- Marks, L. D. Experimental studies of small-particle structures. *Rep. Prog. Phys.* **57**, 603–649 (1994).
- Rodrigues, V., Bettini, J., Rocha, A. R., Rego, L. G. C. & Ugarte, D. Quantum conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties. *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
- Rodrigues, V., Fuhrer, T. & Ugarte, D. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124–4127 (2000).
- Bettini, J., Rodrigues, V., González, J. C. & Ugarte, D. Real-time atomic resolution study of metal nanowires. *Appl. Phys. A* **81**, 1513–1518 (2005).
- González, J. C. et al. Indication of unusual pentagonal structures in atomic-size Cu nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **93**, 126103 (2004).
- Bettini, J. et al. Experimental realization of suspended atomic chains composed of different atomic species. *Nature Nanotech.* **1**, 182–185 (2006).
- Sanchez-Portal, D., Ordejón, P., Artacho, E. & Soler, J. M. Density-functional method for very large systems with LCAO basis sets. *Int. J. Quantum Chem.* **65**, 453–461 (1997).
- Soler, J. M. et al. The SIESTA method for *ab initio* order-N materials simulation. *J. Phys.: Condens. Matter* **14**, 2745–2779 (2002).
- Cheng, D., Kim, W. Y., Min, S. K., Nautiyal, T. & Kim, K. S. Magic structures and quantum conductance of [110] silver nanowires. *Phys. Rev. Lett.* **96**, 096104 (2006).
- Jia, J., Shi, D., Zhao, J. & Wang, B. Structural properties of silver nanowires from atomistic descriptions. *Phys. Rev. B* **76**, 165420 (2007).
- Rego, L. G. C., Rocha, A. R., Rodrigues, V. & Ugarte, D. Role of structural evolution in the quantum conductance behavior of gold nanowires during stretching. *Phys. Rev. B* **67**, 165420 (2003).
- Kondo, Y. & Takayanagi, K. Gold nanobridge stabilized by surface structure. *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455–3458 (1997).
- Oshima, Y., Onga, A. & Takayanagi, K. Helical gold nanotube synthesized at 150 K. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).
- Lagos, M., Rodrigues, V. & Ugarte, D. Structural and electronic properties of atomic-size wires at low temperatures. *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **156**, 20–24 (2007).
- Perdew, J. P. & Zunger, A. Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Phys. Rev. B* **23**, 5048–5079 (1981).
- Troullier, N. & Martins, J. L. Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations. *Phys. Rev. B* **43**, 1993–2006 (1991).
- Rodrigues, V., Sato, F., Galvão, D. S. & Ugarte, D. Size limit of defect formation in pyramidal Pt nanocontacts. *Phys. Rev. Lett.* **99**, 255501 (2007).

Acknowledgements

P.C. Silva is acknowledged for assistance during sample preparation. This work was supported by Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) and Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq).

Author contributions

M.J.L., J.B., V.R. and D.U. were responsible for the experimental work. F.S. and D.S.G. performed the theoretical calculations. All authors discussed the results and commented on the manuscript.

Additional information

Supplementary Information accompanies this paper at www.nature.com/naturenanotechnology. Reprints and permission information is available online at <http://npg.nature.com/reprintsandpermissions/>. Correspondence and requests for materials should be addressed to D.U.

On the Intrinsic Stability of the Smallest Possible Silver Nanotube

P. A. S. Autreto¹, M. J. Lagos^{1,2}, F. Sato³, J. Bettini², A. R. Rocha⁴, V. Rodrigues¹, D. Ugarte¹, and D. S. Galvão^{1*}

¹Instituto de Física Gleb Wataghin, Universidade Estadual de Campinas, CEP 13083-859, Campinas - SP, Brazil

²Laboratório Nacional de Luz Síncrotron - LNLS,

CP 6192, CEP 13083-970, Campinas - SP, Brazil

³Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, CEP 36036-330 Juiz de Fora - MG, Brazil and

⁴Universidade Federal do ABC, CEP 09090-400, Santo Andr - SP, Brazil

(Dated: July 14, 2010)

Recently, Lagos *et al.* (Nature Nanotechnology 4, 149 (2009)) reported the discovery of the smallest possible Ag nanotube with a square cross-section. *Ab initio* density functional theory calculations strongly support that the stability of these hollow structures is structurally intrinsic and not the result of contamination by light atoms. We also report the first experimental observation of the theoretically predicted corrugation of the hollow structure. Quantum conductance calculations predict a unique signature of 3.6 G₀ for this new family of nanotubes.

PACS numbers: 61.46.Fg, N 61.46.Np, 81.07.ab, N 68.37.Og, 73.22.-f

The study of stretching atomic size metal wires has attracted a large amount of theoretical and experimental work in the last years. This is in part due to new physical phenomena associated with mechanical deformation at the nanoscale [1, 2]. In particular, *in situ* elongation experiments realized using high resolution transmission electron microscopy (HRTEM) [1, 3] have provided very valuable information on the nanowire (NW) atomic arrangements and structural failure mechanisms.

In spite of many years of investigations on this subject, unexpected results are still being produced, such as; the unusual behavior of nanoalloys [4] and the more recent discovery of the smallest possible silver nanotube with a square cross-section, spontaneously formed during the mechanical elongation of silver nanocontacts [5] (Fig. 1). The discovery of this new family of nanotubes was unexpected. Even from a pure theoretical point of view their existence has never been considered. Preliminary *ab initio* calculations [5] suggest that the formation of these -assumed hollow- structures requires a combination of minimum size dimensions and high gradient stress, which might explain why these structures had not been discovered before.

However, it remains to be determined the precise origin of the stability of these highly complex, spontaneously formed nanostructures. It is possible that these nanotubes are not naturally hollow, as previously proposed [5], but that the resulting structures could be the direct consequence of light atoms (impurity contamination), either inside and/or outside the tubes or substitutionally replacing Ag atoms. From the experimental point of view it is very difficult to determine whether this in fact occurs because of the low image contrast generated by light atoms in HRTEM experiments [6–8]. In order to address this issue we carried out *ab initio* calculations to determine whether the structural presence of impurities/contaminants are consistent with the available experimental HRTEM data [5].

We have carried out *ab initio* density functional theory (DFT) using the well-known SIESTA code [9–11] in the framework of local density approximation (LDA) [12]. In order to warranty high precision results we have used double-basis set plus polarization function and norm-conserving pseudopotentials built on Troullier-Martins scheme [13] and considering scalar relativistic effects. We first tested the SIESTA parameters for Ag perfect crystalline bulk structures, relaxing both cell lattice vectors and atomic positions. The obtained values are in very good agreement with the available experimental values (4.014 and 4.087 Å, for theoretical and experimental [14] values, respectively). Once established the pseudopotential reliability for Ag structures we proceeded to analyze the structural stability of pure and contaminated silver nanotubes.

We have considered tubes formed by 6 Ag lattice parameters (24.08 Å long) with two buffer frozen layers at both tube ends (see Fig. 2). As these tubular structures can only exist due to high stress generated by the crystallographic apices in the experiments the use of buffer layer is necessary to mimic these conditions. If let to freely relax in the geometric optimization calculations, the tubular structures would collapse, evolving to a more (amorphous) globular configurations. In this work, the tubes were generated from an ideal fcc structure where one central atom is removed in alternating layers following the proposed model for their atomic arrangement [5]. This peculiar structure is formed by the stacking of 2 different layers containing 4 atoms each ($4_A/4_B$), instead of a ($5_A/4_B$) in an expected fcc square rod along [001] direction (see Fig. 1 and supplementary materials [15]).

Many possible contaminant configurations have been considered (see Fig. 2). The cases of impurities occupying all removed Ag atoms from an ideal fcc arrangement, as well as, cases of single impurities, inside and outside the tube were all taken into consideration. We have chosen as possible contaminants H, C, N, and O

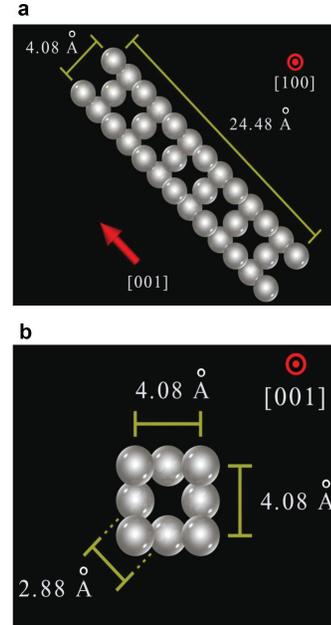


FIG. 1: (color on line) Atomistic representation (showed along longitudinal (a) and perpendicular (b) views) of the smallest possible Ag tube with a square cross section ([5]).

atoms, which are the most probable contaminants [6–8] considering the experimental conditions in the HRTEM experiments.

In Fig. 2 we show the schematic initial configurations and the obtained optimized geometries for the different contaminants. As we can see from Fig. 2 (b-e), for all the cases of multiple impurities inside the metal tube, the structures collapsed. For the cases of single impurities inside the tube, the presence of H and N atoms also leads to tube collapse, while for C and O atoms produce a local structural rearrangement that would be possible to detect in the HRTEM experiments. Impurities located outside the tube (Fig. 2(l-o)) generate significative structural distortions that would be also easily detectable in electron microscopy images. The case of a single O atom attachment on the Ag tube (Fig. 2o) is very interesting, the structure is completely reorganized along the whole tube length considered in our calculations. The new atomic arrangement (Fig. 3(a-c)) is formed by the

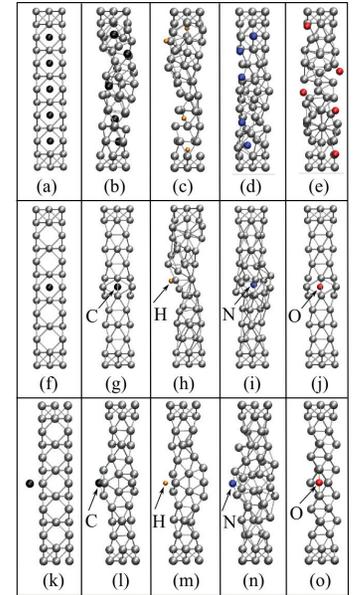


FIG. 2: (color on line) Schematic initial configuration for: (a) multiple contaminants (a); single contaminant inside (f), and; single contaminant outside (k). Their corresponding optimized geometries are presented in the second (Carbon), third (Hydrogen), fourth (Nitrogen) and fifth (Oxygen) columns, respectively.

stacking of atomic planes containing 4 atoms, where one atomic plane having a square shape in the tubular structure (indicated as 4_A , Fig 3(d)) has been reorganized into a triangular morphology. A more detailed analysis shows that this configuration can be misleading, because its projection (Fig. 3b), when observed along [010] direction (vertical direction in Figs. 3(c) and 3(d)), may erroneously suggest that the hollow structure has been preserved (see supplementary materials [15]).

It is important to emphasize that the combined analysis from HRTEM images with the *ab initio* calculations allow us to confidently conclude that the tube stability is structurally intrinsic (hollow atomic arrangement) and not the result of contamination by light elements. In a strict sense, our theoretical calculations predict that pure Ag tubes besides being hollow should also exhibit a slight corrugation (see Fig. 4a) of lateral {010} facets due to the contraction of the atomic layers (indicated as

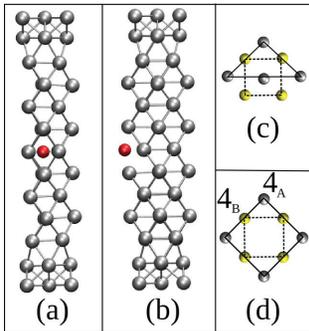


FIG. 3: (color on line) (a) Frontal ([100]) and, (b) 90 degrees rotated ([010]) views of the structure shown in Fig. 2o (initial tubular axis along [001] direction). Its cross-section (c) and the expected (d) cross-section for the Ag tubular atomic arrangement [15].

4_A , Fig 3(d)), where a vacancy was generated [5]. The detection of this kind of relaxed tubular structure would represent an additional and convincing evidence for the stability of the hollow metal nanostructure.

In order to confirm this hypothesis, we have carried out further HRTEM analyses/experiments. We have generated silver nanowires (NWS) *in situ* in a HRTEM(JEM 3010-URP 300 kV, resolution of 1.7 Å) following the procedure developed by Takayanagi's group [16, 17]. Experiments were realized at room and liquid nitrogen temperature (300 and ~ 150 K) [18, 19]. Images were acquired using a TV camera (Gatan 622SC - 30 frames/second) and recorded by a DVD (detailed experimental procedures can be found in Ref. [4]). In order to measure distances with high precision (sub-pixel accuracy), atomic positions were determined using the center of mass approach by calculating the mass center coordinates of the intensity distribution of the region around each single or column atom. This approach allow us to determine Ag-Ag distances with small error bars (~ 0.02 Å) [20].

