Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Desenvolvimento da metodologia física de produção de nanopartículas do tipo núcleo@casca

Valquíria Fernanda Gonçalves de Lima

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos

Tese de doutorado apresentada ao Instituto de Física
como requisito parcial para a obtenção do título de
Doutor em Ciências.

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos (IFUSP)
Prof. Dr. Daniel Reinaldo Cornejo (IFUSP)
Prof. Dr. Antonio Carlos Seabra (Poli/USP)
Prof. Dr. Raul Freitas (LNLS)
Prof. Dr. Luiz Carlos Sampaio Lima (CBPF)

São Paulo
2019

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

Lima, Valquiria Fernanda Gonçalves de

Desenvolvimento da metodologia física de produção de nanopartículas do tipo núcleo@casca. São Paulo, 2019.

Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo. Instituto de Física. Depto. de Física dos Materiais e Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos
Área de Concentração: Física da Matéria Condensada.

Unitermos: 1. Nanopartículas; 2. Magnetismo; 3. Núcleo casca;
4. Sputtering; 5. Agregação gasosa.

USP/IF/SBI-015/2019

*Ao meu querido Antônio, sempre me fazendo acreditar
que chegaria ao final desta difícil, porém gratificante etapa.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Antonio Domingues dos Santos por todos os ensinamentos, conversas e questionamentos. Por ter se tornado mais que um orientador, um amigo.

À minha família, por estarem sempre ao meu lado, trazendo sentido e felicidade à minha vida. Em especial minha mãe e minha irmã, pelo aconchego, amor e palavras de incentivo.

Ao meu Antônio, pelo apoio incondicional, paciência e carinho.

Ao meu pequeno Vitor, pelo seu sorriso revigorante.

Ao Sérgio, por me ajudar em absolutamente tudo.

Ao meu amigo Gerson por sua ajuda no VSM, pelas conversas, discussões e sugestões durante essa jornada.

Aos meus amigos Karel, Douglas e Rodrigo pela amizade, companheirismo e pelas divertidas seções de café.

Aos professores, Daniel e Nagamine, e aos colegas de trabalho pelo acolhimento que me deram no grupo e pela agradável convivência.

Aos técnicos do LMM, especialmente Marcelo, Marcos e Paulo pela amizade e ensinamentos.

Aos laboratórios de cristalografia, LAMFI, LSITEC, LACIFID e LABNANO – CBPF.

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

Obrigada!

“Se vi mais longe, foi por estar de pé sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

Resumo

Nos últimos anos novas propriedades magnéticas, eletrônicas e ópticas, têm sido observadas em sistemas de nanopartículas (NPs) feitas de diferentes tipos de materiais. Em nanoestruturas do tipo núcleo@casca, a composição de um núcleo magnético com uma casca plasmônica apresenta características que lhe conferem promissor potencial para aplicações em áreas como eletrônica, biomédica, farmacêutica, óptica e catálise. Este trabalho apresenta uma nova abordagem para a produção de nanopartículas metálicas do tipo núcleo@casca pela combinação de técnicas físicas, o método de agregação gasosa e fontes de *magnetron sputtering* planar/radial. As NPs produzidas foram analisadas magneticamente por VSM e SQUID, sua morfologia por HRTEM, a sua composição por RBS e EDS, a sua estrutura cristalina por XRD e as propriedades ópticas por espectrofotometria de UV-Visível. Os resultados experimentais serão apresentados para o sistema Co@Cu, mas a técnica pode ser utilizada para produzir NPs compostas de outros elementos químicos. Em paralelo a produção de nanopartículas, o gerador de NPs foi totalmente reestruturado. Foram testadas diferentes aberturas de saída das nanopartículas, viabilizando uma deposição do material de forma homogênea em áreas maiores. As novas aberturas possuem formato cônico, plano e de grades (600 furos com diâmetros entre 50 μm e 224 μm). Através destas grades foi possível obter uma distribuição espacial homogênea de nanopartículas. A entrada de gás no gerador também foi modificada, a fim de otimizar a deposição dos aglomerados e obter uma reprodutibilidade na operação do equipamento. Foram testados diversos modos de entrada do gás: na lateral do copo, no centro em diferentes distâncias do alvo e por último na região em torno do alvo, sendo a última a melhor configuração obtida.

Palavras Chaves: nanopartículas; núcleo@casca; sputtering; magnetismo; agregação gasosa

Abstract

In recent years new magnetic, electronic and optical properties have been observed in nanoparticles (NPs) made of different conjugation of materials. In magnetic nanostructures of the core@shell type, the compound of a magnetic core and a plasmonic shell, provides many features with potential for applications in areas such as electronics, biomedical, pharmaceutical, optical and catalysis. This work presents a new approach to the production of metallic core@shell nanoparticles by the combination of physical techniques, the gas aggregation method and planar/radial magnetron sputtering sources. The produced NPs were magnetically analyzed by VSM e SQUID, the morphology by SEM and HRTEM, the stoichiometry by RBS and EDS, the crystal structure by XRD and UV-Visible spectrophotometry. The experimental results will be presented for the system Co@Cu but the technique can be used to produce NPs composed of other chemical elements. In parallel to the production of nanoparticles, the NPs generator has been completely redesigned. Different apertures were tested enabling deposition of homogeneous material in large areas. The nanoparticles are now spread on the substrate using the frontal apertures shaped as conical, plane and grids (600 holes ranging from 50 μm to 224 μm diameters). Through these grids we have obtained a homogeneous spatial distribution of NPs. The gas inlet in the NP generator was modified, in order to optimize the deposition of NPs and to obtain reproducibility in the operation of the equipment. Several gas injection modes were explored, as p.e. lateral; frontal to the center of the target at different distances; and finally through the gap of the sputtering gun, in parallel to the target surface. The last option was the best configuration.

Keywords: nanoparticle; core@shell; sputtering; magnetism; gas aggregation

Listas de Figuras

Figura 2.1 Esquema básico de fontes de vapor atômico: (a) laser, (b) <i>sputtering</i> , (c) plasma e (d) térmica. Em geral, eles utilizam gases nobres como veículo de transporte. Adaptado de [32].	16
Figura 2.2 Configuração esquemática do sistema integrado (agregação gasosa e evaporação térmica) para a fabricação das nanopartículas núcleo@casca. Adaptado de [36].	18
Figura 2.3 Esquema do gerador de nanopartículas com dois canhões de <i>sputtering</i> [37].	19
Figura 2.4 Representação esquemática de um gerador múltiplo de nanopartículas [39].	20
Figura 2.5 Ilustração do método utilizado no revestimento do núcleo por PVD. Adaptado de [41].	20
Figura 2.6 Seção transversal esquemática do processo de revestimento através de descarga elétrica em um eletrodo oco. Adaptado de [43].	21
Figura 3.1 Esquema simplificado de um canhão do sistema <i>magnetron sputtering</i> .	24
Figura 3.2 Imagem do equipamento com os principais componentes destacados.	25
Figura 3.3 Esquema do gerador de nanopartículas acoplado no canhão de <i>sputtering</i> .	26
Figura 3.4 Ilustração do processo de condensação das nanopartículas dentro do gerador.	28
Figura 3.5 Aberturas de saída do gerador de nanopartículas: cônica, plana circular e no formato de grades, respectivamente.	29
Figura 3.6 Espessura equivalente em número de átomos das amostras produzidas com a abertura cônica e plana circular. Cada ponto corresponde a um espectro de RBS obtido em uma região diferente do substrato. Imagens SEM da área com maior concentração de material. A tabela acima denota os valores obtidos através de um ajuste gaussiano nos dados experimentais.	31
Figura 3.7 Imagens SEM e gráfico ilustrando a distribuição da espessura em função da posição no substrato das amostras produzidas com as grades.	34
Figura 3.8 a) Esquema da entrada antiga do gás no gerador de NPs e b) Fluxo de argônio simulado para essa entrada de gás [48].	35
Figura 3.9 a) Esquema da entrada de gás no centro do copo direcionado para o alvo e b) simulação do fluxo de argônio para essa entrada [48].	36

Figura 3.10 Nanopartículas de Co depositadas sobre uma folha de papel com a entrada de gás direcionada para o centro do alvo a: a) 1,5mm e b) 5,0 mm de distância tubo-alvo; e c) deposição feita com a entrada do gás na região do <i>gap</i> , mais próxima do alvo.....	37
Figura 3.11 a) Diagrama da entrada de gás na lateral do copo nas posições: 1 - rente a parede do copo, 2 - região comumente usada no sistema de sputtering e 3 - diretamente no <i>gap</i> , mantendo o fluxo de gás mais próximo do alvo e b) fluxo de argônio simulado para a entrada de gás na posição 3 [48].....	38
Figura 3.12 Representação esquemática da seção transversal do <i>magnetron sputtering</i> radial usado no revestimento das nanopartículas.....	40
Figura 4.1 Espectro de EDS do tubo de cobre utilizado no MSR.	47
Figura 4.2 Esquema do canhão de <i>sputtering</i> radial, abertura com: a) diâmetro do tubo de 2,6 cm e b) a constrição com furo central de 1,2 cm.	48
Figura 4.3 a) esquema da deposição das amostras e b) espectros de RBS das amostras C2 e S2.....	49
Figura 4.4 Espectros de RBS das amostras com e sem a constrição no tubo de cobre juntamente com o esquema de deposição das amostras: a) C1 e S1, com CoNPs e b) C3 e S3, com o cobre depositado diretamente no substrato. Os espectros estão com uma magnificação na região de interesse.	50
Figura 4.5 Difratoograma de XRD das amostras depositadas a) sem a constrição b) com a constrição no tubo de cobre. (1) CoNPs, (2) Co@CuNPs + filme de Cu e (3) Filme de Cu.....	51
Figura 4.6 Curvas de histerese para as amostras com CoNPs e Co@CuNPs, com e sem a constrição no tubo.....	52
Figura 4.7 Amostra Ag: Espectros de RBS , os pontos são dados experimentais e a linha continua é o ajuste usando o programa MultiSINMRA e perfil de profundidade obtido.....	54
Figura 4.8 Amostras: a) Cu(3W), b) Cu(6W) e c) Cu(9W).....	55
Figura 4.9 Amostras: a) Ag@Cu(3W), b) Ag@Cu(6W) e c) Ag@Cu(9W).....	56
Figura 4.10 Espectros de RBS das amostras com AgNPs e AgCuNPs variando a potência do MSR. Os espectros estão com uma magnificação na região de interesse.	57

Figura 4.11a - c) Imagens HRTEM das nanopartículas de Co. A barra de escala representa 50 nm, 20 nm e 5 nm, respectivamente e d) Histograma da distribuição dos diâmetros das nanopartículas com ajuste lognormal. Diâmetro médio igual a $D = 9,1 \text{ nm} \pm 1,2 \text{ nm}$.	58
Figura 4.12 Imagens TEM em diferentes magnificações das amostras: a)Co, b)Co@Cu(3W), c) Co@Cu(9W) e d) Co@Cu(15W). A barra de escala representa 50 nm, 20 nm e 5 nm, respectivamente.	59
Figura 4.13 Imagem HRTEM de uma nanopartícula Co@Cu(3W) cristalina e padrão de difração de elétrons obtido por transformada de Fourier (FFT) realizada em imagens TEM. A barra de escala representa 5 nm.	60
Figura 4.14 Imagens STEM – modo campo escuro das amostras: a) Co, b) Co@Cu(3W),	61
Figura 4.15 Imagens STEM e espectro de EDS na linha de varredura obtidos das amostras: a) CoNPs, b) Co@Cu(3W) e c) Co@Cu(15W)	62
Figura 4.16 Espectro de absorbância do substrato (lamínula de vidro), das amostras com nanopartículas de Co, Co@Cu(3W) e Co@Cu(6W) e dos filmes de Cu(3W) e Cu(6W).	63
Figura 4.17: Simulação da resposta óptica para: a) filme de Co e Cu com 30 nm de e b) NPs de Co e Cu com diâmetro de 10 nm.	64
Figura 4.18 a) Curvas de histerese para as amostras com CoNPs e Co@CuNPs, variando a potência aplicada no MSR (primeira medida realizada no VSM) b) Ampliação da figura (a).	65
Figura 4.19 Curvas de magnetização $m(H)$ simuladas (ciano) para o regime superparamagnético, sobrepostas às curvas experimentais (vermelho – vsm, preto – squid e azul – vsm refeito) correspondentes as amostras: a) Co, b) Co@Cu(3W), c) Co@Cu(6W) e d) Co@Cu(9W). As linhas finas correspondem aos ajustes teóricos.	67
Figura 4.20 Curvas de histerese medidas no SQUID a 300 K (preto) e 5 K (vermelho) correspondentes as amostras: a) Co, b) Co@Cu(3W), c) Co@Cu(6W) e d) Co@Cu(9W).	68
Figura 4.21 Curvas magnéticas ZFC e FC em campo de 50 Oe para as amostras: a) Co, b) Co@Cu(3W), c) Co@Cu(6W) e d) Co@Cu(9W).	69

Lista de Tabelas

Tabela 3.1 Condições típicas de deposição das nanopartículas.....	30
Tabela 3.2 Valores de pressão, fluxo e espessura das amostras produzidas com cada tipo de abertura do gerador de NPs. Tempo de deposição, 20 min.	33
Tabela 4.1 Informações gerais das condições de deposição usando a abertura circular plana (AP).....	48
Tabela 4.2 Especificação da nomenclatura das amostras para melhor compreensão do texto.	48
Tabela 4.3 Condições de deposição das amostras variando a potência aplicada no MSR.	53

Lista de Abreviações

AC	Abertura Circular Cônica
AG	Agregação Gasosa
Ag	Prata
AP	Abertura Circular Plana
Ar	Argônio
Au	Ouro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
DC	Corrente Contínua
EDS	Espectroscopia de Raios X por Dispersão em Energia
Fe	Ferro
He	Hélio
HRTEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão de Alta Resolução
MS	<i>Magnetron Sputtering</i>
MSR	<i>Magnetron Sputtering</i> Radial
Ni	Níquel
NP	Nanopartícula
O	Oxigênio
PVD	Deposição Física de Vapor
RBS	Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford
RF	Radiofrequência
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão
Ti	Titânio
VSM	Magnetômetro de Amostra Vibrante
Xe	Xenônio

Sumário

Capítulo 1: Introdução	12
Capítulo 2: Nanopartículas núcleo@casca	15
2.1 Produção de nanopartículas	15
2.2 Nanopartículas núcleo@casca por métodos físicos	17
2.3 Método de agregação gasosa	21
Capítulo 3: Técnicas Experimentais	23
3.1 <i>Magnetron sputtering</i>	23
3.2 Gerador de nanopartículas	26
3.2.1 Processo de condensação	27
3.3 Diferentes tipos de abertura do gerador	29
3.4 Modificação da entrada do gás	35
3.5 Tratamento térmico <i>in situ</i> das nanopartículas	39
3.6 <i>Magnetron sputtering</i> radial	39
3.7 Técnicas de caracterização	41
3.7.1 Microscopia eletrônica	41
3.7.2 Magnetometria de Amostra Vibrante	43
3.7.3 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford	43
3.7.4 Difração de Raios X	44
3.7.5 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV - Vis)	45
3.7.6 Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica	46
Capítulo 4: Resultados experimentais e Análise dos Dados	47
4.1 Redução da quantidade de cobre que forma um filme sobre o substrato	47
4.1.1 Análise da taxa de deposição do cobalto e cobre	48
4.1.2 Estrutura cristalina	50
4.1.3 Propriedades Magnéticas	51
4.2 Influência da potência aplicada no MSR sobre as amostras produzidas	53
4.2.1 Composição das amostras analisadas por RBS	53
4.2.2 Morfologia e composição das nanopartículas por TEM	57
4.2.3 Propriedades Ópticas	62
4.2.4 Propriedades magnéticas	64
Capítulo 5: Conclusão	70
Bibliografia	73

Capítulo 1: Introdução

Os nanomateriais têm, por definição, uma ou mais dimensões na escala nanométrica (≤ 100 nm) e apresentam propriedades diferenciadas àquelas quando em dimensões macroscópicas (*bulk*)¹. Ou seja, nessa escala as propriedades da matéria são fortemente influenciadas pelos efeitos de superfície e por fenômenos estritamente quânticos. A síntese, caracterização e aplicação de nanopartículas estão entre as seções mais importantes do vasto leque das áreas de nanotecnologia.

