

Ourivesaria em átomos

Um punhado de partículas de ouro e prata pode formar intrigantes joias nanométricas

Igor Zolnerkevic

Um momento histórico para a ciência brasileira aconteceu no dia 17 de dezembro de 2001. A edição daquela semana da mais importante revista de física do mundo, a *Physical Review Letters (PRL)*, estampava pela primeira vez em sua capa uma pesquisa 100% tupiniquim. A simulação por computador descrita no artigo em destaque, assinado por Edison Zacarias da Silva, da Universidade de Campinas (Unicamp), e Adalberto Fazzio e Antônio José Roque da Silva, ambos da Universidade de São Paulo (USP), revelou pela primeira vez como um amontoado de 300 átomos de ouro esticado pelas pontas pode se distender formando um fio, que só se rompe após se afinar, até criar um colar feito de apenas cinco átomos enfileirados.

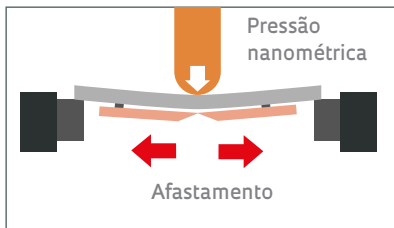
Esse trabalho teórico foi inspirado nos resultados de experimentos realizados em microscópios eletrônicos, na época sob administração do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), e que hoje fazem parte do Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano), em Campinas. Os experimentos foram idealizados pelo criativo físico argentino Daniel Ugarte. Desde que chegou ao Brasil em 1993, para trabalhar no LNLS, Ugarte, que atualmente é professor da Unicamp, formou uma equipe cuja pesquisa rende até hoje artigos na *PRL* e em outras revistas de alto impacto. Depois de observar os nanofios de ouro – uma façanha que outros grupos experimen-

A receita dos fios de ouro

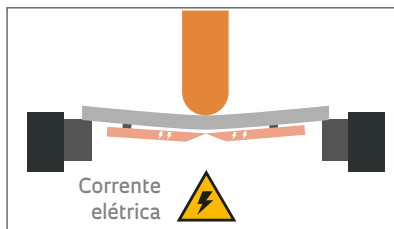
ESTICANDO CONTATOS DE OURO



Dois filamentos de ouro são postos em contato em ambiente de ultra-alto vácuo

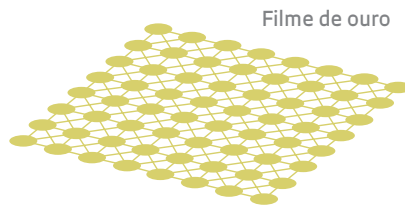


Uma ponta metálica aplica uma pressão sobre o contato

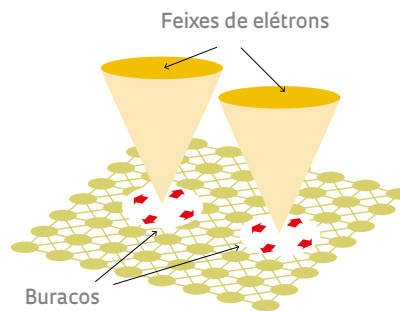


Corrente elétrica nos filamentos sinaliza a formação de nanofios

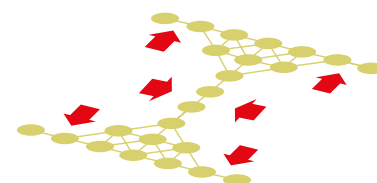
FURANDO FILMES DE OURO



Filme de ouro é colocado em microscópio eletrônico



Feixes de elétrons abrem buracos no filme



Os dois buracos se dilatam, esticando os átomos de ouro entre eles, formando os nanofios

tais no exterior já haviam conseguido – o time de Ugarte passou a última década descobrindo e explicando a formação de estruturas completamente inéditas, do tamanho de poucos nanômetros (isto é, de milionésimos de milímetros), feitas do encadeamento de átomos de metais nobres: as menores ligas metálicas já construídas e o menor nanotubo de prata possível na natureza.

Entender essas nanoestruturas metálicas se torna cada vez mais importante à medida que a miniaturização dos microchips dos dispositivos eletrônicos chega cada vez mais perto da escala atômica. É bem provável que nos próximos anos sejam construídos transistores feitos de uma única molécula. E para conectar uma série dessas moléculas em um microchip, os engenheiros precisarão de fios nanométricos que conduzam eletricidade bem e sejam resistentes.

