Universidade de São Paulo
Instituto de Física

Preparação e Caracterização de Nanopartículas Magnéticas de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt pelo Método de Agregação Gasosa

Valquíria Fernanda Gonçalves de Lima

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos

Dissertação de mestrado apresentada ao Instituto de
Física para a obtenção do título de Mestre em Ciências

Banca Examinadora:

Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos (IF-USP)

Prof. Dr. Luiz Carlos Camargo M. Nagamine (IF-USP)

Prof. Dr. Andris Figueiroa Bakuzis (IF-UFG)

São Paulo
2013

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

Lima, Valquiria Fernanda Gonçalves de

Preparação e caracterização de nanopartículas magnéticas de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt pelo método de agregação gasosa. – São Paulo, 2013.

Dissertação (Mestrado) – Universidade de São Paulo.
Instituto de Física - Depto. de Física dos Materiais Mecânica

Orientador: Prof. Dr. Antonio Domingues dos Santos

Área de Concentração: Magnetismo

Unitermos:

1. Produção de nanopartículas;
2. Sputtering;
3. Magnetismo;
4. Anisotropia magnética;
5. Nano-imãs.

USP/IF/SBI-106/2013

“Tudo acontece na hora certa.
Tudo acontece exatamente quando deve acontecer.”

Albert Einstein

*À minha mãe e ao meu querido Antônio
como gratidão por tudo que fizeram por mim.*

Agradecimentos

Ao meu orientador Dr. Antonio D. dos Santos por todos os ensinamentos, dedicação e amizade.

A toda minha família, por estarem sempre ao meu lado, trazendo sentido e felicidade a minha vida. Em especial minha mãe, pela dedicação, aconchego e amor. Minha maninha, pelas palavras de incentivo. À Maria e a vó Lica, por todo carinho.

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

Ao Sérgio, por me ajudar com absolutamente tudo.

Aos meus bons amigos Fábio e Gil pela amizade, companheirismo e pelas divertidas seções de café.

Ao Gabriel pelas discussões e sugestões, principalmente no início desse projeto.

Ao Prof. Daniel, Tarsis, Simone e Mariana pelo tempo gasto com algumas medidas deste trabalho.

Aos colegas do departamento pela grande amizade. Não cito nomes, pois, não gostaria de cometer a injustiça de me esquecer de alguns deles.

A todos os funcionários do departamento por permitirem que as coisas funcionem de forma eficiente.

Aos laboratórios de cristalografia, LAMFI, LSI e LNNano-CEPEM.

A Capes pelo apoio financeiro.

Resumo

Atualmente, nanopartículas (NPs) são utilizadas em todos os ramos da tecnologia. Suas promissoras aplicações envolvem entre outros, o campo dos sensores e transdutores, mídia de gravação magnética, carreadores magnéticos de drogas medicinais. Com o objetivo de produzir NPs pelo método físico, um gerador de nanopartículas foi adaptado usando um dos canhões do sistema de “magnetron sputtering”, baseando-se no método de agregação gasosa. Com o gerador somos capazes de produzir NPs de diversos materiais e codepositá-las em matrizes dielétricas ou metálicas. Neste trabalho apresentamos o desenvolvimento da metodologia para a produção de nanopartículas de materiais magnéticos duros, usando alvos de SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$, FePt e CoPt . Investigamos a influência dos parâmetros de deposição (pressão, fluxo de gás e potência de “sputtering”), tipo de substrato e a existência de “buffer” e/ou codeposição, na obtenção das propriedades estruturais e magnéticas desejadas para esses materiais.

As NPs produzidas são analisadas magneticamente pelo VSM e SQUID, sua morfologia e tamanho por TEM e SEM, a sua estequiometria pelo RBS, e a sua estrutura cristalina por XRD, a fim de obter nano-ímãs de alta anisotropia magnética. Da caracterização morfológica, através de microscopia eletrônica, encontramos para as NPs produzidas e estudadas diâmetros entre 5 e 17 nm. Através de análises de RBS obtemos para composição das NPs que as mesmas possuem estequiometria diferente dos alvos usados. Estudos estruturais e magnéticos mostram que para Sm-Co, Fe-Pt e Co-Pt é possível obter NPs cristalinas e com coercividade da ordem de 1 kOe.

Abstract

In the recent years, nanoparticles (NPs) are being in all fields of technology. Their promising applications involve among others, the field of sensors and transducers, magnetic recording media, magnetic carriers of medicinal drugs. Aiming to produce NPs by physical method, a generator of nanoparticles was adapted using a system of guns "magnetron sputtering", based on the aggregation gas method. With the generator we are able to produce NPs with different types of material. In this work, we present the development of the methodology for the production of nanoparticles of hard magnetic materials, using targets of SmCo_5 , $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, $\text{Nd}_2\text{Fe}_{17}\text{B}$, FePt and CoPt . We investigated the influence of the deposition parameters (pressure, gas flux and sputtering power), substrate type and the existence of the buffer and/or codeposition layers, to obtain the desired structural and magnetic properties for the nanoparticles.

The produced NPs were magnetically analyzed by VSM and SQUID, the morphology and size by TEM and SEM, the stoichiometry by RBS and the crystal structure by XRD. The main objective of this work is to obtain nano-magnet with high magnetic anisotropy. Through the morphological characterization by electron microscopy, we found for NPs produced and studied have diameters between 5 and 17 nm. Through RBS analysis we have obtained the composition of the NPs, and also that they have different stoichiometry in relation to the used targets. Structural and magnetic studies have show that for Sm-Co, Fe-Pt and Co-Pt it is possible to obtain crystalline NPs with coercive field around 1 kOe.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Nanopartículas magnéticas	4
2.1	Introdução	4
2.2	Métodos usados para produção de nanopartículas	5
2.3	Aplicações.....	7
2.4	Nanopartículas de compostos com metais de transição	8
2.5	Nanopartículas de compostos com terra-rara	11
3	Técnicas experimentais	13
3.1	Magnetron sputtering	13
3.2	Gerador de nanopartículas.....	16
3.2.1	Processo de crescimento das nanopartículas	21
3.2.2	Simulação do processo de crescimento das nanopartículas	23
3.3	Técnicas de caracterização.....	28
3.3.1	Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford.....	28
3.3.2	Difração de raios X	29
3.3.3	Microscopia eletrônica	32
3.3.4	Magnetometria de amostra vibrante	32
3.3.5	Magnetometria à SQUID	33
4	Resultados e análise dos dados experimentais.....	34
4.1	Nanopartículas de Sm-Co.....	34
4.1.1	Usando alvos de SmCo_5	35
4.1.2	Usando alvos de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$	41
4.2	Nanopartículas de Nd-Fe-B.....	47

4.3	Nanopartículas de Fe-Pt	55
4.3.1	Depositadas diretamente sobre o substrato	55
4.3.2	Depositadas sobre um <i>buffer</i> de platina	60
4.3.3	Codepositadas com platina	65
4.3.4	Codepositadas com platina sobre o <i>buffer</i>	66
4.3.5	Pó de nanopartículas Fe-Pt	68
4.4	Nanopartículas de Co-Pt.....	71
5	Conclusões	82
	Apêndice I.....	85
	Bibliografia	92

1 Introdução

Nanociência e Nanotecnologia (N&N) são consideradas, atualmente, como um dos mais fascinantes avanços nas tradicionais áreas do conhecimento e constitui um dos principais focos das atividades de pesquisa, desenvolvimento e inovação em todos os países industrializados. O prefixo nano (do grego “anão”) é usado na ciência para designar um bilionésimo, portanto um nanômetro (1 nm) corresponde a um bilionésimo de metro (10^{-9} m).

O domínio científico e tecnológico da escala nanométrica vem passando por um surto de crescimento graças às novas ferramentas de pesquisa e aos desenvolvimentos experimentais e teóricos. Disto resultam novos produtos e processos industriais em ritmo extremamente acelerado. Estão surgindo classes inteiramente novas de dispositivos e sistemas micro e nanofabricados.

Estas pequenas porções da matéria oferecem a possibilidade da compreensão de novas propriedades físicas e químicas, inerentes apenas a estas, e que podem ser utilizadas em escala microscópica e macroscópica com funcionalidades diferenciadas dos materiais comuns, “bulk”¹. Ou seja, nessa escala as propriedades da matéria são fortemente influenciadas pela superfície, podendo ser equivalentes e até superiores aos efeitos de volume.

Entre as diversas classes de objetos nanométricos possíveis de serem produzidos, uma que é de grande interesse, tanto científico quanto tecnológico, é a das nanopartículas (NPs) [1], [2], [3]. Estas são caracterizadas por terem uma forma bem definida (esféricas, cúbicas, etc.) e uma distribuição de tamanhos conhecida. Se restringindo apenas a esta área, a ramificação nos trabalhos é extremamente vasta. Isso se deve ao número enorme de materiais com os quais as nanopartículas podem ser produzidas (polímeros, metais, óxidos metálicos, semicondutores, etc.)

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

[4], [5], [6], [7]; a gama de técnicas de produção que podem ser utilizadas, os seus diferentes usos em armazenamento de dados [8], imagens por ressonância magnética [9], catálise [10] etc.

Em geral, os métodos utilizados para a produção de nanopartículas são eminentemente químicos. Isto leva a uma grande facilidade de produção de NPs magnéticas de óxidos de Fe, Co e Ni, conhecidos como ferritas. Como muitas das possíveis aplicações de materiais magnéticos exigem o uso de nanomateriais magneticamente duros, nos propomos a desenvolver uma metodologia física de produção de nanopartículas de materiais de alta anisotropia magnética.

Por outro lado, métodos físicos, estão comumente relacionados com a formação de aglomerados por processos energéticos ou explosivos. Um exemplo é a utilização de métodos de combustão para remover “pedaços” de alvos que já são em si nanopartículas [4]. Finalmente, partindo de métodos de evaporação atômica, é também possível produzir nanopartículas condensando o vapor atômico em tempo de voo em sistemas de alto-vácuo [5], [6], [7], [11], [12]. O sistema usado neste trabalho está relacionado com estas técnicas de aglomeração de vapor atômico e consiste em uma adaptação da técnica de “magnetron sputtering” [13] utilizada na produção de filmes finos.

Ao longo da última década, o Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) tinha como foco a preparação de filmes finos produzidos por “sputtering” de materiais magnéticos de alta anisotropia [14], [15] e também de materiais moles. Em relação aos materiais duros, os trabalhos se concentraram em ligas de FePt e CoPt, que são adequados ao uso em mídias de gravação magnética [16], [17]. Baseando-se em técnicas de aglomeração de vapores atômicos [18], [19], [20], um gerador de nanopartículas foi adaptado usando um dos canhões do sistema de “magnetron sputtering” [21].

O gerador de nanopartículas é uma câmara (normalmente denominada de “copo” devido a sua forma geométrica) preenchida com uma atmosfera de argônio em alta pressão. 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. Com pressões internas entre 0,2 Torr e 2 Torr de argônio, podemos resfriar termodinamicamente o vapor e por condensação gerar as nanopartículas. As partículas são extraídas aerodinamicamente do copo de alta pressão relativa e seu

fluxo direcionado ao substrato. Nos tópicos 3.1 e 3.2 encontram-se descritos em detalhes a técnica de “magnetron sputtering” e a adaptação para o gerador de nanopartículas, respectivamente.

G. T. Landi, em seu mestrado [22], desenvolveu e caracterizou a operação deste gerador de nanopartículas, tendo trabalhado basicamente com NPs de cobalto. As NPs produzidas e estudadas tinham diâmetros entre 5 e 30 nm e apresentavam uma dispersão de tamanhos tipicamente entre 10 e 20%.

Visando a produção de nanopartículas de materiais magnéticos duros, como FePt e CoPt (com uma desejada fase tetragonal fct(001)) e ligas com terra-rara (Sm-Co e Nd-Fe-B), o objetivo deste trabalho é a otimização do processo de preparação que permita o controle dimensional, da estequiometria e da estrutura cristalina das nanopartículas produzidas. Esses materiais podem ser utilizados como mídia de gravação perpendicular e na produção de “nano-ímãs” de alta anisotropia magnética.

Muitas das propriedades magnéticas dessas nanopartículas (anisotropia magnética e alta coercividade) dependem fortemente do tipo de estrutura cristalina, textura, grau de ordenamento químico da amostra e tamanho dos objetos. Estudamos os efeitos do método de deposição, da temperatura do substrato usada durante a deposição, tipo de substrato e existência de *buffer* e/ou codeposição, na obtenção das desejadas propriedades estruturais e magnéticas para esses materiais (capítulo 4).

Para que tais investigações pudessem ser realizadas, uma gama de técnicas de análise foi necessária. Entre elas, podemos mencionar microscopia eletrônica de transmissão e varredura, difração de raios X, magnetometria de amostra vibrante e retroespalhamento Rutherford. Tais técnicas estão descritas no tópico 3.3 juntamente com os procedimentos adotados na preparação dos substratos.

2 Nanopartículas magnéticas

Atualmente há um grande interesse no estudo de nanopartículas magnéticas devido à quantidade de aplicações tecnológicas em que elas podem ser usadas. Entre essas, podemos citar o campo dos sensores e transdutores, mídia de gravação magnética, ímãs permanentes e carreadores magnéticos de drogas medicinais.

Após uma breve introdução sobre os conceitos de nanopartículas magnéticas, encontra-se neste capítulo uma descrição dos métodos usados para produção de nanopartículas e suas aplicações. As seções 2.2 e 2.3 abordam os principais compostos com ligas de metais de transição e/ou com terras-raras usados nas sínteses de nanopartículas.

2.1 Introdução

O comportamento magnético de um sistema composto de nanopartículas é dependente das propriedades físicas individuais de cada partícula e do ambiente em que está inserida. As mais importantes características físicas incluem composição química, distribuição de tamanho e morfologia das partículas, parâmetros intrínsecos dos materiais (anisotropia magnetocristalina e magnetização de saturação, entre outras), interação superfície/interface, etc. Muitos desses parâmetros possuem processos bem definidos para serem obtidos para materiais massivos, porém para sistemas compostos por nanopartículas ainda não estão estabelecidos.

Nanopartículas magnéticas apresentam efeitos de superfície devido à quebra de simetria da rede cristalina, já que uma porcentagem não desprezível dos momentos magnéticos está na camada superficial. Esses momentos possuem um número de coordenação menor do que o dos momentos internos, e essa falta de

ligações cria uma desordem magnética maior na superfície. Alguns autores chamam essa camada de “camada morta” (*dead layer*) e atribuem a esse efeito a diminuição da magnetização de saturação observada experimentalmente em nanopartículas [23], [24].

As nanopartículas geralmente são produzidas por métodos químicos, o que frequentemente lhes confere caráter óxido. Isto limita fortemente as suas possibilidades em aplicações tecnológicas, pois existem poucos óxidos com comportamento ferromagnético. Assim, se torna relevante para esta área específica, o desenvolvimento de metodologia física para a produção de NPs magnéticas com caráter metálico.

Os principais elementos químicos que constituem as NPs são conhecidos como metais de transição 3d (Fe, Ni, Co, Mn, por exemplo) ou de terras raras 4f (Nd, Sm, Eu, Gd, entre outros), os quais podem se apresentar de forma única ou misturados com outros elementos formando uma liga ou um composto.

2.2 Métodos usados para produção de nanopartículas

Em geral, duas rotas são utilizadas para a produção de nanopartículas: métodos químicos ou físicos [25]. Nos métodos químicos a aglomeração é, na maioria dos casos, feita a partir da redução de certos compostos em soluções aquosas [1].

As principais vantagens dos métodos químicos são a grande quantidade de material que podem produzir [3] e o alto controle no tamanho e forma das nanopartículas [2], [26]. Em contrapartida, suas principais desvantagens surgem das mudanças significativas que o procedimento experimental exige cada vez que se deseja usar materiais diferentes. Além disso, há uma dificuldade intrínseca dos processos químicos em emberçar os aglomerados em matrizes (dielétricas ou metálicas), o que pode ser usado para evitar a oxidação das NPs ou atribuir à amostra propriedades interessantes.

Métodos físicos, por outro lado, estão comumente relacionados com a formação de aglomerados por processos energéticos. Através de métodos de evaporação atômica, é também possível produzir nanopartículas condensando o

vapor atômico em tempo de voo em sistemas de alto-vácuo, metodologia conhecida como método de agregação gasosa [5], [6], [7], [11], [12].

O sistema desenvolvido neste trabalho está relacionado com estas técnicas de aglomeração de vapor atômico e consiste em uma adaptação da técnica de “magnetron sputtering” [13] utilizada na produção de filmes finos. Com relação à geração do vapor atômico, diversos métodos podem ser usados para substituir o sistema de “sputtering”. Entre eles os principais são métodos de evaporação por laser [27], por feixe de elétrons [28] ou íons [29] e térmica [30].

As técnicas de condensação de vapor atômico têm suas origens na década de 70 [31]. Em sistemas parecidos com o nosso, o uso de diferentes gases (He, Ar, Xe) como elemento condensador é uma ferramenta muito comum de ser utilizada para modificar o tamanho das nanopartículas [32]. Devido as suas diferentes massas atômicas, a eficácia destes gases (todos inertes) em condensar as NPs varia fortemente. Neste trabalho, no entanto, optamos por utilizar apenas o Ar como elemento condensador. Tal decisão teve a vantagem de simplificar o sistema e a desvantagem de diminuir o nosso leque de ferramentas para modificar o tamanho das NPs.

A extração do material pode ser feita de diversas maneiras como, por exemplo, através de lentes aerodinâmicas ou eletrostáticas. No sistema desenvolvido nenhuma lente foi necessária, pois a própria aerodinâmica do equipamento é capaz de colimar este material e removê-lo em direção ao substrato.

Como será melhor descrito nos capítulos subsequentes, os aglomerados são gerados em tempo de voo em sistemas de vácuo e, devido aos canhões de “sputtering” auxiliares, podem ser imersos em matrizes dielétricas, metálicas ou multicamadas através da codeposição do material de interesse. Além disso, devido a uma colimação aerodinâmica dos aglomerados, taxas enormes de deposição (da ordem de nm/s) podem ser alcançadas. Isto corresponde a valores nunca antes observados em sistemas deste tipo, mesmo quando utilizados apenas na produção de filmes finos.

2.3 Aplicações

As pesquisas centradas na utilização de nanopartículas magnéticas como solução de problemas ambientais tem sido constante nos últimos anos [33]. Elas podem atuar como adsorventes de contaminantes aquosos ou gasosos que, após absorção, são separadas por meio de um processo magnético simples. Exemplo dessa tecnologia é o uso de partículas da magnetita (Fe_3O_4) para acelerar a coagulação de esgotos [34]. Outra aplicação são nanopartículas magnéticas agregadas em polímeros que se comportam de forma hidrofóbica. Esses materiais se juntam ao óleo derramado, e são atraídos por um campo magnético gerado por ímãs, possibilitando assim, o controle de derramamentos de petróleo no mar [35].

Ao longo dos anos, a utilização de materiais com propriedades magnéticas na tecnologia de armazenamento de informações tornou-se cada vez mais importante. Esse fato é mais evidente na ampla aplicação em diversos dispositivos cujos exemplos vão desde as antigas fitas de áudio e de videocassetes, até aos mais modernos discos rígidos dos computadores [36]. Atualmente, o progresso na área de gravação magnética é parcialmente atribuído ao desenvolvimento de mídias de filmes finos e de nanopartículas magnéticas metálicas [26].

Dependendo da anisotropia magnética da mídia, as informações podem ser armazenadas no modo *longitudinal*, onde os domínios magnéticos estão dispostos paralelamente ao plano da mídia, ou no modo *perpendicular*, onde os domínios estão dispostos perpendicularmente ao plano da mídia (figura 2.3.1).

Figura 2.3.1: Diferença entre um sistema de gravação de mídia longitudinal (esquerda) e perpendicular (direita) [14].

Na tecnologia de gravação magnética perpendicular os bits são gravados perpendicularmente ao plano do filme magnético. Para a utilização desta tecnologia

são necessárias mídias magnéticas onde a orientação cristalográfica e a estrutura de grãos produzem uma forte anisotropia magnética uniaxial perpendicular à superfície da mídia. Sua vantagem em relação à gravação magnética longitudinal é que a configuração dos bits favorece a redução dos campos desmagnetizantes existentes entre regiões adjacentes e magnetizadas em direções opostas, favorecendo assim a obtenção de alta densidade de gravação.