In Fig. 4 we present HRTEM results of the spontaneous formation of a Ag nanotube with a square cross-section at ~ 150 K. It can be seen from Fig. 4(b) that the nanotube displays the typical bamboo-like contrast pattern, generated by a supposed hollow structure. The dynamics of Ag tubes formation and more detailed structural information can be obtained from video02 in the supplementary materials [15]. In Fig. 4(c) we present a zoomed view of the highlighted square region indicated in Fig. 4(b), where 4 atomic layers, perpendicular to the wire axis, are highlighted. We have measured the width of the planes from the atomic positions on the wire sur-

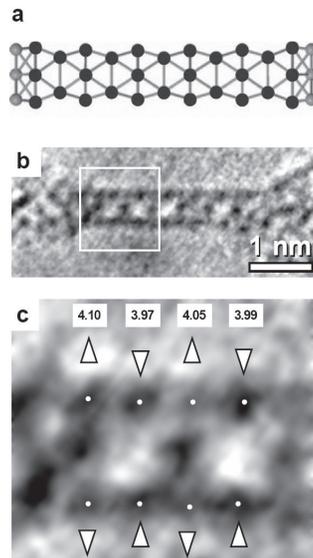


FIG. 4: (a) Predicted corrugated tubular structure from *ab initio* calculations. (b) High resolution transmission electron microscopy (HRTEM) image of the spontaneously formed smallest possible Ag nanotube with a square cross-section (~ 4 Å wide). (c) Zoomed image of the square highlighted region indicated in Figure 4b. The atomic positions are indicated by white dots. The triangular arrows show the expanded (up)/contracted (down) interatomic distances. This distance pattern (bamboo-like) reveals the slight tube corrugation of the lateral [010] nanowire facets.

face/facets (indicated by white dots). It can be seen a alternating pattern of atoms up and down, indicated by the triangular arrows, what evidences the corrugation of lateral [010] NW facets. Notice that layers where vacancies were created (second and third layers from left to right) exhibit a distance contraction of ~ 0.1 Å with respect to first and third layers, respectively. These results are the first experimental determination of the corrugation in Ag nanotube facets and they are consistent with the theoretical predictions [5].

In principle, it would be also possible to form these hollow tubes from mechanically controllable break-junctions (MCBJ) experiments (putting two clean silver surfaces into contact and pulling them apart) [1, 21]. From MCBJ experiments it is possible to obtain data about quantum conductance. For completeness, we have also calculated

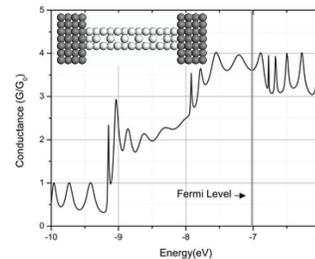


FIG. 5: (color on line) Theoretical quantum conductance for the Silver tube with square cross-section. In the inset the structural model used in the conductance calculations. See text for discussions.

the predicted quantum conductance for these tubes using the well-known Landauer scattering formalism [22]. We have performed the conductance calculations using Extended Huckel Theory. The molecular orbitals were calculated taking into account the s, p, and d Ag atomic orbitals, as well as, overlap and energy matrix elements extending beyond first-neighbor atoms [23]. This approach has been successfully used in the study of transport of metallic nanowires [21]. More details about the formalism can be found in Refs. [23, 24].

In our simulations, two semi-infinite silver bulk (leads) structures were coupled to the Ag nanotube (inset Fig. 5). The tubular structure was generated using geometrical data from bulk lattice spacings [5]. In Fig. 5 we present the conductance results. The model predicts a conductance at the Fermi level of $\sim 3.6 G_0$. This is a distinct signature, different from other values predicted and/or observed for other silver nanostructures [21]. This could provide a valuable information to look for corrugated hollow tubes in MCBJ experiments.

In summary, we report high resolution transmission electron microscopy data and *ab initio* density functional theory (DFT) for the smallest possible silver nanotube with square cross-section. Our results strongly support that the observed tube stability is structurally intrinsic and not the results of possible contamination by light atoms (such as; H, C, N or O). We have also obtained new HRTEM data confirming that these tube are indeed corrugated, as previously proposed [5]. Our calculations to the tube quantum conductance predicts an unique $3.6 G_0$ signature that can be used to try to identify these structures from MCBJ experiments. We hope these results will stimulate further experiments for these new family of nanotubes.

The authors acknowledge support from the Brazilian

Agencies FAPESP, FAPEMIG, CNPq, and CAPES.

- * Electronic address: galvao@ifi.unicamp.br
- [1] N. Agrait, A.L. Yeyati, and J.M. Ruittenbeek, *Phys. Rep.* **377**, 81 (2003).
 - [2] O. Gulseren, F. Ercolessi, and E. Tosatti, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 3775 (1998).
 - [3] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
 - [4] J. Bettini, F. Sato, P. Z. Couira, S. O. Dantas, D. S. Galvao, and D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* **1**, 182 (2006).
 - [5] M. J. Lagos, F. Sato, J. Bettini, V. Rodrigues, D. S. Galvao, and D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* **4**, 149 (2009).
 - [6] S. B. Legoas, D. S. Galvao, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076105 (2002).
 - [7] S. B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, and D. S. Galvao, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 216103 (2004).
 - [8] S. B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, and D. S. Galvao, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 169602 (2005).
 - [9] P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Phys. Rev. B* **53**, R10441 (1996).
 - [10] D. Sánchez-Portal, P. Ordejón, E. Artacho, and J. M. Soler, *Int. J. Quant. Chem.* **65**, 453 (1997).
 - [11] J. M. Soler, E. Artacho, J. D. Gale, A. Garcia, J. Junquera, P. Ordejón, and D. Sánchez-Portal, *J. Phys.: Condens. Mat.* **14**, 2745 (2002). See also <http://www.uam.es/siesta>.
 - [12] J. P. Perdew and Y. Wang, *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
 - [13] N. Troullier and J. L. Martins, *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
 - [14] F. Cleri and V. Rossato, *Phys. Rev. B* **48**, 22 (1993).
 - [15] See EPAPS Document No. E-PRLTAO-XX-XXXX for movies of the structural evolution of silver nanowire under stretching and an animated cartoon sequence of the hollow formed tube. A direct link to this document may be found in the online articles HTML reference section. The document may also be reached via the EPAPS homepage (<http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>) or from <ftp.aip.org> in the directory `/epaps/`. See the EPAPS homepage for more information.
 - [16] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
 - [17] Y. Kondo and K. Takayanagi, *Science* **289**, 606 (2000).
 - [18] Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).
 - [19] M. Lagos, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **156**, 20 (2007).
 - [20] H. Seitz, K. Ahlborn, M. Seibt, and W. Schroter, *J. Microscopy* **190**, 184 (1998).
 - [21] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **65**, 153402 (2002).
 - [22] R. Landauer, *J. Appl. Phys.* **28**, 227 (1957).
 - [23] E. G. Emberly and G. Kirczenow, *Phys. Rev. B* **58**, 10911 (1998); *ibid.* **60**, 6028 (1999).
 - [24] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **67**, 045412 (2003).

The origin of long interatomic distances in suspended gold atomic chains revisited

M.J. Lagos^{1,2}, P.A.S. Autreto², F. Sato³, V. Rodrigues², D.S. Galvão², and D. Ugarte^{2*}

¹Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, CP 6192, 13084-971 Campinas, SP, Brazil

²Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP, CP 6165, 13083-970 Campinas, SP, Brazil and

³Departamento de Física, ICE, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora, MG, Brazil

(Dated: July 24, 2009)

The origin of long interatomic distances in suspended gold atom chains (LACs) remains object of debate in spite of the large amount of theoretical and experimental work. Here, we report new atomic resolution electron microscopy observations acquired at room and liquid nitrogen temperature and, theoretical results for chain formation and stability. This new data strongly support that the long distances are due to contamination by carbon atoms originated from the decomposition of adsorbed hydrocarbon molecules.

PACS numbers: 73.63.Rt, 68.37.Og, 68.65.-k, 81.07.Lk

The stretching of metal nanowires (NWs) has led to the discovery of the ultimate wire, a suspended linear atom chain (LAC) [1–4]. These one-atom-thick wires represent the ideal physical system to study size effects and low dimensional physics [2]. Different experimental methods have been used to generate LACs, the most popular being the scanning tunneling microscope (STM), mechanically controllable break junction (MCBJ) and high resolution transmission electron microscope (HRTEM) [2].

Since LAC discovery, different groups have reported interatomic distances between suspended Au atoms much longer (3.6–5.0 Å) than in bulk gold (2.9 Å). This data has been derived from direct observation of atomic structure in HRTEM [3, 5, 6] and, also indirectly from the analysis of conductance behavior [4]. The origin of these long interatomic distances have been highly controversial, being attributed to the existence of a light impurity atoms inserted between two gold atoms [2–18], which would be invisible in HRTEM imaging due to its low atomic number [5].

The atomic structure and also the possible contamination of metal LACs have frequently been used to interpret quantum conductance behavior. However, it has always been rather difficult to compare directly measurements performed by different groups [2]; in fact, reported experiments have been acquired in a wide range of experimental conditions (4–300 K, ambient to ultra-high-vacuum conditions, etc.). In this paper we investigate both experimentally and theoretically, thermal and possible contaminants effects on the properties of suspended gold atomic chains. By performing the experiments at different temperatures, we have been able to obtain very precise information on the atomic species originating the anomalous long interatomic distances.

We have generated atomic chains *in situ* in a HRTEM (JEM 3010-URP 300 kV, 1.7 Å resolution) following the procedure developed by Takayangi [s group [19]. Low temperature experiments were realized using a liquid-nitrogen (LN₂) sample holder (Gatan 613-DH) which al-

lows the reduction of the sample temperature to ~150 K [20, 21]. Images were acquired using a TV camera (Gatan 622SC-30 frames/second) and recorded by a DVD (detailed experimental procedure can be found in Refs. [21, 22]). Atomic positions were measured using the center of mass approach atom position by calculating the mass center coordinates of the intensity distribution of the region around each single atom. This approach allowed us to determine Au-Au distances with small error bars (~0.02 Å). The analysis of possible contaminants incorporated by LACs was based on measurements of gas composition from a vacuum chamber with similar characteristics to the HRTEM environment. The residual gas analysis used a quadrupole mass spectrometer (PrismaTM QMS 200 M1, resolution at 10% peak height 0.5–2.5 amu, detection limit on C-SEM mode 1.10⁻¹⁴ mbar).

We have also used *ab initio* density functional total energy methods to analyze the effect of impurities in the Au-Au distances. The geometrical optimization were carried out for molecular clusters and took into account temperature conditions. We have used DMol³ package and the density functional is treated by local density approximation with a Wang-Perdew exchange-correlation functional. We have used a double numerical basis set together with polarization functions; for details see Ref. [11]. The reliability of predicted geometries were tested by carrying out a comparative study for the dimer bond distance.

Figure 1 shows some snapshots of the LAC formation and evolution taken at room (~300 K) and, also using the LN₂ cooled sample holder (~150 K). These sequences were chosen to illustrate thermal effects on LAC typical features (i.e. life time and length of interatomic distances). The structural evolution from nanometer-wide wire into a chain is slower at low temperature (~2–3 s), while the increased atom mobility at room temperature induces a rather fast and abrupt transition that usually takes less than a second (~0.6 s). LAC life time is significant longer at low temperature (these aspects can be

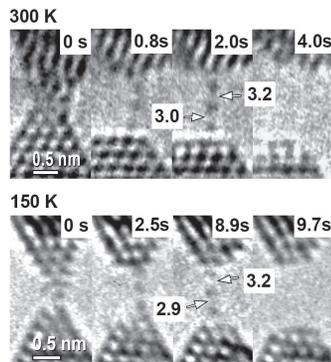


FIG. 1: HRTEM temporal sequence of the dynamical evolution of LACs formed at approximately 300 and 150 K, respectively. Interatomic distances are indicated in Å; atomic positions appear dark.