NANOARTESANATO

Ugarte começou a estudar nanofios de cobre, ouro, prata e platina em 1996, com seu então estudante de mestrado e hoje colega professor na Unicamp, Varlei Ro-

drigues, que construiu um instrumento capaz de criar nanofios e medir suas propriedades elétricas, o chamado experimento de quebra mecânica controlada de junções. Para tanto, o maior desafio foi criar uma câmara de ultra-alto vácuo, um compartimento sem ar e extremamente limpo, onde puderam analisar as mais puras possíveis amostras de seus materiais.

No equipamento desenvolvido por Rodrigues, as pontas afinadas de dois filamentos metálicos de aproximadamente um décimo de milímetro de espessura são encostadas uma na outra. No ambiente de ultra-alto vácuo, as duas pontas ficam grudadas pela força atrativa entre seus átomos. Em seguida, os pesquisadores forçam de leve o contato entre elas. É nesse momento que os nanofios se formam, como o queijo derretido entre dois pedaços de pizza sendo separados, pendurados entre as pontas dos filamentos. O instrumento não permite ver os nanofios, o que é possível apenas por meio de microscópios eletrônicos. Para detectar sua presença, os pesquisadores monitoram a passagem de uma corrente

elétrica pelos filamentos. Diferentemente de um fio macroscópico, a corrente elétrica em um nanofio não diminui de maneira suave e linear à medida que seu diâmetro se reduz. Em vez disso, a corrente elétrica permanece constante em certas faixas de tamanho e cai em vários saltos abruptos. Cada tipo de nanofio tem um padrão de saltos diferente, que funciona como uma impressão digital.

Enxergar os nanofios só foi possível a partir de 1998, quando Ugarte começou a coordenar no LNLS a montagem do que seria, dentro de dez anos, o laboratório de microscopia eletrônica mais completo do país. Utilizados por centenas de pesquisadores de todo o Brasil, seus seis instrumentos, com poder de ampliação de mais de um milhão de vezes, custaram R\$ 8 milhões, financiados pela FAPESP. Ugarte supervisionou o projeto especial do prédio e das salas que abrigam os microscópios, construídos com R\$ 6 milhões da Financiadora de Estudos e Projetos (FINEP), e que isolam ao máximo os delicados instrumentos de vibrações mecânicas, mudanças de temperatura e campos eletromagnéticos.

“Grosso modo, o microscópio eletrônico de transmissão funciona como um retroprojetor”, explica o pesquisador Jefferson Bettini, do LNNano. Em vez da luz de uma lâmpada, é um feixe de elétrons focalizado por lentes magnéticas que atravessa uma lâmina de material, interagindo com ele. O feixe resultante da interação é então projetado por outras lentes e registrado por uma câmera de vídeo. Soa fácil de usar, mas na verdade um estudante pode levar de dois a três anos para dominar o instrumento e obter imagens relevantes. “Microscopia não é apertar botão”, afirma Ugarte. “É você no comando, pilotando.”

Para criar os nanofios no microscópio eletrônico, Ugarte usou o próprio feixe de elétrons da máquina. Focalizado em sua máxima intensidade, o feixe é capaz de abrir buracos na superfície de lâminas metálicas finas, com apenas algumas dezenas de átomos de espessura. Depois de perfurar a lâmina até que ela ficasse como um queijo suíço, o físico ajustava rapidamente o feixe eletrônico para explorar sua superfície. É em pontes estreitas, na borda entre dois buracos muito próximos, em questão de segundos, que o metal se distende espontaneamente até formar os nanofios.

Ugarte e Rodrigues descobriram que, dependendo de sua orientação em relação à maneira como os átomos se organizam no metal, os nanofios podem se romper abruptamente ou aos poucos, se esticando até formarem cadeias de átomos enfileirados. Além disso, usando um modelo geométrico simples, foram os primeiros a conseguir relacionar as estruturas atômicas dos nanofios vistas ao microscópio com suas impressões digitais de condução elétrica. O resultado foi publicado em 2000, na *PRL*.