Na área biomédica, as nanopartículas magnéticas, especialmente as menores que 10 nm, representam uma classe alternativa de agentes de contraste para ressonância magnética nuclear com vantagens do ponto de vista físico, pois destacam ainda mais o comportamento dos prótons de diferentes tecidos. Um caso especial de obtenção de imagens por ressonância magnética nuclear é obtido pela associação de anticorpos monoclonais às nanopartículas magnéticas. Esta associação permite a detecção precoce de micrometástases por ressonância magnética nuclear, possibilitando o tratamento subsequente pelo processo de magnetohipertermia, facilitando a erradicação do câncer [37]. O carregamento de drogas é uma técnica nanomagnética valiosa para aperfeiçoar a liberação de fármacos sítios-direcionados. Essa técnica possibilita a liberação da dose correta e diretamente no tecido ou célula-alvo, o que melhora a atividade do fármaco e diminui seus efeitos colaterais. Esta técnica vem sendo muito estudada no tratamento do câncer, já que os métodos de tratamento convencionais são muito agressivos ao paciente e a utilização de nanopartículas como carreadores das drogas quimioterápicas possibilitaria o ataque diretamente nas células cancerígenas, sem sobrecarregar o organismo com doses massivas, o que diminuiria os efeitos colaterais da quimioterapia [38].

2.4 Nanopartículas de compostos com metais de transição

Uma classe de NPs magnéticas promissora em avanços na mídia de gravação magnética e entre outros usos, é constituída por nanopartículas de FePt, CoPt e composições ternárias de CoFePt [39], [40]. O grande interesse de várias atividades de pesquisa pelo estudo de nanopartículas de ligas de Fe-Pt e Co-Pt está relacionado com suas importantes propriedades magnéticas, como alta anisotropia

magnética e grande coercividade. Essas propriedades magnéticas são fortemente correlacionadas com as propriedades estruturais do material (tipo de estrutura cristalina, orientação cristalográfica, tamanho dos objetos, etc.).

Na literatura [40], [41] é descrito que as altas coercividade e anisotropia magnética em NPs de FePt e CoPt, com composições atômicas iguais, surgem devido à presença da estrutura cristalina $L1_0$, frequentemente chamada de *tetragonal de face centrada* (fct), com orientação cristalográfica preferencial [001]. Esta estrutura é geralmente obtida com a preparação de amostras em elevadas temperaturas (em torno de 700°C) ou pelo tratamento térmico das NPs depois do processo de deposição.

Figura 2.4.1: Estruturas cristalinas (a) estrutura tipo A1 (fcc) (b) estrutura tipo $L1_0$ (fct).

Sob condições normais de preparação (baixas temperaturas e ausência de efeitos de um ordenamento induzido), verifica-se nas nanopartículas a presença da estrutura cristalina *cúbica de face centrada* (fcc), tipo A1. As características da estrutura tipo A1 (fcc) (figura 2.4.1(a)) são: baixo grau de ordenamento químico (átomos de Fe (Co) e Pt são distribuídos aleatoriamente na rede) e isotropia magnética. A estrutura tipo $L1_0$ (figura 2.4.1(b)) possui alto grau de ordenamento químico e alta anisotropia magnetocristalina. Esta estrutura pode ser descrita como uma sequência de planos (camadas) alternados formados, cada um, pelos diferentes átomos constituintes da liga, formando o que se denomina de uma super-rede. A relação entre os parâmetros de rede c/a para essa estrutura é <1 , o que indica a existência de uma forte contração do parâmetro de rede em uma direção perpendicular as camadas da super-rede (ao longo do eixo-c).

Semelhante às ligas com composições atômicas iguais, as ligas de Fe_3Pt e Co_3Pt exibem uma estrutura desordenada cúbica de face centrada (fcc). As altas coercividade e anisotropia magnética nas composições de (3:1), surgem devido à

presença da estrutura cristalina tipo $L1_2$, frequentemente vista como *tetragonal de face centrada* (fct). Esta estrutura é geralmente obtida com a preparação de amostras em elevadas temperaturas (acima de 600°C) ou pelo tratamento térmico depois do processo de deposição [42].

As ligas relacionadas com a super-rede Fe_3Pt apresentam características interessantes, tal como a transformação martensítica [43] e a magnetostricção gigante [44]. Recentemente, essas ligas têm atraído a atenção devido às excelentes propriedades magnéticas (magnetização de saturação 1.350 emu/cm³) e adequação para aplicação de ímãs acoplados “soft-hard”, especialmente em sistemas compostos por Fe_3Pt (mole) / $FePt$ (duro) [45].

Figura 2.4.2: Estruturas cristalinas. (a) estrutura tipo A1 (FCC) (b) estrutura tipo $L1_2$ (FCT) e (c) tipo $L1_6$ metaestável BCT para a composição Fe_3Pt .

Além da estrutura cristalina ordenada $L1_2$, estudos teóricos mostraram que uma fase diferente de Fe_3Pt metaestável com estrutura tetragonal é formada *in situ* por tratamento térmico a 700°C. A fase metaestável consiste em uma estrutura ordenada da fase cúbica de corpo tetragonal (bct) (figura 2.4.2(c)), considerada por ser formada por distorção da estrutura cristalina [46], [47].

Pouco existe na literatura sobre estudos de nanopartículas de Fe_3Pt , por isso muitas de nossas referências são baseadas em estudos de filmes de Fe_3Pt e nanopartículas de $FePt$. Em nosso trabalho buscamos encontrar uma condição ideal para preparação de nanopartículas de $FePt$ e $CoPt$ com a fase estrutural ordenada $L1_0$ em baixas temperaturas de deposição.

2.5 Nanopartículas de compostos com terra-rara

Mesmo com o progresso na implementação das matrizes de nanopartículas de FePt em drives de disco rígido, ainda procura-se materiais para formar nanoestruturas de ímãs permanentes como as ligas de Sm-Co e Nd-Fe-B. Ligas de compostos de terras raras e metais de transição (TR-MT) são conhecidos por terem elevada anisotropia. Nos compostos intermetálicos, os elétrons desemparelhados 4f (TR) fornecem a anisotropia magnetocristalina, enquanto que os elétrons 3d dos MT fornecem a maior parte da magnetização e determinam a temperatura de Curie. Eles são atualmente explorados para uso em ímãs permanentes, embora qualquer síntese de nanopartículas TR-MT poderia concebivelmente ter um impacto significativo na indústria de gravação magnética. Dentre esses materiais estão as ligas de Sm-Co em suas diferentes composições e compostos de Nd-Fe-B.

Um dos materiais magnéticos duros mais promissores sendo estudados para ímãs permanentes é o SmCo_5 que pode também tornar-se um concorrente para armazenamento magnético. Ele tem um empacotamento com estrutura hexagonal (hcp) com Co e Co + Sm presente em camadas alternadas ao longo do eixo c (eixo fácil de magnetização).

A constante de anisotropia magnetocristalina $1,1 - 2,0 \times 10^8 \text{ erg/cm}^3$, está entre os mais altos conhecidos para materiais magnéticos duros [48], [49]. Por outro lado, esta liga apresenta uma temperatura de Curie muito elevada ($T_c = 1020 \text{ K}$), dando-lhe uma excelente estabilidade magnética a temperaturas elevadas [50]. Comparado com as nanopartículas FePt, estima-se que, enquanto nanopartículas de SmCo_5 têm uma anisotropia eficaz que é 1,5 vezes maior, o custo para a preparação é 25 vezes inferior [51], fazendo a busca de NPs de SmCo_5 ainda mais vantajosa. No entanto, tal como outros materiais com terra-rara, nanopartículas metálicas de SmCo_5 são propensos à rápida oxidação e é considerado muito desafiador fabricar NPs monodispersas de Sm-Co.

Para obter a estrutura cristalina pretendida e propriedades magnéticas das nanopartículas, é necessário um tratamento térmico das NPs durante a deposição (acima de 800°C) ou após a deposição. Esse tratamento térmico resulta em mau controle do tamanho, distribuição de tamanho e fase pura. Como resultado uma

deterioração em vez de uma melhoria das propriedades magnéticas é frequentemente observada.

Muitos pesquisadores já tentaram sintetizar NPs de SmCo_5 por métodos físicos e químicos. Ambos os métodos apresentam dificuldade em obter nanopartículas com alta coercividade à temperatura ambiente. Na literatura encontramos várias dificuldades na produção de nanopartículas de Sm-Co pelo método químico. Em alguns estudos, as NPs apresentam uma pequena coercividade à temperatura ambiente, mas com composição diferente do SmCo_5 [52]. Em outros, conseguem obter a composição SmCo_5 para as NPs, mas não a coercividade à temperatura ambiente [48]. Pouco se tem sobre NPs depositadas pelo método físico. Tuillon-Combes et al. [53] produziu nanopartículas de Sm-Co com a técnica CBD². No entanto, seus resultados mostraram que os átomos de Sm foram segregados na superfície do aglomerado. Eles obtiveram coercividade de 700 Oe somente após tratamento térmico *ex-situ* a 570 °C em matriz de Nb. Akdogan et al. [54] produziu NPs de Sm-Co com alvos de 1:5 e 2:17 usando um sistema de “sputtering DC” com um cilindro em volta de um dos canhões onde eram aplicadas temperaturas entre 200 °C e 900 °C, através de lâmpadas de quartzo durante o processo de condensação das NPs. Ele obteve nanopartículas com 3 - 7 nm de diâmetro, coercividade entre 0,7 - 3 kOe, medidos a 300 K e 50 K, respectivamente.

Muito trabalho ainda precisa ser feito para obter nanopartículas de SmCo_5 perto de ser útil para o armazenamento magnético, mas os resultados até agora são promissores. Talvez o maior desafio na produção de NPs serão os compostos ternários TR-MT como $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ e $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$. Assim como o SmCo_5 , eles têm uma alta constante de anisotropia ($K=4,5 \times 10^7$ erg/cm³ para $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$; $K=8,6 \times 10^7$ erg/cm³ para $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_3$), mas apresentam melhor estabilidade química.

² Do inglês Cluster Beam Deposition

3 Técnicas experimentais

A adaptação de um sistema “*magnetron sputtering*” (principal técnica de geração de filmes finos) para um gerador de NPs foi baseada em técnicas de aglomeração de vapor atômico. Neste capítulo é descrito detalhadamente o sistema de “*magnetron sputtering*” e o gerador de NPs. Todas as técnicas de caracterização utilizadas estão ilustradas juntamente com os procedimentos para a preparação e limpeza dos substratos.

3.1 Magnetron sputtering

A técnica de “sputtering” baseia-se na deposição de átomos em um substrato através do método físico. O respectivo sistema consiste basicamente de uma câmara com pressão de base da ordem de 10^{-7} Torr, preenchida com um gás de trabalho, tipicamente argônio, em pressões da ordem de 10^{-3} a 10^{-4} Torr. Em torno do alvo do elemento ou liga de interesse aplica-se um potencial que direciona os íons de argônio (Ar) até o alvo. Há então a formação de um plasma auto-consistente que se mantém enquanto o potencial for mantido. Ao colidir com o alvo, os íons de Ar transferem energia para os átomos, podendo removê-los do material³.

Em um sistema de “*magnetron sputtering*”, como o utilizado neste trabalho, os canhões onde ficam os alvos possuem ímãs que tendem a confinar o plasma na região próxima a ele. Este sistema gera taxas de deposição substancialmente maiores com maior reprodutibilidade, maior controle de espessura e uma melhor aderência no substrato.

³ 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.

O sistema de “sputtering” utilizado nesse trabalho foi um ATC 2000 fabricado pela *AJA Internacional*, localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos (LMM) do Instituto de Física da Universidade de São Paulo (USP). Um diagrama esquemático de um sistema de “magnetron sputtering” é apresentado na figura 3.1.1.

Figura 3.1.1: Esquema simplificado de um sistema de “magnetron sputtering”.

O nosso sistema de “sputtering” consiste em uma câmara principal de aproximadamente 90 litros, onde todo o processo de deposição ocorre. Uma câmara auxiliar, de menor volume, permite a troca de substratos sem que a pressão de base da câmara principal seja afetada. As duas câmaras são separadas por uma válvula manual. O sistema de vácuo é composto por duas bombas turbo-moleculares, uma para a câmara principal com vazão nominal de 500 l/s (modelo TCP380) e outra para a câmara auxiliar com vazão nominal de 50 l/s (modelo TCP015); outras duas bombas mecânicas ficam acopladas a cada turbo. Esse arranjo de bombas permite atingir pressões de base da ordem de 10^{-7} Torr. A Figura. 3.1.2 mostra uma imagem do sistema de “magnetron sputtering” utilizado.

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

auxiliar também possui um sensor termorresistivo e um “ion-gauge”. Tipicamente, pressões da ordem de 10^{-7} Torr são atingidas em 12 horas na câmara principal e 30 minutos na câmara auxiliar.

Para os canhões de deposição, possuímos fontes de tensão elétrica contínua - DC ou de radiofrequência - RF (13,56 MHz) ⁴ com potências máximas de 500 W. Os quatro canhões possuem entradas de gás e obturadores capazes de bloquear o fluxo de material direcionado ao substrato, conhecidos como “shutters”.

As taxas de deposição de cada material dependem tipicamente da pressão de Ar, da potência aplicada e do “sputtering yield”, uma grandeza característica de cada material e do sistema em questão. O “sputtering yield”, representa a susceptibilidade do material a ser removido do alvo, normalmente fornecida em átomos/ion. Para o controle da espessura de filmes depositados, são usadas taxas de deposição calibradas anteriormente.

Conectado ao porta-substrato há um mecanismo de aquecimento composto por lâmpadas halógenas acopladas a um controlador de temperatura (modelo MIC-1160) capaz de aquecer as amostras durante a deposição (~550 °C). Há também a possibilidade de serem feitas deposições a baixas temperaturas utilizando nitrogênio líquido para resfriar o porta-substrato.

Com relação ao sistema de gases, possuímos um controlador adaptivo de pressão (modelo VAT PM-5) associado a uma válvula gaveta que liga a bomba turbo-molecular à câmara principal. Para a entrada dos gases, controladores de fluxo de massa (modelo 1179A - MKS) são utilizados juntamente com um controlador de quatro canais (modelo 274C - MKS). Os gases utilizados no processo possuem pureza de 99,999% (N50).

Finalmente, o dispositivo onde o porta-substrato é rosqueado é conectado a um pequeno motor que possibilita que ele seja rotacionado sobre seu eixo. Essa ferramenta é de extrema importância para o controle da concentração de NPs nas amostras. A velocidade do motor pode ser controlada e a altura do substrato com relação ao alvo variada em aproximadamente 10 cm.

⁴ As fontes DC são utilizadas somente em alvos condutores e fontes RF usadas em materiais isolantes para evitar o acúmulo de cargas superficiais.

3.2 Gerador de nanopartículas

Figura 3.1.2: Imagem do sistema de “sputtering” com os principais componentes destacados.

Baseando-se em técnicas de aglomeração de vapores atômicos, um gerador de nanopartículas foi adaptado no sistema de “magnetron sputtering” do LMM, normalmente utilizado na produção de filmes finos [21]. A adaptação feita para o gerador de NPs consiste em um copo cilíndrico de 10 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento colocado sobre o canhão onde se encontra o alvo de interesse (figura 3.2.1). Dentro dele, uma atmosfera de alta pressão de argônio é responsável pelo resfriamento termodinâmico do vapor atômico através de colisões sucessivas com as moléculas do gás; condensando-os então em NPs. A remoção do material para o substrato, colocado fora do copo de condensação, ocorre devido a um gradiente de pressão entre ele e a câmara principal, através de uma abertura de 2,5 mm na extremidade superior do copo.

Figura 3.2.1: (a) Forma alternativa de esquematizar um canhão de “sputtering” do sistema e (b) adaptação de um dos canhões para o gerador de nanopartículas.

Além do canhão adaptado para o gerador há também outros três canhões de “sputtering” auxiliares que o sistema possui sendo, portanto possível embeberçar as nanopartículas em matrizes dielétricas ou metálicas o que pode ser usado para protegê-las da oxidação (ver figura 3.2.2).

Devido à generalidade do processo de aglomeração, não há restrição com relação a qual material utilizar. Até então, a condensação ocorreu com sucesso para todos os materiais utilizados (Co, Cu, SmCo, FePt, NdFeB e CoPt) produzindo nanopartículas com tamanhos que variam entre 5 e 50 nm [22] [55]. Através da potência aplicada ao alvo e da pressão de Ar dentro do copo de condensação, há a possibilidade de controlar a taxa de produção de material e a distribuição de tamanhos.

Figura 3.2.2: Imagem interna da câmara principal do sistema de “magnetron sputtering”.

Para as deposições de NPs trabalhamos com fluxo de Ar entre 50 e 85 sccm e deixamos a válvula, que liga o sistema às bombas de vácuo, completamente aberta. Ajustando apenas o fluxo, variamos tanto a pressão na câmara principal quanto a pressão no copo. 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 3 – 5 mTorr na câmara principal e de 0,3 – 1,1 Torr no copo.

Os alvos utilizados são os mesmos do sistema “magnetron sputtering” e infelizmente sofrem um desgaste irregular devido à alta pressão no copo. As potências usadas também são as mesmas: DC para metais e RF para isolantes. Para os metais trabalhamos com potências entre 30 e 90 W, o que resulta em correntes que variam entre 100 e 350 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 raio e com uma concentração maior de material no seu centro. A largura da mancha de deposição pode ser controlada modificando a distância entre a abertura do copo e o porta-substrato (figura 3.2.3(a)). As NPs não tem aparência metálica como se espera de um filme. Isso pode ser atribuído ao caráter nanoparticulado do material que causa o espalhamento da luz.

Os valores das taxas de deposição deste sistema são expressivamente mais altos do que o de uma deposição comum de “sputtering” [21]. Por outro lado, em diversas situações (como em análises de microscopia eletrônica ou codeposição com outros materiais), taxas menores são necessárias. Para resolver este problema usamos o fato de que, conectado ao porta-substrato, há um motor que permite a sua rotação. Isso faz com que a mancha de material se distribua ao longo de um círculo como mostra a figura 3.2.3(b). Assim, prendendo o substrato desejado ao longo da circunferência e controlando a velocidade de giro do motor podemos reduzir a taxa de deposição como desejarmos.

Na figura 3.2.3 observamos que existe uma região grande do substrato onde não são depositadas nanopartículas. Qualquer tipo de codeposição atinge esta região com a mesma quantidade de material que a região onde estão as NPs. Assim, é possível obter amostras de controle que contenham exatamente o mesmo substrato, a matriz e a mesma cobertura de proteção, sem as nanopartículas.

Figura 3.2.3: Deposições de NPs sobre uma folha de papel com o porta-substrato: (a) parado e (b) girando. As marcações correspondem a distâncias substrato-abertura do canhão de NPs [49]

Analisando a figura 3.2.3(b) é possível notar que o diâmetro do anel diminui enquanto que a espessura aumenta com a distância copo – substrato, grafadas na figura. É importante mencionar que a variação do diâmetro com a distância não é linear. Isso fica claro ao observar que os anéis relativos a 6 e 7 cm se superpõem. A distância mínima entre o porta-substrato e a abertura do copo é de aproximadamente 2 cm.

Os substratos são fixados no porta-substrato através de pequenos pedaços de fita kapton para deposições à temperatura ambiente. No entanto, para deposições com o porta-substrato aquecido são utilizadas pinças metálicas.

Para estimar a quantidade de material depositado no substrato utilizamos a técnica de retroespalhamento Rutherford (RBS⁵). Essa técnica fornece informações sobre a densidade superficial dos átomos depositados em diferentes regiões do substrato. É possível converter esses números em espessura, levando em consideração a densidade de massa do elemento ou liga. Uma descrição mais aprofundada da técnica de RBS está feita na seção 3.3.1.

⁵ Do inglês Rutherford Backscattering Spectroscopy

3.2.1 Processo de crescimento das nanopartículas

Normalmente, usa-se da mecânica quântica para descrever as probabilidades de haver formação de ligações químicas entre átomos e aglomerados [18]. Esta seção, no entanto, tem o intuito de discutir algumas propriedades e grandezas que influenciam no crescimento das nanopartículas dentro do gerador de NPs.

Em um sistema composto de um gás monoatômico podemos estimar o livre caminho médio (λ) através da equação 3.1

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

Onde, T é a temperatura do sistema, P a pressão, d o diâmetro atômico médio do gás e k_B a constante de Boltzmann que vale $k_B \sim 1,4 \times 10^{-23} \text{ JK}^{-1}$.

Considerando as condições usuais de operação, temos que 80 sccm de fluxo de gás gera 760 mTorr de pressão dentro do copo. Admitindo-se que o fluxo seja constante e lamelar de tal forma que o gás esteja aproximadamente em equilíbrio e usando o diâmetro covalente do argônio igual 0,25 nm, obtemos o valor para o livre caminho médio aproximadamente igual a 0,1 mm.