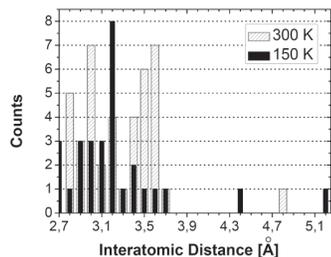


FIG. 2: Interatomic distance histograms obtained from gold LAC observed at 300 and 150 K. Note that both histograms exhibit a peak at ~3.0 Å and, a peak at ~3.6 Å is only observed for the histogram derived from LACs generated at 300 K. The histogram for 300 K was taken from work published by S. Legoas *et al.* [11], which displays an error bar ~0.2 Å. Distance measurements on LAC formed at low temperature were made with higher precision (error bar ~0.02 Å).

better visualized in movies 1 and 2 included in supplementary material [24]).

Histograms of bond length distribution represent an efficient way of analyzing LAC properties [11] (Fig. 2). At low temperature, a wide peak centered around ~3 Å dominates the histogram. This contrasts with results for chains generated at 300 K, where two peaks coexist (short ~3.0 and long distances ~3.6 Å) [11, 22]. The shorter distances are attributed to clean Au-Au bonds [22], while

longer ones are attributed to the presence of impurities. For light elements (H, C, O, etc.), HRTEM observations cannot be easily used neither to visualize nor to identify the chemical nature of the spurious atoms. An intense theoretical effort has been directed to determine the impurity agent responsible for the peak at ~3.6 Å [9–16, 18].

Experimental and theoretical studies indicate that the inclusion of impurities (ex. Oxygen [15, 17]) generate stronger bonds than the clean ones. In a strongly contaminated environment, all bonds should contain impurities; hence chains should be longer [17] and, present an extended lifetime. This means that the analysis of life-time may provide a tool to study the occurrence of contaminated bonds. To test this idea, we have made a correlation between the LAC lifetime and interatomic distances. When generated at ~150 K, LACs display a 5–10x enhancement of their life times in relation to room temperature experiments. However, this temporal stability increase is mostly associated with LACs whose interatomic distances correspond to the clean Au-Au bonds (~3.0 Å, see Fig. 3). Then, the enhanced temporal stability of LACs generated at low temperature is not induced by impurities.

The thermal energy difference between 300 and 150 K is rather low (~13 meV) to produce an electronic effect on the LAC and influence their lifetime. Molecular dynamics simulations studies [25, 26] have pointed out that the atom chain rupture occurs when both apexes attain a stable atomic configuration (i.e. become stiff). HRTEM studies have emphasized that, at room temperature, gold nanowires maintain a defect free atomic structure during stretching [27]. At LN₂ temperature, the structural evolution is completely different and, planar defects (stacking faults and twins) are frequently observed [21]. Defect generation provides a mechanism to release elastic energy and absorb part of the deformation inside the apexes during the elongation. Then, the LAC is not forced to absorb all the strain, what results in a longer lifetime at 150 K.

The significant reduction of the population of contaminated bonds (3.6 Å) in HRTEM experiments realized at 150 K (Fig. 2) indicates that LAC are formed in a cleaner environment. In fact, this should be expected, because LN₂ cooled surfaces (traps) are routinely used to improve vacuum level [28]. A HRTEM sample is a thin film (5–20 nm thick); in our low temperature experiments, the metal film is conduction cooled by the ~millimeter-thick sample holder tip. The Au sample is also slightly heated by the electron beam; in consequence, it represents the hottest region of the sample holder. The holder tip can be considered as a trap surrounding the sample, that reduces the amount of gas molecules reaching the LACs forming region. A LN₂ HRTEM experiment not only modifies the nanowire structural evolution [21], but also changes the environment of the LAC formation. This fact is very important because vacuum level provides an experimental way to gather information on the origin of

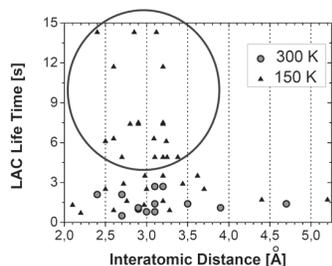


FIG. 3: Plot of LAC life time vs interatomic distance of LAC formed at 300 and 150 K respectively. A significant increase of life time for LACs formed at 150 K can be clearly observed in the region highlighted by a circle).

LAC contamination.

We have analyzed the chemical nature of residual gases by mass spectrometry. At room temperature, the vacuum environment is composed mainly of water molecules (H_2O , $\sim 80\%$). Many other kind of molecules, such as N_2 , O_2 , H_2 , CO , CO_2 , CH_4 , Ar, hydrocarbons, etc. are also present, but in reduced amounts [28]. When the LN₂ trap in activated (cooled), molecules such as H_2O , CO_2 and heavy hydrocarbons (mainly coming from pumping system), show a significant decrease in abundance; meanwhile, the presence of molecular species such as H_2 , N_2 , O_2 , CO , CH_4 just show small changes. These results can be understood considering that water will condensate on a surface with a temperature below 150 K; however at this temperature the condensation of H_2 is not a reliable process owing to its lower detachment temperature (~ 4 K for a pressure of 10^{-4} Pa [28]; for another gas molecules the value is: 150 K for H_2O , 25 K for N_2 , 29 K for O_2 , 80 K for CO_2 , 34 K for CH_4 , etc.). Taking into account the major change in environment composition at low temperature, we can infer that the atomic species (C, H, O) carried by the most strongly adsorbed molecules may be considered the source of LAC contamination at room temperature; regarding small molecular species, H_2O , should be considered the most probable impurity.

Most theoretical studies about the 3.6 Å long distances have considered light monatomic impurities (C, H, O, N, etc. [2, 10–16, 18]. Surprisingly, water molecules have not yet been analyzed as a possible contaminant agent, although this molecule is the most abundant in HRTEM environment. We have used *ab initio* theoretical calculations to analyze the inclusion of different atomic and molecular species in a Au atom chain considering temperatures of 300 and 150 K. Our results have shown that water impurities yield a stable wire and, that the cal-

culated Au-Au distances is ~ 4.8 Å, independent of the temperature; then H_2O may also explain the very large distances (~ 5 Å) observed in the histograms. Concerning C and H impurities, predicted Au-Au distances are very similar (~ 3.7 Å) for both cases and, almost independent of temperature. We have also analyzed O and N impurities, where interatomic Au-Au correspond to values around 4 Å. Briefly, only C and H impurities yield distances in agreement with experimental results.

At this point, it is important to consider how a LAC incorporates atomic species. The natural question is how gas molecules are decomposed: i) by an interaction with electron from the microscope high energy beam, in gas phase or when adsorbed on the sample surface; ii) catalytically by the sample or the atom chain. Several factors suggest that decomposition of molecules in gas phase is not a good candidate: a) low density of molecules at a pressure of 10^{-5} Pa); b) as HRTEM work involves high energy beams (200–300 KeV), it is expected that the excitation of low energy molecular levels leading to decomposition should be extremely low; finally, c) the decomposition products must afterwards reach the sample region around the LAC. The catalytic decomposition of molecules is a complex issue and, it is rather difficult to evaluate [10, 14, 16]. A reasonable prediction requires extensive modeling and it is out of the scope of our work. Catalytic decomposition on a LAC requires precise localization of a molecule from a rarefied gas, what should reduce significantly the occurrence rate and its relevance. Then, we will discuss in detail the decomposition of adsorbed molecules. In fact theoretical simulations have shown that the atoms that compose the final stage (LACs) of a nanowire elongation are originated from the overlayers [29]. Then decomposition products attached to the surface in the first stage of stretching move to the narrowest junction regions during elongation. In these terms, they represent a very good candidate as impurities source. Considering atomic H generation, water is the most abundant molecule at 300 K; but the decomposition of H_2O must also generate O atoms. However, experimental results do not show significant population of interatomic distances expected for oxygen (3.8–4.0 Å), although O is easily incorporated into LACs [15, 17]. Then a dominant role of water molecules as H source can be ruled out. A similar conclusion can be derived concerning the CO_2 molecules as a source of C atoms. Finally, it is appealing to consider that the decomposition of adsorbed hydrocarbon molecules generate impurity atoms, because in fact, these large molecules attach strongly to the sample surface. Hydrocarbons contain roughly similar number of C and H atoms, then further analysis is necessary. As matter stand, we think that hydrogen should make a weaker bond to the surface and, due to its lower mass, it is easily swept away by the electron beam. In contrast, carbon should be strongly attached to the surface and, most important, it is the unique element with

a solid phase among the impurity candidates. Then, the decomposition of hydrocarbons can generate many carbon atoms on the surface of the nanowire. These atoms will hardly detach or reevaporate, then they will migrate into the the LAC during the stretching.

The detection of carbon impurities is not an easy task using the HRTEM instrument used here, but it is expected that the new age of aberration-corrected microscopes will allow the identification of low atomic number specimens due to its inherent higher signal-noise ratio (see recent study in Ref. [30]). However, the acquisition of high spatial information with higher signal noise ratio must yet be associated with high temporal resolution in order to realize an appropriate study of the dynamical processes associated with LAC formation.

Finally, we have significantly improved the accuracy of the interatomic distance measurement for chains generated at 150 K, what allows the assessment of other LAC properties. Firstly, the population of bond distances associated with clean Au-Au bonds at 150 K (peak ~ 3.0 Å, Fig. 2) displays an asymmetric shape with a larger contribution of longer distances. The maximum of the peak should be associated with the longest distance of a Au -Au bond just before rupture peak (~ 3.2 Å). Secondly, most of analyzed LACs consisted of three suspended atoms both at room and low temperature; consequently only two interatomic distances can be obtained from each single chain analysis. We have noted that, in a few cases, slight variations between the two Au-Au distances on the LAC (see example in Fig. 1, 150 K, 8.9 s image). A priori, we could expect a symmetrical position of the suspended central atom; however, the LAC is attached to two different apices. The upper apex can be described as a truncated pyramid (flat facet is a compact 111 plane), while the lower apex seems to be better described by a sharper pyramid. Then, the bond asymmetry can be the result of the different apex morphologies. This is also observed in the simulations when stretching unevenly shaped nanojunction structures. Our simulations have also shown that thermal fluctuations may generate an asymmetrical position of the central atom in mirror-like NWs.

In summary, by comparing room and LN₂ temperature formation of suspended gold atom chains, we have been able to produce strong evidences that C atoms originated from the decomposition of adsorbed hydrocarbon molecules are the more plausible impurity to explain the long metal-metal bond reported for Au LACs.

J. Bettini and P.C. Silva are acknowledged for assistance during HRTEM work. Supported by LNLS, CNPq, FAPESP.

* Electronic address: dmugarte@ifi.unicamp.br

- [1] U. Landman, W.D. Luedtke, N.A. Burnham, and R. Colton, *Science* **248**, 454 (1990).
- [2] N. Agrait, A.L. Yeyati, and J.M. van Ruitenbeek, *Physics Reports* **377**, 81 (2003).
- [3] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Nature* **395**, 780 (1998).
- [4] A.I. Yanson, *et al.*, *Nature* **395**, 783 (1998).
- [5] K. Koizumi, Y. Oshima, Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Ultramicroscopy* **88**, 17 (2001).
- [6] V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. B* **63**, 073405 (2001).
- [7] Y. Takai, T. Kawasaki, Y. Kimura, T. Ikuta, R. Shimizu, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 106105 (2001).
- [8] T. Kizuka, *Phys. Rev. B* **77**, 155401 (2008).
- [9] H. Hakkinen, R.N. Barnett, and U. Landman, *J. Phys. Chem. B* **103**, 8814 (1999).
- [10] S.R. Bahn, N. Lopez, J.K. Norskov, and K.W. Jacobsen, *Phys. Rev. B* **66**, 081405(R) (2002).
- [11] S.B. Legoas, D.S. Galvão, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **88**, 076105 (2002).
- [12] N.V. Skorodumova, and S.I. Simak, *Phys. Rev. B* **67**, 121404(R) (2003).
- [13] F.D. Novaes, A.J.R. da Silva, E.Z. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **90**, 036101 (2003).
- [14] R. N. Barnett, H. Hakkinen, A. G. Scherbakov, and U. Landman, *Nano Lett* **4**, 1845 (2004).
- [15] F.D. Novaes, A.J.R. da Silva, E.Z. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 016104 (2006).
- [16] P. Jelinek, R. Perez, J. Ortega, and F. Flores, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 046803 (2006).
- [17] W.H.A. Thijssen, D. Marjenburgh, R.H. Bremmer, and J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. Lett.* **96**, 026806 (2006).
- [18] E. Anglada, J.A. Torres, F. Yndurain, and J.M. Soler, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 096102(2007).
- [19] Y. Kondo, and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **79**, 3455 (1997).
- [20] Y. Oshima, A. Onga, and K. Takayanagi, *Phys. Rev. Lett.* **91**, 205503 (2003).
- [21] M.J. Lagos, V. Rodrigues, and D. Ugarte, *J. Electron Spectrosc. Rel. Phenom.* **156-158**, 20 (2007).
- [22] V. Rodrigues, and D. Ugarte, in *Nanowires and Nanobelts*, Vol. 1, edited by Z.L. Wang (Kluwer, Dordrecht, 2003), pp. 177.
- [23] H. Seitz, K. Ahlborn, M. Seibt, and W. Schroter, *Journal of Microscopy* **190**, 184 (1998).
- [24] See EPAPS document No. E-PR/LTAO-99-016750 videos showing the elongation and rupture of gold atom chains under tensile stress taken at different deformation temperatures (300 and 150 K). For more information on EPAPS, see <http://www.aip.org/pubservs/epaps.html>.
- [25] E.Z. da Silva, A.J.R. da Silva, and A. Fazzio, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 256102 (2001).
- [26] G. Rubio-Bollinger, S.R. Bahn, N. Agrait, K. W. Jacobsen, S. Vieira, *Phys. Rev. Lett.* **87**, 026101 (2001).
- [27] V. Rodrigues, T. Fuhrer, and D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 4124 (2000).
- [28] A. Roth, *Vacuum technology*, Third Ed. (North-Holand, Amsterdam, 1990)
- [29] F Sato, *et al.*, *Appl. Phys. A* **81**, 1527 (2005).
- [30] C. Kisielowski, *et al.*, *Microscopy and Microanalysis* **14**, 469 (2008).