TEORIA NA PRÁTICA

Nenhum modelo teórico simples, entretanto, conseguia explicar como se formavam os fios de ouro com apenas um átomo de espessura, até que, incitados por Ugarte, Zacarias da Silva, Fazzio e José Roque decidiram realizar uma simulação extremamente detalhada, a partir de soluções exatas das equações da mecânica quântica. A simulação que saiu na capa da *PRL* finalmente conseguiu mostrar passo a passo os arranjos que assumem um conjunto de átomos de ouro sob ten-

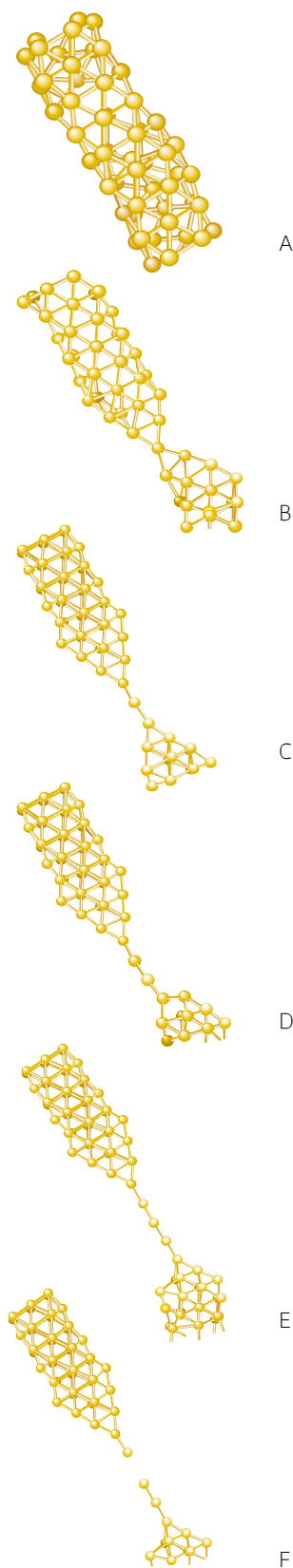
são, se alongando até formar uma fileira de cinco átomos antes de arrebentar.

O trio de físicos teóricos descobriu ainda que, nas pontas dessa fileira atômica, os átomos de ouro formam uma estrutura muito estável que batizaram de chapéu francês, por lembrar a figura do chapéu de soldado de brincadeira que as crianças fazem com jornal. Em trabalhos posteriores de Fazzio e sua equipe, o grupo de Simulação Aplicada a Materiais e Propriedades Atômicas (Sampa), da USP, a nova estrutura foi usada para construir em simulações de computador as pontas conectando um transistor feito de uma única molécula com uma superfície de ouro. A descoberta também motivou Fazzio e sua equipe a desenvolver técnicas que simulam de maneira realista a passagem dos elétrons por moléculas orgânicas, nanofios metálicos, nanotubos, nanofitas e superfícies de carbono, que renderam várias publicações, inclusive na *PRL*.

Enquanto isso, o grupo de Ugarte iniciou uma parceria que perdura até hoje com a equipe do físico teórico Douglas Galvão, da Unicamp. “A gente se reúne com os alunos, os dele e os meus, e discute o que é possível medir e calcular”, conta Ugarte. “É uma colaboração extremamente frutífera”, diz Galvão. Além de realizar alguns cálculos similares aos da equipe de Fazzio, que simulam no máximo algumas centenas de átomos, Galvão desenvolveu junto com Fernando Sato, Pablo Coura e Sócrates Dantas, todos da Universidade Federal de Juiz de Fora, um método mais aproximado, que, no entanto, permite simular milhares de átomos e assim comparar o resultado dos cálculos diretamente com as medidas experimentais.

O primeiro desafio encarado em conjunto pelos grupos de Ugarte e Galvão foi tentar explicar as distâncias extremamente longas entre os átomos de ouro das cadeias atômicas. Enquanto em um pedaço de ouro qualquer os núcleos dos átomos se encontram 0,3 nanômetro distantes uns dos outros, Ugarte observou nas cadeias distâncias de até 0,5 nanômetro entre os átomos de ouro. A explicação proposta em 2002 em um artigo na *PRL* por Ugarte, Rodrigues, Galvão e Sérgio Le-

Um nanofio se forma e se rompe



A simulação publicada na revista *Physical Review Letters* em 2001 revelou, passo a passo (A a F), as ligações e posições dos átomos de ouro durante a formação e rompimento de um nanofio

goas, da Universidade Federal de Roraima, foi que átomos de carbono, com bem menos carga elétrica que o ouro, e, portanto, invisíveis ao microscópio eletrônico, teriam se infiltrado nas cadeias atômicas, se alojando entre os átomos de ouro. Fazzio e seus colaboradores, entretanto, rejeitaram a explicação em outro artigo publicado no ano seguinte na *PRL*, argumentando que a impureza entre os átomos de ouro não era carbono, mas sim átomos de hidrogênio.