Supondo que a energia com que um átomo qualquer saia do alvo seja $\sim 10 \text{ eV}$. Esse átomo será ejetado com uma velocidade de aproximadamente 5800 m/s. À temperatura ambiente a velocidade mais provável do Ar é dada por,

$$v_P = \sqrt{\frac{2k_B T}{m_a}} \approx 300 \text{ m/s.}$$
 Dependendo da massa atômica do Ar em relação ao do

alvo, a energia perdida a cada colisão pode ser muito alta. Assim, após poucas colisões a velocidade do átomo do alvo já seria comparável à velocidade térmica do Ar.

Com o λ curto e as poucas colisões necessárias para que a velocidade do átomo do alvo seja comparável com a velocidade térmica do Ar, nos leva a acreditar que o vapor atômico do alvo deve termalizar rapidamente 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. Estas hipóteses foram investigadas na seção 3.2.2. A figura 3.2.4 descreve de forma simplificada como ocorre o processo de condensação das nanopartículas.

Figura 3.2.4: Ilustração do processo de condensação das nanopartículas dentro do copo do gerador de NPs.

Para o processo de crescimento das NPs, duas grandezas têm de ser ponderadas. O fluxo que é responsável por determinar a quantidade de átomos de Ar entrando no copo por segundo e a potência, relacionada com a quantidade de átomos do alvo sendo removidos do alvo por segundo.

Em um sistema de “sputtering” usual, o fluxo atua de forma intensa na quantidade de átomos removidos do alvo, pois ele influencia na quantidade de íons de Ar. No nosso sistema, no entanto, isso não acontece. Como a pressão já é elevada (mesmo para valores baixos de fluxo) ocorre uma saturação da quantidade de íons de Ar. Assim, para este sistema em particular, é uma boa aproximação afirmar que o fluxo de gás determina a quantidade de Ar no copo e a potência a quantidade de átomos retirados do alvo.

Trabalhando com o fluxo de 80 sccm, onde sabemos que a colimação de material é bastante eficiente, não notamos uma variação na quantidade relativa de material quando aumentamos a potência para altos valores. Por outro lado, quando o fluxo é mais baixo, a diferença na concentração é mais evidente, quando variamos a potência. Como todos os processos ocorrem em uma mesma região, é razoável afirmar que o processo de condensação ocorre simultaneamente com o processo de colimação.

Como a potência determina a quantidade de átomos do alvo sendo injetados na câmara, ela deve influenciar diretamente no tamanho das partículas. Além disso, o diâmetro médio dos objetos é proporcional ao seu número de átomos elevado a

1/3. O número de átomos de uma nanopartícula é proporcional ao volume, que é proporcional ao diâmetro ao cubo. Assim, podemos concluir que o diâmetro médio das partículas, na condição de alto fluxo, deva ser proporcional à raiz cúbica da potência ($d \propto P^{1/3}$).

Um aumento por um fator 2.5 na potência (de 30 W para 75 W) corresponde a apenas 1,4 no diâmetro, nesse caso a influência é sutil. No outro regime, quando o fluxo de Ar não é dominante, é provável que a potência também influencie no tamanho. Mas, não necessariamente haverá gás suficiente para remover os objetos maiores. Assim, é possível que apenas os objetos menores sejam removidos do copo e os maiores fiquem dentro dele.

Esta influência do tamanho na eficiência da colimação, também tem um papel importante no início do processo de condensação próximo do alvo. Como havíamos mencionado, o Ar deve termalizar rapidamente um átomo do alvo. Mas a eficiência dessa termalização diminui abruptamente caso um átomo se aglomere com um vizinho, formando uma nanopartícula de 2 átomos. Para aglomerações posteriores, esta perda de eficiência se intensifica exponencialmente.

Assim, deve haver uma competição entre velocidade de aglomeração e velocidade de termalização de tal forma que só haverá uma colimação eficiente se a termalização ocorrer mais rapidamente que a aglomeração.

3.2.2 Simulação do processo de crescimento das nanopartículas

Estamos desenvolvendo a modelização do processo de crescimento das nanopartículas, visando adquirir uma compreensão qualitativa e quantitativa sobre as características dimensionais e estequiométricas das nanopartículas. Essa dependência está relacionada aos parâmetros de controle do processo, como fluxo e pressão dos gases, potência aplicada ao canhão de “sputtering” e massa atômica dos constituintes.

As interações de partículas em movimento em qualquer meio material são governadas pelas propriedades das colisões. No nosso processo de condensação das NPs temos três tipos de interação entre os átomos do alvo e do gás: colisões entre átomos do alvo, átomos do alvo e do gás e entre átomos do gás. Podemos

pensar que no último caso, a interação mútua entre as partículas do gás podem ser ignoradas, pois o gás é inerte. Não há efeito significativo nas colisões entre os átomos do gás para o processo de formação das nanopartículas.

Para a simulação do gerador de NPs temos vários parâmetros a serem analisados que são divididos em categorias, como:

- Parâmetros do equipamento: dimensões do gerador, pressão interna, temperatura, fluxo do gás e corrente aplicada no alvo.
- Parâmetros do gás: quantidade de gases usados, concentração, massa molecular e raio atômico.
- Parâmetros do alvo: quantidade de elementos do alvo, estequiometria, massa molecular, raio atômico dos elementos e “sputter yield”.

A simulação do sistema de crescimento das NPs é obtida em duas fases. A primeira é o processo de remoção dos átomos do alvo (“sputtering”) onde são definidos os parâmetros do equipamento, do gás e do alvo. Na segunda, temos as colisões dos átomos do gás e das nanopartículas, sendo que neste será escolhido aleatoriamente qual será o tipo de colisão. A escolha entre uma colisão da nanopartícula com o átomo de Ar ou outra nanopartícula, é governada pela razão de concentrações entre Ar e nanopartículas.

- **Colisões entre gás- NPs**

A simulação do processo de colisão entre partículas do alvo e do gás pode ser dividida em quatro etapas: primeiro, para o átomo do gás é gerado aleatoriamente uma velocidade $\vec{v} = \vec{v}_b + \vec{v}_e$ (movimento Browniana+escoamento), o parâmetro de impacto⁶ b e o ângulo de colisão. Para facilitar os cálculos adotamos que a NP está em repouso, ou seja, passamos para o referencial da nanopartícula onde a velocidade do gás é $\vec{v}' = \vec{v} - \vec{v}_{NP_i}$. Finalmente, temos a colisão elástica entre o Ar e a NP. Após a colisão a NP sairá com uma velocidade final $\vec{v}_{NP_f}$ e retornamos para o referencial do copo.

⁶ Para colisões clássicas, o **parâmetro de impacto**, b , é a menor aproximação que pode ocorrer para as partículas em colisão, se elas apenas seguissem as trajetórias iniciais.

- **Colisões entre NPs**

Para colisões entre duas partículas (1) e (2), adotamos que a partícula (2) que irá colidir terá a mesma massa e velocidade da partícula (1) a ser colidida. As colisões entre NPs são inelásticas, assim o vetor velocidade final $\vec{v}_{NP_f}$ da NP(1) será o mesmo da NP(2) e a massa total igual à soma das duas.

Com a simulação podemos obter o número de átomos que sai do gerador, a taxa de nanopartículas que saem do copo, que ficam na lateral ou que voltam para o alvo. Esses valores são obtidos variando parâmetros como fluxo, corrente, pressão interna e temperatura. A priori, as simulações são feitas apenas para um elemento químico, mas futuramente temos como objetivo simular ligas como as que usamos neste trabalho. Para exemplificar alguns dos resultados já obtidos, adotamos como condição padrão de trabalho os parâmetros da tabela 3.2.1 para efeito de comparação. Nessas condições, os resultados obtidos na simulação foram 38 NPs e 9×10^6 átomos que saíram do copo (em 10000 tentativas atômicas). As simulações foram feitas com 10.000 partículas (número total de repetições) repetindo a simulação 5 vezes, obtemos um desvio padrão de 12% para o número de nanopartículas e de 10% para átomos que saem do copo.

Com o intuito de analisar a influência de cada parâmetro no processo de crescimento das nanopartículas, variamos individualmente cada parâmetro da tabela 3.2.1. Primeiro, mudamos a corrente (responsável pela quantidade de átomos no copo) de 0,1 – 0,4 A. Notamos uma grande diferença tanto na concentração de NPs quanto de átomos que saíram do copo. Para as NPs essa diferença é aproximadamente proporcional à variação da corrente (aumento de 4,6 vezes).

Elemento	Massa atômica	Raio atômico	Fluxo	Corrente	Pressão	Temperatura
Fe	$55,845 \times 10^{-3}$ kg	1,26 Å	70 sccm	0,20 A	0,80 Torr	300 K

Tabela 3.2.1: Condições de deposição das NPs de ferro adotadas como padrão.

Aumentando o valor do fluxo a concentração de átomos cai bruscamente mesmo com o aumento da quantidade de NPs saindo do gerador. Para 120 sccm, a velocidade de escoamento do gás é maior, nesse caso as nanopartículas saem do gerador sofrendo poucas colisões entre NPs. Isso faz com que seu tamanho seja

menor do que com fluxo de 40 sccm. Para a variação da temperatura ocorre o contrário, à medida que a temperatura aumenta temos menos NPs, mas com tamanhos maiores como mostra a tabela 3.2.2.

	Corrente (A) 0,1 – 0,4	Fluxo (sccm) 40 – 120	Pressão _{copo} (Torr) 0,4 – 1,2	Temp. (K) 200 – 400	Massa at. (10 ⁻³ kg) 18 – 150	Raio at. (Å) 0,82 – 1,76
Nº de NPs que saíram do copo	26 – 120	49 - 115	54 - 65	69 - 44	52 - 39	6 - 88
Nº de átomos (10 ⁶)	3,3 – 10	40 - 11	2 – 5	122 - 245	19 - 29	0,1 - 36

Tabela 3.2.2: Número de NPs e de átomos que saíram do copo variando apenas um parâmetro (corrente, fluxo, pressão, temperatura, massa e raio atômico).

Alterando apenas a massa atômica, notamos que à medida que o seu valor aumenta a quantidade de NPs e de átomos que saem do copo também aumenta. Para melhor compreensão da dependência da concentração de NPs e átomos que saem do gerador em relação ao raio atômico, alteramos os raios para valores fictícios. Diminuindo o valor do raio atômico notamos que a quantidade de nanopartículas e de átomos também diminui. Alterando o raio atômico para valores maiores, temos um aumento brusco na concentração de NPs e de átomos. Com esses resultados, fica claro que a dependência entre raio atômico e concentração de material que sai do copo, é maior do que em relação a massa atômica. Essa descoberta será de fundamental importância para determinarmos o que causa o desbalanceamento da estequiometria das NPs de compostos químicos.

Durante o processo de condensação das NPs é possível observar através da tabela 3.2.2 que as NPs que chegam ao substrato correspondem a aproximadamente 1% do que é removido do alvo. Algumas ficam na lateral e a maioria volta para o alvo. Como a quantidade de material que sai do alvo não é a mesma que chega ao substrato, temos um “sputter yield” diferente. Nesse caso “sputtering yield” (número de átomos removidos do alvo para cada íon incidente – aproximadamente 1 at/íon) de cada material depende das condições do meio. Para pressões altas o livre caminho médio é menor. Nesse caso, a maior parte do material retorna ao alvo, fazendo com que a razão entre átomos e íons seja menor (“sputter yield” efetivo).

Figura 3.2.5: (a) caminho percorrido por uma nanopartícula até a saída do copo e (b) nos primeiros 0,04 m do copo.

Na figura 3.2.5(a) é apresentado um diagrama do caminho percorrido por uma partícula até a saída do copo. Analisando o gráfico, notamos que o vapor atômico do alvo termaliza rapidamente, (obtendo essa termalização antes dos 0,01 m de comprimento do copo) seguindo então seu trajeto ao longo do copo na velocidade de escoamento do Ar (figura 3.25(b)). Todo o processo de condensação ocorre poucos centímetros do copo como podemos observar na figura 3.2.6. Isso nos leva a acreditar que não seria necessário um gerador com as dimensões do nosso, podendo ter um comprimento menor e um formato cônico.

Figura 3.2.6: Raio atômico das nanopartículas em função do comprimento do copo, durante o processo de condensação das NPs.

3.3 Técnicas de caracterização

Nesta seção apresentaremos de forma objetiva os métodos utilizados para caracterizar as amostras desse trabalho. A escolha adequada das técnicas experimentais de caracterização e o respectivo domínio das mesmas são de grande importância para o bom desenvolvimento das atividades de pesquisa. Descrevemos o método de caracterização utilizado para a determinação da espessura e composição das amostras (espectroscopia de retroespalhamento Rutherford), propriedades estruturais (difração de raios X), propriedades magnéticas (magnetômetro de amostra vibrante e SQUID (dispositivo supercondutor de interferência quântica)) e morfologia dos objetos (microscopia eletrônica).

3.3.1 Espectroscopia de retroespalhamento Rutherford

Esta técnica envolve o espalhamento elástico de íons quando estes incidem sobre a superfície de um determinado material. Feixes de alta energia (MeV) de íons de reduzida massa são usados por terem excelentes propriedades de penetração em filmes ou combinações filme-substrato. 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. É importante salientar que a técnica de espectroscopia de retroespalhamento Rutherford (RBS) trata-se de um método não destrutivo de análise.

Nas análises, usam-se métodos iterativos e programas de simulação que permitem simular espectros RBS para uma dada composição/espessura da amostra. A comparação entre o espectro simulado e o espectro experimental permite determinar a composição e a espessura da amostra analisada. Exemplos de programas de simulação utilizados em análises de RBS são o RUMP e o SIMNRA. Neste trabalho temos apenas a pretensão de obter a estequiometria das nanopartículas e para tal finalidade utilizamos o programa SIMNRA.

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 e a estequiometria das nanopartículas.

Esta técnica é muito comumente utilizada na determinação da espessura de filmes finos. No entanto, para determinar a distribuição de espessura das NPs, havia uma dificuldade intrínseca no nosso caso, uma vez que elas correspondem ao empilhamento de nano-objetos (porosas). Isto pôde ser feito incluindo a rugosidade da amostra no ajuste dos dados experimentais durante a análise.

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), com tensão máxima no terminal de até 1,7 MeV.

3.3.2 Difração de raios X

A difração de raios X (XRD⁷) é uma poderosa ferramenta amplamente utilizada na determinação de características de estruturas cristalinas 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 incidente seja da mesma ordem de grandeza do espaçamento interatômico do material analisado (da ordem de angstroms).

Quando os raios X incidem sobre os átomos ordenados de um cristal, ocorrem sucessivos espalhamentos, os quais fornecem um padrão de interferência construtivo ou destrutivo quando analisado em uma dada direção. No caso de um cristal, a sequência ordenada e periódica de átomos, pode ser visualizada como um conjunto de planos, os quais são denominados planos cristalográficos e indexados

⁷ Do inglês X-Ray Diffraction

através dos índices de Miller, hkl. O espalhamento coerente dos raios X, por um conjunto de planos cristalinos (hkl) ocorre em um ângulo de Bragg.

Comparações entre os valores obtidos experimentalmente com os fornecidos pelas fichas do sistema ICDD (JCPDS) da International Union of Crystallography, permitem determinar o grupo espacial e as posições dos átomos na rede do material analisado. Cada ficha JCPDS apresenta informações sobre um padrão de difração do pó de um determinado material cristalino. Um padrão de difração do pó contém informações sobre o espalhamento de raios X de todos os possíveis planos cristalinos na mesma proporção (sem orientação cristalográfica preferencial). Algumas fichas do sistema ICDD das ligas estudadas neste trabalho são apresentadas no apêndice I.

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 dos técnicos Tarsis M. Germano e Antonio Carlos F. da Silveira. O feixe de raios X utilizado corresponde ao Cu- α ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) e os substratos utilizados foram Si, MgO e vidro (pois não apresenta picos de difração, mas apenas uma banda em baixos ângulos).

- **Diferentes modos de operação para obter difração de raios X**

A escolha correta do modo de operação usado em difração de raios X é de fundamental importância para a análise das propriedades estruturais principalmente se tratando de NPs. As nanopartículas possuem picos de difração relativamente baixos e uma estrutura desordenada. Nesse caso, é preciso escolher um modo de medida onde os picos das NPs sejam mais evidentes.

Em uma mesma amostra contendo nanopartículas de CoPt imersas em uma matriz de platina, fizemos medidas em quatro modos diferentes de operação (figura 3.3.1). Essas medidas têm como objetivo o estudo da estrutura cristalina das NPs. Através dos difratogramas é possível observar que o modo em que temos apenas picos característicos das NPs é a medida feita em um ângulo fixo (difratograma azul).

Figura 3.3.1: Difratogramas obtidos em diferentes modos de operação para uma mesma amostra.

A primeira medida foi feita no modo padrão de operação do equipamento (medida feita para todas as amostras). Essa medida é feita com a amostra girando e com o filtro de Ni. Nessa medida aparece um degrau no pico de difração MgO(200) em $2\theta=42,8^\circ$ e no pico Pt(200) em $2\theta\sim 45,7^\circ$ e apenas um pico característico das NPs de CoPt (difratograma vermelho). Devido ao degrau que aparece nos picos MgO(200) e Pt(200), fizemos uma medida sem o filtro de Ni (o qual elimina esse degrau) e ainda com a amostra girando. Ao compararmos as duas medidas verificamos a presença do pico Pt(111) que estaria na região do degrau (difratograma rosa).

Após a diferença encontrada entre essas medidas, resolvemos fazer uma nova medida com o filtro de Ni, mas fixando o ângulo φ (ângulo de rotação da amostra) onde a contagem de pontos por segundo (cps) fosse mínima. Esse ângulo varia para cada amostra. Nessa medida aparecem mais picos característicos das NPs e com mais intensidade (difratograma preto). No difratograma azul a medida é feita fixando ângulo de incidência da amostra em $2,5^\circ$ e o filtro de Ni substituído por um espelho de Göbel que atua como "monocromador". No difratograma nota-se a presença apenas dos picos correspondentes as NPs. Esse modo é ideal para identificar a

estrutura cristalina das NPs. Como esse estudo foi feito apenas no final desse trabalho, nós fizemos a análise estrutural das amostras utilizando o método padrão medida.

3.3.3 Microscopia eletrônica

Foram utilizadas as técnicas de microscopia eletrônica de varredura (SEM⁸) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM⁹) em conjunto para a caracterização morfológica dos objetos.

O SEM utilizado neste trabalho foi em um Nova NanoSEM da Fei Company que pertence ao Laboratório de Sistemas Integráveis (LSI) da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (EPUSP). A operadora foi a Dr. Mariana Pojar. Os substratos utilizados foram Si e as tensões aceleradoras sempre da ordem de 20 kV.

Algumas dificuldades foram encontradas com o SEM, pois a alta porosidade das amostras somadas com a oxidação das partículas dificultava o escoamento de cargas. Isto tinha dois efeitos: impedia focalizações em magnificações mais altas e aquecia a amostra “soldando” as nanopartículas. Foi por tal razão que utilizamos a codeposição das NPs com Au, uma vez que ele é um condutor.

As análises feitas com um TEM foram feitas em um JEOL - 3010 situado no Laboratório Nacional de Nanotecnologia (LNNano) do Centro Nacional de Pesquisa em Energia e Materiais (CNPEM). Todas as medidas foram realizadas por mim como usuária do equipamento. Os substratos utilizados foram grades de Cu/C próprias para TEM e a tensão aceleradora utilizada foi de 200 kV.

3.3.4 Magnetometria de amostra vibrante

Um magnetômetro de amostra vibrante (VSM¹⁰) 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.

⁸ Do inglês Transmission electron microscopy

⁹ Do inglês Scanning electron microscopy

¹⁰ Do inglês Vibrating Sample Magnetometer

A peça onde a amostra é fixada é posta 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. Além disso, é possível variar o ângulo entre a amostra e o campo magnético a fim de verificar a existência de eixos preferenciais de magnetização.

As propriedades magnéticas das nanopartículas estudadas neste trabalho foram medidas em um VSM, marca PAR-EGG (modelo 4500) localizado no Laboratório de Materiais Magnéticos do IFUSP.

A caracterização das propriedades magnéticas de nossas amostras foi realizada com o campo magnético externo aplicado na geometria do plano e perpendicular a amostra, em temperatura ambiente.

O campo magnético é produzido por um eletroímã e atinge valores máximos de 2 T. O tipo de substrato utilizado não era muito importante, pois o seu comportamento diamagnético ou paramagnético pode ser subtraído dos dados através de uma amostra de controle.