Structural and electronic properties of atomic-size wires at low temperatures

M. Lagos^{a,b}, V. Rodrigues^b, D. Ugarte^{a,b,*}

^a Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, C.P. 6192, 13084-971 Campinas, Brazil

^b Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970 Campinas SP, Brazil

Available online 8 January 2007

Abstract

We have studied structural and electrical behavior of gold nanowires generated by mechanical elongation at liquid nitrogen temperature. Real-time observations using a low temperature sample holder in a high resolution transmission electron microscopy and, an ultra-high-vacuum compatible mechanically controllable break junction modified to cool the sample region have been used. It has been observed that the narrowest region of gold constrictions is crystalline and defect-free at room temperature, but this pattern is quite different at 150 K. Extended defects (e.g. twins) generate defective nanometer constrictions, indicating a very different structural evolution pattern during stretching. The generation of different atomic arrangements can be also deduced from transport measurements at low temperature. Finally, one-atom-size nanowires seem to be more stable at 150 K, as revealed by very long conductance plateaus at one quantum of conductance (lasting ~5–10 times longer than at room temperature).
© 2007 Elsevier B.V. All rights reserved.

Keywords: Nanowires; Quantum conductance; HRTEM; Nanostructures; Point contact; Conductance quantization

1. Introduction

Nanosystems are attracting a huge interest due to their novel chemical and physical properties that should be used to generate novel devices and processes. In particular, the exploration of quantum phenomena offers the possibility to create new electronic devices and architectures. Some of the recently discovered quantum phenomena are quite robust and do not require cryogenic temperatures; for example, atomic-size metal wires display quantized conductance. Metal nanowires (NWs) can be generated by touching two surfaces, and subsequently separating them in a controlled way. Just before rupture, NWs are formed, whose conductance displays flat plateaus separated by abrupt jumps of approximately a conductance quantum, $G_0 = 2e^2/h$ (where e is the electron charge and h is the Planck's constant) [1]. In the quantum conductance regime, the electronic transport can be considered as the transmission of electron waves through an electron wave guide with well defined modes (defined by transversal confinement of electrons in the nanowire). This

is quite different from the conventional scattering phenomena originating the classical Ohm's law behavior.

Several approaches have been used to generate NWs, among them scanning tunneling microscopes [2], mechanically controllable break junctions (MCBJs) [3] and vibrating wires [4]; the experiments have been realized at different temperatures and vacuum conditions (from ambient to ultra-high-vacuum, UHV). These experiments have led to the discovery of one-atom-thick wires in the form of suspended atom chains (ATCs) [5,6]. The generation of NWs by mechanical stretching represents, at first glance, a rather easy and simple experimental procedure. However, it introduces an important difficulty, the atomic arrangement of the NW is changing simultaneously with the electronic properties; then, it is not possible to isolate structural from electronic effects. Also, the atomic structure of the wires cannot be controlled and, a new structure with a different structural evolution is observed for each elongation. As a consequence, the conductance plotted as a function of elongation (hereafter named conductance curve) show a different profile for each generated nanowire (see examples in Fig. 1).

To overcome the precedent difficulty, a simple statistical method has been usually applied to analyze the average behavior of an ensemble of conductance curves. Instead of considering the conductance as a function of the elongation parameter, the transport properties can be represented as a histogram

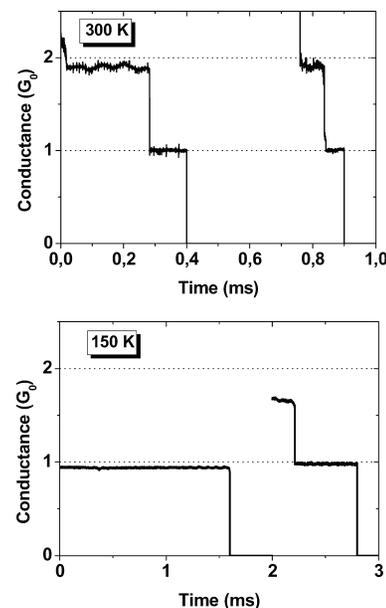


Fig. 1. Typical examples of conductance curves of atomic-size gold nanowires obtained using the UHV–MCBJ showing stair-case profile with plateaus at ~2 and ~1 G_0 . Measurements taken at room (low) temperature are shown at the upper (lower) part of the figure. Note that the 1 G_0 plateau of low temperature conductance curves is about 5–10 times longer (see text for explanations).

of conductance occurrence, in such a way that a flat plateau generates a histogram peak. By linearly adding the histograms associated to each conductance curve, a global histogram (GH) is generated, which describes the general tendencies of the ensemble of NWs [1]. The GH usually displays well defined peaks close to the integer multiples of the conductance quantum and, this fact has been adopted as a proof of the tendency to conductance quantization in metal NWs. Gold has been the most studied metals, and the histogram of conductance showed somewhat similar profiles in most reports [1].

From another perspective, the use of GHs hinders the analysis of the detailed information underlying the conductance curve evolution. Combining the measurement of force and conductance during the elongation of nanojunctions, Rubio et al. revealed that abrupt conductance jumps are actually associated to structural rearrangements [7]. This result revealed the importance of analyzing the atomic arrangement in order to understand in detail the involved physics. Recently, Rodrigues et al. [8] identified the signature of atomic structure in the conductance curves of gold nanowires by correlating atomic resolution transmis-

sion electron microscopy (HRTEM) images and MCBJ transport measurements.

Different metals and physical effects (e.g. formation of ATCs [9–11], noise [12], spin transport [13,14], etc.) have been studied by different groups, but the results have shown discrepancies, raising some controversial interpretations. In fact, experimental conditions have been quite varied (few kelvins to room temperature, ambient conditions to UHV, etc.), then it has always been rather troublesome to compare reported data. In this work, we compare structural aspects and quantum conductance behavior of gold nanowires generated by stretching at room and liquid nitrogen temperatures; in situ HRTEM has been used to observe atomistic processes and a UHV–MCBJ has been used to measure transport properties.

2. Experimental

In order to be able to follow the structural evolution of NWs under mechanical elongation, we have observed the deformation metallic nanojunctions in situ in a HRTEM (JEM 3010 URP, 1.7 Å point resolution, LME/LNLS, Campinas, Brazil) using the approach introduced by Kondo and Takayanagi [14]. This method is based on the use of the microscope electron beam to drill holes in a self-supported thin metal film; when two neighboring holes are close, a metal nanometric bridge is generated between them. These bridges spontaneously evolve, become thin and finally break. The Au film is generated by thermal evaporation on a NaCl substrate; subsequently it is floated in water and deposited on a holey carbon grid. The resulting films are polycrystalline, 5–8 nm thick with an average grain size in the 50–100 nm range. The use of polycrystalline films has the advantage that the NWs may be generated between grains with different orientations, or being elongated along different crystallographic directions. A detailed description of this experimental procedure has been extensively discussed previously [15]. The micrographs have been generated by the digitalization of video recordings (30 frames/s) acquired using a high sensitivity TV Camera (Gatan 622SC). In order to make low temperature observations, the NW generation includes two stages. Firstly, many holes and nanometric bridges are formed on the film at room temperature. Then, the film is cooled by adding liquid nitrogen to the sample holder and, further irradiation induces additional thinning and the final rupture of already formed nanobridges, process recorded in the videos.

The electrical conductance of metal NWs was measured using a MCBJ [3] operating in ultra-high-vacuum ($<10^{-10}$ mbar). A linear feedthrough is used to bend a flexible substrate (Cu(Be)) where a notched macroscopic metal wire is glued. The metal wire (99.99% pure metal, 75 μm in diameter) is broken in situ in UHV in order to generate fresh and clean surfaces. Subsequently, these surfaces are put into contact and nanowires are formed by retracting them with a piezo-electric driven precision movement, while measuring simultaneously the transport properties. The system was modified to cool the sample region (see Fig. 2) by locating a liquid nitrogen cooled Cu shield around the break contact. Additional copper stripes were used to cool the sample support and also the tip that induces the substrate bending. The

* Corresponding author at: Instituto de Física “Gleb Wataghin”, UNICAMP, C.P. 6165, 13083-970 Campinas SP, Brazil. Tel.: +55 19 3521 5384; fax: +55 19 3521 5376.

E-mail address: ugarte@lnls.br (D. Ugarte).

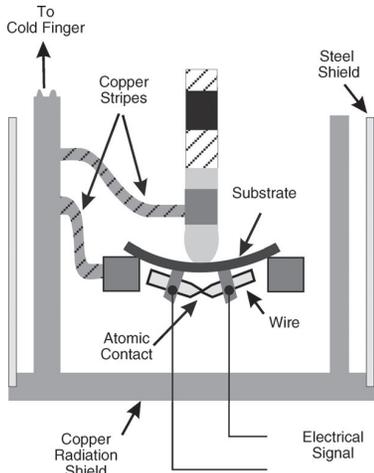


Fig. 2. Schematic design of the liquid nitrogen cooled MCBJ. A cooled copper shield surrounds the sample. Both the substrate support and pushing tip are directly cooled by copper stripes. The macroscopic metal wire is glued on the flexible substrate and attains a temperature of 150 K.

final temperature of the metal wire sample was measured to be ~ 150 K. The measurement electronics is basically composed of a home-made voltage source and a current–voltage converter coupled to an 8 bits digital oscilloscope (Tektronic TDS540C). The acquisition system input impedance and time response was optimized to perform conductance measurement in the 0–4 G_0 range with a relative error of $(\Delta G/G) \sim 10^{-4}$; all instrumental details of the UHV–MCBJ have been described elsewhere [16].

3. Results

The structural evolution of NWs has been followed with atomic resolution using time resolved HRTEM imaging techniques. The analysis of many NW stretching sequences for different elongation directions has lead us to conclude that, at room temperature, the final structure of the NWs is defect free (see Fig. 3a) and involves only three possible atomic structures [8]. This is due to the fact that the atomic structure is spontaneously deformed such that one of the $[111]/[100]/[110]$ crystallographic axis becomes parallel to the stretching direction. Gold nanowires types display two different morphologies, NWs along $[111]$ and $[100]$ axes (hereafter noted $[111]$ and $[100]$ NWs) form bi-pyramidal constrictions, while $[110]$ NWs display a pillar-like morphology (see example in Fig. 3a). In addition to different shapes, gold NWs behave quite differently from the point of view of mechanical behavior. Bi-pyramidal constrictions ($[111]$ and $[100]$ NWs) evolve to form one-atom-

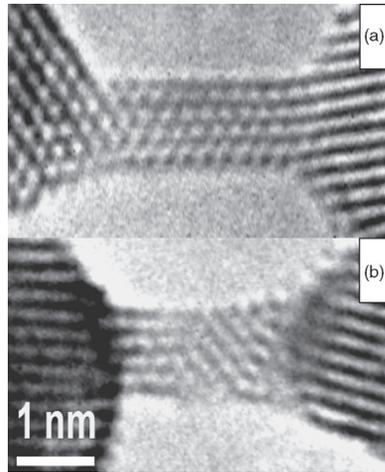


Fig. 3. HRTEM images of pillar-like $[110]$ gold NWs extracted from video recording. (a) At room temperature the wire is very well crystallized and free of defects; (b) at 150 K, several crystalline domains can be observed along the nanorod, as indicated by lattice fringes that appear rotated. Atomic positions appear dark.

thick wires [4,5] and $[110]$ NWs break abruptly when they are 3–4 atom thick, as a brittle material [8].