No final da década de 80, cientistas descobriram que as partículas semicondutoras heterogêneas ou compostas, tinham uma eficiência melhor do que as suas partículas individuais correspondentes; em alguns casos, até mesmo desenvolvem novas propriedades químicas e físicas [1, 2]. Já durante os anos 90, pesquisadores sintetizaram nanopartículas de múltiplas camadas de semicondutores concêntricos com o objetivo de melhorar as propriedades de tais materiais. Posteriormente, para essas nanopartículas foi adotada a terminologia núcleo@casca, conhecida também pelo termo em inglês, *core@shell* [3, 4].

As partículas com morfologia núcleo@casca são estruturas compostas de um núcleo de um material e uma casca de revestimento de outro. Este tipo de partícula apresenta uma série de vantagens sobre partículas convencionais. Através da manipulação das propriedades do material de ambos, núcleo e casca, uma gama de partículas com diversas propriedades úteis em diferentes áreas podem ser obtidas. Por exemplo, desde os mais simples enchimentos e pigmentos para pinturas e recobrimentos, até sofisticados nanosensores para imagiologia celular. A escolha do material do revestimento das nanopartículas núcleo@casca é geralmente fortemente dependente da aplicação final e uso.

O controle do tamanho do núcleo e da espessura da casca confere ainda a possibilidade de ajustar as propriedades ópticas, magnéticas e catalíticas destes materiais, o que os torna extremamente versáteis. Além disso, essa nova classe de nanoestruturas permite estudos de fundamentos físicos e químicos importantes, em especial na área da ciência de interfaces.

Em nanoestruturas magnéticas do tipo núcleo@casca, o componente do núcleo magnético apresenta inúmeras características que lhe conferem potenciais aplicações em áreas como eletrônica, biomédica, farmacêutica, óptica e catálise. As atuais aplicações de diferentes

¹ Jargão para designar massivo, volumoso. O termo em inglês será mantido para o melhor entendimento.

nanopartículas núcleo@casca são resumidas em um artigo de revisão por Karele *et al* [5]. Além das propriedades dos materiais terem sido melhoradas, nanopartículas núcleo@casca também são importantes do ponto de vista econômico. Um núcleo de material barato pode ser revestido por um precioso, reduzindo o consumo do mais caro em comparação com o mesmo material puro.

A síntese de nanopartículas é um processo complexo e, portanto, há uma grande variedade de técnicas disponíveis para a produção de diferentes tipos de nanopartículas. Não é possível generalizar todas as técnicas atualmente disponíveis, no entanto, todas elas se enquadram essencialmente em três categorias: (i) condensação de vapor, (ii) síntese química, e (iii) processos de estado sólido, tais como a moagem. Usando as técnicas mencionadas acima, não apenas nanopartículas puras, mas também as nanopartículas híbridas ou revestidas podem ser sintetizadas.

O sistema usado neste trabalho está relacionado com a técnica de condensação de vapor atômico [6], onde um gerador de nanopartículas foi acoplado em um dos canhões do sistema de *magnetron sputtering* [7]. De forma resumida, o gerador de nanopartículas é como uma câmara (normalmente denominada de “copo” devido a sua forma geométrica) preenchida com uma atmosfera de argônio em alta pressão relativa. Ela é fixada na região por onde passa o vapor atômico produzido pelo *sputtering* e é selada, exceto por uma abertura de 2,5 mm de diâmetro na sua extremidade. Devido à alta pressão interna o vapor atômico é resfriado termodinamicamente e por condensação são produzidas as nanopartículas. É pela pequena abertura na extremidade do copo que as NPs e o gás são removidos em direção ao substrato. Nos tópicos 3.1 e 3.2 encontram-se descritos em detalhe a técnica de *magnetron sputtering* e o gerador de nanopartículas, respectivamente.

Para o revestimento do núcleo das nanopartículas, foi desenvolvido um *magnetron sputtering* radial colocado na extremidade do gerador. Este consiste em um tubo cilíndrico de cobre encaixado dentro de um ímã. Após a saída das nanopartículas do copo, estas passam pelo tubo sendo revestidas pelos átomos de cobre e direcionadas para o substrato (seção 3.6).

Neste trabalho foram produzidas nanopartículas núcleo@casca, onde os núcleos magnéticos são constituídos de cobalto e o revestimento é formado por cobre. Nanopartículas Co@Cu têm sido de especial interesse por exibirem propriedades especiais, tais como a magnetoresistência gigante, que é muito útil na área de gravação magnética e sensores [8]. Essas estruturas podem ser utilizadas também na área de plasmônica de superfície, por se tratar de núcleo magnético revestido por um ótimo condutor. [9, 10]

Além da produção de nanopartículas núcleo@casca, este trabalho teve como objetivo o aperfeiçoamento do gerador de NPs. Inicialmente a abertura de saída do gerador tinha um formato cônico, colimando as nanopartículas e resultando em uma deposição localizada e extremamente concentrada. Foram testadas diferentes aberturas viabilizando uma deposição do material de forma homogênea em áreas maiores. As aberturas confeccionadas possuem formato circular plano com 2,5 mm de diâmetro (semelhante à abertura cônica) e outras seis aberturas no formato de grade, com o diâmetro dos furos entre 50 μm e 224 μm e cerca de 600 furos em um arranjo hexagonal (seção 3.3). Essa mudança abre o leque de estudos com as NPs produzidas, como, por exemplo, em trabalhos que envolvam filmes finos. Nanopartículas depositadas sobre/sob filmes finos ou em amostras que alternam entre eles, exigem que a deposição de NPs seja uniforme.

Um importante avanço na técnica utilizada neste trabalho foi o estudo da entrada de gás no gerador, a fim de otimizar a deposição dos aglomerados e obter uma reprodutibilidade na operação do equipamento. Na montagem antiga, as partes laterais e inferiores do canhão correspondiam a regiões de alta pressão, com distâncias muito curtas entre as peças, susceptíveis à abertura de arcos voltaicos. Dessa forma, o plasma do *sputtering* se estabelece na região errada inibindo a remoção de material do alvo para fora do copo. Uma maneira de contornar esse problema é manter a região inferior do canhão logo abaixo do alvo na mesma pressão da câmara de *sputtering*. Para isso, foi preciso mudar a entrada do gás, uma vez que essa era na lateral do canhão. Foram testados diversos modos de entrada do gás: na lateral do copo, no centro em diferentes distâncias do alvo e por último na lateral do canhão, mas na região em torno do alvo. Todo processo envolvido na mudança da tubulação de gás será discutido na seção 3.4.

Para que tais investigações pudessem ser realizadas, uma gama de técnicas de análise foi necessária. Dentre elas, microscopia eletrônica, difração de raios X, magnetometria de amostra vibrante (VSM), dispositivo supercondutor de interferência quântica (SQUID), espectrofotometria de UV-Visível e retroespalhamento Rutherford (RBS). Tais técnicas estão descritas no tópico 3.7.

Capítulo 2: Nanopartículas núcleo@casca

Atualmente há um grande interesse no estudo de nanopartículas núcleo@casca devido à quantidade de aplicações tecnológicas em que elas podem ser usadas. Tais como, eletrônica, biomédica, farmacêutica, óptica e catálise. Essas partículas apresentam novas propriedades ópticas, magnéticas, elétricas, químicas e de transporte.

Neste capítulo é abordado de forma sucinta os métodos utilizados na produção de nanopartículas e sua aplicabilidade. A seção 2.2 aborda as principais técnicas experimentais para formação de estruturas núcleo@casca pelo método físico. Por fim, uma seção sobre o método de agregação gasosa utilizado em nosso sistema (seção 2.3).

2.1 Produção de nanopartículas

Em virtude da grande atenção que os nanomateriais recebem atualmente, cientistas de diversas áreas vêm estudando assuntos relacionados às propriedades e aplicações das nanopartículas. Existe uma enorme variedade de técnicas para produção de nanomateriais. Os métodos de fabricação de nanopartículas são divididos em dois grandes grupos quanto à estratégia de formação dos materiais. Nos métodos *bottom-up* (físicos ou químicos), o ponto de partida são átomos ou moléculas que por meio de reações químicas dão origem aos nanomateriais. Nos métodos *top-down*, parte-se de um material macroscópico que é dividido em pequenas partes, em geral por meio de métodos físicos para produzir nanomateriais. A seleção de um respectivo processo depende da composição química e das características desejadas.

Dentro das técnicas *bottom-up*, os métodos químicos mais comuns para a produção de nanopartículas são a redução química [12, 13], sol gel [14, 15], sonoquímica [16], coprecipitação [17, 18], solvotérmico [19] e também por decomposição térmica [20]. As vantagens desses métodos são a grande quantidade de material que podem produzir e o alto controle no tamanho e forma das nanopartículas. Em contrapartida, a síntese química dos nanomateriais pode não fornecer a composição correta e com a estrutura cristalina desejada. Isto requer um tratamento térmico com redução química repetida da superfície das partículas.

Outro problema é a aglomeração indesejável em qualquer fase do processo de síntese que pode alterar as propriedades das nanopartículas.

Muitos dos métodos físicos envolvem a evaporação de um material sólido causando a nucleação das nanopartículas a partir de vapor supersaturado. Essa técnica de produzir nanopartículas por agregação gasosa em vácuo é conhecida desde 1930 [21] e uma descrição do processo foi publicada em 1976 por Granqvist e Buhrmann [22]. Em geral, o equipamento utilizado é constituído por uma fonte de vapor no interior de uma câmara de vácuo que contém um gás inerte, geralmente Ar ou He. Um filamento resistivo foi usado como fonte de vapor nas primeiras experiências, desde então, evaporação térmica [23, 24], *sputtering* [25-29], laser [30] e plasma [31] tem sido empregado. A escolha da fonte de vapor deve ser feita com base em resultados experimentais esperados: tamanho, morfologia, estrutura cristalina e a composição dos aglomerados produzidos. Na figura 2.1 estão ilustrados os métodos com base na formação de vapor atômico. O sistema desenvolvido neste trabalho utiliza a técnica de agregação gasosa a partir de uma fonte de *magnetron sputtering* (figura 2.1b).

Figura 2.1 Esquema básico de fontes de vapor atômico: (a) laser, (b) *sputtering*, (c) plasma e (d) térmica. Em geral, eles utilizam gases nobres como veículo de transporte. Adaptado de [32].

Um aspecto importante a ser destacado é que não se espera que esta metodologia venha a substituir os métodos químicos nas suas múltiplas aplicações, mas permitir a busca de

novos nichos de aplicação, especialmente na área de sensores e transdutores integrados, pois esta metodologia tem o potencial de se integrar às técnicas existentes na área de microeletrônica.

2.2 Nanopartículas núcleo@casca por métodos físicos

Na literatura, alguns trabalhos sobre a fabricação de nanoestruturas magnéticas do tipo núcleo@casca utilizando métodos físicos têm sido relatados. Esses são baseados na técnica de agregação gasosa, no método de evaporação térmica ou na junção dos dois. Através desses métodos é possível formar estruturas complexas do tipo núcleo@casca de diferentes elementos ou ligas, e até mesmo materiais reativos por serem técnicas usadas em alto vácuo. É possível controlar de forma independente o tamanho do núcleo, a espessura da casca e evitar a oxidação indesejada do núcleo e do revestimento.

A organização e a estabilidade de estruturas núcleo@casca são controladas por interações elétricas ou magnéticas; assim o controle dessas interações é importante para obter diversas propriedades, as quais dependem do entendimento dos fenômenos de interface. Nesse sentido, o uso dessas propriedades dependerá do controle da sua morfologia e composição. Portanto, se faz necessário entender quais são as principais características de cada uma das técnicas relacionadas no controle desses parâmetros.

Um dos métodos mais comuns na produção de NPs núcleo@casca, é através da agregação gasosa seguida pela oxidação da superfície das nanopartículas, seja ela na atmosfera, ou em vácuo utilizando oxigênio. Em 2003, Skumryev *et al* [33] utilizando um alvo de Co, produziram nanopartículas Co@CoO por agregação gasosa oxidando a casca através da combinação de argônio e oxigênio na câmara. Zhou *et al* [34] utilizaram o mesmo processo para produzir nanopartículas Ni@NiO. Wang *et al* [35] produziram nanopartículas Fe@Fe₃O₄ com a casca formada também pela oxidação da superfície, mas em atmosfera ambiente. A oxidação da superfície metálica tem como um dos objetivos o estudo do fenômeno do *exchange bias*.

Em 2005, Bai e Wang [36] publicaram o primeiro artigo sobre a produção de nanopartículas núcleo@casca com materiais de revestimento controláveis pelo método físico. As NPs eram formadas pelo núcleo (FeCo) e casca (Au ou Ag). Até então, apenas o núcleo era produzido pelo método físico e a casca formada através da oxidação da superfície das nanopartículas. Nesse trabalho, a casca é produzida por *sputtering* ou evaporação térmica do material de revestimento antes de chegarem ao substrato como mostra a figura 2.2. Isso

possibilita fabricar nanopartículas com materiais selecionáveis e dimensões para núcleos e cascas de forma independente. Os desafios enfrentados por eles são, a alta velocidade das NPs (acima de 50 m/s) e a baixa densidade de átomos produzida por pulverização/evaporação para revestir as nanopartículas uniformemente em um curto período.

Figura 2.2 Configuração esquemática do sistema integrado (agregação gasosa e evaporação térmica) para a fabricação das nanopartículas núcleo@cascas. Adaptado de [36].

Esses problemas foram contornados com a redução da velocidade das NPs através da baixa taxa do fluxo de argônio e na câmara de deposição da casca também foi introduzido Ar aumentando a pressão de gás, e, portanto, a densidade de átomos de Au/Ag nesta região. Usando o *sputtering* com alvos de Au tem-se além da formação do revestimento (2,5 nm de espessura), a produção NPs de Au (2-4 nm) na região de formação da casca devido a pressão relativamente alta (30 mTorr). Através da evaporação térmica (Ag) a 1450 °C, a espessura da casca é menor e parte do material de revestimento é depositado no substrato. O artigo sugere que a espessura da casca pode ser alterada aumentando o tamanho da câmara e o número de alvos/evaporadoras. O objetivo é demonstrar que o revestimento de Au ou Ag diminui a oxidação das NPs de FeCo, que podem ser utilizadas nos campos da biologia, biotecnologia e outras áreas biomédicas.

Outro método de produzir nanopartículas núcleo@cascas é através do controle sobre a cinética de crescimento dos aglomerados. Átomos de elementos com raio menor e baixa energia superficial tendem a segregar para a região da superfície das nanopartículas formando o revestimento do núcleo. Não só a segregação como a morfologia do revestimento, depende das energias superficiais relativas dos materiais do núcleo e da casca. Um revestimento feito de uma substância com energia superficial elevada resulta tipicamente numa cobertura

irregular, enquanto um material de revestimento com baixa energia superficial irá normalmente cobrir toda a superfície do núcleo da partícula. Nesse método, as nanopartículas são produzidas utilizando um ou mais alvos com diferentes elementos ou ligas [37, 38].

Em 2007, Sumiyama *et al* [37] desenvolveram uma fonte de NPs utilizando dois canhões de *sputtering* posicionados em câmaras separadas, em que as condições de vácuo de ambas são aproximadamente iguais. A formação dos aglomerados acontece em uma região de crescimento mais estreita e o material é ejetado através de uma pequena abertura, ver figura 2.3. Eles produziram nanopartículas Co@Si utilizando um alvo de Co e outro de Si. Devido a diferença de energia dos elementos, os átomos de Si migram para a superfície das nanopartículas formando a casca. Este efeito tem preferência à formação de estruturas Co@Si, pois a energia de superfície do cobalto é maior do que a do silício.

Figura 2.3 Esquema do gerador de nanopartículas com dois canhões de *sputtering* [37].

