

PONTIFÍCIA UNIVERSIDADE CATÓLICA  
DO RIO DE JANEIRO



**Geronimo Perez**

**Produção e Caracterização de Estruturas de Magnetita:  
Nanopartículas, Filmes Finos e Padrões Litografados**

**Tese de Doutorado**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos.

Orientador: Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo

Rio de Janeiro  
Setembro de 2011



**Geronimo Perez**

**Produção e Caracterização de Estruturas de Magnetita:  
Nanopartículas, Filmes Finos e Padrões Litografados**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da PUC-Rio como requisito parcial para obtenção do título de Doutor em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos. Aprovada pela Comissão Examinadora abaixo assinada.

**Prof. Ivan Guillermo Solórzano-Naranjo**

Orientador

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Elisa Maria Baggio Saitovitch**

Coordenação de Física Experimental de Baixas Energias - CBPF

**Prof. Roberto Ribeiro de Avillez**

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Ivani de Souza Bott**

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Prof. Marcos Farina de Souza**

Instituto de Ciências Biomédicas - UFRJ

**Prof. Maurício Leonardo Torem**

Departamento de Engenharia de Materiais - PUC-Rio

**Prof. José Eugenio Leal**

Coordenador Setorial do Centro Técnico Científico - PUC-Rio

Rio de Janeiro, 14 de setembro de 2011

Todos os direitos reservados. É proibida a reprodução total ou parcial do trabalho sem autorização da universidade, do autor e do orientador.

### **Geronimo Perez**

Possui graduação em Licenciatura em Física pela Universidade Federal Rural do Rio de Janeiro (2001), Mestrado em Geofísica pelo Observatório Nacional (2007) e Doutorado em Engenharia de Materiais e de Processos Químicos e Metalúrgicos pela Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro (2011).

### Ficha Catalográfica

Perez, Geronimo

Produção e caracterização de estruturas de magnetita: nanopartículas, filmes finos e padrões litografados / Geronimo Perez; orientador: Guillermo Solórzano. – 2011.

140 f. : il. (color.); 30 cm

Tese de Doutorado

Incluí referências bibliográficas.

Nanopartículas magnéticas, Magnetita, Co-precipitação, Microscopia, Filmes finos, Sputtering RF, Nanolitografia, E-beam.

CDD: 620.11

Dedico este  
trabalho a minha  
família, aos que  
estão perto e aos  
que estão longe

## **Agradecimentos**

Agradeço ao meu orientador Guillermo Solórzano pela oportunidade de trabalhar no grupo, a confiança depositada, a revisão do trabalho, pela orientação durante estes quatro anos de formação e pela operação do microscópio eletrônico de transmissão.

Agradeço à Professora Elisa Baggio-Saitovitch do CBPF pela disponibilização dos equipamentos e pela revisão do trabalho.

Meus agradecimentos à Professora Sonia Louro e a sua aluna Paulina Romero do Departamento de Física FIS/PUC-Rio, pela oportunidade de colaboração na síntese das nanopartículas e pela disponibilização do laboratório.

Meus agradecimentos ao Professor Luiz Sampaio e seus colaboradores Harold Lozano e Naiara Klein, do CBPF, pela operação do nanolitografo.

Agradeço a Willian Alayo, Justiniano Quispe e Raquel Checca pela ajuda na produção dos filmes finos e medidas de magnetometria no CBPF.

Agradeço à equipe de difração de raios-x do CBPF, Valeria Conde e Vitor Ramos, pela realização das medidas.

Agradeço a Julian Munevar, William Trujillo Herrera, e Jorge Andrade do CBPF pelas medidas Mössbauer e a valiosa ajuda na interpretação dos resultados.

Meus agradecimentos ao Professor Rodrigo Prioli, e suas alunas Paula Galvão e Elizandra Martins pela realização das medidas de AFM no Departamento de Física FIS/PUC-Rio.

Agradeço ao Professor Roberto de Avillez pelos ensinamentos e ajuda na interpretação dos resultados difração de raios-x.

Agradeço a Mariana Giffoni do CBPF pela ajuda na síntese das nanopartículas.