At low temperatures, the elongation of NWs shows a slightly different pattern. Rod-like $[110]$ wires and pyramidal $[100]$ and $[111]$ NWs are also observed. However, the constriction region shows the presence of defects (see example in Fig. 3b), thinning without keeping a well ordered and faceted structures. Rod-like $[110]$ NWs usually evolve to form ATCs, what contrasts with the observed brittle behavior at room temperature. Also, ATCs seem to be more stable, being frequently formed by four hanging atoms in length and also lasting longer than at room temperature.

Transport measurements revealed the formation of flat plateaus and abrupt jumps both at room temperature and at 150 K. The main difference being the formation of very long $1 G_0$ plateaus, which are 5–10 times longer for wires at 150 K (see Fig. 1). Comparing GH obtained at different temperatures, we can also see that the height of the $1 G_0$ peak has increased in relation to the other peaks of the histogram (Fig. 4). This fact is in agreement with HRTEM imaging, that also indicate an increased stability of ATCs when reducing the sample temperature.

4. Discussion

The elongation of metal wires provides a simple procedure to generate atomic-size nanowires and study their transport properties, in particular quantized conductance [1]. However, this experimental method generates conductance curves that

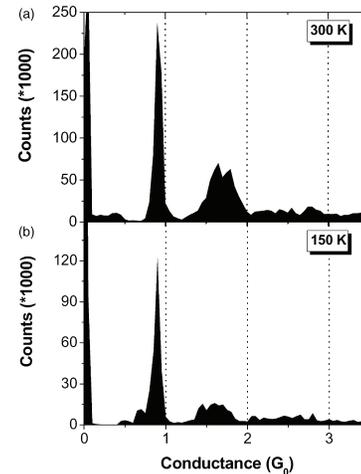


Fig. 4. Global histogram of conductance from gold NWs including 500 conductance curves, acquired at room temperature (upper part) and 150 K (lower part). Note that the main peak is located close to $1 G_0$. A second peak is located around $1.7 G_0$; at low temperature, the height of this peak, in relation to the $1 G_0$ one, is much lower.

are actually a representation of the atomic arrangement of the narrowest region. In consequence, a detailed analysis of the subjacent atomic structure is necessary to understand the origin of the derived conductance values. In these terms, dynamic atomic resolution HRTEM is capable of yielding invaluable information on the atomic arrangement of metal NWs just before rupture.

The results presented above reveal that important changes in nanowire deformation process occur as a function of temperature; in fact, this is an expected result because defect generation, migration and annihilation involve a series of energy barriers. For example, atomic-size wire produced at room temperature are crystalline and defect-free because they are so small that defects spontaneously annihilate [8]. Due to the large surface/volume ratio, the minimization of surface energy determines NW morphology and structure [17], what build the confining potential for the conducting electrons. This fact is easily revealed when analyzing noble metals (Au [8], Ag [10], Cu [11]), which show an identical structure (face centered cubic), but the surface energy balance between different favorable facets varies. Taken at room temperature, the GHs of these metals are quite different [18], indicating that a well defined structural pattern is generated for each metal. Nevertheless, at a temperature of few Kelvins, different metals do not show so clear differences in GH profile [19]. The low thermal energy available is insufficient to allow defect annihilation, so highly defective structures are generated in such a way that the peculiar structural behavior of each metal is partially or totally blurred.

Suspended atom chains [5,6] attract a great deal of interest because; they represent the ultimate one-dimensional structures for the study of low dimensional physics. Also, due to the reduced number of atoms, theoretical calculations can be realized with a huge degree of complexity [20–24]. The ATC structure just last a second or milliseconds, then precise experimental studies are complex and time consuming. In fact, experimental reports on the formation of chains from different metals show discrepancies, considering electron microscopy [10–12] and transport measurements [9]. Also, the occurrence of fractional conductance in magnetic metal ATCs [13,14] is a debated subject. Several of these discrepancies arise by making direct comparison of data acquired in very different experimental setups, in particular from the point of view of temperature (from few kelvins to room temperature). The results reported here indicate that the formation and stability of the atomic chains show significant modification of behavior with temperature and, this can be deduced both from atomic resolution electron microscopy (not shown) or transport measurements (Fig. 1). Further work is in progress to try to get a deeper understanding of atomic-size nanowires in order to develop a global picture of the ensemble of available experimental and theoretical results.

5. Summary

Our results point out that thermal effects may produce significant changes in the structural evolution of gold NW generated by stretching and, these effects are clearly visible at 150 K. As NW quantum conductance curves are actually a representation of the atomic arrangement evolution, much care must be taken when comparing electronic transport experiments realized in different conditions.

Acknowledgements

We are indebted to P.C. Silva and J. Bettini for assistance during experimental work. Funded by LNLS, CNPq and FAPESP.

References

- [1] N. Agrait, A.L. Yeyati, J.M. van Ruitenbeek, Phys. Rep. 377 (2003) 81.
- [2] L. Olesen, et al., Phys. Rev. Lett. 72 (1994) 2251.
- [3] C.J. Muller, J.M. van Ruitenbeek, L.J. de Jongh, Phys. Rev. Lett. 69 (1992) 140.
- [4] J.L. Costa-Krämer, et al., Surf. Sci. 342 (1995) L1144.
- [5] A.I. Yanson, G.R. Bollinger, H.E. van den Brom, N. Agrait, J.M. van Ruitenbeek, Nature 395 (1998) 783.
- [6] H. Ohnishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, Nature 395 (1998) 780.
- [7] G. Rubio, N. Agrait, S. Vieira, Phys. Rev. Lett. 76 (1996) 2302.
- [8] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. 85 (2000) 4124.
- [9] R.H.M. Smit, C. Untiedt, A.I. Yanson, J.M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. Lett. 87 (2001) 266102.
- [10] V. Rodrigues, J. Bettini, A.R. Rocha, L.G.C. Rego, D. Ugarte, Phys. Rev. B 65 (2002) 153402.
- [11] J.C. González, et al., Phys. Rev. Lett. 93 (2004) 126103.
- [12] V. Rodrigues, J. Bettini, P.C. Silva, D. Ugarte, Phys. Rev. Lett. 91 (2003) 096801.
- [13] C. Untiedt, D.M.T. Dekker, D. Djukic, J.M. van Ruitenbeek, Phys. Rev. B 69 (2004) 081401.
- [14] Y. Kondo, K. Takayanagi, Phys. Rev. Lett. 79 (1997) 3455.

- [15] V. Rodrigues, D. Ugarte, in: Z.L. Wang (Ed.), *Nanowires and Nanobelts*, vol. 1, Kluwer, Dordrecht, 2003 (Chapter 6).
- [16] V. Rodrigues, Master Thesis, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1999.
- [17] L.D. Marks, *Rep. Progr. Phys.* 57 (1994) 603.
- [18] J. Bettini, V. Rodrigues, J.C. González, D. Ugarte, *Appl. Phys. A* 81 (2005) 1513.
- [19] B. Ludoph, J.M. van Ruitenbeek, *Phys. Rev. B* 61 (2000) 2273.
- [20] H. Häkkinen, R.N. Barnett, U. Landman, *J. Phys. Chem. B* 103 (1999) 8814.
- [21] D. Sánchez-Portal, et al., *Phys. Rev. Lett.* 83 (1999) 3884.
- [22] S.B. Legoas, D.S. Galvão, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Phys. Rev. Lett.* 88 (2002) 076105.
- [24] S.B. Legoas, V. Rodrigues, D. Ugarte, D.S. Galvão, *Phys. Rev. Lett.* 93 (2004) 216103.

Temperature effects on the Atomic Arrangement and Conductance of Atomic-Size Gold Nanowires generated by Mechanical Stretching

M J Lagos^{1,2}, F Sato^{1,3}, P Autreto¹, D S Galvão¹, V Rodrigues¹ and D Ugarte¹

¹ Laboratório Nacional de Luz Síncrotron, Caixa Postal 6192, 13084-971 Campinas SP, Brazil

² Instituto de Física “Gleb Wataghin”, Universidade Estadual de Campinas, Unicamp, 13083-970 Campinas São Paulo, Brazil

³ Departamento de Física, Universidade Federal de Juiz de Fora, 36036-330 Juiz de Fora MG, Brazil

E-mail: dmugarte@ifi.unicamp.br

Abstract.

We have studied the changes induced by thermal effects in the structural and transport response of Au nanowires generated by mechanical elongation. We have used time resolved atomic resolution transmission electron microscopy imaging and quantum conductance measurement using a mechanically controllable break junction. Our results showed remarkable differences in the NW evolution for experiments realized at 150 and 300 K, what modifies drastically the conductance response during elongation. Molecular dynamics and electronic transport calculation were used to consistently correlate the observed structural and conductance behavior. These results emphasize that it is essential to take into account the precise atomic arrangement of nanocontacts generated by mechanical stretching to understand electrical transport properties. Also, our study shows that much care must be taken when comparing results obtained in different experimental conditions, mainly different temperatures.

PACS numbers: 61.46.Km, 62.23.Hj, 73.63.Rt 68.65.-k, 68.37.Lp, 73.50.-h

Submitted to: *Nanotechnology*

Temperature effects on the Atomic Arrangement and Conductance of Atomic-Size Gold Nanowires generated

1. Introduction

Recent advances in science and technology has improved our capacity to reduce objects to the nanometric scale in a controlled manner; in this size regime, new and intriguing behavior has been observed. This context has motivated one increasing amount of experimental and theoretical studies, what has also opened important possibilities for potential applications, as for example, molecular electronics [1]. However, it is important to have in mind that to electrically connect any possible tiny devices, atomic-size metallic contacts and nanowires (NWs) are required. In this sense, the study metal NWs is essential for the design and construction of future nanodevices.

In experimental studies, nanoscale metal wires have been obtained by a simple procedure: joining two clean metal surfaces and then carefully separating them apart; then, the contact is stretched until rupture, when atomic-size contacts are formed [2]. By applying a voltage across the junction, we can measure the electronic transport behavior simultaneously during the deformation process. In particular the conductance display flat plateaus separated by abrupt jumps of approximately an integer multiple of the quantum of conductance $G_0 = 2e^2/h$, where e is the electron charge and h is the Planck's constant [2].

In spite of the simplicity of the NW generation procedure, each new measurement is performed with a new fresh NW, which probably presents a different atomic arrangement and, most importantly, follows a different structural evolution. In fact, each conductance curve presents a particular profile, although all them show conductance plateaus [2, 3]. In order to overcome these difficulty, statistical analysis are used where each curve is represented by a histogram of conductance occurrence (so a plateau appears as a peak) and then, a global histogram (GH) is constructed by a linear addition of all individual histograms. The GH describes the general tendency of the ensemble of NW conductance measurements.

Several groups have studied the NW transport properties of several metal species and in different experimental conditions (temperature and pressure) and the reported GHs have shown strong and clear evidence of quantum conductance behavior in NWs [2]. Despite this common conclusion, several controversial results has been obtained [4] and many independent models have been tested in order to interpret the discrepancies. Unfortunately, most of those models does not take into account the NW atomic structure, which certainly will determine the NW evolution.

In particular, it is expected that temperature plays an important role on the NW behavior under mechanical stretching because it is directly related to the defect formation, diffusion processes, etc. [5, 4]. In this work, we have studied the changes induced by thermal effects in the structural and transport response of Au nanowires generated by mechanical elongation. We have used time resolved atomic resolution transmission electron microscopy (HRTEM) imaging and quantum conductance measurement using a mechanically controllable break junctions (MCBJ). Our results showed remarkable differences in the NW evolution for experiments realized

at 150 and 300 K. Molecular dynamics and electronic transport calculation were used to consistently correlate the observed structural and conductance behavior.