3.3.5 Magnetometria à SQUID

O SQUID¹¹ é um aparelho com grande precisão para medidas magnéticas. Nesse trabalho ele foi utilizado para medir curvas ZFC-FC e de histereses. As medidas magnéticas feitas com o SQUID podem ser realizadas usando fontes DC e AC. Nas medidas com fonte DC o campo magnético permanece constante durante a medida. Nas medidas com fonte AC o campo varia com o tempo, fazendo com que o momento magnético da amostra sofra uma variação durante a medida. Nas amostras estudadas nesse trabalho foram feitas medidas DC de zero field-cooling (ZFC) e field-cooling (FC). Foram feitas medidas da magnetização em função do campo aplicado para temperaturas a 10 K e 300K.

¹¹ Do inglês Superconduction Quantum Interference Device

4 Resultados e análise dos dados experimentais

Nesse capítulo encontram-se os resultados experimentais relativos às nanopartículas das ligas de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt, Co-Pt produzidas pelo gerador de NPs. A partir dessas análises determinamos o tamanho dos objetos, as taxas de deposição, a estequiometria, as suas propriedades morfológicas, estruturais e magnéticas.

O tamanho dos objetos foi determinado por imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). As análises de composição e espessura foram feitas através da técnica de Espectroscopia de Retroespalhamento Rutherford (RBS). As propriedades estruturais das amostras foram estudadas com o auxílio da técnica de Difração de Raios X (XRD). A caracterização magnética foi realizada através do Magnetômetro de Amostra Vibrante (VSM) e pelo Magnetômetro à SQUID.

4.1 Nanopartículas de Sm-Co

Utilizamos para esse estudo alvos com estequiometria SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Para as deposições, foram usados substratos de Si(100) e grades de Cu/C. As amostras foram produzidas contendo apenas nanopartículas e NPs codepositadas com Si_3N_4 , Al ou Au. As análises têm como objetivo obter a estequiometria, a estrutura cristalina, as propriedades magnéticas e o tamanho dos objetos. Os resultados para essas amostras serão apresentados nas próximas seções.

4.1.1 Usando alvos de SmCo_5

Todas as deposições foram feitas com o porta-substrato girando e à temperatura ambiente. As amostras foram produzidas mantendo o fluxo constante igual a 85 sccm e usando potências de 30 W e 80 W, como é mostrado na tabela 4.1.1. A pressão no interior do copo manteve-se em torno de 840 mTorr.

Iniciamos a codeposição das nanopartículas em uma matriz de alumínio, mas percebemos que o Al difundia com as NPs interferindo em suas propriedades estruturais e magnéticas. Devido a esse problema mudamos a matriz de codeposição para Si_3N_4 . A codeposição tem como interesse preservar o caráter nanoparticulado da amostra, embeberçando as NPs em uma matriz diluindo-as significativamente.

Amostra	Substrato	Alvo para codeposição	Condições das NPs	Fluxo (sccm)	Pressão _{copo} (mTorr)
SmCo-A	Si	–	Potência: 30W Tempo: 20min	85	830
SmCo-B	Grade de Cu	–	Potência: 80W Tempo: 5min	85	840
SmCo-C	Grade de Cu	–	Potência: 30W Tempo: 2min	85	840
SmCo+Al-D	Si	Al Potência: 100W	Potência: 80W Tempo: 15min	85	840
SmCo+Si₃N₄-E	Si	Si ₃ N ₄ Potência: 100W RF	Potência: 30W Tempo: 20min	85	830
SmCo+Si₃N₄-F	Si (com ímã)	Si ₃ N ₄ Potência: 100W RF	Potência: 80W Tempo: 20min	85	840

Tabela 4.1.1: Nanopartículas depositadas em substratos de Si e grades de Cu usando alvos SmCo_5 .

A amostra SmCo+Al-D foi analisada por RBS com a finalidade de estudar como é a distribuição do material sobre o substrato. Foram realizadas 14 irradiações utilizando um feixe de prótons de 0,3 mm de largura. Estas cobriram a trajetória descrita pela linha pontilhada na figura 4.1.1(b). A energia do feixe foi de 2,2 MeV e o ângulo de detecção de 170°.

Para determinar a estequiometria das nanopartículas de Sm-Co analisamos a amostra SmCo–A depositada a 30 W durante 20 minutos contendo apenas NPs. A figura 4.1.2 ilustra as curvas experimentais e simuladas para o espectro de RBS. As irradiações foram realizadas utilizando um feixe de íons de 1,8 mm de largura. A energia do feixe foi de 2,2 MeV e o ângulo de detecção de 170°. A diferença entre as duas análises é a região onde o feixe foi irradiado. Na figura 4.1.1(a) em todo o substrato e na figura 4.1.2 na região com maior intensidade de sinal obtido pelo RBS¹².

Figura 4.1.1: Espectros de RBS e respectiva simulação para a amostra SmCo–A (30 W) usando alvo de SmCo_5 . A estequiometria obtida foi $\text{Sm}_{0,26}\text{Co}_{0,74}$ ($\sim\text{SmCo}_3$).

A estequiometria encontrada para o espectro da amostra SmCo–A foi $\text{Sm}_{0,26}\text{Co}_{0,74}$ ($\sim\text{SmCo}_3$). Na figura 4.1.2 nota-se um pequeno pico próximo de 800 keV, sobrepondo com a banda plana do silício. Este pico corresponde ao oxigênio presente nas nanopartículas já que nenhum tipo de proteção foi utilizado. Ainda não temos uma explicação concreta para essa mudança na estequiometria das nanopartículas. Estamos desenvolvendo estudos feitos com simulações (ver seção

¹² Não necessariamente na região com maior quantidade de material.

3.2.2) para tentarmos explicar essa mudança e consequentemente sanar essa deficiência em nosso equipamento.

Figura 4.1.2: Difratoograma XRD da amostra SmCo+Si₃N₄-F (80 W – com ímã).

A figura 4.1.3 ilustra o difratograma relativo às NPs depositadas em um substrato de Si durante 20 minutos com potência igual a 80 W. As medidas foram realizadas de 25° - 55°, a cada 0,05°, medindo 10 segundo por ponto. A tensão aceleradora foi de 40 kV e corrente 30 mA. Devido a baixa intensidade dos picos de difração separamos o gráfico em 4 partes para melhor análise dos mesmos.

Através dos dados de XRD verificamos que a amostra possui picos de difração $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (201), (104) e (401), SmCo_3 (015) e possíveis picos em $2\theta=35,9^\circ$ do SmCo_5 (110) ou $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ (112) os quais possuem uma intensidade muito baixa.

Medidas de difração também foram feitas nas amostras SmCo-A (30 W), SmCo+Al-D (80 W) e SmCo+ Si_3N_4 -E (80 W–sem ímã). Para essas amostras nenhuma característica cristalina pôde ser observada nas NPs.

Na figura 4.1.4(a) e (b) são apresentadas curvas de histerese das amostras SmCo+ Si_3N_4 -E e SmCo+ Si_3N_4 -F medidas com um campo máximo de 20 kOe. Duas curvas distintas foram obtidas para o campo magnético orientado paralelo e perpendicular ao plano da amostra. Curvas de histerese também foram medidas para uma amostra de controle (contendo substrato com filme de Si_3N_4). Com estas, o efeito diamagnético do substrato foi subtraído da curva original.

Figura 4.1.3: Curvas de histerese obtidas para as amostras de (a) SmCo+ Si_3N_4 -E a 30 W e (b) SmCo+ Si_3N_4 -F a 80 W com ímã sob o substrato.

Na figura 4.1.4 é possível observar a partir das curvas de histerese que em ambas as amostras há ausência de eixos preferenciais de magnetização. Na amostra depositada com potência de 30 W, as curvas (perpendicular e paralela ao campo) apresentam campos coercivos da ordem de 300 Oe, característico de um material ferromagnético mole. Na figura 4.1.4(b) notamos a presença de um campo coercivo alto igual 820 Oe. A alta anisotropia pode ser explicada pelo aumento do tamanho das nanopartículas, devido a variação da potência de 30 W para 80 W.

Nesse caso, não podemos afirmar que o ímã influenciou no aumento da anisotropia, pois as curvas de histerese são semelhantes.

A figura 4.1.5 ilustra imagens de SEM das nanopartículas de Sm-Co produzidas com potência igual 30 W durante 20 minutos. Tomamos o cuidado de obter todas as imagens em regiões análogas que correspondiam ao centro da mancha do material. Obter valores para o tamanho das nanopartículas não é trivial de ser feito utilizando o SEM. Ao chegar em magnificações muito grandes há uma dificuldade intrínseca do equipamento em focalizar a imagem. Quando desfocalizada, todos os objetos são interpretados como esferas com tamanhos diferentes dos reais. Portanto, para analisar com maior eficiência a morfologia das nanopartículas, é necessário o uso de um microscópio eletrônico de transmissão.

Figura 4.1.4: Imagens de SEM em diferentes magnificações de nanopartículas da amostra $\text{SmCo}+\text{Si}_3\text{N}_4\text{-E}$ (30 W).

Duas amostras foram preparadas sobre grades de cobre recobertas por um filme polimérico e um filme de carbono (tabela 4.1.1). O fluxo utilizado se manteve em 85 sccm e as potências foram de 80 W (SmCo–B) e 30 W (SmCo–C). Uma sequência de mais de 10 imagens foi obtida para cada amostra. Algumas imagens correspondentes à amostra com 80 W estão apresentadas na figura 4.1.6. Através das imagens nota-se as aglomerações entre NPs formando uma estrutura rugosa e desordenada (semelhante as imagens de SEM mostradas na figura 4.1.5). Por tal razão, foi inviável obter uma distribuição de tamanhos a partir destas imagens.

A figura 4.1.7 ilustra algumas imagens da amostra com 30 W. Devido a grande quantidade de material depositado na amostra SmCo–B diminuimos o tempo de deposição de 5 para 2 minutos para facilitar a medida do diâmetro das NPs. Analisando as imagens da figura 4.1.6 e 4.1.7, não há como discernir se há de fato variações no tamanho dos aglomerados devido à variação da potência. É nítido, no entanto, que há uma diferença na concentração de material e na forma geral de como ele está disposto.

Figura 4.1.5: Imagens de TEM em diferentes magnificações de nanopartículas da amostra SmCo–B (80 W).

Figura 4.1.6: Imagens de TEM em diferentes magnificações de nanopartículas da amostra SmCo–C (30 W).

A amostra SmCo–B (30 W) por ter um tempo menor de deposição e potência, resultou em NPs razoavelmente dispersas. Com isso, foi possível realizar uma análise estatística da distribuição de tamanhos dos objetos, onde o universo de partículas utilizadas foi da ordem de 80.

A figura 4.1.8 ilustra dois ajustes, um através de uma curva gaussiana e outro pela curva log-normal dos dados experimentais. A partir dos próximos ajustes adotaremos a curva gaussiana, pois através dela obtemos diretamente o valor da dispersão de tamanhos (largura do pico a meia altura), o qual define se as nanopartículas são monodispersas ou não. Destas análises concluímos que o tamanho médio das nanopartículas é de 10,3 nm com dispersão de 17%, mostrando que a distribuição é quase monodispersa, onde normalmente adota-se como monodisperso desvios de até 10%.

Figura 4.1.7: Distribuição dos diâmetros da amostra SmCo–C. Ajuste através de uma curva: (a) gaussiana e (b) log-normal.

4.1.2 Usando alvos de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$

Com o objetivo de obter nanopartículas com a estequiometria SmCo_5 e considerando o desvio na estequiometria das amostras anteriores, produzimos novas amostras usando um alvo de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$. Nessa composição do alvo temos mais cobalto, pois o “sputter yield” efetivo do cobalto é menor que o do samário

causando uma diminuição da sua porcentagem na estequiometria das NPs. As condições em que as amostras foram produzidas estão descritas na tabela 4.1.2.

Foram feitas medidas de RBS nas amostras produzidas usando fluxo de 80 sccm e potência de 80 W com o substrato girando (SmCo+Au–G) e parado (SmCo+Au–H). As estequiometrias obtidas para os espectros das amostras foram $\text{Sm}_{0,16}\text{Co}_{0,84}$ e $\text{Sm}_{0,17}\text{Co}_{0,83}$, respectivamente. Notamos claramente que temos uma estequiometria em torno de SmCo_5 .

Amostra	Substrato	Alvo para codeposição	Condições das NPs	Fluxo (sccm)	Pressão _{copo} (mTorr)
SmCo+Au–G	Si	Au Potência: 100W	Potência: 80W Tempo: 20min	80	840
SmCo+Au–H	Si (subs. parado)	Au Potência: 100W	Potência: 80W Tempo: 20min	80	840
SmCo+Au–I	Si	Au Potência: 100W	Potência: 35W Tempo: 20min	80	840
SmCo+Au–J	Si	Au Potência: 100W	Potência: 50W Tempo: 20min	45	630
SmCo+Au–K	Grade de Cu	-	Potência: 35W Tempo: 1min	80	840

Tabela 4.1.2: Nanopartículas depositadas em substratos de Si e grades de Cu usando alvos $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Para estudar a estrutura cristalina das nanopartículas, analisamos todas as amostras produzidas em substratos de Si (tabela 4.1.2). As medidas foram realizadas de 25° a 55° , a cada passo de $0,02^\circ$, medindo 20 segundos por ponto (uma medida longa foi feita para garantir um bom sinal). A tensão aceleradora usada foi 40 kV e a corrente do feixe 30 mA.

A figura 4.1.9 ilustra o espectro de difração relativo as amostras SmCo–G, H, I e J e uma amostra de controle contendo o substrato de silício e ouro (usado na codeposição). Desta figura nota-se apenas a diferença na intensidade dos picos $k\beta_{\text{Au}(111)}$ em $2\theta=34,8^\circ$, $\text{Au}(111)$ em $38,2^\circ$, $\text{Au}(200)$ e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}(004)$ em aproximadamente $44,7^\circ$.

O pico $\text{Au}(111)$ em $38,2^\circ$ é menos intenso nas amostras produzidas usando potências de 80 W com o substrato girando ou parado. Nesse caso, a deposição de

NPs é maior que a deposição de Au fazendo com que a intensidade do pico diminua. Em $2\theta=44,7^\circ$ os picos Au(200) e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}(004)$ se sobrepõem, o pico fica mais intenso a medida que a potência usada na deposição das NPs aumenta, evidenciando a existência do pico $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}(004)$. Podemos notar claramente essa variação do pico comparando as amostras com NPs e a amostra de controle (substrato+Au). Devido à presença de apenas um pico largo de difração característico das nanopartículas, concluímos que as amostras possuem baixa cristalinidade. Para um melhor ordenamento cristalográfico das NPs de SmCo é necessário um tratamento térmico em altas temperaturas.

Figura 4.1.8: Digratograma das amostras SmCo–G, H, I e J, e do substrato de silício contendo apenas ouro (de cima para baixo).

Na figura 4.1.10 encontram-se curvas de histerese das mesmas amostras analisadas por XRD. As curvas foram obtidas realizando medidas de 20 em 20 Oe, com 10 segundos por ponto e com campo máximo de 20 kOe. Duas curvas distintas foram obtidas para o campo magnético orientado no plano e perpendicular ao substrato para todas as amostras.

Curvas de histerese foram também medidas para uma amostra de controle que novamente, continha apenas o substrato e ouro. Com estas, o efeito diamagnético do substrato foi subtraído das curvas originais.

A partir das curvas de histerese (figura 4.1.10) notamos a ausência de eixos preferenciais de magnetização uma vez que ambas as curvas (paralela e perpendicular) apresentam campos coercivos próximos. O valor encontrado para o campo coercivo é de aproximadamente 50 Oe em todas as amostras. Esse valor é muito baixo comparado com ímãs de Sm-Co. Uma tentativa de aumentarmos essa coercividade seria trabalharmos com deposições de NPs de Sm-Co em altas temperaturas ou com tratamento térmico posterior a deposição.

Figura 4.1.9: Curvas de histerese paralelo e perpendicular ao plano das amostras

(a) SmCo–G (80 W), (b) SmCo–H(80 W – substrato parado), (c) SmCo–I (35 W) e
(d) SmCo–J (50 W).

Comparando com as nanopartículas do alvo SmCo_5 , as de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ tem coercividade menor, mas possuem magnetização maior, como é característico das ligas de Sm-Co com alta concentração de Co e menor anisotropia magnetocristalina.

A figura 4.1.11 ilustra as imagens obtidas dos aglomerados em diferentes condições de deposição (tabela 4.1.2). Tomamos o cuidado de obter todas as imagens em regiões análogas que correspondiam ao cento da mancha de material.

Figura 4.1.10: Imagens de SEM das nanopartículas codepositadas com Au, usando alvo de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$
 (a) SmCo-F (80W / 80sccm), (b) SmCo-G (80W / 80sccm – subs. parado),
 (c) SmCo-H (35W / 80sccm) e (d) SmCo-I (50W / 45sccm).

Na amostra SmCo-F (80 W – substrato girando) podemos notar que as nanopartículas estão dispostas tridimensionalmente no substrato. Na amostra SmCo-G (80 W) essa disposição geométrica é ainda evidente. Nesse caso, temos

uma taxa de deposição mais alta o que resulta em uma quantidade de material maior. No caso das amostras SmCo–H (35W / 80sccm) e SmCo–I (50W / 45sccm), observamos que as amostras possuem uma forma planar devido a quantidade de Au se sobrepôr às nanopartículas, podendo formar um filme.

Para obtermos o tamanho das NPs, uma amostra foi preparada sobre uma grade de cobre específica para análise de nanopartículas em TEM. As NPs foram depositadas usando 35 W e 80 sccm durante um minuto .

Figura 4.1.11: Imagens de TEM da amostra SmCo–J (35 W/80 sccm) usando alvo de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

A figura 4.1.12 ilustra algumas das imagens obtidas da amostra, através dessas imagens realizamos uma análise estatística do tamanho dos objetos. Foi feito um ajuste dos dados experimentais através de uma curva gaussiana. O valor para o diâmetro médio é de 11,4 nm com dispersão de 16%, próximo dos 17% obtidos no ajuste da figura 4.1.8 (para NPs de alvos de SmCo_5).

Comparando as amostras produzidas com alvos de SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ notamos algumas diferenças em relação aos resultados obtidas para a estequiometria e campo coercivo (tabela 4.1.3). Para as NPs produzidas usando alvo de SmCo_5

obtemos a composição 1:3 e com alvos de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ conseguimos obter a estequiometria bem próxima da desejada SmCo_5 . Em todas as amostras produzidas com SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, a análise estrutural evidencia que as NPs possuem baixa cristalinidade.

Alvo	Amostras	Estequiometria obtida	Picos de difração	H_{pa}	H_{pe}
SmCo_5	$\text{SmCo}+\text{Si}_3\text{N}_4$ (20'-30W) – Ambiente	SmCo_3	-	282 Oe	298 Oe
SmCo_5	$\text{SmCo}+\text{Si}_3\text{N}_4$ (20'-80W - ímã) – Ambiente		$\text{SmCo}_3(015)$ $\text{SmCo}_5(110)$ $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}(201), (104),$ (401)	816 Oe	820 Oe
$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ 7	$\text{SmCo}+\text{Au}$ (todas) – Ambiente	SmCo_5	$\text{Sm}_2\text{Co}_{17}(004)$	~50 Oe	~50 Oe

Tabela 4.1.3: Propriedades estruturais e magnéticas das amostras com nanopartículas de alvos SmCo_5 e $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$.

Para as NPs usando alvos de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, não foi possível reproduzir a alta coercividade (~820 Oe) obtida em uma amostra usando alvo de SmCo_5 , nas mesmas condições de deposição (80 W e 80 sccm).

4.2 Nanopartículas de Nd-Fe-B

As amostras foram produzidas usando substratos de silício com exceção da amostra NdFeB–B onde usamos grade de cobre. As condições em que as amostras foram produzidas estão descritas na tabela 4.2.1. Todas as deposições foram feitas mantendo a pressão da câmara principal em 5 mTorr e com o porta-substrato girando. As deposições das NPs foram feitas com e sem camada prévia de Ta, com codeposição ou as duas situações simultaneamente. O alvo utilizado possui estequiometria nominal $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

A amostra NdFeB–A contendo apenas nanopartículas foi analisada por RBS com a finalidade de obter a estequiometria das mesmas. As irradiações foram realizadas utilizando um feixe de íons de 1,8 mm de largura. A energia do feixe foi de 2,2 MeV e o ângulo de detecção de 170°. Essas irradiações foram feitas apenas na parte contendo nanopartículas.

Amostra	Condições do alvo de Ta	Condições das NPs	Fluxo (sccm)	Pressão _{copo} (mTorr)	Temperatura (°C)
NdFeB–A	–	Potência: 40W Tempo: 20min	80	880	450
NdFeB–B	–	Potência: 40W Tempo: 2min	80	780	Ambiente
NdFeB/Ta–C	Potência: 150W Espessura: 33nm	Potência: 40W Tempo: 20min	80	870	450
NdFeB+Ta–D	Potência: 150W	Potência: 40W Tempo: 40min	80	880	450
NdFeB+Ta/Ta–E	Potência: 150W Espessura: 32nm	Potência: 40W Tempo: 20min	80	880	450

Tabela 4.2.1: Nanopartículas depositadas em substratos de Si e grades de Cu, usando alvo de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$.