A polêmica continua acesa, com ambos os grupos publicando artigos e comentários, muitos na *PRL*, defendendo suas teorias. Ugarte comenta que a discussão “é bem agressiva, mas é a forma com que se trabalha em ciência: a gente discorda e não se ofende com isso”. Fazzio, por sua vez, comemora os frutos do que chama de “briga salutar”. Por exemplo, estudando o efeito de vários tipos de impurezas nos nanofios, o grupo de Fazzio mostrou em outro artigo publicado na *PRL* em 2006 que a inserção de átomos de oxigênio tornava as cadeias atômicas de ouro mais resistentes – um efeito verificado posteriormente por experimentos de outros pesquisadores.

Agora, Fazzio e sua equipe esperam resolver de vez a questão desenvolvendo métodos de simulação ainda mais detalhados, que levam em conta efeitos quânticos do movimento dos núcleos atômicos e de flutuações térmicas – métodos que poderão ser aplicados em muitos outros estudos. Do ponto de vista da contenda entre os dois grupos, porém, os resultados ainda preliminares desses cálculos não parecem animadores. “Talvez Ugarte tenha razão”, admite Fazzio.

LIGAS E TUBOS

Outra questão que Galvão e Ugarte tentaram responder, desta vez com inegável sucesso, foi como se formam os nanofios, não de um elemento puro, mas de uma liga metálica. As simulações da formação de cadeias atômicas de ligas com composição variada de ouro e prata feitas pela equipe teórica de Galvão revelaram um estranho comportamento. Por mais prata que a liga tivesse, o estiramento dos nanofios expulsava os átomos de prata, fazendo com que as cadeias atômicas contivessem somente ouro. Apenas quando a concentração de prata ultrapassava 80% do total é que surgiam cadeias atômicas mistas de ouro e prata.

De início, Ugarte achou que seria impossível verificar o resultado dessas simulações, uma vez que os átomos de ouro e prata são praticamente indistinguíveis nas imagens preto e branco do microscópio eletrônico. Mas seu colega Bettini passou um ano aprimorando os sistemas de detecção e tratamento de dados do instrumento, até conseguir a sensibilidade para discernir entre as tonalidades de cinza dos dois tipos de átomo e obter as primeiras imagens das menores ligas metálicas já observadas. Os resultados foram publicados em 2006

A polêmica continua, com os grupos publicando artigos e comentários em defesa de suas teorias

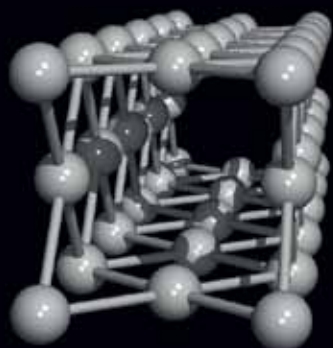
na prestigiosa *Nature Nanotechnology*. Os editores da revista elegeram a pesquisa como sendo uma das mais importantes do ano. Na mesma época, os pesquisadores também conseguiram observar nanoligas de ouro e cobre.

Em 2005, um novo estudante, o peruano Maureen Lagos, aceitou outro desafio: usar nitrogênio líquido para refazer a uma temperatura de 150° C negativos os experimentos de Ugarte e Rodrigues, que haviam sido feitos a temperatura ambiente. Os pesquisadores esperavam que, resfriados a esta temperatura extrema, os átomos se arranjariam de maneiras diferentes, criando nanofios com propriedades inéditas.