Já em 2012, Martinez *et al* [39] desenvolveram um gerador múltiplo de nanopartículas, onde o canhão de *magnetron sputtering* (comercial) é substituído por três de uma polegada cada. Os canhões podem ser operados individualmente (cada um tem sua própria entrada de gás, ligação elétrica, sistema de posicionamento e tubos de arrefecimento). Na produção de nanopartículas de um único elemento, um canhão é posicionado mais próximo da área de agregação e os outros são retraídos para prevenir a contaminação da superfície do seu alvo. Para NPs de ligas com dois ou três elementos, os canhões são posicionados na mesma distância. No caso de nanopartículas do tipo núcleo@casca e

núcleo@casca@casca, os canhões são posicionados em distâncias diferentes, o responsável pelo núcleo das NPs é o mais distante da abertura. Alvos de Co, Au e Ag foram utilizados para a produção das nanopartículas. A figura 2.4 apresenta o esquema do equipamento.

Figura 2.4 Representação esquemática de um gerador múltiplo de nanopartículas [39].

Balasubramanian *et al* [40] produziram NPs com o núcleo por agregação gasosa e o revestimento por evaporação. As nanopartículas de TiO_2 foram revestidas de parafina evaporada usando um cadinho de aço inoxidável aquecido (entre 60 e 165 °C). Binns *et al* [41, 42] também produziram nanopartículas Fe@Cr e Fe@Au, com seus núcleos formados por deposição física de vapor (PVD) e revestidos através de um cadinho tubular aquecido em alta temperatura (1700 °C), contendo o material da casca tal como ilustrado na figura 2.5. O revestimento pode ser qualquer material com uma pressão de vapor adequada a ser evaporado em vácuo e, a espessura do revestimento é controlada alterando a pressão de vapor, isto é, a temperatura dentro da evaporadora da casca.

Figura 2.5 Ilustração do método utilizado no revestimento do núcleo por PVD. Adaptado de [41].

Também é possível encontrar na literatura a produção de nanopartículas núcleo@casca, em que o núcleo é formado por PVD e a casca por descarga elétrica

evaporando o material de revestimento, ver abaixo. Esse método reduz a coevaporação de contaminantes como ocorre nos métodos químicos e apenas uma fração do gás é aquecido, mantendo-o próximo da temperatura ambiente. Há também aglomeração do material de revestimento que é depositado no substrato, mas esses aglomerados estão abaixo do tamanho crítico. Pfeiffer *et al* [43] utilizando esse método produziram NPs Au@Ag e Ag@Au.

Figura 2.6 Seção transversal esquemática do processo de revestimento através de descarga elétrica em um eletrodo oco. Adaptado de [43].

Nesta breve revisão bibliográfica, poucas publicações foram encontradas em relação a métodos físicos que envolva a formação de nanopartículas do tipo núcleo@casca, em que tanto a casca quanto o núcleo são produzidos por método físico. Este fato representa uma motivação a mais para o estudo da viabilidade desta tecnologia na produção e aplicação destas nanopartículas. Dentre esses métodos, este trabalho baseia-se na junção das técnicas de *sputtering* e agregação gasosa para produzir o núcleo. O revestimento é feito através de um *magnetron sputtering* radial para formar as NPs núcleo@casca. O equipamento será detalhado na seção 3.6.

2.3 Método de agregação gasosa

Nesse método, o vapor atômico é conseguido diretamente por *sputtering* do material do alvo e utilizando alta pressão do gás inerte. A razão para a utilização de uma alta pressão relativa, é que as colisões frequentes com os átomos do gás diminui a taxa de dispersão de átomos longe da fonte. Se essa taxa não se limita suficientemente, então a supersaturação não é alcançada e átomos individuais ou aglomerados muito pequenos são formados. Normalmente, um gás inerte é utilizado para limitar a dispersão, encurtando o livre caminho

médio. No entanto, as misturas de um gás inerte e de outro gás que reage com os átomos arrancados também são usadas para modificar o tamanho das nanopartículas. Tem sido demonstrado que o tamanho dos aglomerados aumenta com o uso de He para Ar até Xe [22], já que gases inertes com átomos mais pesados diminuem o livre caminho médio. A concentração e distribuição de tamanho dos aglomerados formados dependem dos parâmetros de trabalho tais como, tempo de permanência na região de agregação, livre caminho médio e a razão dos raios entre o material do alvo e do gás inerte. A seguir, uma descrição do *magnetron sputtering* em sua forma usual e do gerador de nanopartículas.

Capítulo 3: Técnicas Experimentais

Neste capítulo estão descritas as principais características do sistema utilizado na produção das nanopartículas (seção 3.1). Na seção 3.2 é apresentada a teoria do processo de condensação do nosso sistema em particular, mas de forma fenomenológica, com o intuito de melhor situar os parâmetros relevantes do nosso sistema. Todo o aprimoramento do equipamento, como o estudo de diferentes tipos de abertura de saída do gerador (seção 3.3) e as modificações na entrada de gás (seção 3.4) estão descritas detalhadamente. O desenvolvimento de um *magnetron sputtering* radial para produzir o revestimento das nanopartículas formando estruturas do tipo núcleo@casca é apresentado na seção 3.6. Por fim, na seção 3.7 uma descrição das técnicas de análise utilizadas na caracterização das amostras.

3.1 *Magnetron sputtering*

A técnica de *sputtering* baseia-se na deposição de átomos em um substrato através do método físico. Em torno do alvo do elemento ou liga de interesse, aplica-se um potencial que direciona os íons do gás de trabalho até o alvo. Há então a formação de um plasma estável que persiste enquanto o potencial for mantido. Ao colidir com o alvo, os íons de Ar transferem energia para os átomos, podendo removê-los do material². As limitações existentes na técnica, como a tensão necessária para manter o plasma, que deveria ser muito alta e a taxa de deposição muito baixa, levaram ao desenvolvimento do *magnetron sputtering*. O plasma passou a ser confinado através de ímãs permanentes que geram um campo magnético paralelo ao alvo, logo acima deste. Tal confinamento não produziu apenas um aumento eficaz da taxa de deposição, mas também uma diminuição na tensão aplicada, permitindo a utilização de pressões menores do gás inerte [44]. Na figura 3.1 segue um esquema simplificado do confinamento do plasma.

² Durante as colisões elétrons secundários (ejetados do alvo), gases desorvidos, emissão de fótons, entre outros, são emitidos do alvo. Quando parte dos elétrons secundários ejetados colidem com os átomos neutros do Ar, geram novos íons positivos, assim obtendo-se um plasma estável.

Figura 3.1 Esquema simplificado de um canhão do sistema *magnetron sputtering*.

O *magnetron sputtering* utilizado neste trabalho, ver figura 3.2, é um sistema comercial modelo *ATC 2000*, fabricado pela empresa *AJA International*, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do Instituto de Física da USP. Este sistema possui uma câmara de vácuo principal, onde todo o processo de deposição ocorre. Uma câmara secundária, que permite a troca de substratos sem que a pressão de base da câmara principal seja afetada. O sistema de vácuo é composto por duas bombas turbomoleculares, uma para a câmara principal e outra para a secundária. Esse arranjo de bombas permite atingir pressões de base da ordem de 10^{-7} Torr. Para o monitoramento das pressões são utilizados três medidores de vácuo na câmara principal: um sensor termorresistivo para a região de pré-vácuo, um *ion-gauge* para medidas de alto-vácuo e um medidor capacitivo (Baratron) de alta precisão para o controle da pressão durante o processo de deposição. A câmara secundária também possui um sensor termorresistivo e um *ion-gauge*. Durante os processos de deposição, os alvos são atingidos por um feixe de íons de Ar, de alta pureza (99,999% – N50). Para o controle da pressão de vácuo da câmara principal existe uma válvula gaveta entre a bomba turbomolecular e a câmara principal associada a dois controladores, um eletrônico baseado na pressão da câmara e outro de fluxo de massa na entrada dos gases.

O sistema possui quatro canhões de deposição, nos quais são colocados os alvos, o que permite fazer deposições simultâneas (codeposições), ou ainda formar multicamadas. Os alvos são de duas polegadas de diâmetro e espessura variável. Para a formação do plasma pode-se utilizar uma fonte de tensão contínua DC ou alternada em RF (radiofrequência). As fontes DC são utilizadas somente em alvos condutores e RF em materiais isolantes para evitar o acúmulo de cargas superficiais. Para direcionar os átomos ejetados do alvo, existe uma

“chaminé” que reduz o espalhamento lateral. Para o controle das deposições existem, para cada canhão, obturadores capazes de bloquear o fluxo de material. Devido ao aquecimento produzido pela corrente elétrica os canhões são resfriados a água. Conectado ao porta-substrato há um mecanismo de aquecimento composto por lâmpadas halógenas acopladas a um controlador de temperatura, capaz de aquecer as amostras durante a deposição (até 600 °C). Há também a possibilidade de serem feitas deposições em baixas temperaturas utilizando nitrogênio líquido para resfriar o porta-substrato. Para melhorar a homogeneidade das deposições e evitarmos efeitos de sombra, o suporte do porta-substrato é mantido girando durante a deposição.

Figura 3.2 Imagem do equipamento com os principais componentes destacados.

As taxas de deposição de cada material são influenciadas por diversos fatores: fluxo e pressão do gás, potência aplicada, temperatura da câmara e *sputtering yield*. Os três primeiros fatores estão diretamente ligados ao livre caminho médio dos átomos dentro da câmara. O

sputtering yield é uma característica de cada material, sendo dependente da energia de ligação entre os átomos que compõem o alvo. O *sputtering yield* é definido como o número de átomos retirados do alvo por colisão por íon incidente.

3.2 Gerador de nanopartículas

Baseando-se em técnicas de agregação gasosa, foi desenvolvido em dissertações de mestrado anteriores, um gerador de nanopartículas que é acoplado em um dos canhões do sistema *magnetron sputtering* [7, 45]. O equipamento tem como função criar uma região de alta pressão relativa de Ar ao longo da trajetória percorrida pelo vapor atômico entre o alvo e o substrato (figura 3.3). A condensação dos aglomerados ocorre termodinamicamente no vapor atômico devido a colisões entre os átomos [46]. As dimensões do gerador, assim como a entrada de gás no canhão sofreram algumas modificações visando o aperfeiçoamento do equipamento. Essas alterações serão descritas na seção 3.4.

Figura 3.3 Esquema do gerador de nanopartículas acoplado no canhão de *sputtering*.

Para as deposições de NPs, utiliza-se o fluxo de Ar entre 30 e 120 sccm³ e a válvula que liga o sistema às bombas de vácuo, completamente aberta. Ajustando apenas o fluxo, tanto a pressão na câmara principal quanto a pressão no copo é modificada. Foi adaptado um medidor de vácuo no copo para poder medir sua pressão de forma independente. Os valores para as pressões são da ordem de 1 ~ 6 mTorr na câmara principal do sistema de sputtering e de 0,3 ~ 1,2 Torr no copo do gerador de nanopartículas. Para os metais trabalha-se com

³ sccm: standart cubic centimeter per minute

potências entre 40 e 80 W, o que resulta em correntes que variam entre 130 e 280 mA. A variação dos parâmetros fluxo e potência são determinantes no controle das taxas de deposição das NPs. Fluxos muito baixos não são suficientes para remover o material do copo e fluxos altos demais também inibem a deposição, possivelmente devido à formação de regiões de turbulência. Como a pressão dentro do copo já é elevada, uma potência alta intensifica a degradação das peças do sistema. Por outro lado, potências muito baixas resultam em uma inibição das deposições.

Devido à colimação de material, a deposição das nanopartículas não é feita de forma homogênea como em um sistema de *sputtering* comum. Isto resulta em uma mancha de material no substrato, aproximadamente circular (porta-substrato parado), de alguns milímetros de diâmetro e com uma concentração maior de material no seu centro, apresentando um perfil gaussiano. A largura da mancha de deposição pode ser controlada modificando a abertura do copo (descrito detalhadamente na seção 3.3). A mancha de material não tem aparência metálica como um filme e sim, é bastante escura. Isso pode ser atribuído ao caráter nanoparticulado do material que causa o confinamento da luz.

Além do canhão utilizado para o gerador há também outros três canhões de *sputtering* auxiliares possibilitando inserir as nanopartículas em matrizes dielétricas ou metálicas, o que pode ser usado para protegê-las da oxidação ou em composições com filmes finos.

3.2.1 Processo de condensação

Uma descrição aprofundada de todo o processo de condensação do vapor atômico é significativamente complexa, podendo compor um estudo a parte. Esta seção tem o intuito de discutir algumas propriedades e grandezas que influenciam no crescimento das nanopartículas dentro do gerador.

Em um sistema composto de um gás monoatômico, é possível estimar o livre caminho médio (λ) através da equação 3.1, onde, T é a temperatura do sistema, P a pressão, d o diâmetro atômico dos átomos do gás e k_B a constante de Boltzmann que vale $k_B \sim 1,4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

$$\lambda = \frac{k_B T}{\sqrt{2} \pi P d^2} \quad 3.1$$

Considerando as condições usuais de operação, 80 sccm de fluxo de gás gera aproximadamente 900 mTorr de pressão dentro do copo. Admitindo que o fluxo seja constante e lamelar de tal forma que o gás esteja aproximadamente em equilíbrio. À temperatura ambiente e utilizando diâmetro covalente do argônio que vale 2,5 Å, o valor para o livre caminho médio é aproximadamente igual a **0,1 mm**, ou seja, é extremamente curto.

Considerando que a energia com que um átomo qualquer ejetado do alvo seja ~ 10 eV. Esse átomo terá uma velocidade de aproximadamente 6000 m/s. Na temperatura ambiente a velocidade térmica do Ar, por outro lado, é da ordem de 300 m/s. Apesar dessa diferença parecer marcante, é possível mostrar classicamente que como a energia perdida pelos átomos do alvo a cada colisão é muito alta, após 10 colisões a sua velocidade já seria comparável à velocidade térmica do Ar.

Isso somado com o λ curto, indica que o vapor atômico do alvo termaliza rapidamente com o gás, seguindo então seu trajeto ao longo do copo na velocidade de escoamento do Ar. É importante notar que isso só é válido quando o número de átomos de argônio é muito maior que o número de átomos do alvo, caso contrário, o gás seria incapaz de escoar a energia do vapor atômico. A figura 3.4 ilustra de forma simplificada como ocorre o processo de condensação das nanopartículas.

Figura 3.4 Ilustração do processo de condensação das nanopartículas dentro do gerador.

Considerando a complexidade de todo o processo de crescimento dos aglomerados, um modo conveniente de estudar a influência dos parâmetros de controle do sistema é através de simulações computacionais [46]. Iniciamos o desenvolvimento da modelização desse processo durante o mestrado [11] e que foi aprimorada pelo aluno Douglas A. S. G. Santos [48].

3.3 Diferentes tipos de abertura do gerador

A remoção de material do gerador de nanopartículas para o substrato é feita termodinamicamente devido ao gradiente de pressão entre ele e a câmara principal, através de uma abertura na extremidade frontal do copo.

Inicialmente essa abertura tinha um formato cônico (AC) de 2,5 mm de diâmetro na saída e 13 mm de altura (figura 3.5). Devido à colimação de material nessa região, a deposição das nanopartículas não ocorria de forma homogênea como em um sistema de *sputtering* comum. Isto resultava em uma mancha de material no substrato de alguns milímetros de largura e com uma concentração maior no seu centro.

A mudança da abertura cônica para um formato que proporcione a deposição de material de forma homogênea em áreas maiores sobre os substratos será estudada nesta seção. Essa mudança abre o leque de estudos com as NPs produzidas, como, por exemplo, em trabalhos que envolvam filmes finos. Na preparação de multicamadas entre filmes finos e nanopartículas, é conveniente que a camada de NPs seja uniforme em espessura. Visando atender essa necessidade, foram confeccionadas uma abertura no formato circular plano (AP) com 2,5 mm de diâmetro (igual a abertura cônica) e outras seis aberturas no formato de grade, com o diâmetro dos furos entre 50 μm e 224 μm e cerca de 600 furos em um padrão hexagonal (figura 3.5). Essas novas aberturas foram confeccionadas por corte a laser em lâminas de alumínio com 0,2 mm de espessura. A caracterização das amostras produzidas por essas aberturas foi feita por RBS e SEM.

Figura 3.5 Aberturas de saída do gerador de nanopartículas: cônica, plana circular e no formato de grades, respectivamente.