Agradeço ao Professor David Bell, da Universidade de Harvard, pela disponibilização do microscópio eletrônico de transmissão.

Agradeço ao Professor Wen-An Chiou, da Universidade de Maryland, pela disponibilização do microscópio eletrônico de transmissão.

Meus agradecimentos ao CNPq e à PUC-Rio, pelos auxílios concedidos, sem os quais este trabalho não poderia ter sido realizado.

## Resumo

Perez, Geronimo; Solórzano, Ivan Guillermo. **Produção e Caracterização de Estruturas de Magnetita: Nanopartículas, Filmes Finos e Padrões Litografados**. Rio de Janeiro, 2011. 140p. Tese de Doutorado - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

Este trabalho pode ser dividido em três etapas principais: síntese das nanopartículas, deposição de filmes finos e litografia por feixe de elétrons. As nanopartículas magnéticas foram sintetizadas pelo método de co-precipitação a partir de sulfato de ferro II ( $\text{FeSO}_4$ ), cloreto férrico ( $\text{FeCl}_3$ ) e hidróxido de amônia ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) à temperatura ambiente. Para prevenir a formação de agregados, foi adicionado nitrato de sódio ( $\text{NaNO}_3$ ) em pequenas quantidades, que se mostrou bastante eficiente. Em seguida foram produzidos filmes de magnetita utilizando o sistema de pulverização catódica usando fonte de radiofrequência (sputtering RF). Os alvos foram produzidos por compactação das nanopartículas de magnetita produzidas anteriormente. Os filmes finos foram depositados em substrato de silício. A formação de magnetita durante a deposição foi confirmada por difração de raios-x e magnetômetro de amostra vibrante. Uma vez controlados os parâmetros de deposição, foram produzidos arranjos de magnetita. A litografia por feixe de elétrons foi produzida em substrato de silício recoberto com máscara de PMMA (polimetilmetacrilato) de 250 nm de espessura. Foram produzidos arranjos periódicos de formas básicas a modo de testar a técnica de litografia: quadrados de 1  $\mu\text{m}$  e círculos de 1  $\mu\text{m}$ , 500 nm e 250 nm de diâmetro formados de um filme de magnetita de 80 nm de espessura. A espessura do filme, forma, tamanho e separação das figuras que compõem os padrões litografados influenciam na facilidade com que será retirada a máscara de PMMA.

## Palavras-chave

Nanopartículas magnéticas; magnetita; co-precipitação; microscopia; filmes finos; sputtering RF; nanolitografia; e-beam.

## Abstract

Perez, Geronimo; Solórzano, Ivan Guillermo (Advisor). **Production and Characterization of Magnetite Structures: Nanoparticles, Thin Films and Lithographed Arrays.** Rio de Janeiro, 2011. 140p. Doctoral Thesis - Departamento de Engenharia de Materiais, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro.

This work can be divided into three main steps: synthesis of nanoparticles, thin film deposition and electron beam lithography. The magnetic nanoparticles were synthesized by co-precipitation method from iron II sulfate ( $\text{FeSO}_4$ ), ferric chloride ( $\text{FeCl}_3$ ) and ammonium hydroxide ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) at room temperature. A small amount of sodium nitrate ( $\text{NaNO}_3$ ) was added to avoid the cluster formation, which was very efficient. Then the magnetite thin films were produced using the sputtering RF (radio frequency source) system. The targets were produced by compression of magnetite nanoparticles previously produced in the first step. The thin films were deposited on a silicon substrate. The formation of the magnetite after the deposition was confirmed by x-ray diffraction and vibrating sample magnetometer. The arrays of magnetite were made once the deposition parameters were controlled. The electron beam lithography has been produced on silicon substrate covered of PMMA (polymethylmethacrylate) resist 250 nm thick. Were produced periodic arrays of basic forms a way to test the technique of lithography, a square micron circles 1  $\mu\text{m}$ , 500 nm and 250 nm in diameter formed of a magnetite film 80 nm thick. The film thickness, shape, size and separation of the figures which comprise standards lithographed can influence the ease with which the mask is withdrawn from PMMA.