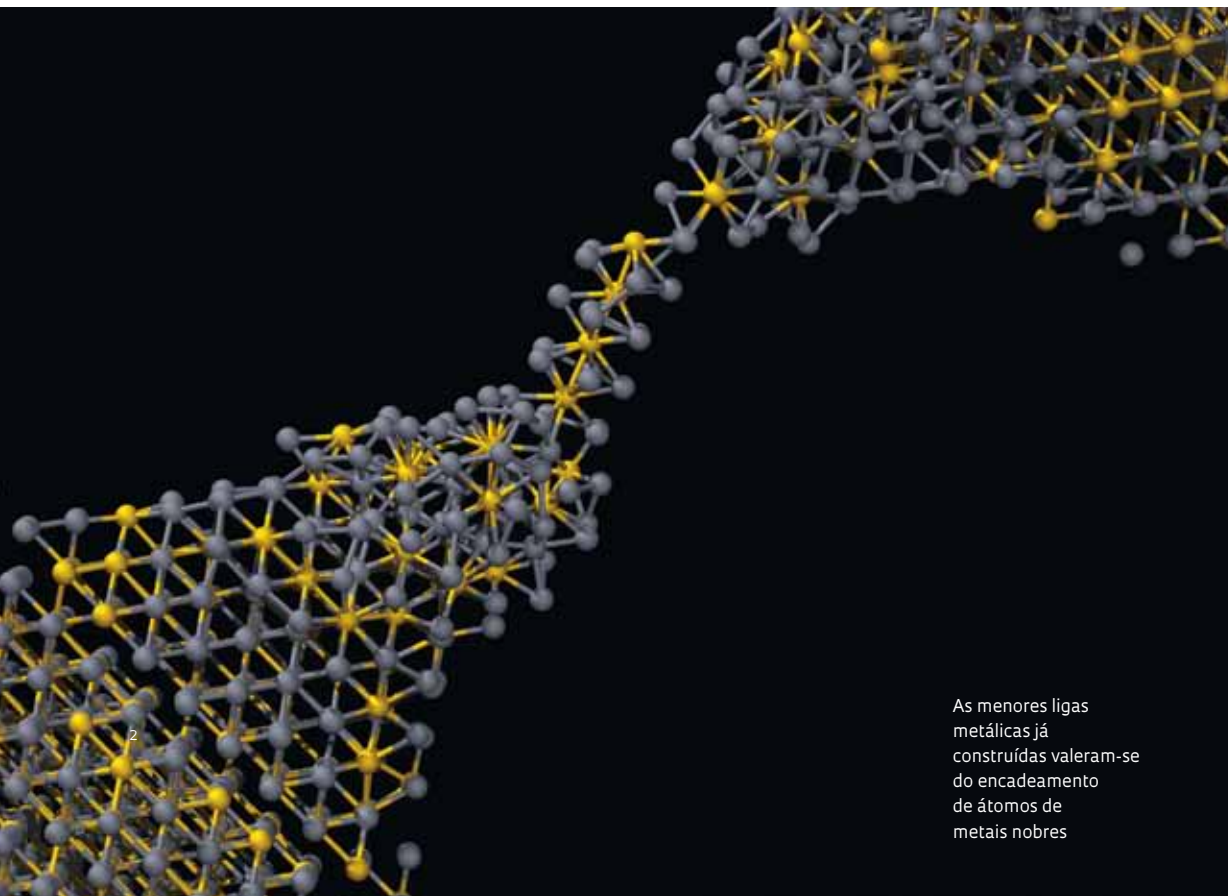
Lagos passou dois anos modificando o equipamento criado por Rodrigues para medir a condutância elétrica dos nanofios resfriados. Depois, adaptou o método de criar e observar nanofios ao microscópio eletrônico para baixas temperaturas. Por conta de vibrações das peças do microscópio causadas pelo processo de resfriamento, o experimento exigia que Lagos passasse quatro dias trancado em uma sala escura até conseguir a estabilidade necessária para suas medidas. Foram anos de trabalho para obter poucas dezenas de filmes com alguns segundos de duração, em que se podem ver claramente os nanofios.

O mais espetacular dos nanofios observados foi um tubo oco de seção quadrada, feito de átomos de prata. A estrutura surge e desaparece em questão de segundos, durante o esticamento de um bastão de alguns átomos de espessura, um pouco antes deste se afinar criando uma cadeia atômica e arrebentar. Galvão explica que é a menor estrutura tridimensional que a prata pode formar. “Nem teoricamente foi especulado que esse nanotubo podia existir”, ele diz. “Foi realmente uma descoberta inesperada.”