Durante o trabalho, determinamos uma condição padrão de utilização do sistema apresentada na tabela 3.1. Tal condição diz respeito ao que costumamos chamar de regime de colimação, que corresponde a uma “região” dos parâmetros, potência e fluxo, para os quais a quantidade de material removido do copo é alta. No regime de colimação, é possível testar a reprodutibilidade, mesmo que apenas parcialmente, durante o próprio processo de produção medindo visualmente a largura da “mancha” de material e a rapidez com que ela se forma. É por tais razões que se restringe a este regime.

Tabela 3.1 Condições típicas de deposição das nanopartículas.

	Corrente	Fluxo	Pressão	Temperatura	Tempo de deposição	Tipo de abertura	Abertura (área)
Co	130 mA	80 sccm	840 mTorr	300 K	20 min	Cônica	4,9 mm ²

As amostras produzidas utilizando diferentes aberturas foram analisadas por RBS, a fim de estudarmos a distribuição de material sobre o substrato. No total, 15 irradiações foram realizadas em cada amostra, utilizando um feixe de partículas alfa de 0,3 mm de largura, com as medidas distribuídas sobre uma linha diagonal no substrato (figura 3.6). Essas medidas foram repetidas em todas as amostras. Através dos espectros obtidos, um gráfico da espessura equivalente em número de átomos em função da posição foi confeccionado.

A figura 3.6 ilustra a distribuição de NPs sobre um substrato de silício (10x10 mm) e também os ajustes gaussianos feitos para a abertura cônica e circular plana, cujos valores estão apresentados na tabela logo abaixo do gráfico. A deposição forma um filme granular sobre o substrato devido ao longo tempo de deposição (20 min). Estes resultados são compatíveis com os dados experimentais e confirma a nossa expectativa de que a largura do espalhamento das nanopartículas é maior, cerca de 2,5 vezes, utilizando a abertura circular plana. Isso ocorre devido ao formato plano da abertura (espessura de 0,2 mm, comparável à λ), que diminui a colimação de material na saída do canhão de nanopartículas. O ângulo de chegada do fluxo de NPs na abertura plana é maior que na abertura cônica, promovendo um espalhamento maior de material sobre o substrato.

A abertura plana (AP) fornece uma deposição mais uniforme em relação à abertura cônica (AC), porém, ainda existe uma centralização do material depositado decaindo simetricamente em todas as direções. Na figura 3.6 também é apresentada as imagens de SEM obtidas na região com maior concentração de material. Nota-se que não há uma diferença significativa entre as imagens, pois as amostras possuem praticamente a mesma densidade de material na região de máxima intensidade.

Para obter uma distribuição homogênea em áreas maiores foram fabricadas seis novas aberturas em forma de “grades” (figura 3.5). As grades possuem uma distribuição hexagonal de 600 furos, com separação entre eles de 400 μm , variando apenas o diâmetro dos furos. Os furos possuem diâmetros de: 50 μm (G50), 100 μm (G100), 140 μm (G140), 160 μm (G160), 190 μm (G190) e 224 μm (G224).

As deposições foram feitas de modo a comparar com o padrão de produção das nanopartículas (vide tabela 3.1). Todas as amostras foram produzidas mantendo as condições típicas de trabalho, com exceção do fluxo de gás e da pressão dentro do gerador de NPs que variou de acordo com a área das grades. É importante ressaltar que essas grandezas estão diretamente associadas.

Abertura	Centro (mm)	Altura (nm)	Largura a meia Altura (mm)	Área (mm ²)
Cônica	5,41	76,22	2,99	193
Plana	5,38	73,10	7,48	652

Figura 3.6 Espessura equivalente em número de átomos das amostras produzidas com a abertura cônica e plana circular. Cada ponto corresponde a um espectro de RBS obtido em uma região diferente do substrato. Imagens SEM da área com maior concentração de material. A tabela acima denota os valores obtidos através de um ajuste gaussiano nos dados experimentais.

Embora a grade G100 tenha uma área análoga a da abertura cônica, não foi possível produzir amostras nas mesmas condições de trabalho. Para 80 sccm de fluxo, a pressão equivalente ultrapassa o limite do equipamento. Dessa forma, para essa grade optamos por manter a pressão em 840 mTorr, que corresponde a 30 sccm. Com o valor do fluxo no limiar de deposição, a densidade de material sobre o substrato foi menor em relação à abertura AC e AP. No entanto, a deposição ocorreu de forma homogênea em todo o substrato devido ao ângulo de espalhamento de material da grade ser maior comparado às aberturas anteriores (figura 3.7).

Já a grade G50 possui um quarto da área total da abertura cônica, isso restringe a passagem do fluxo de gás para fora do gerador aumentando a pressão dentro dele. Com essa grade, 8 sccm de fluxo de argônio foi o suficiente para atingir a pressão de 840 mTorr, valor 10 vezes menor que o utilizado nas deposições com a abertura cônica. Dessa forma, um fluxo de gás muito baixo não é suficiente para conduzir as nanopartículas para fora do gerador, como visto nos espectros de RBS e imagens SEM da figura 3.7.

A grade G224 está no outro extremo das condições de trabalho. A área total da grade é cinco vezes maior que da abertura cônica, nesse caso ela intensifica a saída do fluxo de gás para fora do gerador diminuindo a pressão interna. Desse modo, 80 sccm não foi suficiente para obter a pressão de 840 mTorr, atingindo apenas 410 mTorr. Essa baixa pressão aumenta o livre caminho médio dentro do gerador inibindo a formação das nanopartículas. No entanto, fluxos altos (acima de 110 sccm) inibem a deposição, possivelmente devido à formação de regiões de altíssima turbulência. Desse modo, não houve deposição de NPs sobre o substrato utilizando esta grade (figura 3.7).

A área total da grade G160 é duas vezes e meia a da abertura cônica. Ela foi produzida nessas dimensões com o objetivo de manter a mesma impedância, ou seja, mesmo fluxo e pressão da condição padrão de deposição (80 sccm/840 mTorr). Com essa grade, a deposição de NPs ocorre de forma bastante homogênea e a quantidade de material no substrato é similar aos valores obtidos com a abertura AC e AP (tabela 3.2 e figura 3.7).

Por outro lado, com as grades G140 e G190, foi possível fazer deposições sob duas condições, fixando a pressão em 840 mTorr ou o fluxo em 80 sccm. Os parâmetros em cada deposição diferem cerca de 35% dos valores obtidos na condição padrão (ver tabela 3.2). Este resultado está diretamente ligado à área de abertura das grades, as quais são bem próxima a da G160. Como previsto, nas deposições com o fluxo mais alto (80 sccm e 110 sccm) a

concentração de material aumenta (tabela 3.2 e figura 3.7). Isso implica que a quantidade de nanopartículas é maior, mas com tamanhos menores.

Tabela 3.2 Valores de pressão, fluxo e espessura das amostras produzidas com cada tipo de abertura do gerador de NPs. Tempo de deposição, 20 min.

	AC/AP/G160	G50	G100	G140		G190		G224
				I	II	I	II	
Pressão (mTorr)	840	840	840	840	1140	840	540	410
Fluxo (sccm)	80	08	30	50	80	110	80	80
Deposição (nm)	85	--	07	18	35	55	20	--

A espessura da lâmina das novas aberturas do gerador é igual a 0,2 mm, equivalente ao livre caminho médio das nanopartículas no sistema. Diante disso, a lâmina não irá interferir na distribuição angular das NPs e caso tenha influência, será a mesma em todas as situações. O que realmente interfere é o ângulo de chegada do fluxo de NPs na abertura, quanto maior o ângulo, maior o espalhamento de material sobre o substrato. Com a área de abertura maior, há um aumento na distribuição angular de material, com um limite de 3,5 vezes (G190) a área total da abertura cônica, de 3 mm para 10 mm. Com isso, a abertura do gerador de NPs torna-se um parâmetro relevante na produção das amostras.

Figura 3.7 Imagens SEM e gráfico ilustrando a distribuição da espessura em função da posição no substrato das amostras produzidas com as grades.

3.4 Modificação da entrada do gás

A adaptação do gerador de nanopartículas no sistema de *magnetron sputtering* é bastante simples. No entanto, há uma quantidade enorme de complicações e cuidados envolvidos. O gerador foi projetado inicialmente com o estanque do gás feito através de um anel de vedação entre a lateral do canhão e a parede do gerador, uns cinco centímetros abaixo do alvo. O fluxo de Ar era injetado nessa região, como mostra a figura 3.8a.

Nessa configuração, as partes laterais e inferiores do canhão correspondem a regiões de alta pressão com distâncias muito curtas entre as peças. Isto as torna susceptíveis à abertura de arcos fazendo com que o plasma do *sputtering* se estabeleça fora da região de interesse. Isso não só corrói as peças como inibe a remoção de material do alvo fazendo com que nada seja depositado no substrato. Na tentativa de minimizar este problema, uma folha de kapton era incorporada entre o bloco contendo o alvo e a armadura externa do canhão para melhorar o isolamento elétrico.

Além disso, para esse arranjo, os resultados da simulação do processo de condensação das nanopartículas [11] e do fluxo de gás [48], mostram que as NPs depositadas no substrato correspondem ~1% do que é removido do alvo. Uma vez que, a velocidade de escoamento do gás na região central do alvo é muito baixa, fazendo com que a maior parte do material não siga o fluxo de gás retornando para o alvo (figura 3.8b).

Figura 3.8 a) Esquema da entrada antiga do gás no gerador de NPs e b) Fluxo de argônio simulado para essa entrada de gás [48].

A solução para este problema veio após quase dois anos de trabalho e, não só ela transformou completamente o sistema, como abriu as portas para diversos estudos. Manter o canhão de *sputtering* com a pressão igual ou muito próxima da câmara, possivelmente evitaria a abertura de arcos que faz com que o plasma se estabeleça fora da região de interesse. Isso nos daria maior controle sobre a reprodutibilidade da operação do equipamento. Para isso foi preciso mudar a posição de vedação e a entrada de gás. A posição de estanqueamento continuou nas laterais, porém passou a ser feita por uma peça cilíndrica de teflon, entre o anel de fixação do alvo e as laterais do copo (figura 3.9a). Esse mesmo teflon é usado para ajustar o *gap* do canhão de *sputtering*, que é de 1,5 mm.

Na primeira configuração, a entrada de gás passou a ser através de um tubo de aço (3,6 mm de diâmetro) direcionado contra o centro do alvo, variando a distância tubo-alvo (ver figura 3.9a). Esse arranjo aumentaria o fluxo de gás na região próxima ao alvo e consequentemente a eficiência em escoar o material arrancado dele. Entre as inúmeras distâncias (0,5 mm à 6,0 mm) tubo-alvo, a posição mais satisfatória foi com 1,5 mm. Observa-se que com o aumento do espaço entre os dois a taxa de deposição diminui e para distâncias menores que 1,5 mm o sistema fica muito instável, ocorrendo até mesmo curto-circuito.

Figura 3.9 a) Esquema da entrada de gás no centro do copo direcionado para o alvo e b) simulação do fluxo de argônio para essa entrada [48].

A figura 3.9b ilustra a simulação do fluxo de argônio para essa configuração. Diferentemente do modelo antigo, a velocidade do gás é maior na região central do alvo, o que diminuiria a quantidade de material que é extraído do alvo, mas não sai do gerador. No entanto, o fluxo de gás e o material que é removido do alvo são direcionados principalmente para as laterais, produzindo uma camada metálica na borda do teflon usado como *gap*. Isso de alguma forma acarretava em um aumento da corrente e possivelmente a abertura de plasma fora da região correta, gerando baixa taxa de deposição.

Para análise, foram feitas 10 deposições no papel sulfite⁴ usando fluxo de 80 sccm e 40 W de potência, durante 2 minutos cada mancha. Através das figura 3.10a e figura 3.10b, nota-se que a primeira mancha é bem forte, mas depois de alguns minutos fica menos intensa, tempo suficiente para acumular material na região do *gap* podendo inibir totalmente a deposição de nanopartículas. Diversos testes, sem êxito, foram feitos na tentativa de solucionar esse problema. Dentre eles o aumento do *gap*, que apenas prolongou o tempo de deposição antes da inibição e a inclusão de uma casca cilíndrica de quartzo para proteger o *gap* que acabou gerando turbulência na região do plasma, ocasionando a diminuição na taxa de deposição.

Figura 3.10 Nanopartículas de Co depositadas sobre uma folha de papel com a entrada de gás direcionada para o centro do alvo a: a) 1,5mm e b) 5,0 mm de distância tubo-alvo; e c) deposição feita com a entrada do gás na região do *gap*, mais próxima do alvo.

Devido à configuração anterior direcionar o material para as bordas (figura 3.8), diversos arranjos modificando a entrada do gás foram testados, por exemplo, na posição 1

⁴ Papel sulfite comercial contém substâncias fluorescentes para deixá-lo mais “branco”. Assim, o contraste das nanopartículas sobre ele é mais evidente. Ao longo de todo o trabalho, utilizamos pequenos pedaços de papel sulfite para calibrar o sistema e medir se a deposição estava ocorrendo de forma adequada.

(tubo posicionado rente à parede do copo) e na posição 2 (região comumente usada no sistema de *sputtering*, onde o gás era espalhado por um canal), representadas na figura 3.11a. Em todos os testes houve algum problema na deposição do material ou até mesmo na montagem do equipamento.

A atual configuração é mais simples e eficiente. Nesse arranjo, o gás é injetado na região do *gap* através de canais radiais localizados próximo ao alvo, como mostra a figura 3.11a, posição 3. Com isto, há uma maior reprodutibilidade na deposição e facilidade na montagem do sistema. Como pode ser observado na figura 3.10c, as manchas são mais parecidas, com uma queda da taxa de deposição menor.

A figura 3.11b ilustra a simulação para essa configuração. Diferente dos resultados anteriores, o fluxo de gás não escoou por toda a câmara em direção à saída do gerador. Nesta, o gás segue direção contrária nas laterais do gerador. Essa variação na velocidade de escoamento ao longo da direção radial do gerador implica no tempo de voo dos aglomerados, aumentando a distribuição de tamanhos das NPs que se formam. Isto não foi comprovado experimentalmente nas amostras produzidas (imagens HRTEM, seção 4.2.1). A justificativa se dá pelo fato do fluxo de gás possivelmente não conseguir escoar os aglomerados maiores.

Figura 3.11 a) Diagrama da entrada de gás na lateral do copo nas posições: 1 - rente a parede do copo, 2 - região comumente usada no sistema de *sputtering* e 3 - diretamente no *gap*, mantendo o fluxo de gás mais próximo do alvo e b) fluxo de argônio simulado para a entrada de gás na posição 3 [48].

A abertura de plasma fora da região de interesse, um dos grandes problemas, foi resolvida com essa configuração e que foi mantida no decorrer deste trabalho. Apesar dos bons resultados, foi necessário fazer alguns ajustes no gerador visando uma deposição totalmente reprodutível.

3.5 Tratamento térmico *in situ* das nanopartículas

Para obter nanopartículas com melhor cristalinidade é necessário, em geral, um tratamento térmico. Geralmente a temperatura de *annealing* pode chegar a 1000°C por um período de algumas horas em fornos. Este processo de recozimento modifica a morfologia inicial das amostras de uma maneira indesejável: o tamanho das partículas pode aumentar e o material da matriz sofrer alterações estruturais. Além disso, há um número muito limitado de escolhas para o material da matriz. Todos estes inconvenientes podem ser evitados se o tratamento térmico das partículas é feito durante a deposição.

Iniciamos o desenvolvimento um mecanismo que possibilite o tratamento térmico das nanopartículas *in situ* (durante o tempo de voo das NPs). Cinco diodos laser com uma potência total de 1,5 W poderão ser usados para a cristalização de nanopartículas. Nesse caso o aquecimento acontecerá apenas através de irradiação, pois as nanopartículas estão em voo no vácuo. Esse dispositivo está sendo desenvolvido e poderá ser crucial para a fabricação de materiais magnéticos com alta cristalinidade e/ou anisotropia.

3.6 Magnetron sputtering radial

Para a produção da casca de revestimento das nanopartículas núcleo@casca foi construído um *magnetron sputtering* radial (MSR) e instalado sobre o gerador. O arranjo consiste em um tubo cilíndrico de cobre de 2,6 cm de diâmetro e 3,0 cm de comprimento, com uma abertura de saída de 1,2 cm, encaixado dentro de um ímã de alto falante (vide figura 3.12). O ímã é usado para confinar o plasma dentro do tubo (semelhante ao funcionamento do *magnetron sputtering* comum), minimizando a deposição direta de cobre no substrato.