2. Methodology

The atomic arrangement of Au wires was studied using a HRTEM JEM-3010 URP, 0.17 nm point resolution, equipped with a standard and liquid-nitrogen (LN) sample holder (Gatan 613-DH, sample temperature attains ~ 150 K [6, 4]). The wires were generated *in situ* following the method developed by Takayanagi's group [7]. In this approach, holes are created in a self-supported polycrystalline thin film (~ 5 nm in thickness) by focusing the HRTEM electron beam. Nanoconstrictions are formed between the holes, evolving spontaneously into atomic-size NWs. Real time evolution was recorded using a high sensitivity TV camera (Gatan 622SC - 30 frames/second) coupled to a commercial DVD recorder. Images were acquired close to Scherzer defocus with a current density of $\sim 10 - 30$ A/cm². The HRTEM images presented here are snapshots extracted from DVD recordings. It must be emphasized that *in situ* HRTEM NW experiments at room temperature have been realized previously with high efficiency for different metals systems (Au [7, 3], Ag [8], Cu [9]); however, studies performed at low temperatures conditions present higher degree of difficulty due to mechanical instabilities induced by liquid nitrogen cooling process, which render them more difficult and time consuming [6, 4].

Electrical conductance measurements were performed using a MCBJ operating at ultra-high-vacuum conditions (UHV, $< 10^{-10}$ mbar). In this method, a very thin gold wire ($\phi = 90$ μm , 99.99% pure) is glued on a flexible substrate (Cu-Be alloy) and notched. In UHV conditions, the substrate is bent by means of a piezoelectric-based bending mechanism. This allows to break the wire in the notched position, producing two fresh clean surfaces. NWs formation and rupture is achieved by putting into contact these surfaces and subsequently separating them using the piezo mechanism. Before the wire rupture, it is essential to perform a careful degassing process of the metal wire in order to avoid contaminants during the NW studies. The procedure consists in Joule heating the wire (current of ~ 2 A); this initially raises the pressure in the vacuum chamber, but after several days/weeks the optimum pressure conditions are recovered. Our MCBJ can be operated at room temperature, or, cooled using LN [4] to a temperature of about 150 K. Also, the local low temperature conditions of the MCBJ head, improves vacuum conditions around the sample [4]. Conductance measurements are realized simultaneously to mechanical deformation process by means of a home-made voltage source and a current-voltage converter coupled to an eight-bit digital oscilloscope (Tektronic TDS540C). The acquisition system input impedance and time response were optimized to perform conductance measurements in the 0 - 4 G_0 range with a relative error of $\Delta G/G \sim 10^{-4}$.

The influence of temperature on the structural evolution of NW under mechanical stretching was also analyzed using molecular dynamics simulations in a tight-binding

framework (TB-MD) [10], using second-moment approximations [11]. This approach is based on the fact that cohesive properties of transition metal and their alloys originate mainly from the large d-band density of states, and can be used to study face (fcc) and body (bcc) centered cubic structures [12]. Briefly, an fcc cluster is heated from 5 to the final temperatures (150 and 300 K, to mimic the experimental conditions), and then kept at this temperature until reaching the thermal equilibrium. After that, the system is pulled with constant speed along the desired NW crystallographic orientation in order to simulate the NW formation.

Finally, in order to be able to perform a consistent correlation between the conductance measurements and structural data derived from HRTEM images, we have estimated the conductance of selected NW structures by means of Landauer-Buttiker formalism coupled to an Extended Hückel Hamiltonian [9, 13, 14]. This approach has been already applied with success in studies of metal NWs [8, 3, 15]. In our simulations, the NWs were coupled at both sides to two semi-infinite leads; molecular orbitals were calculated taking into account *s*, *p*, and *d* orbitals of gold, as well as overlap and energy matrix elements extending beyond the first-neighbor atoms.

3. Experimental Results

The analysis of several hundreds recordings shows that, both at 300 and 150 K, during the elongation, the [111], [100] and [110] crystallographic axes become parallel to the stretching direction [3]. Wires elongated along [110] axes (hereafter noted [110] NWs) tend to be rod-like while [100] and [111] NWs show a bi-pyramidal shape. Nevertheless, the atomic arrangement shows major differences, while at 300 K the wires seem to stay defect free, at 150 they display planar defects during mechanical stretching [4, 11]. Figure 1(a-c) shows typical examples of Au wires containing planar defects when elongated at 150 K. The final rupture of [110] NWs is also drastically affected by temperature: at 300 K, the rod-like wires break abruptly below a certain size (see figure 1(d)), and, at 150 K, the wire evolves to form bi-pyramidal contacts and subsequently generates a suspended atomic chain just before rupture (see figure 1(e)).

As for the conductance behavior of Au NWs during mechanical elongation, figure 2(a) shows conductance GH obtained at 300 and 150 K. The histograms show a prominent peak at 1.0 G_0 , indicating an easy formation of atomic chains in gold NWs [2, 16, 3] and, another two smaller ones at ~ 1.7 G_0 and 2.8 G_0 , respectively. Low conductance peaks (0.1-0.3 G_0) were not observed, suggesting the absence of contaminants during the NW formation [15]. The peaks at ~ 1.7 G_0 and 2.8 G_0 present a slight intensity reduction in relation to the 1.0 G_0 peak for measurements performed at 150 K (figure 2(a,b)). Another feature to be remarked is the fact that the GH peaks display a slight shift to lower values of conductance for 150 K measurements. Finally, the 1.7 G_0 GH shows a clearer splitting and, two peaks at about 1.6 and 1.8 G_0 can be detected; this is more notorious for the LT experiment. This will be discussed in detail in the next section.

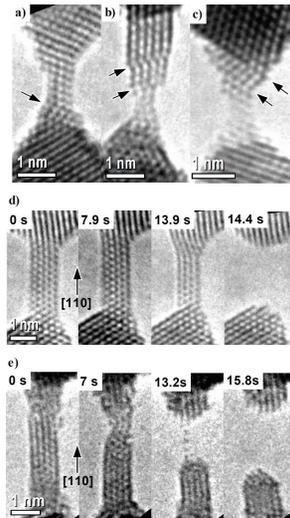


Figure 1. (a-c) Snapshots of Au NW being stretched at 150 K (arrows indicate planar defects). (d) Thinning of a rod-like [110] NW at 300 K, the wire is crystalline, defect free and breaks abruptly when formed by 4 atomic planes. (e) at ~ 150 K and just before rupture, the [110] NW forms bi-pyramidal contacts and generates a suspended atomic chain. Atomic positions appear dark.

4. Discussion

Our time-resolved atomic-resolution observations of Au NW elongation at 150 and 300 K reveal that the main differences in structural behavior is the frequent observation of planar defects during the NW deformation process (figure 1(a)). This behavior has also been observed in theoretical simulations by Bratkovsky *et al* and, it is due to lowering the kinetic energies of the atoms when thermal energy is reduced [5]. Figure 3 shows some snapshots extracted from a simulation of a [110] NW been stretched at 150 K, that evolves into an atomic chain. A careful analysis of the atomic arrangement, allows an easy identification of planar defects generated by the glide of compact (1 1 1) atomic planes (indicated by arrows), in excellent agreement with experimental data. This behavior has been also observed in other molecular dynamics simulations [3]. It seems that the common planar defects observed at lower temperature are related to the reduction of atomic kinetic energy.

The formation of planar defects in stretched NWs at low temperature is expected

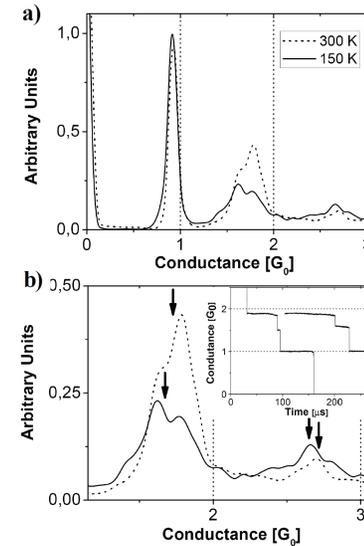


Figure 2. (a) Global histograms obtained from 1000 conductance curves measured at ~ 300 and 150 K (the curves were normalized using the $1 G_0$ peak as reference basis). (b) Closer view of GH peaks around ~ 2 and $\sim 3 G_0$ (arrows indicate approximately the GH peak center). Inset: Typical conductance curves evolving through plateaus separated by abrupt jumps.

to affect the electron conductance of the nanowires. In fact, it is natural to think that planar defects in the region of NW contacts, where these defects play an important role as backscattering agents during the process of charge transport. Consequently, the formation of defects must account for the observed slight down-shift of conductance peaks of the GH acquired at low temperature (figure 2(a)). To test this hypothesis, we have performed conductance calculations and quantitatively analyzed the effect of planar defects located at the nanocontact apexes. Figure 4(a) presented a [111] NW built from the perfect ABC stacking of compact (1 1 1) planes in a fcc metal such as Au. The thinnest NW region composed planes containing 7, 3, 3 and 7 atoms (for details of this atomic arrangement construction see Rego *et al* [15]). Figures 4 compares the expected conductance of the same structure with and without planar defects at the apexes. Effectively, a decrease of approximately ~ 0.25 and $\sim 0.5 G_0$ conductance is observed when 1 and 2 planar defects are introduced in the junction structure.

Gold nanowires easily form suspended atom chains [17, 16, 18, 19]. The pronounced

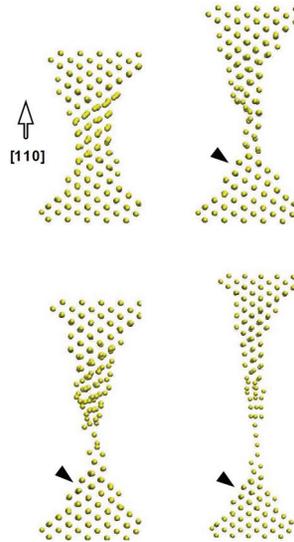


Figure 3. Snapshots extracted from molecular dynamics simulations of the elongation of [110] Au NWs at low temperature. During stretching, the wire shows a rather elongated rod-like morphology and, finally evolves into a suspended atomic chain. Note that planar defects are generated at the apices (indicated by arrows)

peak observed at $1.0 G_0$ is a direct consequence of this phenomenon. If the GH obtained at different temperatures are normalized with respect to the $1.0 G_0$ peak, it becomes clear that peaks at $\sim 1.7 G_0$ and $2.8 G_0$ display a slight intensity decrease (figure 2(a)). Looking at this in a different way, we can deduce that atomic chain formation is enhanced at 150 K when compared to room temperature experiments. In fact, this should be expected, because at 300 K, only two possible NW structures ([100] and [111] NW) evolves to atomic chains, while at 150 K all three possible NWs (also the [110] wires) form atomic chains just before rupture.

To corroborate our interpretation, we have performed molecular dynamic simulations of Au NW elongation process for all the three crystallographic orientations. These simulation were carried out to estimate the ATC formation probability. In order to make a direct comparison with experiments we have analyzed the structural evolution at 150 K and 300 K; the results are summarized in Table 1. Almost all [100] and [111] NWs ($\sim 90\%$) evolve into ATCs before rupture and, this is independent of the

Table 1. Number Y/X of ATCs obtained in a series of simulations for [100], [110] and [111] NWs at 150 and 300 K. Y refers to the number of LACs observed out of X carried simulations.

Temperature	[100]	[111]	[110]
150 K	57/60 (95%)	57/60 (95%)	29/40 (72%)
300[20] K	50/60 (83%)	55/60 (92%)	6/40 (15%)

temperature. On the other side, [110] NWs show a clear enhancement (15% into 72%) of ATC formation at 150 K, in excellent agreement with our experimental results.

A deep understanding of conductance measurements performed in metal wires

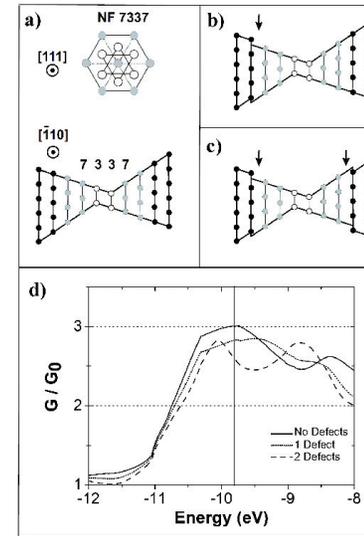


Figure 4. Theoretical estimation of the influence of planar defect on the NW conductance. (a) Scheme of a defect free [111] NW. Configurations for the same NW with one planar defect located at the one apex (b) and, two defects (each one located in one apex) (c). The atomic (111) planes are represented by vertical lines and, planar defects are indicated by arrows. (d) Theoretical conductance calculation for the three atomic arrangements in (a-c). The conductance value must be estimated looking at the vertical line that indicates the Fermi level

generated by mechanical stretching require a detailed correlation between atomic arrangement and transport properties. In these terms, the observed splitting of the GH peak just below $2 G_0$, which is $\sim 1.7 G_0$ into two peaks at about 1.6 and 1.8 G_0 . The split is clearer in the LT experiments, and even the weight the peaks seems to reverse with temperature (the 1.6 G_0 peak is stronger at 150 K, but at 300 K the peak at 1.8 G_0 seem to be enhanced).