Na figura 4.2.1 são apresentadas as curvas experimental e simulada para o espectro de RBS da amostra NdFeB–A. A estequiometria encontrada para o espectro da amostra NdFeB–A produzida a 450°C foi $\text{Nd}_{0,17}\text{Fe}_{0,74}\text{B}_{0,09}$ ($\sim\text{NdFe}_4$). Como o RBS não detecta o B, obtemos a sua concentração através do ajuste feito para os outros elementos.

Figura 4.2.1: Espectro de RBS e respectiva simulação para a amostra NdFeB–A. A estequiometria obtida para o espectro foi $\text{Nd}_{0,17}\text{Fe}_{0,74}\text{B}_{0,09}$.

Fizemos análise por RBS em mais três amostras da tabela 4.2.1 e encontramos estequiometrias próximas ou iguais ao da amostra NdFeB–A. Na figura 4.2.1 nota-se um pequeno pico próximo de 800 keV, sobrepondo com a banda plana do silício. Este pico corresponde ao oxigênio presente nas nanopartículas, já que nenhum tipo de proteção foi utilizado.

Nanopartículas foram depositadas sobre uma grade de cobre durante 2 minutos usando uma potência de 40 W a temperatura ambiente (amostra NdFeB – B). Uma sequência com mais de 15 imagens foram obtidas por HR-TEM para essa amostra, a figura 4.2.2 ilustra algumas delas.

Figura 4.2.2: Imagens TEM da amostra NdFeB–B depositada durante 2 minutos a 40 W e a temperatura ambiente.

Em algumas nanopartículas notamos certo contraste (figura 4.2.2 indicado pela seta), isso pode ser indicação da presença de um fluxo magnético devido à magnetização do material, o que poderia indicar um caráter magnético das nanopartículas. Observamos também que as NPs têm uma preferência pelas bordas ou pela parte mais rugosa do filme de carbono dificultando a nossa análise, já que a maioria das NPs (inclusive as menores) encontra-se na parte mais rugosa da grade.

Na figura 4.2.3 é apresentado o histograma e o ajuste através de uma curva gaussiana dos diâmetros das NPs. O universo de NPs utilizado para esse ajuste foi da ordem de 80. Desse ajuste obtemos nanopartículas de 16,5 nm e dispersão de aproximadamente 19%. O alto valor obtido para a dispersão é devido a dificuldade em medir as nanopartículas, a maioria delas estava na parte mais rugosa da grade onde é mais difícil de visualiza-las e consequentemente medi-las.

Figura 4.2.3: Histograma de distribuição de diâmetros da amostra NdFeB-B e ajuste Gaussiano dos dados. Diâmetro médio 16,5 nm e dispersão de 19%.

Na figura 4.2.4(a) são apresentados difratogramas de XRD das amostras NdFeB-A, C, D e E. As medidas foram realizadas de 20° - $68,5^\circ$, a cada $0,05^\circ$, medindo 4 segundos por ponto. A tensão aceleradora foi de 40 kV e a corrente do feixe de 30 mA.

A amostra NdFeB-A contendo apenas nanopartículas não apresentou picos de difração. A ausência de picos característicos das NPs indica a presença de baixo grau de cristalinidade. A amostra NdFeB-Ta-C com uma camada de tântalo possui picos de difração Ta(103), (200) e (511) e picos característicos das nanopartículas $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (223), (333) e (426).

Na amostra NdFeB+Ta-D com codeposição das NPs com Ta, observa-se o pico de difração Ta(200) e a sobreposição dos picos Ta(202) e $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (223). A última amostra NdFeB+Ta-Ta-D que foi produzida com uma camada e codeposição de Ta com NPs simultaneamente possui o pico de difração comum as amostras que é o Ta(200) e os picos $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ (222), (223), (105) e (110).

Figura 4.2.4: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese das amostras com NPs de Nd-Fe-B.

Esses resultados indicam que a camada de tântalo, além de proteger as NPs de Nd-Fe-B da interdifusão com o substrato, tem uma grande influência na estrutura cristalina das NPs. O uso da camada de Ta nessas amostras tem uma finalidade diferente do *buffer* de Pt usado nas amostras de FePt o qual tinha o objetivo de induzir uma desejada fase estrutural em NPs depositadas sobre ele (seção 4.3). Essa camada de Ta pode ser usada também como proteção contra a oxidação das NPs, já que a liga Nd-Fe-B possui taxa de oxidação bastante alta.

Mesmo obtendo bons resultados para a estrutura cristalina das nanopartículas, não obtivemos campos coercivos altos, como é mostrado na figura 4.2.4(b). Essa baixa coercividade pode ser explicada pela influência de fatores como o tamanho das NPs, temperatura de deposição/tratamento térmico e alto grau de oxidação. No caso das nanopartículas de Nd-Fe-B, acreditamos que a temperatura com que trabalhamos seja um dos fatores que mais influencia na baixa coercividade obtida. Em estudos com filmes de Nd-Fe-B são usadas temperaturas da ordem de 800°C para obter coercividade em torno de 4 kOe [56] [57].

Ao desmontar o gerador de nanopartículas, encontramos uma certa quantidade de material depositado no interior do copo. Através de uma fita kapton retiramos uma quantidade pequena desse material e colamos em um substrato de vidro.

Figura 4.2.5: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese da amostra contendo pó de nanopartículas de Nd-Fe-B retirado do interior do copo do gerador de NPs.

Na figura 4.2.5 são apresentados o difratograma de XRD da amostra contendo pó de NPs e do substrato utilizados e as curvas de histerese para a amostra com o

pó. Através dos dados de difração nota-se claramente que não há diferença entre as duas curvas. Isso significa que nenhuma propriedade cristalina pode ser observada nas nanopartículas. A banda presente de forma idêntica em ambas corresponde ao substrato de vidro mais a fita kapton.

Um ajuste dos dados experimentais através da equação 4.1 foi realizado (figura 4.2.6). As curvas no regime superparamagnético são descritas pela combinação da função Langevin e dos parâmetros da distribuição de tamanhos (função densidade de probabilidade (PDF¹³)) [58]. Os parâmetros a serem ajustados nesse caso são: o número de aglomerados magneticamente ativos N_T , o tamanho 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

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

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

O valor obtido deste ajuste para o diâmetro médio das NPs na amostra contendo pó é igual a 3,73 nm. Há uma grande diferença entre os valores obtidos anteriormente usando imagens do TEM (16,5 nm) e o simulado usando a equação 4.1.

Figura 4.2.6: (a) Curva superparamagnética $m(H)$ e ajuste experimental (usando a equação 4.1) e (b) distribuição de tamanho das NPs na amostra contendo pó de Nd-Fe-B à temperatura ambiente.

¹³ Do inglês Probability Density Function

Para a amostra contendo pó de nanopartículas o comportamento magnético irreversível de suas NPs está presente em toda a faixa de temperatura estudada como é visto nas curvas ZFC-FC mostradas na figura 4.2.7. Nesse caso, não é possível determinar a temperatura de bloqueio das partículas, pois esta acima de 300 K.

Figura 4.2.7: (a) curvas de histerese obtidas a temperaturas de 300k e 5k (b) curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra com pó de nanopartículas de Nd-Fe-B.

Na tabela 4.2.2 estão sintetizadas as propriedades estruturais e magnéticas das amostras produzidas com alvo de Nd-Fe-B. Em algumas nanopartículas notamos certo contraste (figura 4.2.2 indicado pela seta), isso pode ser indicação da presença de um fluxo magnético devido à magnetização. Apesar de não obtermos bons resultados para o campo coercivo, foi possível verificar através de difratogramas de raios X qual método de deposição é mais propenso de se obter NPs com alta cristalinidade. Pelos resultados alcançados, nota-se claramente a importância da camada de tântalo na proteção do Nd-Fe-B da interdifusão com o substrato, além de ter uma grande influência na estrutura cristalina das NPs. Apenas as amostras contendo o filme de tântalo possuem cristalinidade.

Amostras	Picos de difração	Coercividade (H_{pa} e H_{pe})
NdFeB(20°-40W) – 450°C	-	~50 Oe
NdFeB(20°-40W)/Ta(32nm) – 450°C	Ta(103), (200), (202), (511) NdFeB(223), (333), (426)	
NdFeB+Ta(20°-40W) – 450°C	Ta(200), (202)	
NdFeB+Ta(20°-40W)/Ta(32nm) – 450°C	Ta(200) NdFeB(222), (223), (105), (110)	
Pó de NdFeB - Ambiente	-	

Tabela 4.2.2: Propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas de Nd-Fe-B.

Para as amostras com terras-raras, a dificuldade de obter nanopartículas com alta anisotropia magnética está diretamente relacionada com a temperatura de produção e a alta taxa de oxidação das ligas. Uma tentativa de aumentarmos o campo coercivo seria trabalharmos com deposições de NPs de Sm-Co e Nd-Fe-B em altas temperaturas ou com tratamento térmico posterior a deposição.

4.3 Nanopartículas de Fe-Pt

Utilizamos para esse estudo um alvo da liga Fe-Pt com composição nominal 50at% Fe e 50at% Pt. Para as deposições, foram usados substratos de Si(100), MgO(100) e grades de Cu/C. As amostras foram produzidas contendo apenas nanopartículas (FePt), nanopartículas depositadas sobre um *buffer* de platina (FePt/Pt), com codeposição (FePt+Pt) e as duas situações simultaneamente (FePt+Pt/Pt). Os resultados para essas amostras serão apresentados nas próximas seções. Todas as deposições foram feitas com o substrato girando e mantendo a pressão na câmara principal igual a 5 mTorr.

4.3.1 Depositadas diretamente sobre o substrato

Foram produzidas e caracterizadas amostras contendo apenas NPs depositadas diretamente em diferentes substratos (tabela 4.3.1). Tal deposição tem como objetivo permitir a obtenção do tamanho dos objetos, a estequiometria e a

estrutura cristalina dos aglomerados, sem a influência de um *buffer* e/ou da deposição com platina.

As nanopartículas foram depositadas mantendo a pressão igual 760 mTorr no copo, à temperatura ambiente. A pressão no copo pode variar com a temperatura usada durante as deposições. Essa diferença pode ser notada comparando as amostras na tabela 4.3.1. Ao aumentarmos a temperatura do porta-substrato para 450°C foi necessário diminuir o fluxo de 80 para 65 sccm para manter as deposições à mesma pressão medida no copo. Como a distância usada entre o porta-substrato e o copo do gerador de NPs é pequena (aproximadamente 4 cm), o copo pode sofrer um pequeno aquecimento aumentando a sua pressão interna para aproximadamente 910 mTorr a 80 sccm.

Amostra	Substrato	Potência (W)	Fluxo (sccm)	Pressão _{copo} (mTorr)	Temperatura (°C)	Tempo de deposição (min)
FePt-A	Si	40	80	760	Ambiente	30
FePt-B	MgO	40	65	760	450	60
FePt-C	Grade Cu	40	80	760	Ambiente	5

Tabela 4.3.1: Nanopartículas de Fe-Pt depositadas sobre substratos de Si e MgO.

Acreditamos que a energia com que as nanopartículas chegam ao substrato seja baixa, correspondendo basicamente à energia de escoamento do fluxo de gás. É então razoável de se esperar que o contato entre as NPs não seja energético o suficiente para alterar suas estruturas cristalinas. Isto justifica o fato da amostra ter sido preparada sem que as NPs fossem isoladas umas das outras por meio de uma matriz. Além disso, caso esta fosse utilizada, sua estrutura cristalina poderia influenciar nos resultados, como mostraremos mais adiante.

As amostras FePt-A, e B, foram analisadas por RBS com a finalidade de obter a estequiometria das nanopartículas. As irradiações foram realizadas utilizando um feixe de íons de 1,8 mm de largura. A energia do feixe foi de 2,2 MeV e o ângulo de detecção de 170°. Essas irradiações foram feitas apenas na faixa contendo as nanopartículas.

As figuras 4.3.1(a) e 4.3.1(b) ilustram as curvas experimentais e as curvas simuladas, para o espectro das amostras FePt-A e B depositadas em Si e MgO,

respectivamente. Na amostra da figura 4.3.1(b) foi depositado um filme de Pt de aproximadamente 8 nm de espessura sobre as NPs com o intuito de minimizar a oxidação. Esta espessura foi determinada a partir da taxa de deposição do filme de Pt.

Figura 4.3.1: Espectros de RBS e respectivas simulações para as amostras FePt–A e B, depositadas em Si e MgO, respectivamente. A estequiometria obtida para cada espectro foi (a) $\text{Fe}_{0,69}\text{Pt}_{0,31}$ e (b) $\text{Fe}_{0,68}\text{Pt}_{0,32}$.

A estequiometria encontrada para o espectro da amostra FePt–A produzida à temperatura ambiente foi $\text{Fe}_{0,69}\text{Pt}_{0,31}$ e para a amostra a 450°C (FePt–B), $\text{Fe}_{0,68}\text{Pt}_{0,32}$. Na figura 4.3.1(a) nota-se um pequeno pico próximo de 800 keV, sobrepondo com a banda plana do silício. Este pico corresponde ao oxigênio presente nas nanopartículas, já que nenhum tipo de proteção foi utilizado.

Na figura 4.3.2(a) são apresentados difratogramas de XRD das amostras FePt–A e B. As medidas foram realizadas de 20° - 90° para o substrato de MgO e de 20° - 68,5° para o substrato de Si, a cada 0,05°, medindo 4 segundos por ponto. A tensão aceleradora foi de 40 kV e a corrente do feixe de 20 mA.

As amostras depositadas à temperatura ambiente e a 450°C não apresentaram picos de difração correspondentes às nanopartículas de FePt. Na amostra FePt–B nota-se existência de um único pico de difração Pt(200), esse pico é devido a

deposição do filme de Pt usado para recobrir as nanopartículas. A ausência de picos característicos das NPs indica a presença de baixo grau de cristalinidade.

Figura 4.3.2: (a) Difratograma de XRD e (b) curvas de histerese das amostras FePt–A e B.

Na figura 4.3.2(b) encontram-se curvas de histerese para as amostras medidas com um campo máximo de 20 kOe. Duas curvas distintas foram obtidas para o campo magnético orientado paralelo e perpendicular ao plano. Curvas de histerese também foram medidas para uma amostra de controle (contendo substrato com ou sem o filme de Pt). Com essas, o efeito diamagnético do substrato foi subtraído da curva original.

A partir das curvas de histerese notamos na amostra FePt–A a ausência de eixos preferenciais de magnetização. Ambas as curvas apresentam campos coercivos próximos de 50 Oe, característico de um material ferromagnético mole. Na amostra FePt–B a coercividade é maior quando o campo aplicado está orientado

paralelamente ao plano ($H_{pa}=790\text{Oe}$ e $H_{pe}=340\text{Oe}$). Isso indica que os fatores que influenciam a coercividade são maiores no plano da amostra, devido ao aumento da temperatura para 450°C , tornando o material ferromagnético duro.

Figura 4.3.3: Imagens TEM da amostra FePt–C depositada durante 5 minutos a 40 W e a temperatura ambiente.

A amostra FePt–C foi preparada sobre uma grade de cobre recoberta com um filme de carbono. As nanopartículas foram depositadas durante 5 minutos usando uma potência de 40 W a temperatura ambiente (tabela 4.3.1), o que resultou em NPs razoavelmente dispersas. Uma sequência de mais de 20 imagens foram obtidas por TEM para essa amostra, a figura 4.3.3 ilustra algumas delas. Em algumas imagens nota-se as aglomerações entre NPs de forma sutil, formando uma estrutura rugosa e desordenada. Com isso, foi possível realizar uma análise estatística da distribuição de tamanhos, onde o universo das partículas utilizadas foi da ordem de 115.

A figura 4.3.4 ilustra um histograma de diâmetros relativos às imagens obtidas no TEM e o ajuste através de uma curva gaussiana dos dados experimentais. Desta análise concluímos que o tamanho médio das nanopartículas é de 4,8 nm com dispersão de 23%.

Figura 4.3.4: Distribuição dos diâmetros da amostra FePt–C. Ajuste através de uma curva gaussiana. Diâmetro médio 4,8 nm com dispersão de 23%.

4.3.2 Depositadas sobre um *buffer* de platina

Visando obter melhores condições para a preparação de nanopartículas de Fe-Pt, resolvemos estudar a influência que uma camada nucleadora “buffer” de Pt (pré-depositada sobre o substrato MgO(100)), exerce sobre as propriedades estruturais e magnéticas das nanopartículas crescidas sobre o mesmo. Um *buffer* é uma camada de um material cujas propriedades estruturais são influenciadas pelo substrato sobre o qual ele é depositado, diferentemente de uma *underlayer* onde as respectivas propriedades estruturais são características do próprio material. Essas características que o *buffer* recebe do substrato são, em muitas situações, adequadas para induzir uma desejada fase estrutural em um filme crescido sobre ele.

A platina com uma estrutura fcc e textura predominante [100] é ideal para promover um realinhamento da estrutura cristalina das NPs de FePt com uma estrutura ordenada fct e textura [001]. O substrato monocristalino de MgO(100) apresenta o tipo de estrutura desejada, porém, o seu parâmetro de rede é ~9.4% maior que o parâmetro de rede da liga FePt cúbica, o que permite que os átomos da

liga cresçam correlacionados com a estrutura do MgO somente com a preparação de amostras em altas temperaturas (devido a maior mobilidade atômica). Devido a maior compatibilidade estrutural, o MgO(100) tende a promover, com maior facilidade, o crescimento "epitaxial" de uma camada de Pt fcc com uma textura [100], pré-depositada sobre o mesmo, em moderadas temperaturas. A platina possui um parâmetro de rede (a) igual a 0.3923 nm (ver tabelas JCPDS - Apêndice II), aproximadamente 2% maior que o respectivo valor do FePt cúbico. Portanto, as características adquiridas pelo "buffer" de Pt quando pré-depositado sobre MgO favorecem então melhores condições para um reordenamento das NPs de FePt com uma fase fct.

Na figura 4.3.5 é apresentado uma superposição de difratogramas de raios X do filme de Pt sobre MgO(100) a 450°C e do substrato MgO. Podemos notar que os efeitos de interdifusão entre os átomos da Pt e o substrato são marcantes.

Figura 4.3.5: Superposição de difratogramas de XRD do filme de Pt depositado sobre MgO(100) e do substrato MgO.

Na preparação das amostras, o *buffer* de Pt e as nanopartículas de Fe-Pt foram depositados na mesma temperatura. Antes da deposição os substratos foram pré-aquecidos durante 45 minutos na mesma temperatura usada durante as deposições, removendo possíveis oxidações no substrato. A formação de um filme contínuo de Pt somente é possível a partir de uma espessura de 45 nm. A espessura do *buffer* usado nas amostras varia entre 45 – 250 nm. Os filmes foram depositados com uma potência de 70 W, que corresponde a taxa de deposição igual a 0,7 Å/s.

As amostras foram produzidas em diferentes condições, como é apresentado na tabela 4.3.2. Ao analisarmos os resultados do espectro de RBS e difratograma de XRD da amostra FePt/Pt-A, notamos que o buffer de Pt era muito espesso (216 nm) e que havia pouca deposição de nanopartículas, mesmo usando uma potência relativamente alta de 75 W durante 30 minutos. Era esperada uma quantidade maior de NPs, visto que estudos anteriores mostravam que a taxa de deposição do gerador chega a ser duas vezes maior do que no sputtering comum. Com o intuito de solucionar tal problema, diminuimos a espessura do buffer de Pt para aproximadamente 48 nm e dobramos o tempo de deposição das NPs.

Amostra	Condições do <i>buffer</i>	Condições das NPs	Fluxo (sccm)	Pressão _{copo} (mTorr)	Temperatura (°C)
FePt/Pt-A	Potência: 70W Espessura: 168nm	Potência: 75W Tempo: 30min	80	760	350
FePt/Pt-B	Potência: 70W Espessura: 46nm	Potência: 75W Tempo: 60min	65	760	450
FePt/Pt-C	Potência: 70W Espessura: 46nm	Potência: 40W Tempo: 60min	65	760	450

Tabela 4.3.2: Nanopartículas de FePt depositadas sobre um buffer de Pt em diferentes condições

Como discutido na seção 2.4, existem três tipos de fase estrutural para a estequiometria Fe₃Pt das nanopartículas, são elas: *cúbica de face centrada* (fcc), *cúbica de face tetragonal* (fct) e a fase metaestável *cúbica de corpo tetragonal* (bct), pouco estudada.