Considerando que a pressão de base do MSR seja equivalente a da câmara principal, da ordem de alguns mTorr. É inviável fazer essa medida experimentalmente, por isso futuramente faremos uso da simulação numérica para determinar o valor da pressão dentro do canhão de *sputtering* radial. Após a saída das nanopartículas do copo, estas passam pelo tubo

sendo revestidas pelos átomos de cobre e direcionadas para o substrato. O MSR opera com as mesmas fontes de alimentação dos canhões tradicionais do equipamento.

Figura 3.12 Representação esquemática da seção transversal do *magnetron sputtering* radial usado no revestimento das nanopartículas.

Na literatura, até o presente momento não há relato de trabalhos utilizando um *magnetron sputtering* **nessa geometria** para formar o revestimento das NPs. Comparando as vantagens desse sistema com relação a outros métodos físicos, pode-se destacar:

- Sua concepção e uso bastante simples;
- A densidade de átomos produzida é suficientemente elevada para revestir uma camada uniforme das nanopartículas num período de tempo relativamente curto. Essa taxa é obtida utilizando potências baixas, em torno de 5 W.
- Invariância da metodologia experimental para diferentes materiais de revestimento das nanopartículas;
- Esse método permite a produção das nanopartículas com materiais desejáveis e dimensões para o núcleo e casca de forma independente;
- Imersão das nanopartículas núcleo@casca em matrizes diversas, não só protegendo-as de corrosões como também possibilitando a construção de sistemas complexos com propriedades interessantes.

Por outro lado, além do revestimento do núcleo das nanopartículas, uma parcela desse material é depositada diretamente sobre o substrato. Essa deposição pode ser minimizada colocando uma constrição no tubo com uma abertura menor ou reduzindo as dimensões do tubo. Em qualquer uma dessas mudanças, deve-se levar em conta o tipo de abertura do copo

para que não ocorra a obstrução da passagem das nanopartículas. Um estudo de como as dimensões do tubo, o ímã utilizado e a potência influenciam na formação das NPs núcleo@casca está descrito no capítulo 4.

3.7 Técnicas de caracterização

Nesta seção são apresentados, de forma objetiva, os métodos utilizados para caracterizar as amostras deste trabalho. A escolha adequada das técnicas experimentais de caracterização e o respectivo domínio destas são de grande importância para o desenvolvimento das atividades de pesquisa. Estão descritos os métodos de caracterização utilizado para a determinação morfológica das NPs (Microscopia Eletrônica), propriedades magnéticas (Magnetômetro de Amostra Vibrante), da espessura e composição das amostras (Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford) e propriedades estruturais (Difração de Raios X).

3.7.1 Microscopia eletrônica

Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM⁵) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM⁶) em conjunto para a caracterização morfológica das nanopartículas.

As análises com um SEM foram feitas em um Nova NanoSEM da Fei Company que pertence ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). Os substratos utilizados foram Si e as tensões aceleradoras sempre da ordem de 20 kV. Algumas dificuldades foram encontradas com o SEM, pois parte das amostras são magnéticas, o que causa um desvio do feixe de elétrons, outro problema eventual é a oxidação das partículas que dificulta o escoamento de cargas. Isto impede focalizações em ampliações mais altas provocando borrões como se a imagem tivesse “queimada”.

O TEM utilizado neste trabalho foi um FEG-TEM/STEM (JEOL 2100F), situado no Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LabNano) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e outro no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Os substratos utilizados

⁵ Do inglês: Scanning Electron Microscopy

⁶ Do inglês: Transmission Electron Microscopy

foram grades de Cu/C próprias para o equipamento e a tensão aceleradora utilizada foi de 300 kV.

A microscopia eletrônica de transmissão (TEM) convencional e de alta resolução é utilizada para obter informação da morfologia, tamanho e distribuição de tamanho, informações estruturais e composição química das amostras. O histograma da distribuição de tamanhos das NPs é construído a partir das imagens obtidas por TEM. Uma vez obtidas as imagens, se usou o processamento de imagens (software ImageJ) para contar um total de N partículas a partir das micrografias de TEM. Após a montagem do histograma dos tamanhos das partículas, este foi modelado usando a função lognormal:

$$PDF(D) = \frac{1}{wD\sqrt{2\pi}} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log(D/D_m)}{w} \right)^2 \right] \quad 3.2$$

onde D_m é o diâmetro mediano da distribuição e w representa o grau de dispersão da distribuição de tamanhos. O valor médio do diâmetro é dado por: $\langle D \rangle = D_m \exp(w^2/2)$ e o desvio padrão da distribuição é calculado de: $\sigma_D = \langle D \rangle \sqrt{e^{w^2} - 1}$.

Foram feitas análises da estrutura cristalina das NPs a partir da transformada de Fourier das imagens de TEM de alta resolução, usando o software Gatan Digital Micrograph. O TEM usado é equipado com um espectrômetro de energia dispersiva de raios X (EDX) onde se posiciona o feixe de elétrons e se adquire o espectro de emissão de raios x para obter uma análise elementar das amostras.

No microscópio também foi obtido imagens usando o modo de microscópio eletrônico de transmissão e varredura, STEM⁷. Este sistema usa um detector anular de campo escuro para recolher o sinal. No STEM mede-se a dispersão elástica dos elétrons transmitidos após a interação com a amostra. Sobre a amostra incide um feixe de elétrons convergente e a imagem vai se formando ponto a ponto à medida que a sonda eletrônica varre a superfície da amostra. O sinal que gera a amostra é recolhido por um detector com geometria anular que detecta os elétrons dispersados em alto ângulo no modo de campo escuro (HAADF⁸) para reconstruir a imagem ponto a ponto. À medida que aumenta o diâmetro interno do detector anular, elimina-se a maior parte da difração coerente. A formação da imagem e o seu contraste é proporcional

⁷ Do inglês: Scanning Transmission Electron Microscopy

⁸ Do inglês: High Angle Annular Dark Field

à densidade e ao número atômico ($\sim Z^2$). Usando o STEM - HAADF é possível obter informação estrutural e da composição da amostra (elementos químicos presentes).

3.7.2 Magnetometria de Amostra Vibrante

Um magnetômetro de amostra vibrante (VSM⁹) tem como princípio de operação a lei da indução de Faraday. A amostra magnética de interesse é colocada em uma região com campo magnético ajustável que faz com que ela se magnetize. O suporte onde a amostra é fixada é colocado para vibrar em uma frequência conhecida, fazendo com que o fluxo magnético em bobinas sensoras varie em função do tempo. A variação do fluxo magnético gera uma diferença de potencial induzindo um sinal em bobinas colocadas próximas da amostra. Com isso, variando o campo magnético é possível medir as curvas de histerese.

As propriedades magnéticas das nanopartículas estudadas neste trabalho foram medidas em um VSM, modelo comercial *VSM 7404*, produzido pela *LakeShore*, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP. O campo magnético é produzido por um eletroímã e atinge valores máximos de 2 T. O tipo de substrato utilizado não é muito importante, pois o seu comportamento diamagnético ou paramagnético pode ser subtraído dos dados através de amostras de controle.

3.7.3 Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford

O método de análise RBS¹⁰ faz parte de um conjunto de métodos nuclear-espectroscópicos mais amplo denominado genericamente de métodos de análise de materiais por feixe iônico, (IBA - Ion Beam Analysis). É utilizado nesses tipos de métodos feixes de íons (H^+ , He^+ , He^{2+} , etc...) monoenergéticos, com energia da ordem de alguns MeV, dezenas de nA de corrente. Esses feixes são usados para a determinação de composição elementar e perfil elementar em profundidade de filmes finos e materiais em geral.

No retroespalhamento Rutherford, as partículas do feixe de íons colidem elasticamente com os átomos da amostra em estudo. A interação do feixe com a amostra é responsável pelo espalhamento das partículas. Assim, medidas de energia e número de íons retroespalhados possibilitam identificar a composição e o perfil elementar em profundidade dos materiais em geral.

⁹ Do inglês: Vibrating Sample Magnetometer

¹⁰ Do inglês: Rutherford Backscattering Spectrometry

Após a identificação do átomo que está no alvo, é possível determinar sua densidade em átomos/cm² a partir da probabilidade de colisão entre as partículas incidentes e os átomos do alvo. Medindo-se o número total de partículas detectadas, para certo número de partículas incidentes, essa relação é determinada pela seção de choque de espalhamento.

Ao contrário de filmes finos, cuja espessura é aproximadamente constante ao longo da superfície depositada, a quantidade de material sobre as amostras produzidas com o gerador de nanopartículas varia fortemente ao longo dela. Portanto, utilizamos o RBS para determinar a distribuição de espessuras sobre a amostra.

Os espectros obtidos para cada amostra foram analisados utilizando os programas SIMNRA e MultiSIMRA. A partir de informações iniciais sobre a composição e estrutura de camadas, o software MultiSIMRA aplica algoritmos para encontrar um modelo particular que se ajuste para espectros obtidos em diferentes condições experimentais (energia e geometria de detecção) de uma amostra. A simulação dos espectros é realizada pelo software SIMNRA. O procedimento de ajuste é feito otimizando a função X^2 , a qual está associada com as diferenças entre as frequências observadas e esperadas para certo evento. O resultado final é obtido para o modelo que apresenta a melhor combinação possível com os dados experimentais e que minimize a função X^2 (MultiSIMNRA) [49].

Todas as medidas de RBS foram realizadas no Laboratório de Análise de Materiais por Feixes Iônicos (LAMFI) localizado no Departamento de Física Nuclear do IFUSP. O equipamento utilizado consiste de um acelerador do tipo Pelletron-Tandem, modelo 5SDH (NEC - National Electrostatic Corporation). As medidas foram feitas em todas as amostras utilizando um feixe de He⁺ com energia de 2,2 MeV com detectores nas posições 170° e 120°.

3.7.4 Difração de Raios X

A difração de raios X (XRD¹¹) é uma poderosa ferramenta amplamente utilizada na determinação de características da estrutura cristalina de materiais como: tipo de estrutura, identificação de materiais desconhecidos, orientação de monocristais, orientação cristalográfica preferencial de policristais, grau de ordenamento químico, defeitos, tensões, etc. É um fenômeno de interação entre radiação eletromagnética (raios X) e a matéria ordenada. Para a ocorrência de difração é necessário que o comprimento de onda da radiação

¹¹ Do inglês: X Ray Diffraction

incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado (da ordem de angstroms).

Para obter informações sobre a estrutura cristalina das nanopartículas, medidas de difração de raios X foram realizadas. O instrumento utilizado neste trabalho foi um DR8 Advance da Bruker que pertence ao Laboratório de Cristalografia do IFUSP. As medidas foram realizadas por mim com o auxílio do técnico Tarsis M. Germano. O feixe de raios X utilizado corresponde ao Cu- $k\alpha$ ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$). Os padrões de difração das amostras foram comparados com a base de dados padrão JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*), o qual contém informações sobre uma enorme variedade de elementos e ligas policristalinas.

A escolha correta do modo de operação usado em difração de raios X é de fundamental importância para a análise das propriedades estruturais principalmente em se tratando de NPs [11]. As nanopartículas possuem a intensidade dos picos de difração relativamente baixos e estrutura preponderantemente desordenada. Nesse caso, é preciso escolher um modo de medida onde os picos das NPs sejam mais evidentes. As medidas foram feitas fixando o ângulo de incidência da amostra em $2,5^\circ$, nesse modo o espelho de Göbel atua como "monocromador". Esse modo é ideal para identificar a estrutura cristalina das nanopartículas.

3.7.5 Espectroscopia no Ultravioleta e Visível (UV - Vis)

A caracterização no Ultravioleta e Visível (UV-Vis) das amostras foi realizada no Laboratório de Cristais Iônicos, Filmes Finos e Datação (LACIFID) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo, em um Espectrofotômetro CARY 500 UV.

As medidas de UV-Vis nos apresentam como resultado o espectro de absorbância das amostras, permitindo assim uma caracterização óptica das mesmas. Para a realização das medidas, um feixe de luz monocromático incide sobre a amostra, e um detector é responsável por medir quanto do feixe foi absorvido pela amostra.

Para a realização das medidas de absorbância as NPs foram depositadas sobre uma lamínula de vidro, de forma que o substrato não afetasse as medidas; foi tomado também espectro do substrato sem NPs. Procurou-se fazer a medida na região central das lamínulas para uma distribuição de material mais homogênea.

3.7.6 Dispositivo Supercondutor de Interferência Quântica

Um SQUID¹² é um dispositivo supercondutor de interferência quântica extremamente sensível para leitura de campo magnético. Este é constituído por um circuito semiconductor fechado com uma ou duas junções Josephson, sendo estas junções utilizadas para medir a corrente elétrica induzida em um anel supercondutor devido a variação de fluxo magnético gerada pela amostra, podendo esta corrente ser relacionada ao momento magnético das mesmas.

Nas medidas feitas neste trabalho foi utilizado um equipamento comercial MPMS XL fabricado pela Quantum Design, localizado no Departamento de Física dos Materiais e Mecânica no Instituto de Física da USP. Este possui capacidade de se medir em baixas temperaturas, sendo permitida uma variação de 1,8 a 400 K. Uma bobina supercondutora, imersa em He líquido, gera um campo magnético de até 70 kOe (7 T).

Cada valor de momento magnético é obtido através de uma sequência de medidas em função da posição da amostra, gerando-se uma curva característica. Uma vez medido, o software de aquisição faz um ajuste da curva obtendo o valor desejado e sua respectiva incerteza. As amostras são fixadas na haste do equipamento com "canudinhos de plástico", os quais apresentam baixo sinal de ruído, além de serem facilmente manipulados e baratos.

¹² Do inglês: Superconducting Quantum Interference Device

Capítulo 4: Resultados experimentais e Análise dos Dados

Neste capítulo encontram-se os resultados experimentais relativos às nanopartículas de Co@Cu produzidas pelo gerador de NPs e o canhão de *magnetron sputtering* radial. Estes resultados estão intimamente vinculados com o desenvolvimento do sistema como um todo. Determinamos, a partir destas análises, a morfologia dos objetos, as taxas de deposição e suas propriedades magnéticas. Além disso, informações sobre a variação destes parâmetros com relação às variáveis do sistema também foram investigadas.

A seção 4.1, apresenta os resultados do estudo sobre o efeito das dimensões do MSR na quantidade de material depositado no substrato. Na seção seguinte, a análise morfológica dos objetos utilizando um TEM. Todas estas técnicas estão descritas de forma sucinta na seção 3.7.

4.1 Redução da quantidade de cobre que forma um filme sobre o substrato

No sistema MSR, o tubo de cobre utilizado possui um diâmetro de 2,6 cm. A análise feita no tubo por SEM - EDS resultou em apenas este elemento em sua composição (figura 4.1). Como dito na seção 3.6, o ímã é usado para confinar o plasma dentro do tubo, minimizando a região do tubo de cobre que fornece o material depositado diretamente no substrato. Apesar disso, essa quantia ainda era alta, formando um filme fino de cobre sobre o substrato. O objetivo é produzir amostras contendo apenas nanopartículas Co@Cu sem o cobre que forma um filme sobre o substrato ou minimizar ao máximo essa quantidade de cobre.

Figura 4.1 Espectro de EDS do tubo de cobre utilizado no MSR.

4.1.1 Análise da taxa de deposição do cobalto e cobre

Os resultados das primeiras amostras analisadas por RBS apresentaram uma grande quantidade de cobre, superior ao cobalto. Com a finalidade de diminuir o cobre que forma um filme fino sobre o substrato, a abertura do tubo foi reduzida para 1,2 cm de diâmetro (mínimo para não haver interferência na deposição do material que sai do gerador), vide figura 4.2.

Figura 4.2 Esquema do canhão de *sputtering* radial, abertura com: a) diâmetro do tubo de 2,6 cm e b) a constrição com furo central de 1,2 cm.