The conductance curves shown in figure 2(b, Inset) show examples of NW stretching where three plateaus at about 1.8, 1.6 and 1.0 G_0 are observed. Each plateau should be associated with different stable NW structures visited during the mechanical deformation process of the same NW. Au NW may adopt three different kinds of atomic structures: [100], [111] and [110] [3]. This means that the atomic arrangements generating the 1.6 and 1.8 G_0 peak arise during the evolution of the same kind of Au NW. Considering the reported analysis of possible Au NW structures, only [111] and [110] NWs present conductance plateau close to $2 G_0$ [3, 15]. Moreover, the [110] NWs are to be the most affected kind of Au wires when temperature changes, then they seem to be the best candidate to show temperature dependent structural behavior changes. However, we must note that, we should also expected a minor [111] NW contribution to the peak around 1.7 G_0 [15]. In fact, previous studies have shown that [110] NWs have two possible and quite similar atomic arrangements structures whose conductance should be around $2 G_0$ [15] (noted 2/0 and 1/1 structures in figure 5(a,b)). We have estimated theoretically their conductance (figure 5(c)); the 2/0 NW conductance is $\sim 1.9 G_0$ while for the 1/1 is $\sim 1.6 G_0$. This agrees quite well with the two peaks observed experimentally (1.6 and 1.8 G_0) and, provides a very good structural and transport correlation.

At this point we must analyze if the proposed structural evolution represent a reasonable elongation behavior for the NW. The 2/0 structure is composed by two lines of atoms arranged in a square pattern, whose side is the nearest neighbor distance in Au ($d_{NN} = a\sqrt{2}$, where a is Au lattice parameter). During the elongation, one of the lines of atoms can glide longitudinally by $\frac{d_{NN}}{2}$ in the sense of the tension and simultaneously moving d_{NN} perpendicularly to it. This generates the 1/1 structure where the atoms are distributed on a series of regular triangles of side d_{NN} . This structural evolution allows the NW elongation by $\frac{d_{NN}}{2}$ and the generation of a more compact atomic structure (the atomic lines became closer). Following Sharvin semiclassical model [2] the reduction of the NW cross section should lead to the lowering of NW conductance, corresponding to the reduction from 1.8 to 1.6 G_0 observed in the experiments. This allows a consistent interpretation of the structural and conductance evolution.

5. Summary

Briefly, we have used HRTEM and MCBJ transport measurements to show that the NW structural and conductance behavior display drastic changes when they are probed at 300 and 150 K. The reduction of 150 K in the experiment temperature, has had a

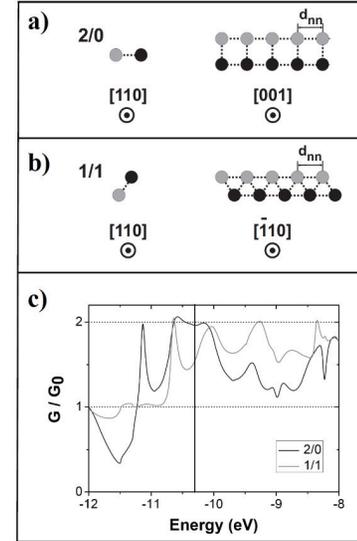


Figure 5. (a-b) Possible [110] NW atomic structures whose conductance should be around $2 G_0$ (see text for explanations. c) Theoretical conductance curves, the vertical line indicates the Fermi level position where conductance must be estimated.

much major effect than expected. In particular, our observations reveal the frequent observation of planar defects during the NW deformation process at 150 K, while at room temperature, nanowires stay defect free. Wires along [110] direction show a rod-like morphology and they break as being brittle [3] at 300 K. In contrast, at 150 K they seem ductile forming a bipyramidal contacts and, evolving to form suspended atom chains. These differences play an important role on the conductance evolution, in particular the enhancing the $1 G_0$ plateau occurrence, which is associated to suspended atomic formation. Also, at 150 K, we observe the lowering of conductance values of the GH peaks due to the frequent formation of planar defects. Molecular dynamics and electronic transport calculation were used to consistently correlate the observed structural and conductance behavior.

These results emphasize that it is essential to take into account the precise atomic arrangement of nanocontacts generated by mechanical stretching to understand electrical transport properties. Also, our study shows that much care must be taken when comparing results obtained in different experimental conditions, mainly different temperatures.

Acknowledgments

We are very grateful to P. C. Silva for providing assistance in preparation of gold thin films and J. Bettini for providing assistance during HRTEM experiments. Funded by CNPq and FAPESP.

References

- [1] M. A. Reed, C. Zhou, C. J. Muller, T. P. Burgin, and J. M. Tour. Conductance of a Molecular Junction. *Science*, 278(5336):252–254, 1997.
- [2] N. Agrait, A. L. Yeyati, and J. M. van Ruitenbeek. *Phys. Rep.*, 81:377, 2003.
- [3] Varlei Rodrigues, Tobias Fuhrer, and Daniel Ugarte. Signature of atomic structure in the quantum conductance of gold nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 85(19):4124–4127, Nov 2000.
- [4] M. Lagos, V. Rodrigues, and D. Ugarte. Structural and electronic properties of atomic-size wires at low temperatures. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, 156-158:20 – 24, 2007.
- [5] A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, and T. N. Todorov. Conditions for conductance quantization in realistic models of atomic-scale metallic contacts. *Phys. Rev. B*, 52(7):5036–5051, Aug 1995.
- [6] Yoshifumi Oshima, Akiko Onga, and Kumio Takayanagi. Helical gold nanotube synthesized at 150 k. *Phys. Rev. Lett.*, 91(20):205503, Nov 2003.
- [7] Yukihito Kondo and Kumio Takayanagi. Gold nanobridge stabilized by surface structure. *Phys. Rev. Lett.*, 79(18):3455–3458, Nov 1997.
- [8] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, and D. Ugarte. Quantum conductance in silver nanowires: Correlation between atomic structure and transport properties. *Phys. Rev. B*, 65(15):153402, Mar 2002.
- [9] J. C. González, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. S. Galvão, and D. Ugarte. Indication of unusual pentagonal structures in atomic-size cu nanowires. *Phys. Rev. Lett.*, 93(12):126103, Sep 2004.
- [10] Fabrizio Cleri and Vittorio Rosato. Tight-binding potentials for transition metals and alloys. *Phys. Rev. B*, 48(1):22–33, Jul 1993.
- [11] D. Tománek, A. A. Aligia, and C. A. Balseiro. Calculation of elastic strain and electronic effects on surface segregation. *Phys. Rev. B*, 32(8):5051–5056, Oct 1985.
- [12] Pablo Z. Coura, Sergio B. Legoas, Anderson S. Moreira, Varleiand Dantas Socrates O. Sato, Fernandoand Rodrigues, Daniel Ugarte, and Douglas S. GalvÁEo. On the structural and stability features of linear atomic suspended chains formed from gold nanowires stretching. *Nano Letters*, 4(7):1187–1191, 2004.
- [13] Eldon G. Emberly and George Kirzenow. Theoretical study of electrical conduction through a molecule connected to metallic nanocontacts. *Phys. Rev. B*, 58(16):10911–10920, Oct 1998.
- [14] Eldon G. Emberly and George Kirzenow. Electron standing-wave formation in atomic wires. *Phys. Rev. B*, 60(8):6028–6033, Aug 1999.
- [15] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, and D. Ugarte. Role of structural evolution in the quantum conductance behavior of gold nanowires during stretching. *Phys. Rev. B*, 67(4):045412, Jan 2003.
- [16] H. Ohnishi, Y. Kondo, and K. Takayanagi. *Nature*, 395:780, 1998.
- [17] A. I. Yanson, G. Rubio Bollinger, H. E. van den Brom, N. Agrait, and J.M. van Ruitenbeek. *Nature*, 395:783, 1998.
- [18] R. H. M. Smit, C. Untiedt, A. I. Yanson, and J. M. van Ruitenbeek. Common origin for surface reconstruction and the formation of chains of metal atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 87(26):266102, Dec 2001.
- [19] V. Rodrigues and D. Ugarte. Real-time imaging of atomistic process in one-atom-thick metal junctions. *Phys. Rev. B*, 63(7):073405, Jan 2001.
- [20] F. Sato, A. S. Moreira, J. Bettini, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. Ugarte, and D. S. Galvão. Transmission electron microscopy and molecular dynamics study of the formation of suspended copper linear atomic chains. *Phys. Rev. B*, 74(19):193401, Nov 2006.

Referências

Capítulo 1

- [1] Handbook of Nanophase and Nanostructured Materials, (Kluwer Academic, New York, 1ed.) editado por Z. L. Wang, Y. Liu, Z. Zhang (2003).
- [2] C. Alloca, D. Smith, Instrumentation and Metrology for Nanotechnology, Report of the National Nanotechnology Initiative, Ch. 3 (available from www.nano.gov, 2005).
- [3] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. Van Ruitenbeek, *Physics Report* 377, 81 (2003).
- [4] J. M. Van Ruitenbeek, J. M. Krans, H. E. Van der Brom, L. J. de Jongh, em *Nanowires*, Vol.340 da *NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science*, editado por P.A.Serena e N.Garcia (1997).
- [5] C. Sirvent, J. G. Rodrigo, N. Agrait, S. Vieira, *Physica B* 218, 238 (1996).
- [6] B. Ludoph, J. M. Van Ruitenbeek, *Physical Review B*, 2273 (2000).
- [7] J. Bettini, V. Rodrigues, J. C. Gonzáles, D. Ugarte, *Applied Physics A* 81, 1513 (2005).
- [8] D. A. Porter, K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Chapman & Hall, London, 2ed.), (1992).
- [9] J. Bettini, F. Sato, P. Coura, S. Dantas, D. S. Galvão, D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* 1, 182 (2006).

Capítulo 2

- [1] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. Van Ruitenbeek, *Physics Report* 377, 81 (2003).
- [2] E. M. Purcell, *Curso de Física Básica de Berkeley*, (Editora Edgard Blucker, São Paulo, 3 ed.).
- [3] J. Bettini, V. Rodrigues, J. C. Gonzáles, D. Ugarte, *Applied Physics A* 81, 1513 (2005).
- [4] B. Ludoph, J. M. Van Ruitenbeek, *Physical Review B* 61, 2273 (2000).
- [5] A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, T. N. Todorov, *Physical Review B* 52 5036 (1995).
- [6] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 85, 4124 (2000).
- [7] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Physical Review B* 67, 045412 (2003).
- [8] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, D. Ugarte, *Physical Review B* 65,153402 (2002).
- [9] J. C. Gonzáles, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. Galvão, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 93, 126103 (2004).

- [10] H. Onishi, Y. Kondo, K. Takayangi, *Nature* 395, 780 (1998).
- [11] Y. Oshima, K. Mouri, H. Hirayama, K. Takayanagi, *Surface Science* 531, 209 (2003).
Y. Kurui, Y. Oshima, M. Okamoto, K. Takayanagi, *Physical Review B* 79, 165414 (2009).
- [12] T. Kizuka, S. Umehara, S. Fujisawa, *Japanese Journal Applied Physics* 40, L71 (2001)
T. Kizuka, *Physical Review B* 77, 155401 (2008).
T. Kizuka, K. Monna, *Physical Review B* 80, 205406 (2009).
- [13] W. D. Callister, *Fundamental of Materials Science and Engineering* (John Wiley & Sons, New York, 5ed.), (2001).
- [14] D. Hull, D. J. Bacon, *Introduction to Dislocations* (Butterworth-Heinemann, England, 4ed.), (2001).
- [15] A. Pimpinelli, J. Villain, C. Godreche, *Physics of Crystal Growth*, (Cambridge University, Cambridge, England), (1998).
- [16] J. R. Rice, *Journal of Mechanical Physics Solids* 40, 239 (1993).
- [17] Z. S. Dong, C. W. Zhao, *Physica B* 405, 171 (2010).
- [18] J. Y. Kim, J. R. Greer, *Acta Materialia* 57, 5245 (2009).
- [19] S. Brinckmann, J. Y. Kim, J. R. Greer, *Physical Review Letters* 100, 155502 (2008).
- [20] U. Landman, W. D. Luedtke, R. N. Barnett, em *Nanowires*, Vol.340 da *NATO Advanced Studies Institute, Series E: Applied Science*, editado por P. A. Serena e N. Garcia (1997).
- [21] G. Rubio, N. Agrait, S. Vieira, *Physical Review Letters* 76, 2302 (1996).
- [22] Y. Kondo, K. Takayanagi, *Physical Review Letters* 79, 3455 (1997).
- [23] L. D. Marks, *Report on Progress Physics* 57, 603 (1994).
- [24] Y. Kondo, K. Takayanagi, *Science* 289, 606 (2000).
- [25] S. Iijima, *Nature* 354, 56 (1991).
- [26] J. Bettini, F. Sato, P. Coura, S. Dantas, D. S. Galvão, D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* 1, 182 (2006).