A princípio julgamos que o pico encontrado em 2 θ ~64,9° pertencia a fase metaestável bct (Fe₃Pt(400)). Para verificar se o pico em ~64,9° encontrado nas amostras produzidas em substrato de MgO pertencia as nanopartículas ou ao filme de platina fizemos uma medida fora da região com NPs (figura 4.3.5). Esse pico aparece no difratograma em que temos apenas platina. Nesse caso o pico não corresponde a fase metaestável bct como imaginávamos. Não esperávamos que esse pico tivesse relação com a Pt e MgO. A temperatura usada durante as deposições não seria suficiente para uma difusão do substrato com a platina. Esse pico só aparece quando temos o pico Pt(200) o que faz sentido, pois o pico da fase metaestável bct Fe₃Pt(400) está em 65,1° (obtido pela ficha ICSD) e o pico no

difratograma em $\sim 64,9^\circ$. Após pesquisar fichas com Pt-MgO encontramos em $64,7^\circ$ o pico $\text{PtMg}_2\text{O}_4(301)$ que supostamente corresponde ao pico encontrado no difratograma.

Figura 4.3.6: (a) Difratogramas de XRD e (b) curvas de histerese da nanopartículas depositadas sobre um buffer de Pt.

Na figura 4.3.6(a) são apresentados os difratogramas de XRD das amostras FePt/Pt-A, B e C. Através dos dados de XRD verificamos que a amostra FePt/Pt-A depositada a 350°C possui o pico de difração Pt(111) e os picos $\text{FePt}(112)$ e

Fe₃Pt(201) que são indexados (ver fichas ICSD – Apêndice I) como pertencentes a estrutura cristalina fct.

É importante salientar que os picos de difração do Fe₃Pt podem também ser indexados como pertencentes ao FePt₃. Devido a estequiometria obtida pela técnica de RBS, optamos por caracterizar esses picos como sendo da composição Fe₃Pt.

A presença apenas dos picos de difração FePt(112) e Fe₃Pt(201) com baixa intensidade (amostra a 350°C) pode ser justificada pela espessura do buffer e pela pouca quantidade de NPs depositadas. Ao aumentarmos a temperatura de deposição para 450°C, notamos a ausência do pico Pt(111) e a presença do pico Pt(200) para as amostras FePt/Pt-B e C.

Na figura 4.3.6(a) a amostra FePt/Pt-C depositada com potência de 40 W a 450°C é comparada com a amostra FePt/Pt-B, onde notamos a ausência do pico FePt(002) e que os picos são menos intensos. Essa diferença pode ser explicada pela variação da potência usada nas amostras. Ao trabalharmos com altas potências temos a formação de aglomerados maiores, o que nos dá uma maior possibilidade na obtenção da fase estrutural do material. Usando baixas potências esses aglomerados serão menores, causando efeito contrário, visto que nesse caso temos mais átomos de superfície.

Na figura 4.3.6(b) encontram-se curvas de histerese para as amostras FePt/Pt-A, B e C. As amostras A e C apresentam ausência de eixos preferenciais de magnetização e baixa coercividade em ambas as geometrias. O valor obtido para o campo coercivo paralelo e perpendicular para cada amostra é da ordem de $H_{pa}=335$ Oe - $H_{pe}=326$ Oe e $H_{pa}=225$ Oe - $H_{pe}=138$ Oe, respectivamente. Na amostra FePt/Pt-B depositada com potência de 75 W a 450°C, observa-se que além do pico Pt(200), posicionado em $2\theta=46,2^\circ$, há também FePt(002) em $2\theta=48,3^\circ$, (112) e (202) pertencentes a estrutura cristalina fct (tipo L1₀). As respectivas curvas de histerese mostram a presença de coercividade igual a 980 Oe para o campo aplicado perpendicular ao plano da amostra. Os quais podem ser relacionados com a formação da fase estrutural quimicamente ordenada fct. A presença de coercividade no plano é um indicativo da existência de partículas ainda orientadas no plano da amostra.

4.3.3 Codepositadas com platina

Com a finalidade de preservar o caráter nanoparticulado, preparamos uma amostra onde embeçamos as NPs em uma matriz de platina diluindo-as significativamente. As condições de deposição das nanopartículas são mostradas na tabela 4.3.3.

Amostra	Condições do <i>buffer</i>	Condições das NPs	Fluxo (sccm)	Pressão _{copo} (mTorr)	Temperatura (°C)
FePt+Pt-A	Potência: 70W	Potência: 75W Tempo: 90min	80	920	450

Tabela 4.3.3: Nanopartículas de Fe-Pt codepositadas com platina.

Figura 4.3.7: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese da amostra com nanopartículas codepositadas em uma matriz de platina.

Analisando o difratograma da amostra FePt+Pt-A (figura 4.3.7(a)), notamos a presença do pico de difração Pt(200), FePt(202) e (211) e Fe₃Pt(100), (200), (221) e (220) em 2θ= 68,6°, indicando uma mistura de textura nas nanopartículas. A matriz de Pt teve grande influência sobre a estrutura cristalina das NPs, visto que nas amostras sem o buffer ou a matriz de platina, não observamos tais picos de difração. As curvas de histerese das nanopartículas apresentam campos coercivos iguais a H_{pa}= 215 Oe e H_{pe}=310 Oe.

4.3.4 Codepositadas com platina sobre o *buffer*

Por último fizemos alguns testes com nanopartículas de FePt com codeposição e um *buffer* de Pt, simultaneamente. Foram preparadas três amostras em diferentes temperaturas como é apresentado na tabela 4.3.4. As amostras foram produzidas utilizando a mesma potência e fluxos iguais a 75 W e 80 sccm, com tempos de deposição entre 40 e 80 minutos.

Amostra	Condições do <i>buffer</i>	Condições das NPs	Fluxo (sccm)	Pressão _{copo} (mTorr)	Temperatura (°C)
FePt+Pt/Pt–A	Potência: 70W Espessura: 250nm	Potência: 75W Tempo: 40min	80	760	350
FePt +Pt/Pt –B	Potência: 70W Espessura: 45nm	Potência: 75W Tempo: 80min	80	770	450
FePt +Pt/Pt –C	Potência: 70W Espessura: 250nm	Potência: 75W Tempo: 40min	80	780	550

Tabela 4.3.4: Nanopartículas de Fe-Pt codepositadas sobre um buffer de platina.

Na figura 4.3.8 e 4.3.9 estão apresentados os difratogramas de XRD e as curvas de histerese das amostras produzidas a 350°C e 550°C com codeposição e sobre um buffer de 250 nm de espessura. Nessas amostras, a presença dos picos Pt(111) e (200) indicam a existência de cristalitos no buffer com orientações cristalográficas que induzem a reorientação das nanopartículas também com orientações cristalográficas diferentes. Comparando as figuras 4.3.9(a) e 4.3.10(a), verificamos a presença dos picos de difração FePt(111) característico da fase fcc (tipo A1) e os picos de super-rede FePt(211), (112) e (202).

Figura 4.3.8: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese da amostra com nanopartículas codepositadas em uma matriz de platina sobre um *buffer* de Pt a 350°C.

Nas curvas de histerese apresentadas nas figuras 4.3.8(a) e 4.3.9(a) notamos claramente essa mistura de fases estruturais devido à ausência de eixos preferenciais de magnetização e a baixa coercividade em ambas as geometrias.

Figura 4.3.9: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese da amostra com nanopartículas codepositadas em uma matriz de platina sobre um *buffer* de Pt a 550°C.

O difratograma de XRD da amostra a 450°C é apresentado na figura 4.3.10(a). Verificamos para essa amostra a presença dos picos de difração Fe₃Pt(100) e (200). Como os picos das NPs geralmente são mais largos é possível que os picos Fe₃Pt(200) e (002) em ~47,3° estejam sobrepostos. As curvas de histerese (figura

4.3.10(b)) dessa amostra mostram a presença de anisotropia magnética no plano é coercividade igual a 340 Oe e 180 Oe, no plano e perpendicular a amostra.

Figura 4.3.10: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese da amostra com nanopartículas codepositadas em uma matriz de platina sobre um *buffer* de Pt a 450°C.

4.3.5 Pó de nanopartículas Fe-Pt

Ao desmontar o gerador de NPs notamos uma grande quantidade de material depositado na parede do copo. Através de uma fita dupla face, retiramos uma pequena parte desse material e colamos em um substrato de vidro para análise cristalográfica e magnética.

Figura 4.3.11: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese da amostra contendo pó de nanopartículas Fe-Pt retirado do interior do copo do gerador de NPs.

Na figura 4.3.11 são apresentados o difratograma de XRD e as curvas de histerese para a amostra contendo pó de nanopartículas. Os dados de XRD (figura 4.3.11(a)) mostram a presença dos picos de difração FePt(110) e (002) da super-rede ($L1_0$ -FePt), e os picos FePt(111), (200), (220) e (311) indexados como pertencentes a fase cristalina fcc (tipo A1). Não foi possível obter a estequiometria da amostra através do RBS, por isso ainda é incerto qual a composição do pó de nanopartículas.

Na figura 4.3.11(b) encontram-se curvas de histerese medidas com um campo máximo de 20 kOe. Duas curvas distintas foram obtidas para a geometria paralela e perpendicular ao plano. Curvas de histerese também foram medidas para uma amostra de controle contendo apenas o substrato. Com as curvas, o efeito diamagnético do substrato foi subtraído da curva original. Verificamos que as curvas com orientações paralelas e perpendiculares do campo são quase idênticas, mostrando que os eixos fáceis das partículas são aleatoriamente orientados.

Devido a baixa de coercividade (70 Oe) em ambas as geometrias, acreditamos que o pó de NPs seja superparamagnético. O que pode explicar os baixos valores obtidos para o campo coercivo das amostras anteriores.

Figura 4.3.12: (a) Curva superparamagnética $m(H)$ e ajuste experimental (usando a equação 4.1) e (b) distribuição de tamanho das NPs na amostra contendo pó de Fe-Pt à temperatura ambiente.

Um ajuste dos dados experimentais através da equação 4.1 foi realizado (figura 4.3.12). O valor obtido deste ajuste para o diâmetro médio das NPs na amostra contendo pó é igual a 4,9 nm com dispersão da ordem de 15%, bem abaixo dos 23% obtidos no ajuste da figura 4.3.3. O valor encontrado para o diâmetro das

nanopartículas é bem próximo do obtido na amostra com NPs depositadas sobre uma grade de cobre (seção 4.3.1) e com o valor de dispersão menor.

Na figura 4.3.13 encontram-se as curvas ZFC-FC, através delas notamos que o comportamento magnético irreversível de suas NPs está presente em toda a faixa de temperatura estudada. Neste caso, não é possível determinar a temperatura de bloqueio das partículas, pois esta acima de 350 K. A amostra com pó de NPs possui uma maior concentração de partículas comparada com as amostras anteriores. É possível que a interação dipolar entre as partículas deixe de ser desprezível, o que causa o aumento da temperatura de bloqueio.

Figura 4.1.13: (a) curvas de histerese a temperaturas de 300 K e 5 K, e (b) curvas ZFC-FC com campo aplicado de 50 Oe para a amostra com pó de nanopartículas.

Como conclusão dos resultados experimentais e discussões obtidas para as NPs de Fe-Pt, apresentamos na tabela 4.3.5 as principais propriedades das amostras contendo NPs de FePt analisadas. Para a maioria dos casos, obtivemos coercividade baixa. A amostra com NPs depositadas diretamente sobre o substrato a 450°C possui coercividade igual a 790 Oe no plano da amostra. A amostra onde as nanopartículas são depositadas sobre o filme de Pt, obtemos coercividade perpendicular ao plano da amostra igual a 986 Oe. É provável com deposições em temperaturas maiores que as usadas neste trabalho ou com posterior tratamento térmico, seja possível obter NPs com coercividade ainda maiores. O fato de não conseguirmos obter NPs com a mesma estequiometria do alvo, também influencia nos resultados, visto que a concentração de cada elemento interfere principalmente nas propriedades magnéticas. O diâmetro médio das NPs obtido por imagens de

TEM (4,8 nm) e por magnetometria (4,9 nm) foram bem próximos, indicando baixa oxidação das NPs.

Amostras	Picos de difração	Temperatura	H _{pa}	H _{pe}
FePt(30'-40W)	-	Ambiente	108 Oe	98 Oe
FePt(60'-40W)	-	450°C	790 Oe	340 Oe
FePt(30'-75W)/Pt(168nm)	Pt(111), Fe ₃ Pt(201)	350°C	343 Oe	325 Oe
FePt(60'-75W)/Pt(46nm)	Pt(200), FePt(002), (112), (202)	450°C	341 Oe	980 Oe
FePt(60'-40W)/Pt(46nm)	Pt(200), FePt(112), (202)	450°C	225 Oe	138 Oe
FePt+Pt(80'-75W)	Pt(200), (220), FePt(211), (202), Fe ₃ Pt(100), (200), (220), (211)	450°C	320 Oe	208 Oe
FePt+Pt(40'-75W)/Pt(250nm)	Pt(200), (220), FePt(111), (211), (112), (202)	350°C	110 Oe	82 Oe
FePt+Pt(40'-75W)/Pt(250nm)	Pt(111), (200), FePt(111), (221), (112), (202), Fe ₃ Pt(220)	550°C	170 Oe	143 Oe
FePt+Pt(80'-75W)/Pt(45nm)	Pt(200), FePt(221), (112), (202), Fe ₃ Pt(100), (200)/(002), (211)	450°C	340 Oe	180 Oe
Pó de FePt	FePt(110), (111), (200)/(002), 220, (311)	Ambiente	48 Oe	46 Oe

Tabela 4.3.5: Propriedades estruturais e magnéticas das amostras contendo nanopartículas de Fe-Pt.

4.4 Nanopartículas de Co-Pt

Utilizamos para esse estudo um alvo de CoPt com 50 at% Co e 50 at% Pt. Para as deposições foram usados substratos de Si(100), MgO(100) e grades de cobre. As amostras foram produzidas contendo apenas nanopartículas (CoPt), NPs depositadas sobre um *buffer* de platina (CoPt/Pt), codepositadas com platina (CoPt+Pt) e as duas situações simultaneamente (CoPt+Pt/Pt). As condições de deposição estão apresentadas detalhadamente na tabela 4.4.1.

Amostra	Condições do alvo de Pt	Condições das NPs	Fluxo (sccm)	Pressão _{copo} (mTorr)	Temperatura (°C)
CoPt-A	–	Potência: 40W Tempo: 20min	80	730	Ambiente
CoPt-B	–	Potência: 40W Tempo: 20min	80	860	450
CoPt-C	–	Potência: 40W Tempo: 2min	80	730	Ambiente
CoPt /Pt-D	Potência: 70W Espessura: 48nm	Potência: 40W Tempo: 20min	80	870	450
CoPt +Pt-E	Potência: 70W	Potência: 40W Tempo: 20min	80	870	450
CoPt +Pt/Pt-F	Potência: 70W Espessura: 49nm	Potência: 40W Tempo: 20min	80	860	450

Tabela 4.4.1: Nanopartículas depositadas em substratos de Si, MgO e grades usando alvo de CoPt.

As amostras CoPt-A, B e C foram analisadas por RBS com a finalidade de obter a estequiometria das nanopartículas. As irradiações foram realizadas utilizando um feixe de íons de 1,8 mm de largura. A energia do feixe foi de 2,2 MeV e o ângulo de detecção de 170°. Essas irradiações foram feitas apenas na faixa contendo as nanopartículas.

Figura 4.4.1: Espectro de RBS e respectiva simulação para a amostra CoPt-A. A estequiometria obtida para o espectro foi Co_{0,68}Pt_{0,32}.

A figura 4.4.1 ilustra as curvas experimentais e as curvas simuladas, para o espectro das amostras CoPt–A. A estequiometria encontrada para o espectro de RBS da amostra CoPt–A produzida à temperatura ambiente foi $\text{Co}_{0,68}\text{Pt}_{0,32}$ e para as outras amostras a estequiometria foi igual ou bem próxima dessa concentração.

A amostra CoPt –C foi preparada sobre uma grade de cobre recoberta com um filme polimérico e um filme de carbono. As nanopartículas foram depositadas durante 2 minutos usando uma potência de 40 W a temperatura ambiente (tabela 4.4.1), o que resultou em NPs razoavelmente dispersas. Uma sequência de mais de 30 imagens foram obtidas para essa amostra, a figura 4.4.2 ilustra algumas delas. Em algumas imagens notam-se as aglomerações entre NPs de forma sutil, formando estruturas rugosas e ordenadas. Esse ordenamento caracteriza o comportamento magnético das nanopartículas. Através das imagens foi possível realizar uma análise estatística da distribuição de tamanhos, onde o universo das partículas utilizadas foi da ordem de 120.

Figura 4.4.2: Imagens TEM da amostra CoPt–C depositada durante 2 minutos a 40 W e a temperatura ambiente.

A figura 4.4.3 ilustra um histograma de diâmetros relativos às imagens obtidas no TEM e o ajuste através de uma curva gaussiana dos dados experimentais. Desta análise concluímos que o tamanho médio das nanopartículas é de 5,2 nm com dispersão de 23%.

Figura 4.4.3: Histograma de distribuição de diâmetros da amostra CoPt-C e ajuste Gaussiano dos dados. Valor médio ($5,2 \pm 1,3$) nm.

Na figura 4.4.4(a) são apresentados difratogramas de XRD das amostras CoPt-A e B (substrato de Si e MgO). As medidas foram realizadas de 20° - $68,5^\circ$, a cada $0,05^\circ$, medindo 5 segundos por ponto. A tensão aceleradora foi de 40 kV e a corrente do feixe de 30 mA.

A amostra depositada à temperatura ambiente em Si não apresenta picos de difração que correspondam às nanopartículas de CoPt. Na amostra CoPt-B depositada a 450°C em Si nota-se a presença dos picos de difração Co(111)/Co₃Pt(111) e CoPt(002)/Co₃Pt(200). A mesma amostra depositada em MgO não apresenta picos de difração característicos das NPs de CoPt. A ausência de picos característicos das NPs indica a presença de baixo grau de cristalinidade.

Na figura 4.4.4(b) encontram-se curvas de histerese para as amostras medidas com um campo máximo de 20 kOe. Duas curvas distintas foram obtidas para o campo magnético orientado paralelo e perpendicular ao plano. Curvas de histerese também foram medidas para uma amostra de controle (contendo substrato com ou sem o filme de Pt). Com essas, o efeito diamagnético do substrato foi subtraído da curva original.

Figura 4.4.4: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese das amostras com NPs de Co-Pt.

A partir das curvas de histerese notamos que na amostra CoPt-B depositada sobre Si a 450°C apresenta coercividade da ordem de 600 Oe quando o campo aplicado está orientado paralelo e perpendicular ao plano da amostra. Para as amostras depositadas em Si a temperatura ambiente e em MgO a 450°C, ambas as curvas apresentam campos coercivos próximos de 200 Oe, característico de materiais ferromagnéticos moles.

Na figura 4.4.5(a) são apresentados os difratogramas de XRD das amostras CoPt/Pt-D, CoPt+Pt-E e CoPt+Pt/Pt-F depositadas em substratos de silício, todas a

450°C. É importante salientar que os picos de difração do CoPt são também indexados como pertencentes ao CoPt_3 , como veremos nos difratogramas a seguir.

Na amostra CoPt/Pt-D encontramos os picos de difração Pt(111), Pt(200) e PtSi(310) do *buffer*, além do pico $\text{Co}_3\text{Pt}(111)$. Nas amostras CoPt+Pt-E e CoPt+Pt/Pt-F, verificamos a presença dos picos CoPt(111)/ $\text{CoPt}_3(111)$ e CoPt(200)/ $\text{CoPt}_3(200)$ presentes apenas nessas amostras.

Figura 4.4.5: (a) Difratograma de XRD e (b) curvas de histerese das amostras com NPs de CoPt depositadas em Si.

Na figura 4.4.5(b) encontram-se as curvas de histerese para as amostras CoPt/Pt–D, CoPt+Pt–E e CoPt+Pt/Pt–F depositadas em Si a 450°C. A forma das curvas de histerese das amostras mostra a presença de anisotropia magnética no plano e baixa coercividade com o campo aplicado perpendicular ao substrato. Na amostra CoPt/Pt–D as curvas de histerese mostram a presença de anisotropia planar e coercividade da ordem de 500 Oe em ambas as geometrias. Os picos de difração dessa amostra apresentam pequenas mudanças nos valores de 2θ . A pequena diferença existente entre valores de 2θ dos picos CoPt e CoPt₃ de uma estrutura fct e fcc impossibilita, em muitos casos, determinar com precisão qual é a estrutura cristalina presente nas NPs, utilizando somente dados de XRD.