Foram preparadas duas séries de amostras, C e S, com e sem a constrição, respectivamente. Na tabela 4.1 encontram-se os valores dos parâmetros utilizados na produção das amostras. Para cada série foram produzidas três amostras numeradas de 1 a 3, contendo nanopartículas de NPs de Co, Co@Cu com filme de Cu e apenas filme de Cu, tabela 4.2.

Tabela 4.1 Informações gerais das condições de deposição usando a abertura circular plana (AP).

Condições de deposição		Parâmetros do gerador	Parâmetros do MSR
Abertura: AP	Fluxo: 80 sccm	Potência: 40 W	Potência: 5 W
Substrato: Si	$P_{\text{côpo}}$: 840 Torr	Corrente: 160 mA	Corrente: 25 mA
Tempo: 15 min	$P_{\text{câmara}}$: 4,5 mT	Vtagem: 226 V	Vtagem: 254 V

Tabela 4.2 Especificação da nomenclatura das amostras para melhor compreensão do texto.

Nomenclatura das amostras	
Série	Numeração
S: sem constrição	1: CoNPs
C: com constrição	2: Co@CuNPs + filme de Cu
	3: Filme de Cu

Para as amostras C2 e S2 é possível fazer apenas um estudo qualitativo da sua composição, já que há uma enorme dificuldade em definir na simulação dos espectros de RBS a constituição das camadas que formam cada amostra. Os dois elementos químicos terem massa atômica aproximadamente igual¹³, é outro obstáculo para simular a densidade de átomos de Co e Cu. Na figura 4.3 são apresentados os dois espectros de RBS para as amostras C2 e S2, com e sem a constrição na extremidade do tubo de cobre. Como citado acima, não há como distinguir com clareza os dois elementos químicos, principalmente no espectro da amostra S2 que possui uma quantidade enorme de cobre depositado.

Figura 4.3 a) esquema da deposição das amostras e b) espectros de RBS das amostras C2 e S2.

Para investigar a ação da constrição sobre a deposição de Co e Cu, é necessário examinar os espectros de RBS das amostras contendo cada elemento isolado. Na figura 4.4a, estão os espectros das amostras C1 e S1, apenas com nanopartículas de cobalto. Através dos espectros é possível afirmar que a diminuição da abertura do tubo não influencia na taxa de deposição do material que sai do gerador, visto que a intensidade dos espectros é praticamente a mesma. Vale ressaltar que esse resultado é para a AP do gerador. Para evitar essa

¹³ Massa atômica: Co ~ 58,9 u; Cu ~ 63,5 u

interferência é necessário, por exemplo, usar uma abertura que colime a saída do material de forma a não colidir com as bordas da constrição.

Figura 4.4 Espectros de RBS das amostras com e sem a constrição no tubo de cobre juntamente com o esquema de deposição das amostras: a) C1 e S1, com CoNPs e b) C3 e S3, com o cobre depositado diretamente no substrato. Os espectros estão com uma magnificação na região de interesse.

A deposição direta de cobre sobre o substrato (amostras C3 e S3) tem forte ligação com o diâmetro de abertura do tubo. Comparando os espectros da figura 4.4b, é difícil avaliar se os 3 nm de cobre é apenas casca das NPs ou também é um filme fino como na amostra sem a constrição. Há uma queda de aproximadamente 85% na deposição de cobre usando a constrição (reduz a abertura do tubo pela metade). A expectativa é que em trabalhos futuros essa disposição diminua em 100%.

4.1.2 Estrutura cristalina

Para estudar a estrutura cristalina das nanopartículas as amostras das séries S e C foram analisadas por XRD em baixo ângulo. As medidas foram realizadas de 30° a 68° , a cada $0,05^\circ$, medindo 4 segundos por ponto e fixando o ângulo de incidência em $2,5^\circ$. A tensão aceleradora era 40 kV e a corrente do feixe 30 mA.

A figura 4.5, ilustra os difratogramas relativos às amostras produzidas. Desta figura nota-se que não há diferença entre as amostras C1 e S1, isso era esperado uma vez que, com tubo de cobre desligado sua abertura não tem influência sobre a estrutura cristalina das NPs. Tanto essas amostras quanto a C2 não apresentam picos de difração.

A ausência de picos característicos das nanopartículas indica o baixo grau de cristalinidade. Isso se deve a forma como ocorre o processo de condensação: a partir da aglomeração de objetos menores. As nanopartículas são formadas de objetos menores com planos cristalinos orientados em direções diferentes.

Comparando as amostras C3 e S3, a amostra sem a constrição possui uma maior cristalinidade devido à espessura homogênea do filme de cobre depositado. Nesse caso, a amostra S3 possui um filme de Cu mais espesso e consequentemente melhor cristalinidade. O mesmo ocorre com a amostra S2 (Co@Cu+filme de cobre), na qual os picos de difração correspondem ao filme de cobre e não ao revestimento das NPs. Os dados de XRD (figura 4.5) mostram a presença dos picos de difração Cu (111) e Cu (200) em $43,3^\circ$ e $50,5^\circ$, respectivamente.

Figura 4.5 Difratoograma de XRD das amostras depositadas a) sem a constrição b) com a constrição no tubo de cobre. (1) CoNPs, (2) Co@CuNPs + filme de Cu e (3) Filme de Cu.

4.1.3 Propriedades Magnéticas

Foram feitas medidas magnéticas nas quatro amostras com nanopartículas de Co e Co@Cu, com e sem a constrição. As curvas de histerese foram obtidas em temperatura ambiente, realizando-se medidas com um passo de 100 Oe para campos $|H| > 1000$ Oe e de 10 Oe para $-1000 \text{ Oe} < H < 1000 \text{ Oe}$, utilizando-se de 1 segundo por ponto. O campo máximo utilizado foi de 10 kOe. Curvas de histerese também foram medidas para uma amostra de controle (contendo substrato com ou sem a deposição extra de cobre). Com estas, o efeito diamagnético do substrato foi subtraído da curva original. Como as NPs são aproximadamente esféricas, elas apresentam ausência de eixos preferenciais de magnetização.

Assim, as curvas foram obtidas para o campo magnético orientado apenas no plano da amostra.

Na figura 4.6, encontram-se curvas de histerese para as amostras, com e sem a constrição. Como era esperado, não há diferença entre as curvas de histerese das amostras C1 e S1, pois o MSR não está ligado e a constrição não interfere na estrutura cristalina e na taxa de deposição do material que sai do gerador. A partir desta imagem, nota-se uma diferença entre os pares de histerese das amostras contendo apenas nanopartículas de Co (C1 e S1) e as com Co@Cu (C2 e S2). Nas amostras C1 e S1, as partículas magnéticas não estão isoladas e acabam formando aglomerados (objetos maiores) durante a deposição no substrato. Isto pode ser visto através das curvas de histerese, que são mais verticais para essas amostras.

Figura 4.6 Curvas de histerese para as amostras com CoNPs e Co@CuNPs, com e sem a constrição no tubo.

A redução da taxa de cobre depositada diretamente no substrato não influenciou nas propriedades magnéticas das nanopartículas Co@Cu. Nas amostras, C2 e S2, as nanopartículas foram inseridas em uma matriz de Cu (a parte depositada diretamente no substrato) diluindo-as significativamente, impedindo a formação de aglomerados. Com isso, as estão partículas isoladas e consequentemente com tamanhos menores em relação aos aglomerados das amostras C1 e S1, o que pode ser observado através das curvas de histerese menos acentuadas. Na seção 4.2.3, serão discutidos os resultados para a variação do tamanho das partículas em função da potência aplicada no MSR, que são obtidos através da simulação das curvas de histerese.

4.2 Influência da potência aplicada no MSR sobre as amostras produzidas

Nesta seção é apresentado o estudo da relação entre potência aplicada no MRS e distribuição de material no substrato, morfologia e propriedades magnéticas das nanopartículas.

A potência aplicada no MRS influencia diretamente na espessura do revestimento das nanopartículas e também no cobre depositado diretamente no substrato. Entretanto, a relação desta potência com o material que sai do gerador e é depositado no substrato era desconhecida. Essa relação foi investigada através das técnicas de TEM, RBS e VSM. Para este estudo foram produzidas quatro amostras, uma com CoNPs e três amostras com Co@CuNPs, variando a potência do MSR, 3W (15 mA), 6W (30 mA), 9 W (40 mA) e 15 W (50 mA). A tabela 4.3 apresenta os parâmetros referentes às deposições das amostras usando a constrição no tubo de cobre.

Tabela 4.3 Condições de deposição das amostras variando a potência aplicada no MSR.

Condições de deposição		Parâmetros do gerador	Parâmetros do MSR
Abertura: AP	Fluxo: 80 sccm	Potência: 40 W	Potência: 3, 6, 9 e 15 W.
MSR: c/ constrição	P _{copo} : 840 Torr	Corrente: 160 mA	Corrente: 15, 30, 40 e 50 mA
	P _{câmara} : 4,5 mT	Voltagem: 226 V	Voltagem: 198, 207, 215 e 218 V

4.2.1 Composição das amostras analisadas por RBS

Devido a dificuldade em analisar os espectros de RBS das amostras com nanopartículas Co@Cu pois os elementos têm massas atômicas aproximadamente iguais (sobreposição dos picos de energia), seção 4.1.1, o alvo de Co do gerador foi substituído por Ag (núcleo das NPs). A prata tem uma massa atômica maior¹⁴ em relação ao cobre e assim os picos de energia não se sobrepõem.

As amostras foram produzidas seguindo as condições da tabela 4.3, mantendo a potência de 40 W e 80 sccm de fluxo do argônio no gerador e variando a potência do MSR, de 0 W a 9 W. Também foram produzidas amostras contendo apenas o cobre que é depositado diretamente no substrato. Para análise no RBS é preciso uma quantidade maior de material no substrato em relação ao TEM. Assim, o tempo total de deposição foi de 10 minutos e o substrato utilizado foi o silício. As medidas foram feitas em todas as amostras utilizando um feixe de He⁺ com energia de 2,2 MeV. Os espectros foram obtidos com os detectores nas posições 170° e 122°.

¹⁴ Massa atômica: Co ~ 58,9 u; Cu ~ 63,5 u e Ag ~ 107,9 u

As figura 4.7-9 ilustram os espectros de RBS, os pontos são dados experimentais e a linha continua é o ajuste usando o programa MultiSINMRA que melhor se adapta a todos os dados experimentais da amostra. Nas 4.7-9b estão os seus respectivos perfis de profundidade. As duas linhas no gráfico representam os limites mínimo e máximo definidos pelas incertezas calculadas com base na significância estatística de todos os espectros. O perfil de profundidade é dado pelo MultiSINMRA em TFU (10^{15} átomos/cm²). Para melhor compreensão dos resultados, os dados foram convertidos para nanômetros, visto que o tamanho das partículas e a espessura de filmes finos são dados nessa unidade. Os coeficientes de conversão são: 10^{15} átomos/cm² igual a: 0,1711 nm, 0,1179 nm, 0,2008 nm para Ag, Cu e Si, respectivamente.

A figura 4.7 apresenta os resultados obtidos com o MultiSINMRA para a amostra contendo apenas nanopartículas de Ag. Nesta amostra, tem-se uma concentração maior de silício na superfície e a prata mais embaixo. Como a energia cinética das nanopartículas ao atingir o substrato é consideravelmente baixa, pois corresponde a energia do escoamento do fluxo de gás (3.2.1). Essa inconsistência pode ser explicada devido à largura do feixe de íons (0,3 mm) ser muito grande comparada ao tamanho de uma partícula. Com isso, o feixe abrange uma área maior com espaços vazios (silício) entre as partículas. Além disto, deve se considerar também que o silício tem uma forte tendência em migrar para a superfície. Durante os ajustes destes espectros, tentou-se acrescentar oxigênio para verificar a existência de oxidação de superfície, porém os ajustes evoluíram novamente para esta solução com silício na superfície, o que reforça esse resultado.

Figura 4.7 Amostra Ag: Espectros de RBS , os pontos são dados experimentais e a linha continua é o ajuste usando o programa MultiSINMRA e perfil de profundidade obtido.

A figura 4.8 apresenta os resultados das amostras contendo apenas o filme de cobre analisadas por RBS. De acordo com o perfil de profundidade, o cobre tende a ficar na superfície do substrato diferentemente da prata. Nota-se aqui também, uma forte presença de silício na superfície da amostra, devido a pouca quantidade de cobre depositado no substrato. Para as amostras com 3W, 6W e 9W, a espessura do filme de cobre é igual a 1,3 nm, 3,0 nm e 5,2 nm, respectivamente. Para essas espessuras, o cobre depositado não forma um filme contínuo deixando o substrato de silício descoberto em muitas regiões.

Na figura 4.8c, o perfil de profundidade da amostra de Cu(9W) indica 100% de silício na superfície da amostra. Isto significa que não há cobre na superfície, havendo uma forte interdifusão entre os dois elementos. Nesse caso, novamente se verifica a forte tendência de migração do silício para a superfície.

Figura 4.8 Amostras: a) Cu(3W), b) Cu(6W) e c) Cu(9W) Espectros de RBS, os pontos são dados experimentais e a linha contínua é o ajuste usando o programa MultiSINMRA e perfil de profundidade obtido.

As amostras Ag@Cu (3W, 6W e 9W), figura 4.9 formam um sistema mais complexo de se analisar. Essas amostras são compostas tanto pelo cobre que reveste as partículas quanto o que forma o filme sobre o substrato (figura 4.3b). No entanto, nota-se que o padrão das amostras com nanopartículas de Ag e das com filme de Cu se repete nas amostras Ag@Cu. A

espessura do cobre se mantém em relação as amostras com apenas cobre, mas há um comportamento não previsto, com a quantidade de prata diminuindo a medida que a potência no MSR aumenta: Ag@Cu(3W) (26 nm e 1,3 nm), Ag@Cu(6W) (5,0 nm e 3,0 nm) e Ag@Cu(9W) (1,5 nm e 5,2 nm).

Figura 4.9 Amostras: a) Ag@Cu(3W), b) Ag@Cu(6W) e c) Ag@Cu(9W) Espectros de RBS, os pontos são dados experimentais e a linha contínua é o ajuste usando o programa MultiSINMRA e perfil de profundidade obtido.

A figura 4.10 ilustra a junção de todos os espectros de RBS (para um detector) das amostras produzidas variando a potência aplicada no MSR. Desta figura, é possível notar a clara diminuição na taxa de deposição da Ag com o aumento da potência aplicada no cobre. Isto reforça os resultados anteriores, de que a potência interfere na quantidade de material que sai do gerador e é depositado no substrato. A diminuição do material que forma o núcleo começa a partir de 6 W e acontece de forma brusca de 3 W para 6 W, cerca de 80%.

O que causa a diminuição na taxa de deposição do material que forma o núcleo das nanopartículas ainda não está esclarecido. Uma hipótese é que os aglomerados que saem do gerador estejam ionizados e assim, sejam atraídos pela diferença de potencial aplicada no alvo de cobre do MSR, ficando mais evidente com o aumento da corrente. Outra hipótese é que o aumento da densidade de átomos no tubo (proporcional a corrente) cria uma região de

turbulência dificultando a passagem desse material pelo tubo. A segunda hipótese se mostra mais provável, porém ainda não há uma maneira de confirmá-la.

Figura 4.10 Espectros de RBS das amostras com AgNPs e AgCuNPs variando a potência do MSR. Os espectros estão com uma magnificação na região de interesse.

4.2.2 Morfologia e composição das nanopartículas por TEM

Esta seção é destinada ao estudo da morfologia, distribuição de tamanhos e composição das nanopartículas em função da potência aplicada no MSR. As quatro amostras foram preparadas sobre grades de cobre recobertas com um filme de carbono nas condições de deposição da tabela 4.3. O tempo de deposição foi relativamente curto, apenas 1 min. Um TEM de alta resolução foi utilizado para obter informação morfológica, tamanho, distribuição e composição química de nossas amostras.