## Keywords

Magnetic nanoparticles; magnetite; co-precipitation; microscopy; thin films; sputtering RF; nanolithography; e-beam.



## Sumário

1	Introdução	13
2	Revisão bibliográfica	16
2.1.	Propriedades magnéticas em materiais nanoestruturados	16
2.2.	Óxidos de Ferro	18
2.2.1.	Magnetita	21
2.2.2.	Oxi-hidróxidos de ferro	26
2.2.3.	Maghemita	27
2.3.	Ferritas	28
2.3.1.	Espinélios	28
2.4.	Campo desmagnetizante	30
2.5.	Técnicas experimentais	32
2.5.1.	Técnicas de fabricação	32
2.5.1.1.	Método de co-precipitação	32
2.5.1.2.	Técnicas de deposição de filmes finos	36
2.5.1.2.1.	Sistema de pulverização catódica	37
2.5.1.3.	Litografia por feixe de elétrons	38
2.5.2.	Métodos de caracterização	40
2.5.2.1.	Microscopia eletrônica de transmissão	40
2.5.2.2.	Difração de raios-x	44
2.5.2.3.	Refletividade de raios-x	44
2.5.2.4.	Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)	45
2.5.2.5.	Espectroscopia Mössbauer	45
2.5.2.6.	Microscópio de força atômica (AFM)	48
3	Procedimento experimental	50
3.1.	Métodos de fabricação	50
3.1.1.	Síntese das nanopartículas por co-precipitação	50
3.1.1.1.	Estudo da influência da concentração de $\text{NH}_4\text{OH}$	54
3.1.2.	Produção dos filmes finos	56

3.1.2.1. Produção dos alvos para deposição	57
3.1.2.2. Preparação do sistema	59
3.1.2.3. Deposição	60
3.1.3. Litografia por feixe de elétrons	60
3.2. Métodos de caracterização	62
3.2.1. Microscopia eletrônica de transmissão	62
3.2.1.1. Preparação das amostras	62
3.2.1.2. Distribuição de tamanho de partícula	62
3.2.2. Difração de raios-x	63
3.2.3. Refletividade de raios-x	63
3.2.4. Magnetômetro de amostra vibrante (VSM)	64
3.2.4.1. Calculo do volume dos filmes depositados	66
3.2.5. Espectroscopia Mössbauer	67
3.2.6. Observação dos padrões litografados	68
3.2.6.1. Microscopia óptica	68
3.2.6.2. Microscópio de força atômica (AFM)	68
4 Resultados e discussões	69
4.1. Resultados das nanopartículas	69
4.1.1. Resultados do MET das nanopartículas	69
4.1.1.1. Amostra 1 (0.15 molar)	69
4.1.1.2. Amostra 2 (0.28 molar)	74
4.1.1.3. Amostra 3 (0.5 molar)	77
4.1.1.4. Amostra 4 (1.0 molar)	82
4.1.1.5. Amostra 5 (1.0 molar com $\text{NaNO}_3$ )	84
4.1.1.6. Amostra 6 (4 molar)	86
4.1.1.7. Resumo das observações da morfologia das amostras	89
4.1.2. Resultados DRX	91
4.1.3. Medidas de magnetização por VSM	92
4.1.4. Espectroscopia Mössbauer	94
4.2. Resultados dos filmes finos de magnetita	96
4.2.1. Medidas de refletividade de raios-x	98
4.2.2. Difração de raios-x	99

4.2.3. Medidas de magnetização dos filmes finos	100
4.3. Observação dos padrões litografados	103
4.3.1. Microscópio óptico	103
4.3.2. Observação ao MEV e AFM	105
4.3.2.1. Padrão de círculos de 1 $\mu\text{m}$ (C1000)	105
4.3.2.2. Padrão de círculos de 500 nm (C500)	108
4.3.2.3. Padrão de círculos de 250 nm (C250)	110
4.3.2.4. Padrão de quadrados de 1 $\mu\text{m}$ (C1000)	112
5 Conclusões	117
6 Sugestões para trabalhos futuros	119
7 Referências bibliográficas	120
8 Apêndice	132

Às vezes, a luz  
pode se ofuscar e  
a sombra brilhar

MY