Na figura 4.4.6 é apresentada uma superposição de difratogramas de XRD da amostra de Pt/Si e Si. Podemos notar que os efeitos de interdifusão entre os átomos da Pt e o substrato são marcantes. Esse efeito leva ao surgimento de uma nova fase estrutural que influencia a estrutura das NPs depositadas por cima. A 450°C verificamos o surgimento de picos indexados como pertencentes a uma liga PtSi.

Figura 4.4.6: Superposição de difratogramas de XRD de filmes de Pt depositados sobre Si (100) e apenas do substrato Si.

Na figura 4.4.7(a) são apresentados os difratogramas de XRD das amostras CoPt/Pt–D, CoPt+Pt–E e CoPt+Pt/Pt–F depositadas em substratos de MgO a 450°C. Pode-se verificar que em todos os casos existe a presença do pico de difração

Pt(200) do *buffer* cuja intensidade é maior na amostra CoPt+Pt/Pt-F. Na CoPt/Pt-D e CoPt+Pt/Pt-F encontramos o pico de super-rede CoPt(220)/CoPt₃(220), além do pico Co₃Pt(220) apenas na última amostra. Na amostra CoPt+Pt-E verificamos a presença dos picos CoPt(111), CoPt(200)/CoPt₃(200) e CoPt(220)/CoPt₃(220) indicando uma mistura de textura nas nanopartículas.

(a)

(b)

Figura 4.4.7: (a) Difratoograma de XRD e (b) curvas de histerese das amostras com NPs de Co-Pt depositadas em substrato de MgO.

Na figura 4.4.7(b) encontram-se as curvas de histerese para as amostras CoPt/Pt–D, CoPt+Pt–E e CoPt+Pt/Pt–F depositadas em MgO a 450°C. A forma das curvas de histerese das amostras mostra a presença de anisotropia magnética no plano e baixa coercividade em ambas as geometrias. Isso é mais característico em filmes finos, visto que um perfeito ordenamento químico das NPs é muito difícil de ser obtido. Nesse caso, é provável que as nanopartículas tenham se aglomerado formando um filme.

Na figura 4.4.8 são apresentados o difratograma de XRD e as curvas de histerese para a amostra contendo pó de nanopartículas. Os dados de XRD (figura 4.4.8(a)) mostram a presença dos picos de difração CoPt(110) da super-rede(L1₀-FePt), e os picos CoPt(111) e (200) indexados como pertencentes a fase cristalina fcc (tipo A1).

Figura 4.4.8: (a) Difratograma de XRD e (b) curvas de histerese da amostra contendo pó de nanopartículas de Co-Pt retirado do interior do copo do gerador de NPs.

Na figura 4.4.8(b) encontram-se curvas de histerese medidas com um campo máximo de 20 kOe para o pó que permaneceu dentro do gerador de nanopartículas. Duas curvas distintas foram obtidas para a geometria paralela e perpendicular ao plano. Curvas de histerese também foram medidas para uma amostra de controle contendo apenas o substrato. Com as curvas, o efeito diamagnético do substrato foi subtraído da curva original. Verificamos que as curvas com orientações paralelas e perpendiculares do campo são quase idênticas, mostrando que os eixos fáceis das partículas são aleatoriamente orientados. Devido a quase inexistência de coercividade em ambas as geometrias acreditamos que o pó de NPs seja superparamagnético.

Figura 4.4.9: (a) Curva superparamagnética $m(H)$ e ajuste experimental (usando a equação 4.1) e (b) distribuição de tamanho das NPs na amostra contendo pó de Co-Pt à temperatura ambiente.

Um ajuste dos dados experimentais através da equação 4.1 foi realizado (figura 4.4.9). O valor obtido deste ajuste para o diâmetro médio das NPs na amostra contendo pó é igual a $(6,38 \pm 2,49)$ nm. O valor encontrado para o diâmetro das nanopartículas foi próximo do obtido na amostra com NPs depositadas sobre uma grade de cobre.

Na tabela 4.4.2 são apresentadas propriedades estruturais e magnéticas das amostras com nanopartículas de CoPt analisadas. Nas amostras em que as NPs são depositadas diretamente sobre o substrato de Si há um aumento significativo da coercividade medida na geometria do plano ($H_{pa}=970$ Oe). O mesmo ocorre quando as nanopartículas são codepositadas com Pt sobre um “buffer” também de platina ($H_{pa}=720$ Oe). Isso indica que os fatores que influenciam o campo coercivo são maiores no plano da amostra.

De modo geral, os resultados alcançados mostram que para amostras com nanopartículas de CoPt depositadas em substratos Si(100) e MgO(100) não é possível alcançar um ordenamento das NPs com uma fase estrutural fct, mesmo com uma camada de um “buffer” de Pt e com deposições realizadas a 450°C . Consequentemente, não obtemos bons resultados para as propriedades magnéticas. Esses resultados se devem principalmente à estequiometria das NPs, pois as dificuldades de se obter uma fase ordenada fct e alta coercividade são ainda maiores para as ligas Co_3Pt . A fase desordenada fcc está presente em todas as amostras.

Amostras	Picos de difração	Substrato	H _{pa}	H _{pe}
CoPt(20°-40W) – Ambiente	-	Si	38 Oe	34 Oe
CoPt(20°-40W) – 450°C	Co(111)/Co ₃ Pt(111), CoPt(002)/ Co ₃ Pt(200)	Si	585 Oe	584 Oe
CoPt(20°-40W) – 450°C	-	MgO	180 Oe	178 Oe
CoPt(20°-40W)/Pt(48nm) – 450°C	Pt(111), (200), Co ₃ Pt(111)	Si	498 Oe	496 Oe
CoPt(20°-40W)/Pt(48nm) – 450°C	Pt(200), CoPt(220)	MgO	301 Oe	298 Oe
CoPt+Pt(20°-40W) – 450°C	Pt(111), (200), CoPt(111), (200)	Si	300 Oe	298 Oe
CoPt+Pt(20°-40W) – 450°C	Pt(200), CoPt(111), (200), (220)	MgO	98 Oe	100 Oe
CoPt+Pt(20°-40W)/Pt(49nm) – 450°C	Pt(111), CoPt(111), (200), Co ₃ Pt(111)	Si	200 Oe	203 Oe
CoPt+Pt(20°-40W)/Pt(49nm) – 450°C	Pt(200), CoPt(220), Co ₃ Pt(111)	MgO	188 Oe	187 Oe
Pó de CoPt - Ambiente	CoPt(110), (111), (200)	Vidro	32 Oe	30 Oe

Tabela 4.4.2: Propriedades estruturais e magnéticas das amostras com nanopartículas de Co-Pt.

Acreditamos que a nossa grande dificuldade em obter NPs com alta anisotropia e ordenamento químico esteja ligado ao fato de não conseguirmos manter nas nanopartículas estequiometria do alvo. Esse problema é mais evidente nas ligas de FePt e CoPt. Os baixos valores encontrados para a coercividade devem-se principalmente as dificuldades envolvidas na preparação de amostras com uma composição uniforme por volta de 50:50, utilizando métodos físicos. Um desvio tão pequeno quanto 5% a partir desta composição pode resultar numa grande fração da fase fcc nas NPs de CoPt, que resulta em propriedades magnéticas macias, mesmo após a alta temperatura e longo tempo de tratamento térmico. Essa fase pode ser suavemente ordenada (L1₂), que tem uma anisotropia muito menor do que a fase L1₀.

5 Conclusões

Para as nanopartículas de Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt produzidas através de um gerador de NPs, obtivemos os seguintes resultados:

a) Sm-Co

Trabalhando com alvos de SmCo_5 obtemos para as NPs produzidas, estequiometria SmCo_3 com diâmetro médio de 10,3 nm e dispersão de 17%. Para as NPs depositadas a 80 W obtemos uma coercividade igual a 820 Oe. A alta coercividade pode ser explicada pelo aumento do tamanho das nanopartículas, devido à variação da potência de 30 W para 80 W.

As NPs produzidas através de alvos de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$ possuem diâmetro médio igual a 11,4 nm com dispersão de 16% e a composição desejada SmCo_5 , mas com baixa anisotropia magnética (50 Oe) e cristalinidade (devido à presença de um único pico de difração largo $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}(004)$). Para as NPs usando alvos de $\text{Sm}_2\text{Co}_{17}$, não foi possível reproduzir a alta coercividade obtida em uma amostra usando alvo de SmCo_5 , nas mesmas condições de deposição (80 W e 80 sccm).

b) Nd-Fe-B

Notamos em algumas NPs de Nd-Fe-B certo contraste (imagens TEM), o que pode ser indícios da presença de um fluxo magnético devido à magnetização do material. Esse contraste mostra um possível caráter magnético das nanopartículas. Apesar de não obtermos campos coercivos altos, foi possível verificar através de difratogramas de raios X qual método de deposição é mais propenso de se obter NPs de $\text{Nd}_2\text{Fe}_{14}\text{B}$ com alta cristalinidade. A camada de tântalo (em adição para proteção das NPs da interdifusão com o substrato) tem uma grande influência na

estrutura cristalina das NPs. Apenas as amostras contendo o filme de tântalo possuem alta cristalinidade.

c) Fe-Pt

Com a utilização de uma camada de Pt pré-depositada sobre substratos de MgO, obteve-se melhores condições para um reordenamento das NPs com a fase fct. Nessas amostras encontramos um pico de difração (FePt(002)) que é característico da fase estrutural fct e coercividade perpendicular ao plano da amostra igual a 986 Oe. Os resultados mostraram que as propriedades estruturais e magnéticas das NPs são fortemente dependentes das condições iniciais de preparação do respectivo *buffer* (temperatura do substrato e espessura).

Para as NPs depositadas diretamente sobre os substratos obtemos coercividade de 790 Oe quando o campo aplicado está orientado paralelamente ao plano. Isso indica que os fatores que influenciam a coercividade são maiores no plano da amostra, devido ao aumento da temperatura para 450°C, tornando o material ferromagnético duro. O diâmetro médio das NPs obtido por imagens de TEM (4,8 nm) e por magnetometria (4,9 nm) foram bem próximos, indicando baixa oxidação das NPs.

d) Co-Pt

Usando alvos de CoPt obtemos NPs com estequiometria Co_3Pt e diâmetro médio de 5,2 nm. Nas amostras em que as NPs são depositadas diretamente sobre o substrato de Si a 450°C, há um aumento significativo da coercividade medida em ambas as geometrias (585 Oe). O mesmo ocorre quando as nanopartículas são codepositadas com Pt sobre um “buffer” também de platina (500 Oe).

Todas as ligas apresentaram resultados promissores para possíveis estudos futuros. Dentre as ligas estudadas a que mais se destaca pelos bons resultados obtidos é a liga Fe-Pt. Com ela obtemos NPs com campo coercivo próximo de 1 kOe. As NPs apresentam picos de difração característicos da super-rede fct (tipo $L1_0 - \text{FePt}$ e $L1_2 - \text{Fe}_3\text{Pt}$) ideais para aplicações que requeiram alta anisotropia magnética.

Perspectivas envolvendo este trabalho

Como consequência dos bons resultados encontrados para as NPs de Fe-Pt, daremos sequência no estudo dessas, desenvolvendo uma metodologia para a preparação de NPs com estequiometria e propriedades estruturais desejadas. Para resolver o problema da estequiometria podemos usar novos alvos Fe-Pt com mais patina ou através da técnica mosaico, onde são colocados “pedaços” do elemento em deficiência no alvo. Em se tratando das propriedades estruturais, temos mais dificuldades em solucionar esta questão visto que, essas propriedades estão relacionadas diretamente com a temperatura. Uma maneira de contornar esse obstáculo seria com tratamento térmico em tempo de voo das NPs por método clássico ou por laser pulsado.

Como a nossa maior dificuldade está em obter nanopartículas com a mesma estequiometria do alvo, além do FePt podemos trabalhar com NPs de CoCr, também usado no passado em mídias de gravação. Como o Co e o Cr possuem massa e raio atômico próximos, possivelmente não teremos dificuldade em obter nanopartículas com a mesma composição do alvo. Nesse caso, nossa atenção seria voltada apenas em obter NPs com alta anisotropia magnética.

Temos como perspectiva para modelização do processo de crescimento das NPs:

- O aprimoramento da simulação para ligas;
- Usar a simulação para obter o controle sobre o tamanho das NPs, investigando os parâmetros do processo;
- Através da simulação otimizar a geometria do gerador, especialmente para um formato cônico.

Pretendemos também desenvolver um bico de saída do gerador de NPs em forma de um “chuveiro” para homogeneizar a deposição do material em áreas maiores.

Apêndice I

Neste apêndice, encontram-se as fichas JCPDS e ICSD para as ligas Sm-Co, Nd-Fe-B, Fe-Pt e Co-Pt, para os elementos platina, tântalo, ouro, silício e para o MgO.

• SmCo₅

27-1122						Wavelength= 1.54184						C								
Co5Sm						2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l					
Cobalt Samarium						20.521*	2	1	0	0	106.363	1	3	2	1					
						22.349*	8	0	0	1	108.418	2	4	0	2					
						30.520*	60	1	0	1	109.451	1	4	1	0					
						35.952*	36	1	1	0	113.092	1	1	1	4					
Rad.: CuKα1 λ: 1.5405 Filter: d-sp: Calculated						41.740*	36	2	0	0	114.042	5	4	1	1					
						42.733*	100	1	1	1	117.115	2	2	0	4					
						Cut off: Int.: Calculated I/lor.: 45.609*						24	0	0	2	120.041	1	3	1	3
						Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, 90 (1976)						47.849*	5	2	0	1	129.318	2	4	1
Sys.: Hexagonal S.G.: P6/mmm (191)						59.399*	11	1	1	2	140.618	1	3	0	4					
						61.265*	10	2	1	1	141.012	1	4	2	0					
						63.550*	14	2	0	2	142.058	2	3	3	1					
						64.586*	4	3	0	0	151.897	1	3	2	3					
a: 4.997	b:	c: 3.978	A:	C: 0.7961		69.295*	14	3	0	1										
α:	β:	γ:	Z: 1	mp:		74.887*	2	1	0	3										
Ref: Khan, Y., Feldmann, J. Less-Common Met., 31, 111 (1973)						76.228*	9	2	2	0										
						82.347*	7	1	1	3										
						82.605*	6	3	0	2										
						84.281*	3	3	1	1										
Dx: 8.591 Dm: 8.580 SS/FOM: F30=59(.0121, 42)						90.877*	2	4	0	0										
						93.548*	8	2	2	2										
						96.915*	2	2	1	3										
						101.643	1	0	0	4										
Peak height intensity. Ca Cu5 type. PSC: hP6. Mwt: 445.07.						104.348	3	3	0	3										
Volume[CD]: 86.02.																				

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

• Sm₂Co₁₇

35-1368					Wavelength= 1.54184									
Co17Sm2					2θ	Int	h	k	l	2θ	Int	h	k	l
Cobalt Samarium														
Rad.: FeKα1 λ: 1.9359 Filter: Mn Beta.M d-sp: Diffractometer Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.: Ref: Lyubushkin, V., Irkutsk Inst. of Pedagogy, Problemlab, USSR, Private Communication, (1983)					12.328*	5	1	0	0	62.974*	40	4	1	2
					21.205*	5	1	1	0	63.647*	40	2	2	4
					21.837*	5	0	0	2	65.763*	10	3	2	3
					24.871*	5	1	0	2	67.041*	30	3	3	0
					26.780*	20	2	0	1	68.946*	10	0	0	6
Sys.: Hexagonal S.G.: P6 ₃ /mmc (194) a: 8.373 b: c: 8.165 A: C: 0.9752 α: β: γ: Z: 2 mp: Ref: Ibid.					30.531*	50	1	1	2	71.407*	35	3	3	2
					33.295*	5	2	0	2	73.134*	10	1	1	6
					34.482*	10	2	1	1	73.999*	5	5	0	3
					35.266*	5	1	0	3	75.942*	10	4	1	4
					37.152*	55	3	0	0	78.000*	10	4	2	3
Dx: 8.727 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =5(.087, 64)					39.471*	10	2	1	2	79.234*	45	6	0	0
					41.439*	20	2	0	3	81.086*	45	3	0	6
					43.247*	80	2	2	0	81.922*	10	5	1	3
					43.488*	100	3	0	2	82.778*	5	3	2	5
					44.316*	45	0	0	4	83.213*	5	5	2	0
Ni17 Th2 type, PSC: hP38, Mwt: 1302.66, Volume[CD]: 495.73.					47.009*	20	2	1	3	85.010*	10	2	2	6
					48.860*	50	2	2	2	87.287*	20	5	2	2
					49.655*	10	1	1	4	90.534*	5	5	0	5
					51.547*	10	4	0	1	92.323*	10	5	2	3
					56.377*	10	3	2	1	94.849*	40	4	4	0
					58.247*	10	4	1	0	95.631*	40	6	0	4
					59.190*	20	3	0	4	96.678*	30	4	1	6

2θ	Int	h	k	l
97.804*	20	6	1	3
98.243*	20	5	1	5

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

• SmCo₃

20-0340	Wavelength= 1.54184					i
Co3Sm	2 θ	Int	h	k	l	
Cobalt Samarium	32.744*	40	1	0	7	
	35.569*	50	1	1	0	
	35.744*	50	0	1	8	
	41.419*	50	0	2	1	
	41.984*	100	1	1	6	
Rad.: CoK α 1 λ : 1.7890 Filter: Fe Beta.M d-sp: Debye-Scherrer	43.954*	20	0	2	4	
Cut off: Int.: Estimation I/lor.:	44.225*	40	0	0	12	
Ref: Ostertag, Trans. Am. Inst. Min. Eng., 239, 690 (1967)	45.345*	50	2	0	5	
	45.634*	40	0	1	11	
	49.113*	20	1	1	9	
	56.115*	10	1	2	2	
Sys.: Rhombohedral S.G.: R $\bar{3}m$ (166)	56.491*	10	0	1	14	
a: 5.055 b: c: 24.57 A: C: 4.8605	62.084*	40	2	1	7	
α : β : γ : Z: 9 mp:	63.842*	50	3	0	0	
Ref: Ibid.	65.245*	40	0	2	13	
	68.204*	50	3	0	6	
	68.488*	50	2	0	14	
	70.912*	40	1	2	11	
Dx: 8.993 Dm: SS/FOM: F ₁₉ =11(.038, 47)	75.165*	70	2	2	0	

Lattice parameters in satisfactory agreement with experimental results of Bertaut et al., Bull. Soc. France Mineral. Crist., 88 580 (1965). Rhombohedral cell: a=8.694, α =33.80. Be3 Nb type, PSC: hR12. Mwt: 327.20. Volume[CD]: 543.72.

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

• Platina

04-0802	Wavelength= 1.54184					*
Pt	2 θ	Int	h	k	l	
Platinum	39.798*	100	1	1	1	
	46.283*	53	2	0	0	
	67.518*	31	2	2	0	
Platinum, syn	81.368*	33	3	1	1	
	85.801*	12	2	2	2	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: Ni Beta.M d-sp:	103.629	6	4	0	0	
Cut off: Int.: Diffract. I/lor.:	117.869	22	3	3	1	
Ref: Swanson, Tatge, Natl. Bur. Stand. (U.S.), Circ. 539, 1, 31 (1953)	122.982	20	4	2	0	
	148.598	29	4	2	2	
Sys.: Cubic S.G.: Fm $\bar{3}m$ (225)						
a: 3.9231 b: c: A: C:						
α : β : γ : Z: 4 mp:						
Ref: Ibid.						
Dx: 21.461 Dm: 21.370 SS/FOM: F ₉ =143(.0070, 9)						

Color: Light gray metallic
Pattern taken at 26 C. CAS #: 7440-06-4. Sample prepared at NBS, Gaithersburg, Maryland, USA, and estimated to be more than 99.99% pure. Opaque mineral optical data on specimen from unspecified locality; RR2Re=70.3, Disp.=16, VHN50=122-129. Color values=.318, .324, 70.7, Ref.: IMA Commission on Ore Microscopy QDF. Cu type, Gold group, gold subgroup. PSC: cF4. Mwt: 195.09. Volume[CD]: 60.38.