Primeiramente, as amostras foram analisadas no HRTEM. Uma sequência de mais de 10 imagens foi obtida para cada amostra. As figura 4.11a-c ilustra algumas delas correspondentes a amostra contendo apenas nanopartículas de Co em diferentes magnificações. Esta amostra será usada como referência na análise da espessura do revestimento de cobre. Foram analisadas várias imagens de TEM para determinar seu respectivo histograma. O número total de partículas, $N \sim 150$ partículas, foi contabilizado

utilizando o software Image-J. A figura 4.11d ilustra o histograma de tamanhos das nanopartículas e o ajuste dos dados experimentais através de uma distribuição lognormal. O valor do diâmetro mediano é $D_m = 9,0$ nm com dispersão de $w = 0,15$. Usando estes valores, o tamanho médio das nanopartículas de Co é $\langle D \rangle = 9,1 \text{ nm} \pm 1,2 \text{ nm}$.

De acordo com as imagens da figura 4.11, nota-se também que há uma diferença entre o centro (região mais escura) e a borda das nanopartículas. A diferença na coloração explica-se pelo fato de que tanto em partículas pequenas quanto nas bordas das maiores, o feixe de elétrons pode atravessar menos massa, portanto elas ficam mais claras nessas regiões¹⁵. Em certas regiões a coloração mais escura se deve a sobreposição de partículas.

Figura 4.11a - c) Imagens HRTEM das nanopartículas de Co. A barra de escala representa 50 nm, 20 nm e 5 nm, respectivamente e d) Histograma da distribuição dos diâmetros das nanopartículas com ajuste lognormal. Diâmetro médio igual a $\langle D \rangle = 9,1 \text{ nm} \pm 1,2 \text{ nm}$.

Algumas imagens correspondentes as amostras com nanopartículas de Co e Co@Cu(3W, 9W e 15W) são apresentadas, respectivamente, na figura 4.12. Através das figuras é possível observar a evolução na quantidade de cobre depositado diretamente no substrato (mais claro), ficando mais evidente nas imagens da figura 4.12d (maior potência

¹⁵ Pequenas diferenças de luz e sombra na imagem do TEM (contraste) ocorrem devido à absorção de elétrons pelo material, relacionados a sua composição e espessura.

aplicada no MSR – amostra Co@Cu(15W)). Esse material não chega a formar um filme fino contínuo devido ao curto tempo de deposição, mas já dificulta diferenciar nas imagens da amostra Co@Cu(15W) as nanopartículas Co@Cu do cobre depositado diretamente no substrato.

Figura 4.12 Imagens TEM em diferentes magnificações das amostras: a)Co, b)Co@Cu(3W), c) Co@Cu(9W) e d) Co@Cu(15W). A barra de escala representa 50 nm, 20 nm e 5 nm, respectivamente.

Na figura 4.12 observa-se comparativamente um pequeno aumento no tamanho das partículas de acordo com a variação da potência aplicada no MSR e em relação às CoNPs, dado pelo revestimento do cobre. Ainda que, as nanopartículas apresentem uma diferença na coloração da borda, não é possível afirmar que são Co@Cu (núcleo@casca), pois essa distinção também é um efeito da interação do feixe de elétrons com a amostra.

A figura 4.13 ilustra a imagem HRTEM de uma nanopartícula cristalina da amostra Co@Cu(3W) e sua transformada de Fourier (FFT). Ainda que, a imagem FFT apresente pontos de alta intensidade, não é possível distinguir com clareza os planos cristalográficos da partícula referentes ao cobalto e cobre (massa atômica aproximadamente igual).

Figura 4.13 Imagem HRTEM de uma nanopartícula Co@Cu(3W) cristalina e padrão de difração de elétrons obtido por transformada de Fourier (FFT) realizada em imagens TEM. A barra de escala representa 5 nm.

Nas imagens TEM de alta resolução (figura 4.11-4.13), nota-se que as nanopartículas são formadas por aglomerados de outras NPs com planos cristalinos orientados em direções diferentes. O processo de condensação ocorre a partir da aglomeração de objetos menores. Como a resolução desse microscópio já é alta para essa escala, então é possível distinguir entre estes objetos. Talvez, se o TEM fosse capaz de ir a uma magnificação ainda maior, ficaria ainda mais evidente a presença das nanopartículas menores aglomeradas entre si, formando os objetos de ~10nm.

No microscópio também foi feito imagens usando o modo STEM – campo escuro. Todas as amostras foram analisadas com essa técnica, incluindo a Co@Cu(6W), vide figura 4.14. Nas figuras 4.14c,d, Co@Cu(9W) e Co@Cu(15W), é possível visualizar com mais nitidez a diferença entre o cobre que reveste as partículas e o que é depositado direto no substrato (granulosidade de fundo). Há também uma diminuição na quantidade de partículas Co@Cu conforme a potência aplicada no MSR aumenta.

Algumas dificuldades foram encontradas com o STEM, pois as amostras são magnéticas, o que causa um desvio do feixe de elétrons. Isto impede focalizações em magnificações mais altas provocando borrões como se a imagem tivesse “queimada”. Devido à baixa resolução das imagens, é difícil dizer se o revestimento do núcleo de cobalto foi uniforme e se as nanopartículas são do tipo núcleo@casca concêntricas.

Figura 4.14 Imagens STEM – modo campo escuro das amostras: a) Co, b) Co@Cu(3W), c) Co@Cu(6W) d) Co@Cu(9W) e e) Co@Cu(15W).

O TEM usado é equipado com um EDX onde se posiciona o feixe de elétrons e adquire o espectro de emissão de raios x. Com ele é possível obter informações da composição da amostra (elementos químicos presentes). Embora o microscópio utilizado não tenha uma boa resolução para análise EDX em uma única nanopartícula, os resultados obtidos através dessa técnica para a composição das nanopartículas foram satisfatórios.

Análises da composição química nas partículas foram realizadas através de HAADF-STEM usando EDX para as amostras Co, Co@Cu(3W) e Co@Cu(15W), onde são mais evidentes as diferenças. Vale ressaltar que esta análise foi feita em todas as amostras em diferentes regiões e obtendo resultados semelhantes.

As medidas foram feitas na amostra de Co apenas para efeito de comparação. Como esperado, o espectro EDX do cobalto possui uma faixa diferenciada apenas na região da partícula (figura 4.15a). O espectro de cobre da amostra Co@Cu(15W) possui maior intensidade em relação a Co@Cu(3W) devido a maior quantidade de cobre na amostra (granulosidade de fundo). Para as amostras Co@Cu(3W) e Co@Cu(15W), há a sobreposição

dos picos referente aos espectros do cobalto e cobre (região destacada nos espectros). Isto evidencia o revestimento das partículas e formação do núcleo@casca, (figura 4.15b,c).

Figura 4.15 Imagens STEM e espectro de EDS na linha de varredura obtidos das amostras:

a) CoNPs, b) Co@Cu(3W) e c) Co@Cu(15W)

4.2.3 Propriedades Ópticas

A figura 4.16 ilustra os espectros de absorvância referente às amostras contendo nanopartículas Co, Co@Cu(3W) e Co@Cu(6W)), dos filmes de cobre (3W e 6W) e do substrato (laminula de vidro). Como previsto, as amostras com nanopartículas de cobalto não

apresentam uma banda de absorbância, característica de ressonância plasmônica, específica desse material, já que o Co não possui propriedades ópticas observadas em metais nobres. O espectro da amostra contendo apenas nanopartículas de Co exibe um comportamento distinto em relação aos outros. Esse espectro possui um pico de ressonância após o do substrato, entre 200 e 360 nm, que está no limite de resolução do equipamento (250 nm). Não sabemos ao certo a causa desse fenômeno.

A potência aplicada no MSR tem um impacto sobre a magnitude de absorbância, uma vez que, a absorbância depende da distância percorrida e da densidade de material no meio. Consequentemente, a variação da potência altera estas duas grandezas, como pode ser observado comparando os espectros com 3 W e 6 W de potência. No espectro das amostras Co@Cu(3W), Co@Cu(6W) e seus respectivos filmes de Cu, podemos observar uma banda bem definida de extinção que se inicia por volta de 580 nm. Essa banda é específica de um filme fino de cobre como mostra a simulação apresentada na figura 4.17b.

Figura 4.16 Espectro de absorbância do substrato (laminula de vidro), das amostras com nanopartículas de Co, Co@Cu(3W) e Co@Cu(6W) e dos filmes de Cu(3W) e Cu(6W).

Com o intuito de compreender a resposta óptica de estruturas nanométricas, foram feitas simulações para um filme de Co e Cu com 30 nm de espessura cada e para nanopartículas de Co e Cu com 10 nm de diâmetro. A figura 4.17 apresenta as simulações dos coeficientes de absorção para os filmes e NPs. Para o cobalto, a simulação das nanopartículas e os espectros das amostras comportam-se de forma similar comprovando a existência de nanopartículas de Co nas amostras analisadas (figura 4.17a).

Figura 4.17: Simulação da resposta óptica para: a) filme de Co e Cu com 30 nm de e b) NPs de Co e Cu com diâmetro de 10 nm.

Para o cobre, a simulação do filme e os dados experimentais coincidem. Ambos possuem uma banda de absorção por volta de 600 nm. A simulação para nanopartículas de Cu apresenta um pico de ressonância plasmônica em 565 nm como mostra a figura 4.17b. Esse pico também aparece nos espectros das amostras Co@Cu, o que prova a existência de nanopartículas magnetoplasmônica.

4.2.4 Propriedades magnéticas

Para análise magnética, foram produzidas amostras seguindo as condições da tabela 4.3, mantendo a potência de 40 W e 80 sccm de fluxo no gerador e variando a potência do MSR, de 0 W a 9 W. O tempo total de deposição foi de 10 minutos e o substrato utilizado foi o silício. Com o intuito de analisar o efeito da oxidação do núcleo magnético das nanopartículas, as amostras foram medidas em três etapas:

- 1º: VSM (curvas vermelhas) – medida feita logo após a produção da amostra.
- 2º: SQUID (curvas azuis) – medida feita um mês após a produção das amostras
- 3º: VSM (curvas pretas) – medida refeita dois meses após a produção das amostras.

As curvas de histerese obtidas no VSM foram a temperatura ambiente, realizando-se medidas com um campo máximo de 10 kOe. No SQUID as curvas foram obtidas a 300 K e

5 K aplicando um campo baixo de 50 Oe. Curvas de histerese também foram medidas para uma amostra de controle (contendo substrato com ou sem a deposição extra de cobre). Com estas, o efeito diamagnético do substrato foi subtraído da curva original.

Na figura 4.18 encontram-se curvas de magnetização normalizadas para as amostras produzidas variando a potência aplicada no MSR (primeira medida realizada no VSM). A partir destes gráficos, nota-se que as curvas de histerese ficam menos acentuadas à medida que a potência aplicada no MRS aumenta. Nas amostras com nanopartículas Co@Cu o núcleo magnético é revestido impedindo que haja interação com núcleos de outras partículas e impedindo a formação de aglomerados (objetos maiores).

Figura 4.18 a) Curvas de histerese para as amostras com CoNPs e Co@CuNPs, variando a potência aplicada no MSR (primeira medida realizada no VSM) b) Ampliação da figura (a).

Outra característica de grande relevância nas amostras é o diâmetro médio das partículas, pois a partir de certo diâmetro crítico as partículas passam de regime multidomínio para monodomínio. Guimarães [50] afirma que partículas esféricas de Co possuem um diâmetro crítico de 70 nm, isto é, partículas com diâmetros menores encontra-se em um regime monodomínio. Partículas monodomínio podem ter comportamento superparamagnético. Em nossas partículas o núcleo de cobalto tem diâmetro inferior ao diâmetro crítico.

A magnetização de um sistema de nanopartículas magnéticas (em regime superparamagnético) com uma distribuição de tamanhos pode ser descrita pela combinação da função Langevin e dos parâmetros da distribuição de tamanhos (função densidade de

probabilidade (PDF¹⁶) [51]. Os parâmetros a serem ajustados nesse caso são: o número de aglomerados magneticamente ativos N , diâmetro médio D_m e a sua dispersão w , m_T o momento magnético total da amostra e $x = \mu_0 M_s \pi D^3 H / 6 k_B T$, temos

$$m_T(H, T) = N_T \int_0^\infty \frac{x k_B T}{\mu_0 H} \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right] PFD(D) dD \quad 4.1$$

$$\text{onde } PFD(D) = \frac{1}{w\sqrt{2\pi}} \frac{1}{D} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log(D/D_m)}{w} \right)^2 \right].$$

Com os valores de momentos magnéticos calculados para cada diâmetro pré-determinado foi possível utilizar a função de Langevin e assim, assinalar a respectiva curva desta função. Por fim, com a realização destas simulações foi possível comparar as curvas teóricas e analisar a sua correspondência com os dados experimentais, verificando para cada amostra o melhor ajuste com relação à curva real para o diâmetro simulado D_m , desta forma, realizar uma boa estimativa sobre as dimensões das NPs do sistema. Todas as simulações das curvas de $m(H)$ demonstradas neste trabalho foram realizadas utilizando-se do conjunto de ferramentas e recursos presentes no software OriginPro 8.5.

Os resultados obtidos para as curvas de $m(H)$ das nanopartículas NPs magnéticas revestidas por cobre estão expressos na. Para uma melhor visualização, os dados experimentais e as simulações são apresentados separadamente por amostra, a fim de observar com mais clareza os resultados obtidos.

Analizando os resultados da primeira medida feita no VSM (curva de histerese - vermelha). Os ajustes das curvas mostram que o diâmetro magnético das partículas diminui com a potência aplicada no MSR até 6 W e depois aumenta com 9 W. Para a amostra com apenas cobalto: $D_m = 6,7$ nm com $w = 0,1$; Co@Cu(3W): $D_m = 4,7$ nm com $w = 0,3$; Co@Cu(6W): $D_m = 4,5$ nm com $w = 0,3$ e para a amostra Co@Cu(9W) temos, $D_m = 5,3$ nm com $w = 0,1$.

As nanopartículas de Co possuem maior tamanho devido à interação com outras partículas, formando aglomerados. Para as NPs Co@Cu(3W e 6W) o tamanho do núcleo magnético diminui devido ao seu revestimento de cobre que reduz a aglomeração do cobalto. Na amostra Co@Cu(9W), o diâmetro do núcleo magnético aumenta indicando que o núcleo das partículas foi revestido e que essa casca protege o cobalto da oxidação, além de dilui-las

¹⁶ Do inglês Probability Density Function

em uma matriz de cobre. Outro dado importante é o decréscimo do valor da dispersão, evidenciando que as nanopartículas estão menos aglomeradas devido ao cobre.

Figura 4.19 Curvas de magnetização $m(H)$ simuladas (ciano) para o regime superparamagnético, sobrepostas às curvas experimentais (vermelho – vsm, preto – squid e azul – vsm refeito) correspondentes às amostras: a) Co, b) Co@Cu(3W), c) Co@Cu(6W) e d) Co@Cu(9W). As linhas finas correspondem aos ajustes teóricos.

Comparando as três medidas, é possível fazer uma análise da taxa de oxidação em função do tempo de exposição da amostra ao ambiente. Nas curvas de histerese das amostras com nanopartículas Co@Cu, a magnetização e o diâmetro médio ficaram mais próximos da primeira medida realizada no VSM.

A figura 4.20 apresenta as curvas de histerese obtidas no SQUID a 300 K e 5K para as amostras Co e Co@Cu. De acordo com os gráficos, com exceção da amostra Co@Cu(9W), as nanopartículas possuem um comportamento superparamagnético apenas em temperatura ambiente. Além da coercividade acima de 1 kOe, as curvas também apresentam *exchange*

bias a 5 K. As curvas de histerese da amostra com 9 W de potência tem uma magnetização menor e mais ruído em relação as outras amostras devido a redução da quantidade de cobalto presente. Ainda assim, as duas curvas são semelhantes, confirmando a proteção contra a oxidação e a formação de aglomerados.

Figura 4.20 Curvas de histerese medidas no SQUID a 300 K (preto) e 5 K (vermelho) correspondentes as amostras: a) Co, b) Co@Cu(3W), c) Co@Cu(6W) e d) Co@Cu(9W).

A figura 4.21 mostra as medidas de magnetização em função da temperatura no modo ZFC-FC, obtidas para as amostras produzidas variando a potência aplicada no MSR.. Nelas podemos observar duas temperaturas características: temperatura de irreversibilidade (T_{irr}) e temperatura de bloqueio (T_B). A primeira é marcada pela união entre as duas curvas e acima dela todas as partículas que compõem o sistema estão em regime superparamagnético. Já a segunda pode ser obtida considerando o ponto máximo de uma distribuição de temperaturas de bloqueio, a qual pode ser extraída a partir da derivada da diferença entre as curvas ZFC-FC em relação à temperatura.