Embora o surgimento da curiosa estrutura pareça óbvio nos vídeos filmados por Lagos, não foi nada fácil para os pesquisadores determinarem sua verdadeira natureza. Só através de muito raciocínio e simulações computacionais, eles confirmaram que o tubo que enxergavam de



O curioso formato quadrado dos menores nanotubos de prata possíveis foi uma descoberta inesperada



As menores ligas metálicas já construídas valeram-se do encadeamento de átomos de metais nobres

OS PROJETOS

1. Centro de Microscopia Eletrônica de Alta Resolução – nº 1996/04241-5 (1998-2002)
2. Conductance quantization in metallic nanostructures – nº 1996/12546-0 (1997-2000)
3. Synthesis and characterization of nanostructured materials – nº 1997/04236-4 (1997-1999)
4. Analytical transmission electron microscope for spectroscopic nanocharacterization of materials – nº 2002/04151-9 (2004-2009)
5. Simulação computacional de materiais nanoestruturais – nº 2001/13008-2 (2002-2006)
6. Simulação e modelagem de nanoestruturas e materiais complexos – nº 2005/59581-6 (2006-2010)
7. Propriedades eletrônicas, magnéticas e de transporte em nanoestruturas – nº 2010/16202-3 (2011-2011)

MODALIDADES

1. a 4. Auxílio Pesquisa – Regular
5. a 7. Projeto Temático

COORDENADORES

1. a 4. Daniel Mário Ugarte – Laboratório Nacional de Luz Síncrotron
5. a 7. Adalberto Fazzio – Instituto de Física da USP

INVESTIMENTO

1. R\$ 2.621.484,09
2. R\$ 113.921,64
3. R\$ 69.251,70
4. R\$ 5.039.090,12
5. R\$ 924.102,48
6. R\$ 607.550,62
7. R\$ 1.324.211,88

ARTIGOS CIENTÍFICOS

1. SILVA, Z. da *et al.* How do Gold Nanowires Break?. *Physical Review Letters*. v. 87, p. 25610, 2001.

2. LAGOS, M. J. *et al.* Observation of the smallest metal nanotube with a square cross-section. *Nature Nanotechnology*. v. 4, p. 149-52, 2009.

DE NOSSO ARQUIVO

Ponte delicada
Edição nº 115 –
setembro de 2005

As impurezas do ouro
Edição nº 85 –
março de 2003

Desafios para o futuro
Edição nº 74 –
abril de 2002

Átomos de ouro entram no circuito
Edição nº 72 –
fevereiro de 2002

perfil nas imagens era realmente oco e formado por uma série de quadrados, feitos de quatro átomos de prata. Comparando seus cálculos com as imagens, explicaram também como os quadrados de prata podem se mexer, girando, contraindo e expandindo o nanotubo. “Conseguir ver e entender isso foi uma maravilha”, diz Ugarte. A descoberta foi publicada em 2009 na *Nature Nanotechnology*, enquanto os detalhes do modelo da dinâmica do nanotubo, executado por Pedro Autreto renderam um artigo na *PRL*, em 2011.

Também em 2011, na *PRL*, os pesquisadores publicaram uma explicação para a conclusão principal da tese de doutorado de Lagos, considerada como uma das melhores de 2010, pelo Prêmio Marechal-do-Ar Casimiro Montenegro Filho, concedido pela Secretaria de Assuntos Estratégicos da Presidência da República. Lagos observou que, resfriados a -150 °C, os nanofios não se tornam quebradiços como se poderia imaginar. Muito pelo contrário, fios que se romperiam bruscamente a temperatura ambiente ficam mais flexíveis, podendo ser

esticados até formarem cadeias atômicas. O segredo dessa plasticidade é que os átomos dos nanofios se movem mais devagar a baixas temperaturas. Assim, eles não podem se rearranjar abruptamente, o que provocaria o rompimento do fio. Em vez disso, planos de átomos se deslocam no fio, criando degraus na superfície. São esses defeitos na superfície que permitem que o fio se alongue mais, sem se romper. Os cálculos dos pesquisadores demonstraram como o tamanho e a forma dessas superfícies defeituosas controlam a deformação dos nanofios.

É no estudo da influência desses defeitos nas propriedades mecânicas dos materiais que Galvão, Rodrigues e Ugarte planejam se concentrar a partir de agora, investigando a relação entre o mundo nanométrico e o macroscópico. “A fadiga e a fratura de metais são fenômenos ainda não completamente entendidos e que têm a ver com a propagação desses defeitos na escala nanométrica”, explica Galvão. A nova pesquisa poderá ajudar a desenvolver novos materiais mais resistentes, para serem usados, por exemplo, na fuselagem de aviões. ■