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

• **Nd₂Fe₁₄B**

39-0473										Wavelength= 1.54184										C
Nd2Fe14B										2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l	
Iron Neodymium Boride										14.232*	3	1	1	0	39.753*	26	3	2	2	
										14.522*	1	0	0	2	41.445*	56	2	2	4	
										15.993*	1	1	1	1	42.326*	100	4	1	0	
										20.176*	2	2	0	0	42.996*	64	4	1	1	
										22.588*	11	2	1	0	43.617*	45	3	3	0	
Rad.: CuK α 1 λ : 1.5405 Filter: d-sp: Calculated										24.110*	7	1	0	3	43.717*	41	4	0	2	
Cut off: Int.: Calculated I/Icor.: 1.61										24.950*	22	2	0	2	44.027*	77	3	1	4	
Ref: Wong–Ng, W., McMurdie, H., Paretzkin, B., Hubbard, C., Dragoo, A., NBS (USA), ICDD Grant–in–Aid, (1988)										26.171*	4	1	1	3	44.267*	42	3	3	1	
										26.952*	47	2	1	2	44.538*	25	0	0	6	
										28.684*	12	2	2	0	44.968*	6	4	1	2	
Sys.: Tetragonal S.G.: P4 ₂ /mnm (136)										29.274*	9	0	0	4	46.209*	5	3	3	2	
										29.624*	15	2	2	1	47.000*	8	1	1	6	
										31.356*	10	3	0	1	47.320*	6	2	2	5	
a: 8.8050(50) b: c: 12.2050(50) A: C: 1.3861										32.287*	32	2	2	2	47.701*	17	3	2	4	
α : β : γ : Z: 4 mp:										32.697*	9	1	1	4	48.121*	23	4	1	3	
Ref: Shoemaker, C., Shoemaker, D., Acta Crystallogr., Sec. C., 40, 1665 (1984)										33.007*	60	3	1	1	48.512*	8	3	0	5	
										35.440*	16	3	1	2	49.292*	11	3	3	3	
										35.810*	34	2	0	4	49.663*	2	3	1	5	
Dx: 7.589 Dm: SS/FOM: F ₃₀ =115(.0065, 40)										36.340*	18	2	2	3	50.504*	1	2	1	6	
										36.811*	5	3	2	0	51.174*	4	4	0	4	
										37.281*	89	2	1	4	51.575*	3	4	2	3	
Peak height intensity. Pattern calculated by using atomic parameters from the Inorganic Structure Data File, Federal Republic of Germany. R-factor: 0.040. B Fe14 Nd2 type. PSC: tP68. Mwt: 1081.15. Volume[CD]: 946.23.										37.802*	16	3	0	3	52.295*	2	4	1	4	
										38.262*	50	1	0	5	52.496*	5	4	3	1	
										39.213*	67	3	1	3	53.036*	5	5	1	0	
										39.673*	25	1	1	5	53.597*	12	5	1	1	

2 θ	Int	h	k	l	2 θ	Int	h	k	l
54.207*	4	4	3	2	75.882*	7	5	4	4
54.668*	1	1	1	7	76.103*	7	7	0	1
55.549*	7	4	2	4	76.212*	7	6	3	3
55.989*	2	3	1	6	76.483*	6	5	5	0
56.980*	18	4	3	3	76.773*	9	4	1	8
57.320*	9	4	1	5	76.984*	9	5	5	1
58.031*	20	5	1	3	77.174*	5	4	4	6
58.432*	8	5	2	2	77.544*	6	3	0	9
59.112*	2	3	2	6	77.684*	5	3	3	8
59.372*	5	4	4	0	77.845*	4	5	1	7
60.414*	1	4	2	5	78.426*	9	3	1	9
60.704*	7	0	0	8	78.966*	2	5	3	6
60.884*	8	2	2	7	79.196*	6	7	2	0
61.074*	7	5	2	3	79.487*	12	6	3	4
61.485*	11	4	4	2	79.667*	16	7	2	1
61.895*	3	3	0	7	79.807*	14	7	0	3
62.886*	17	3	1	7	80.548*	2	5	2	7
64.108*	1	3	3	6	80.699*	5	5	5	3
64.668*	12	2	0	8	81.059*	7	7	2	2
65.349*	15	4	3	5	81.630*	2	6	1	6
65.620*	10	2	1	8	82.481*	4	6	4	3
66.040*	6	4	2	6	83.212*	1	4	4	7
66.300*	23	5	1	5	83.362*	1	7	2	3
67.252*	4	6	2	0	83.632*	2	7	3	0
67.562*	10	4	4	4	83.913*	5	4	3	8
67.742*	10	6	2	1	84.101*	4	7	3	1
68.493*	3	2	2	8	84.283*	5	6	2	6
68.843*	2	6	1	3	85.548*	3	3	3	9
69.214*	8	6	2	2	85.706*	3	6	4	4
69.424*	8	5	3	4	86.286*	2	6	5	0
69.624*	5	4	1	7	87.208*	2	3	1	10
70.155*	1	5	4	2	87.438*	7	5	2	8
70.365*	3	3	1	8	87.618*	4	6	1	7
70.555*	3	3	3	7	88.119*	4	6	5	2
70.755*	2	4	3	6	88.691*	3	6	3	6
71.316*	2	6	0	4	88.940*	3	8	0	0
71.656*	7	6	2	3	89.801*	2	6	4	5
71.907*	5	4	4	5	90.083*	6	4	4	8
72.237*	4	6	1	4					
72.438*	3	6	3	1					
72.557*	2	5	4	3					
73.138*	2	3	2	8					
73.860*	2	6	3	2					
74.450*	1	5	2	6					

• FePt

02-1167				Wavelength= 1.54184					
FePt				2 θ	Int	h	k	l	
Iron Platinum				23.921*	60	0	0	1	
				33.055*	60	1	1	0	
				41.222*	100	1	1	1	
				47.347*	70	2	0	0	
				48.972*	50	0	0	2	
Rad.: Cu	λ : 1.5405	Filter:	d-sp:	53.935*	60	2	0	1	
Cut off:	Int.:	I/Icor.:		60.513*	50	1	1	2	
Ref:				69.062*	50	2	2	0	
				70.850*	90	2	0	2	
				74.749*	50	2	2	1	
				79.155*	50	3	0	1	
Sys.: Tetragonal		S.G.:		84.191*	90	3	1	1	
a: 3.838	b:	c: 3.715	A:	C: 0.9680	86.036*	60	1	1	3
α :	β :	γ :	Z:	mp:	88.988*	70	2	2	2
Ref: Ibid.					95.679*	50	2	0	3
					98.191*	70	3	2	1
					106.843	60	4	0	0
					111.981	60	4	1	0
Dx:	Dm:	SS/FOM: F19=3(.168, 35)			113.092	60	3	2	2

Deleted by 26-1139. Mwt: 250.94. Volume[CD]: 54.72.

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

• Fe₃Pt

Summary				Collection Code 103598	
Struct.formula	Fe3 Pt		Author	Gasnikova, G.P.; Dorofeev, Yu A.; Men'shikov, A.Z.; Petrov, S.B.; Sidorov, S.K.	
Space Group	P m -3 m(221)		Title of Article	Neutron diffraction investigation of Fe (Mn-x Pt)3 alloys in the ordered state	
Unit Cell	3.87 3.87 3.87 90, 90, 90.		Reference	Fizika Metallov i Metallovedenie (1982) 53, (2) p307-p314	
Cell Volume	57.96 Å ³	Formula Units per Cell	1	Warnings & Comments 2 Warnings / 1 Comments	
Temperature	room temperature	Pressure	atmospheric		
PDF-numbers	R-value				

H	K	L	2THETA	D-VALUE	INTENSITY
1	0	0	22.98	3.8700	441.0
1	1	0	32.72	2.7365	365.1
1	1	1	40.37	2.2343	1000.0
2	0	0	46.96	1.9350	465.7
2	1	0	52.90	1.7307	182.9
2	1	1	58.41	1.5799	134.0
2	2	0	68.59	1.3683	252.3
3	0	0	73.40	1.2900	16.3
2	2	1	73.40	1.2900	65.3
3	1	0	78.09	1.2238	54.4

- **CoPt**

43-1358					Wavelength= 1.54184				
CoPt					2 θ	Int	h	k	l
Cobalt Platinum					24.046*	36	0	0	1
					33.295*	25	1	1	0
					41.499*	100	1	1	1
					47.663*	36	2	0	0
					49.311*	28	0	0	2
Rad.: CoK α λ : 1.7902 Filter: Mono. d-sp: Diffractometer					54.211*	18	2	0	1
Cut off: Int.: Diffract. I/Icor.:					60.820*	17	1	1	2
Ref: Watanabe, K., The Research Institute for Electric and Magnetic Materials, Japan, Private Communication, (1992)					69.944*	19	2	2	0
					71.096*	34	2	0	2
					75.165*	11	2	2	1
					77.400*	3	0	0	3
					79.708*	12	1	3	0
Sys.: Tetragonal S.G.: P4/mmm (123)					84.735*	58	3	1	1
a: 3.803	b:	c: 3.701	A:	C: 0.9732	86.995*	36	1	1	3
α :	β :	γ :	Z:	mp:	90.237*	30	2	2	2
Ref: Ibid.					96.416*	17	2	0	3
					99.779*	32	3	1	2
					108.384	55	0	4	0
Dx: Dm: SS/FOM: F ₁₈ =9(.065, 31)									

Au Cu type. PSC: tP?, Mwt: 254.02. Volume[CD]: 53.53.

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

• **Co₃Pt**

Summary				Collection Code 102		
Struct formula	Co3 Pt			Author	Buschow, K.H.J.; van Engen, P.G.; Jongebreur, R.	
Space Group	F m -3 m(225)					
Unit Cell	3.668 3.668 3.668 90. 90. 90.			Title of Article	Magneto-optical properties of metallic ferromagnetic materials	
Cell Volume	49.35 Å ³	Formula Units per Cell	1			
Temperature	room temperature	Pressure	atmospheric	Reference	Journal of Magnetism and Magnetic Materials	
	H	K	L	2THETA	D-VALUE	INTENSITY
	1	1	1	42.69	2.1177	1000.0
	2	0	0	49.71	1.8340	459.7
	2	2	0	72.95	1.2968	242.9
	3	1	1	88.38	1.1059	267.8

• Silício

27-1402		Wavelength= 1.5405981					*
Si		2 θ	Int	h	k	l	
Silicon		28.443*	100	1	1	1	
		47.304*	55	2	2	0	
		56.122*	30	3	1	1	
		69.132*	6	4	0	0	
Silicon, syn		76.379*	11	3	3	1	
		88.029*	12	4	2	2	
		94.951*	6	5	1	1	
		106.719	3	4	4	0	
Rad.: CuK α 1	λ : 1.5405	Filter: Mono.	d-sp: Diffractometer				
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.: 4.70					
Ref: Natl. Bur. Stand. (U.S.) Monogr. 25, 13, 35 (1976)		114.092	7	5	3	1	
		127.547	8	6	2	0	
		136.897	3	5	3	3	
Sys.: Cubic	S.G.: Fd3m (227)						
a: 5.43088(4)	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 8	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 2.329	Dm:	SS/FOM: F ₁₁ =409(.0021, 13)					
Color: Gray							
Pattern taken at 25(1) C. This sample is NBS Standard							
Reference Material No. 640. CAS #: 7440-21-3. Reflections							
calculated from precision measurement of a ₀ . a ₀ uncorrected							
for refraction. C type. Diamond group. Tungsten used as an							
internal stand. PSC: cF8. To replace 5-565 and 26-1481. Mwt:							
28.09. Volume[CD]: 160.18.							

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

• MgO

45-0946		Wavelength= 1.54184					*
MgO	2 θ	Int	h	k	l		
Magnesium Oxide	36.968*	4	1	1	1		
	42.953*	100	2	0	0		
	62.360*	39	2	2	0		
	74.762*	5	3	1	1		
Periclase, syn	78.706*	10	2	2	2		
	94.151*	8	4	0	0		
Rad.: CuK α 1	λ : 1.5405	Filter: Ge Mono.	d-sp: Diffractometer				
Cut off:	Int.: Diffract.	I/Icor.: 1.0					
Ref: Kern, A., Doetzer, R., Eysel, W.,	105.856	2	3	3	1		
Mineralogisch-Petrographisches Inst., Univ. Heidelberg,	109.896	19	4	2	0		
Germany. ICDD Grant-in-Aid. (1993)	127.472	14	4	2	2		
	144.037	4	5	1	1		
Sys.: Cubic	S.G.: Fm3m (225)						
a: 4.2112	b:	c:	A:	C:			
α :	β :	γ :	Z: 4	mp:			
Ref: Ibid.							
Dx: 3.585	Dm: 3.560	SS/FOM: F ₁₀ =101(.0099, 10)					
Color: Colorless							
Integrated intensities. MgO (Heraeus, 99.99 %) annealed in open Au crucible at 800 C for 1 week. Validated by calculated pattern 43-1022. Cl Na type. Halite group, periclase subgroup. Silicon used as an internal stand. PSC: cF8. To replace 4-829. Mwt: 40.30. Volume[CD]: 74.68.							

©1995 JCPDS-International Centre for Diffraction Data. All rights reserved.

Bibliografia

- [1] Y. Bao, A. B. Pakhomov e K. M. Krishnam, *Jornal of Applied Physics*, vol. 97, p. 1317, 2005.
- [2] Y. Sun e Y. Xia, *Science*, vol. 298, p. 2176, 2002.
- [3] B. H. Liu, J. Ding, Z. Y. Zohong, *et al.*, *Chemical Physics Letters*, vol. 358, p. 96, 2002.
- [4] J. Zhang e L. Gao, *Materials Research Bulletin*, vol. 39, p. 2249, 2004.
- [5] A. H. Pfund, *Phys. Rev.*, vol. 35, p. 1434, 1930.
- [6] J. M. Qui e J. P. Wang, *Applied Physics Letters*, vol. 88, p. 192505, 2006.
- [7] Y. Xu, Z. G. Sun, Y. Qiang e D. J. Sellmyer, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 266, p. 164, 2003.
- [8] G. Reiss e A. Hütten, *Nature Materials*, vol. 4, p. 725, 2005.
- [9] S. Mornet, S. Vasseur, F. Grasset, *et al.*, *Progress in Solid State Chemistry*, vol. 34, p. 237, 2006.
- [10] S. C. Tsang e V. Caps, *Angew. Chem. Int.*, vol. 43, p. 5675, 2004.
- [11] N. Yukawa, M. Hida, T. Imura, *et al.*, *Metallurgical and Materials Transactions B*, vol. 3, p. 887, 1972.
- [12] S. Tanemura, K. Kajino, L. Miao, *et al.*, *The European Physics Jornal D*, vol. 34, p. 79, 2005.
- [13] D. Depla e S. Mahieu, *Reactive Sputter Deposition (Springer Series in Materials Science)*, Springer, 2008.
- [14] A. Martins, "Desenvolvimento do Processo de Produção e Estudo Estrutural e Magnetico de Filmes Finos Ordenados de FePt", IFUSP: FAPESP, 2004.
- [15] N. M. Souza, "Perfis de Ordem Local e Anisotropia Magneica em Filmes Finos: A Contibuição de Espectroscopias de Raios X em Incidência Rasante", IFUSP: CNPq, 2007.

- [16] A. Martins, M. C. Fantini e A. D. Santos, *J. Mag. Magn. Mat.*, vol. 265, p. 13, 2003.
- [17] A. Martins, M. C. Fantini e A. D. Santos, *Phys. Stat. Sol.*, vol. 837, p. 201, 2004.
- [18] J. Bansmann, S. H. Baker, C. Binns, J. A. Blackman e J. P. Bucher, *Surface Science Report*, vol. 56, p. 189, 2005.
- [19] R. Morel, *et al.*, *Eur. Phys. J. D.*, vol. 24, p. 287, 2003.
- [20] H. Harberland, *et al.*, *J. Vac. Sci. Technol. A*, vol. 12, p. 2925, 1994.
- [21] G. T. Landi, "Desenvolvimento de um gerador de nanopartículas e caracterização de nanopartículas de cobalto", IFUSP, (2009).
- [22] G. T. Landi, S. A. Romeo e A. D. Santos, *Review of Scientific Instruments*, vol. 81, p. 33908, (2010).
- [23] X. Batle e A. Labarta, *Journal of Physics D*, vol. 35(6), p. R15, 2002.
- [24] T. Sato, T. Iijima, M. Seki e N. Inagaki, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, Vols. 1 de 265(2-3), p. 252, 1987.
- [25] A. S. Edelstein e R. C. Cammarata, "Nanomaterials: Synthesis, Properties and Applications", IOP Publishing Ltd, 1996.
- [26] S. Sun, C. B. Murray, D. Weller, *et al.*, *Science*, vol. 287, p. 1989, 2000.
- [27] S. Nonose, Y. Sone, D. Onodera, *et al.*, *J. Phys. Chem.*, vol. 94, p. 2744, 1990.
- [28] A. I. Korchagin, N. K. Kuksanov, A. V. Lavrukhin, *et al.*, *Vacuum*, vol. 77, p. 485, 2005.
- [29] R. -P. Methlinga, V. Senz, E. -D. Klinkenberg, *et al.*, *The European Journal of Physics D*, vol. 16, p. 173, 2001.
- [30] S. H. Baker, S. C. Thornton, K. W. Edmonds, *et al.*, *Review of Scientific Instruments*, vol. 71, p. 3178, 2000.
- [31] C. G. Granqvist e R. A. Buhrman, *Journal of Applied Physics*, vol. 47, p. 2200, 1976.
- [32] B. Briehl e R. A. Urbassek, *Journal of Vacuum Science and Technology A*, vols. 1 de 217-1, p. 256, 1999.
- [33] I. Martin-Gullon e R. Font, *Water Res.*, vol. 35, p. 516, 2001.

- [34] N. A. Booker, D. Keir, A. Pristley, *et al.*, *Water Sci. Techonol.*, vol. 23, p. 1703, 1991.
- [35] J. D. Orbell, L. Godhino, S. W. Bigger, *et al.*, *Collect Czech. Chem. Commun.*, vol. 60, p. 1448, 1995.
- [36] W. D. Callister, "Ciência e engenharia de materiais: uma introdução", São Paulo: LCT, 2008.
- [37] Z. G. Lacava, *et al.*, *J. Magn. Mater.*, vol. 194, p. 90, 1999.
- [38] P. Tartaj, *et al.*, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, vol. 36, p. R182, 2003.
- [39] V. Dupuis, N. Blanc, F. Tournus, *et al.*, *IEEE Tansactions on Magnetics*, vol. 47, p. 3358, 2011.
- [40] Y. J. Zhang, Y. T. Yang, Y. Liu, *et al.*, *Jornal of Physics D*, vol. 44, p. 295003, 2011.
- [41] K. Sato, K. Yanajima e T. J. Konno, *Philosophical Magazine Letters*, vol. 92, p. 408, 2012.
- [42] Y. Wang, X. Zhang, Y. Liu, *et al.*, *J. Phys. D*, vol. 45, p. 485001, 2012.
- [43] T. Yamamoto, M. Yamamoto e T. Fukuda, *Materials Transactions*, vol. 51, p. 896, 2010.
- [44] S. Willoughby, R. Stern, R. Duplessis e J. MacLaren, *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 7145, 2003.
- [45] S. N. Hsiao, S. K. Chen, Y. W. Hsu, *et al.*, *IEEE Transactions on Magnetics*, vol. 44, p. 3902, 2008.
- [46] D. P. Dune e C. M. Wayman, *Metall. Trans.*, vol. 4, p. 137, 1973.
- [47] Y. Nakata, *Materials Transactons*, vol. 44, p. 1706, 2003.
- [48] H. Gu, B. Xu, J. Rao, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, vol. 93, p. 7589, 2003.
- [49] E. M. Kirkpatrick, S. A. Majetich e M. E. McHenry, *IEEE Trans. Magn.*, vol. 32, p. 4502, 1996.
- [50] W. Scholz, T. Schrefl e J. Fidler, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 8, p. 296, 2001.
- [51] H. Ono, *et al.*, *Brain and Development*, vol. 24, p. 223, 2002.
- [52] K. Ono, Y. Kakefuda, R. Okuda, *et al.*, *J. Appl. Phys.*, vol. 91, p. 8480, 2002.

- [53] J. Tuaillon-Combes, M. Négrier, B. Barbara, *et al.*, *I J. Nanosci.*, vol. 2, p. 75, 2003.
- [54] O. Akdogan, W. Li e G. C. Hadjipanayis, *J. Nanopart. Res.*, vol. 13, p. 7005, 2011.
- [55] G. T. Landi e A. D. Santos, *Jornal of Materials Science*, vol. 45, p. 4906, 2010.
- [56] S. L. Chen, W. Liu e Z. D. Zhang, *Jornal of Magnetism and Magnetic Materials*, vol. 302, p. 306, 2006.
- [57] Y. Zhang, D. Givord e N. M. Dempsey, *Acta Materialia*, vol. 60, p. 3783, 2012.
- [58] A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus, E. Bonet e V. Dupuis, *App. Phys. Lett*, vol. 95, p. 062503, 2009.