As medidas revelam que as amostras possuem temperatura de irreversibilidade abaixo da temperatura ambiente. Essa temperatura marca o ponto em que as curvas ZFC-FC se encontram, indicando que a partir dela todas as partículas estão em regime desbloqueado. Sua

elevação sugere a existência de uma grande distribuição de tamanhos ou, pelo menos, a existência de fortes interações entre as partículas. A proximidade entre as curvas ZFC e FC para um T_{irr} bastante baixo indica uma pequena dispersão e, como consequência, uma interação muito pequena entre nanopartículas.

A amostra Co@Cu(9W) possui a menor temperatura quando comparadas as outras amostras. Assim, é possível dizer que há uma interação menor entre as partículas e o revestimento protege o núcleo magnético da oxidação.

Figura 4.21 Curvas magnéticas ZFC e FC em campo de 50 Oe para as amostras: a) Co, b) Co@Cu(3W), c) Co@Cu(6W) e d) Co@Cu(9W).

Capítulo 5: Conclusão

Este trabalho teve como foco o aperfeiçoamento do gerador de nanopartículas e o desenvolvimento de um sistema capaz de produzir nanopartículas do tipo núcleo@casca, juntamente com o estudo de suas propriedades magnéticas, estruturais e morfológicas.

Foram testadas diferentes aberturas de saída possibilitando a deposição do material de forma homogênea em áreas maiores. As aberturas possuem formato cônico, plano e de grades (600 furos com diâmetros entre 50 μm e 224 μm). A partir da análise morfológica, determinou-se que o tipo de abertura não altera o tamanho e a forma das nanopartículas. Usando abertura cônica, a distribuição de NPs no substrato segue uma distribuição gaussiana com FWHM de 3 mm. Um aumento na largura da distribuição para aproximadamente 7,5 mm foi observado com a abertura plana. Através das grades foi possível obter uma distribuição espacial homogênea de nanopartículas em um substrato de 10 mm. Com isso, o tipo de abertura do gerador de NPs torna-se um parâmetro relevante na produção das amostras.

A entrada de gás foi melhorada visando eliminar possíveis vazamentos que seriam altamente perniciosos à produção das nanopartículas. Com a entrada de gás direcionada para o centro do alvo, o fluxo de gás e material arrancado do alvo é direcionado principalmente para as laterais, produzindo uma camada metálica na borda do teflon usado como *gap*. Isso acarreta em um aumento da corrente inibindo a produção de material com o tempo. Já as deposições com a entrada do gás pela região comumente usada no sistema de *sputtering* foram bastante eficazes, uma vez que a taxa de deposição é maior comparada com a entrada de gás central. O problema dessa configuração está na dificuldade de montagem e, uma vez determinada a entrada do gás pela lateral do copo, ela passou a ser através da peça inferior do gerador, diretamente no *gap*. Com isso, obtemos uma maior reprodutibilidade e facilidade na montagem do sistema. A abertura de plasma fora do *gap*, um dos grandes problemas do equipamento, foi resolvida com essa configuração.

Para o revestimento do núcleo das nanopartículas, foi desenvolvido um *magnetron sputtering* radial colocado na extremidade do gerador. Sua concepção e uso são bastante simples. O sistema possui elevada densidade de átomos “sputterados” podendo revestir as NPs no intervalo de tempo curto e com ele é possível controlar de forma independente a

espessura da casca. Outro foco do trabalho, relacionado com o desenvolvimento deste sistema em si, foi a caracterização morfológica, estrutural e magnética de nanopartículas Co@Cu.

Foi colocada uma constrição na extremidade do cilindro de cobre para diminuir a quantidade de cobre depositado diretamente no substrato. Através de medidas de RBS foi possível afirmar que a constrição não influencia na taxa de deposição do material que sai do gerador, mas tem forte efeito na deposição de cobre diretamente sobre o substrato. Reduzindo a abertura do cilindro pela metade a deposição de cobre tem uma queda de aproximadamente 80%.

Medidas de raios X mostram que as NPs são policristalinas não apresentando nenhum pico de difração. Isso se deve a forma como ocorre o processo de condensação: a partir da aglomeração de objetos menores. As nanopartículas são formadas pela aglomeração de objetos menores com planos cristalinos orientados em direções diferentes. As amostras com a deposição de Cu sem a constrição possuem uma maior cristalinidade devido à espessura homogênea do filme de cobre depositado. Nesse caso, as amostras possuem um filme de cobre mais espesso e conseqüentemente melhor cristalinidade.

Foi realizado um estudo das propriedades magnéticas das nanopartículas, com e sem a constrição. Como era esperado, não há diferença entre as curvas de histerese das amostras contendo NPs de Co, já que nesse caso o tubo não está ligado e a constrição não interfere na quantidade de nanopartículas depositadas. As amostras com Co@CuNPs apresentam um ligeiro aumento na magnetização em relação às amostras contendo apenas nanopartículas de cobalto. Isto mostra que não só o revestimento do núcleo como a inserção das nanopartículas na matriz de cobre influenciam as propriedades estruturais e magnéticas das NPs.

Perspectivas envolvendo este trabalho

- Serão feitos testes com cascas cilíndricas de cobre de dimensões menores para inibir a deposição total de cobre diretamente sobre os substratos.
- Como consideramos que a pressão de base do MSR seja equivalente ao da câmara principal e que é inviável fazer essa medida experimentalmente, será desenvolvida uma simulação numérica para determinar o valor da pressão dentro do canhão de *sputtering* radial.
- Com relação à cristalinidade das amostras, daremos sequência no desenvolvimento do dispositivo com lasers para o tratamento térmico *in situ* das nanopartículas.

Bibliografia

- [1] L. Spanhel, H. Weller, and A. Henglein, "Photochemistry of semiconductor colloids", *A. J. Am. Chem. Soc.*, **109**, 6632, (1987).
- [2] H.-C. Youn, S. Baral, and J. H. Fendler, "'Di-hexadecyl phosphate, vesicle-stabilized and in situ generated mixed cadmium sulfide and zinc sulfide semiconductor particles: preparation and utilization for photosensitized charge separation and hydrogen generation", *J. Phys. Chem.*, **92**, (1988).
- [3] C. F. Hoener, K. A. Allan, A. J. Bard, *et al.*, "Demonstration of a shell-core structure in layered cadmium selenide-zinc selenide small particles by X-ray photoelectron and Auger spectroscopies", *J. Phys. Chem. Rev.*, **96**, 3812, (1992).
- [4] Y. Saito, "Nanoparticles and Filled Nanocapsules", *Carbon*, **33**, 979, (1995).
- [5] S. Kalele, S. W. Gosavi, J. Urban, *et al.*, "Nanoshell particles: synthesis, properties and applications", *Current Science*, **91**, 1038, (2006).
- [6] H. Haberland, "Thin films from energetic cluster impact: A feasibility study", *J. Vac. Sci. Technol. A*, **10**, 3266, (1992).
- [7] G. T. Landi, S. A. Romero, and A. D. Santos, "High density flux of Co nanoparticles produced by a simple gas aggregation apparatus", *Rev Sci Instrum*, **81**, 033908, (2010).
- [8] S. S. K. Kamal, P. K. Sahoo, B. Sreedhar, *et al.*, "Chemical synthesis of Co/Cu core/shell nanocomposites and evaluation of their magnetic properties", *Mater Sci Eng B*, **177**, 1206, (2012).
- [9] J. T. McKeown, Y. Wu, J. D. Fowlkes, *et al.*, "Simultaneous in-situ synthesis and characterization of Co@Cu core-shell nanoparticle arrays", *Adv Mater*, **27**, 1060, (2015).
- [10] I. Egry, D. Herlach, M. Kolbe, *et al.*, "Surface Tension, Phase Separation, and Solidification of Undercooled Cobalt-Copper Alloys", *Adv Eng Mater*, **5**, 819, (2003).
- [11] V. F. G. Lima, "Preparação e caracterização de nanopartículas magnéticas de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt pelo método de agregação gasosa," Instituto de física, USP, São Paulo, 2013.
- [12] H. I. Schlesinger, H. C. Brown, A. E. Finholt, *et al.*, "New Developments in the Chemistry of Diborane and of the Borohydrides .9. Sodium Borohydride, Its Hydrolysis and Its Use as a Reducing Agent and in the Generation of Hydrogen", *J Am Chem Soc*, **75**, 215, (1953).
- [13] M. P. Pileni, "Nanosized particles made in colloidal assemblies", *Langmuir*, **13**, 3266, (1997).
- [14] J. Livage, M. Henry, and C. Sanchez, "Sol-Gel Chemistry of Transition-Metal Oxides", *Prog Solid State Ch*, **18**, 259, (1988).
- [15] H. T. Xu, H. Yang, W. Xu, *et al.*, "Magnetic properties of Ce,Gd-substituted yttrium iron garnet ferrite powders fabricated using a sol-gel method", *J Mater Process Tech*, **197**, 296, (2008).
- [16] Y. P. Sun, H. W. Rollins, and R. Guduru, "Preparations of nickel, cobalt, and iron nanoparticles through the rapid expansion of supercritical fluid solutions (RESS) and chemical reduction", *Chem Mater*, **11**, 7, (1999).

- [17] S. E. Khalafalla and G. W. Reimers, "Preparation of Dilution-Stable Aqueous Magnetic Fluids", *Ieee T Magn*, **16**, 178, (1980).
- [18] D. Caruntu, G. Caruntu, and C. J. O'Connor, "Magnetic properties of variable-sized Fe₃O₄ nanoparticles synthesized from non-aqueous homogeneous solutions of polyols", *J Phys D Appl Phys*, **40**, 5801, (2007).
- [19] Y. C. Qi, Y. B. Zhao, and Z. S. Wu, "Preparation of cobalt oxide nanoparticles and cobalt powders by solvothermal process and their characterization", *Mater Chem Phys*, **110**, 457, (2008).
- [20] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, *et al.*, "Monodisperse FePt nanoparticles and ferromagnetic FePt nanocrystal superlattices", *Science*, **287**, 1989, (2000).
- [21] A. H. Pfund, "Bismuth black and. its applications.", *Rev Sci Instrum*, **1**, 397, (1930).
- [22] C. G. Granqvist and R. A. Buhrmann, "Ultrafine metal particles", *J Appl Phys*, **47**, 2200, (1976).
- [23] Y. W. Du, J. Wu, H. X. Lu, *et al.*, "Magnetic-Properties of Fine Iron Particles", *J Appl Phys*, **61**, 3314, (1987).
- [24] C. Baker, S. K. Hasanain, and S. I. Shah, "The magnetic behavior of iron oxide passivated iron nanoparticles", *J Appl Phys*, **96**, 6657, (2004).
- [25] S. Stoyanov, Y. Huang, Y. Zhang, *et al.*, "Fabrication of ordered FePt nanoparticles with a cluster gun", *J Appl Phys*, **93**, 7190, (2003).
- [26] J.-M. Qiu, J. H. Judy, D. Weller, *et al.*, "Toward the direct deposition of L1₀ FePt nanoparticles", *J Appl Phys*, **97**, 10J319, (2005).
- [27] J.-M. Qiu and J.-P. Wang, "Monodispersed and highly ordered L1₀ FePt nanoparticles prepared in the gas phase", *Appl Phys Lett*, **88**, 192505, (2006).
- [28] R. M. Nielsen, S. Murphy, C. Strebel, *et al.*, "The morphology of mass selected ruthenium nanoparticles from a magnetron-sputter gas-aggregation source", *J Nanopart Res*, **12**, 1249, (2009).
- [29] O. Polonskyi, O. Kylián, M. Drábik, *et al.*, "Deposition of Al nanoparticles and their nanocomposites using a gas aggregation cluster source", *J Mater Sci*, **49**, 3352, (2014).
- [30] G. Ausanio, A. C. Barone, V. Iannotti, *et al.*, "Magnetic and morphological characteristics of nickel nanoparticles films produced by femtosecond laser ablation", *Appl Phys Lett*, **85**, 4103, (2004).
- [31] A. P. Weber, M. Seipenbusch, and G. Kasper, "Application of aerosol techniques to study the catalytic formation of methane on gasborne nickel nanoparticles", *J Phys Chem A*, **105**, 8958, (2001).
- [32] C. Binns, *Nanomagnetism: Fundamentals and Applications* vol. 6: Elsevier, 2014.
- [33] V. Skumryev, S. Stoyanov, Y. Zhang, *et al.*, "Beating the superparamagnetic limit with exchange bias", *Nature*, **423**, 850, (2003).
- [34] Y. Z. Zhou, J. S. Chen, B. K. Tay, *et al.*, "Ni–NiO core-shell nanoclusters with cubic shape by nanocluster beam deposition", *Appl Phys Lett*, **90**, 043111, (2007).
- [35] C. M. Wang, D. R. Baer, J. E. Amonette, *et al.*, "Morphology and oxide shell structure of iron nanoparticles grown by sputter-gas-aggregation", *Nanotechnology*, **18**, 255603, (2007).
- [36] K. Sumiyama, T. Hihara, D. Liang Peng, *et al.*, "Structure and magnetic properties of Co/CoO and Co/Si core-shell cluster assemblies prepared via gas-phase", *Sci Techn Adv Mater*, **6**, 18, (2005).
- [37] J. Bai, Y.-H. Xu, J. Thomas, *et al.*, "(FeCo)₃Si–SiO_x core-shell nanoparticles fabricated in the gas phase", *Nanotechnology*, **18**, 065701, (2007).
- [38] L. Martinez, M. Diaz, E. Roman, *et al.*, "Generation of nanoparticles with adjustable size and controlled stoichiometry: recent advances", *Langmuir*, **28**, 11241, (2012).

- [39] J. M. Bai and J. P. Wang, "High-magnetic-moment core-shell-type FeCo-Au/Ag nanoparticles", *Appl Phys Lett*, **87**, (2005).
- [40] B. Balasubramanian, R. Skomski, X. Li, *et al.*, "Cluster synthesis and direct ordering of rare-earth transition-metal nanomagnets", *Nano letters*, **11**, 1747, (2011).
- [41] C. Binns, P. Prieto, S. Baker, *et al.*, "Preparation of hydrosol suspensions of elemental and core-shell nanoparticles by co-deposition with water vapour from the gas-phase in ultra-high vacuum conditions", *J Nanopart Res*, **14**, (2012).
- [42] C. Binns, M. T. Qureshi, D. Peddis, *et al.*, "Exchange bias in Fe@Cr core-shell nanoparticles", *Nano letters*, **13**, 3334, (2013).
- [43] T. Pfeiffer, P. Kedia, M. Messing, *et al.*, "Precursor-Less Coating of Nanoparticles in the Gas Phase", *Materials*, **8**, 1027, (2015).
- [44] P. J. Kelly and R. D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications", *Vacuum*, **56**, 159, (2000).
- [45] G. T. Landi and A. D. Santos, "High-density gas aggregation nanoparticle gun applied to the production of SmCo clusters", *J Mater Sci*, **45**, 4906, (2010).
- [46] B. Briehl and H. M. Urbassek, "Monte Carlo simulation of growth and decay processes in a cluster aggregation source", *J Vac Sci Technol A*, **17**, 256, (1999).
- [47] J. Bansmann, S. H. Baker, C. Binns, *et al.*, "Magnetic and structural properties of isolated and assembled clusters", *Surf Sci Rep*, **56**, 189, (2005).
- [48] D. A. S. G. Santos, "Preparação e caracterização de nanopartículas de metais nobres pelo método de agregação gasosa," Instituto de física, USP, São Paulo, 2018.
- [49] T.F. Silva, C.L. Rodrigues, M. Mayer *et al.*, "MultiSIMNRA: A computational tool for self-consistent ion beam analysis using SIMNRA" *Nuc Instr Meth Nuc Res - Section B*, **371**, 86, (2016).
- [50] A. P. Guimarães, "Aplicações da Ressonância Magnética Nuclear ao Estudo de Materiais Magnéticos" *Rev Bras Ens Fis*, **22**, 382, (2000)
- [51] T A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus *et al.*, " Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures" *App Phys Lett*, **95**, 062503, (2009).