Capítulo 3

- [1] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, (Springer Series in Optical Sciences, 4ed.), (1997).
- [2] D. B. Williams, C. B. Carter, *Transmission Electron Microscopy*, (Plenum, New York, 1ed.), (1996).

- [3] D. Shindo, K. Hiraga, *High Resolution Electron Microscopy for Materials Science*, (Springer-Verlag, Tokyo), (1998).
- [4] J. Bettini, F. Sato, P. Z. Coura, S. Dantas, D. Galvão, D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* 1, 182 (2006).
- [5] V. Rodrigues, D. Ugarte, *Nanowires and Nanobelts Vol. 1 Ch. 6*, ed. Wang, Z.L., (Kluwer Acad. Pub., Boston), (2003).
- [6] Y. Kondo, K. Takayangi, *Physical Review Letters* 79, 3455 (1997).
- [7] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 4124, (2000).
- [8] R. F. Egerton, R. McLeod, F. Wang, M. Malac, *Ultramicroscopy* (2009)
doi:10.1016/j.ultramic.2009.11.003.
- [9] V. Rodrigues, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas (1999).
- [10] M. Lagos, *Tese de Mestrado*, Universidade Estadual de Campinas (2007).
- [11] V. Rodrigues, M. Lagos, D. Ugarte, *Journal of Physics: Conf. Series*, 100, 52001 (2008)
- [12] P. Redhead, J. Hobson, E. V. Kornelsen, *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum*, 1ed., (1993).

Capítulo 4

- [1] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 85, 4124 (2000).
- [2] S. Iijima, T. Ichihashi, *Physical Review Letters* 56, 616 (1986).
- [3] D. J. Smith, A. Petford-Long, L. Wallenber, J. Bovin, *Science* 233, 872 (1986).
- [4] P. Williams, *Applied Physics Letters* 50, 1760 (1987).
- [5] P. M. Ajayan, L. D. Marks, *Physical Review Letters* 60, 585 (1988).
- [6] P. Rez, R. W. Glaisher, *Ultramicroscopy* 35, 65 (1991).
- [7] T. Kizuka, *Physical Review B* 57, 1158 (1998).
- [8] Y. Kurui, Y. Oshima, M. Okamoto, K. Takayanagi, *Physical Review B* 79, 165414 (2009).
- [9] J. Y. Kim, J. R. Greer, *Acta Materialia* 57, 5245 (2009).
- [10] S. Brinckmann, J. Y. Kim, J. R. Greer, *Physical Review Letters* 100, 155502 (2008).
- [11] L.Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, (Springer Series in Optical Sciences, 4ed.), (1997).
- [12] P. A. Stadelman, *Ultramicroscopy* 21, 131 (1987).

Capítulo 5

- [1] H. Onishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* 395, 780 (1998).
- [2] Y. Kondo, K. Takayangi, *Science* 289, 606 (2000).
- [3] M. J. Lagos, F. Sato, J. Bettini, D. Galvão, D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* 4, 149 (2009).
- [4] L. D. Marks, *Report on Progress Physics* 57, 603 (1994).
- [5] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. Van Ruitenbeek, *Physics Reports* 377, 81 (2003).
- [6] P. A. Stadelman, *Ultramicroscopy* 21, 131 (1987).

Capítulo 6

- [1] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. Van Ruitenbeek, *Physics Report* 377, 81 (2003).
- [2] J. Bettini, F. Sato, P. Coura, S. Dantas, D. S. Galvão, D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* 1, 182 (2006).
- [3] A. Enomoto, S. Kurokawa, A. Sakai, *Physical Review B* 65, 125410 (2002).
- [4] W. D. Callister, *Fundamental of Materials Science and Engineering* (John Wiley & Sons, New York, 5ed.), (2001).
- [5] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, (Springer Series in Optical Sciences, 4ed.), (1997).
- [6] D. R. G. Mitchell, *Ultramicroscopy* 108, 367 (2008).
- [7] D. A. Porter e K. E. Easterling, *Phase Transformations in Metals and Alloys* (Chapman & Hall, London, 2ed.), (1992).
- [8] C. B. Carter, D. B. Williams, *Transmission Electron Microscopy* (Springer, New York, 2ed.), (2009).
- [9] J. C. Gonzáles, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. Galvão, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 93, 126103 (2004).
- [10] F. Sato, A. S. Moreira, J. Bettini, P. Z. Coura, S. O. Dantas, D. Ugarte, D. S. Galvão, *Physical Review B* 74, 193401 (2006).
- [11] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 85, 4124 (2000).
- [12] S. B. Legoas, D. S. Galvão, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 88, 076105 (2002).
- [13] P. A. Stadelman, *Ultramicroscopy* 21, 131 (1987).

Capítulo 7

- [1] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. Van Ruitenbeek, *Physics Report* 377, 81 (2003).
- [2] H. Onishi, Y. Kondo, K. Takayangi, *Nature* 395, 780 (1998).
- [3] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 85, 4124, (2000).
- [4] G. Rubio, S. R. Bahn, N. Agrait, K. W. Jacobsen, S. Vieira, *Physical Review Letters* 87, 0261014, (2001).
- [5] N. Agrait, C. Untiedt, G. Rubio, S. Vieira, *Physical Review Letters* 88, 216803, (2002).
- [6] S. R. Bahn, N. Lopez, J. K. Norskov, K. W. Jacobsen, *Physical Review B* 66, 081405(R) (2002)
- [7] S. B. Legoas, D. S. Galvão, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 88, 076105 (2002).
- [8] N. V. Skorodumova, S. I. Simak, *Physical Review B* 67, 121404(R) (2003)
- [9] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva, A. Fazzio, *Physical Review Letters* 90, 036101 (2003).
- [10] R. N. Barnett, H. Hakkinen, A. G. Scherbakov, U. Landman, *Nano Letters* 4, 1845 (2004).
- [11] H. Seitz, K. Ahlborn, M. Seibt, W. Schroter, *Journal of Microscopy* 190, 184 (1998).
- [12] V. Rodrigues, D. Ugarte, em *Nanowires and Nanobelts*, Vol. 1, editado por Z. L. Wang (Kluwer, Dordrecht), (2003).
- [13] A. Pimpinelli, J. Villain, C. Godreche, *Physics of Crystal Growth*, (Cambridge University, England), (1998).
- [14] F. D. Novaes, A. J. R. da Silva, E. Z. da Silva, A. Fazzio, *Physical Review Letters* 96, 016104 (2006).
- [15] W. H. A.Thijssen, D. Marjenburgh, R. H. Bremmer, J. M. Van Ruitenbeek, *Physical Review Letters* 96, 026806 (2006).
- [16] E. Z. da Silva, A. J. da Silva, A. Fazzio, *Physical Review Letters* 87, 256102 (2001).
- [17] A. Roth, *Vacuum*, 2 ed., (New York, North-Holland Publishing Company), (1982); P. Redhead, J. Hobson, E. V. Kornelsen, *The Physical Basis of Ultrahigh Vacuum*, 1ed., (1993).
- [18] F. Sato, A. S. Moreira, P. Z. Coura, S. O. Dantas, S. B. Legoas, D. Ugarte, D. S. Galvão, *Applied Physics A* 81, 1527 (2005).

Capítulo 8

- [1] N. Agrait, A. L. Yeyati, J. M. Van Ruitenbeek, *Physics Report* 377, 81 (2003).

- [2] G. Rubio, N. Agrait, S. Vieira, *Physical Review Letters* 76, 2302 (1996).
- [3] T. Kizuka, *Physical Review B* 57, 1158 (1998).
- [4] H. Onishi, Y. Kondo, K. Takayanagi, *Nature* 395, 780 (1998).
- [5] V. Rodrigues, J. Bettini, A. R. Rocha, L. G. C. Rego, D. Ugarte, *Physical Review B* 65, 153402 (2002).
- [6] L. G. C. Rego, A. R. Rocha, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Physical Review B* 67, 045412 (2003).
- [7] Y. Kurui, Y. Oshima, M. Okamoto, K. Takayanagi, *Physical Review B* 79, 165414 (2009).
- [8] C. Sirvent, J. G. Rodrigo, N. Agrait, S. Vieira, *Physica B* 218, 238 (1996).
- [9] B. Ludoph, J. M. Van Ruitenbeek, *Physical Review B* 62, 2273 (2000).
- [10] J. Bettini, V. Rodrigues, J. C. Gonzáles, D. Ugarte, *Applied Physics A* 81, 1513 (2005).
- [11] V. Rodrigues, T. Fuhrer, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 85, 4124 (2000).
- [12] M. Lagos, V. Rodrigues, D. Ugarte, *Journal of Spectroscopic and Phenomena Related* 156, 20 (2007).
- [13] A. M. Bratkovsky, A. P. Sutton, T. N. Todorov, *Physical Review B* 52 5036 (1995).
- [14] M. J. Lagos, F. Sato, J. Bettini, D. Galvão, D. Ugarte, *Nature Nanotechnology* 4, 149 (2009).
- [15] J. C. Gonzáles, V. Rodrigues, J. Bettini, L. G. C. Rego, A. R. Rocha, P. Z. Coura, S. O. Dantas, F. Sato, D. Galvão, D. Ugarte, *Physical Review Letters* 93, 126103 (2004).

Capítulo 9

- [1] U. Dahmen, R. Erni, V. Radmilovic, C. Kisielowsky, M. Rosell, P. Denes, *Philosophical Transactions of the Royal Society A* 367, 3795 (2009).
- [2] P. Denes, M. Battaglia, D. Contarato, D. Doering, P. Giubilato, D. Gnani, B. Krieger, V. R. Radmilovic, *Microscopy and Microanalysis* 16, Suplemento S2, 156 (2010).

Apêndice I

- [1] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Optical Sciences, 4ed., (1997).
- [2] R. F. Egerton, P. Li, M. Malac, *Micron* 35, 399 (2004).
- [3] R. F. Egerton, R. McLeod, F. Wang, M. Malac, *Ultramicroscopy* (2009)
doi:10.1016/j.ultramic. 2009.11.003.

- [4] N. Braidy, Z. J. Jakubek, B. Simard, G. A. Botton, *Microscopy and Microanalysis* 14, 166 (2008).
- [5] H. Gobel, R. Von Blanckenhagen, *Surface Science*, 331, 885 (1995).
- [6] M. Doyama, *Bulletin Material Science* 20, 755 (1997).
- [7] M-C. Marinica, C. Barreteau, D. Spanjaard, M-C. Desjonquères, *Physical Review B* 72, 115402 (2005).

Apêndice II

- [1] H. Seitz, K. Ahlborn, M. Seibt, W. Schroter, *Journal of Microscopy* 190, 184 (1998).
- [2] J. H. Vuolo, *Teoria de Fundamentos de Erros*, 2ed., (1996).

Apêndice III

- [1] L. Reimer, *Transmission Electron Microscopy*, Springer Series in Opt. Sci., 4ed., (1997).
- [2] M. Hytch, *Ultramicroscopy* 14, 166 (2008).
- [3] S. Amelinckx, D. Van Dick, J. Van Landuyt, G. Van Tendeloo, *Handbook of Microscopy (Methods II)*, VCH, Federal Republic of Germany, (1997).

Apêndice IV

- [1] H. Seitz, K. Ahlborn, M. Seibt, W. Schroter, *Journal of Microscopy* 190, 184 (1998).

Apêndice V

- [1] N. Braidy, Z. J. Jakubek, B. Simard, G. A. Botton, *Microscopy and Microanalysis* 14, 166 (2008).