

4 Resultados e discussões

4.1. Resultados das nanopartículas

4.1.1. Resultados do MET das nanopartículas

Ao longo deste trabalho foram utilizados três microscópios de transmissão diferentes:

- Jeol 2010 TEM, PUC-Rio.
- Aberration Corrected TEM, Zeiss Libra a 80 kV, Harvard, USA.
- Jeol 2100 TEM, University of Maryland, USA.

Como já foi observado em outros trabalhos [66, 98] a alta concentração de hidróxido favorece à formação de magnetita (Fe_3O_4) e as baixas concentrações de hidróxido favorecem à formação de oxi-hidróxidos de ferro (FeOOH) durante o processo de co-precipitação

4.1.1.1. Amostra 1 (0.15 molar)

Neste experimento uma solução de NH_4OH (0,15 M) foi colocada de forma abrupta na solução de sais de ferro durante agitação, no ar, à temperatura ambiente. Foram obtidas partículas esféricas de magnetita e partículas de estruturas alongadas de hidróxidos de ferro variados, onde foi possível identificar, goethita ($\alpha\text{-FeOOH}$), akaganeita ($\beta\text{-FeOOH}$) e feroxita ($\delta\text{-FeOOH}$) assim como já foi observado em trabalhos anteriores [103].

Na micrografia em campo claro da figura 4.1.a se observam partículas de estruturas alongadas com forma de bastonetes de 50-100 nm de comprimento e 5-10 nm de largura, juntamente se encontram partículas de magnetita de formatos arredondados com diâmetros de poucas dezenas de nm. Na imagem 4.1.b, no modo multi-feixe, se observam as estruturas alongadas com forma de bastonete com planos atômicos de separações de 0,37 nm, correspondendo, provavelmente, à família de planos {202} da akaganeita, como pode se ver na tabela de distâncias

interplanares do apêndice. O padrão de difração de elétrons da figura 4.2.c mostra dois anéis correspondentes aos planos $\{100\}$ e $\{110\}$ da estrutura da feroxita e um anel bem sutil do plano $\{221\}$ da goethita. Na Figura 4.2 (b) pode se observar o ponto de difração correspondente ao plano $\{221\}$ da partícula alongada de goethita e a sua correspondente imagem em campo escuro (Figura 4.2c).

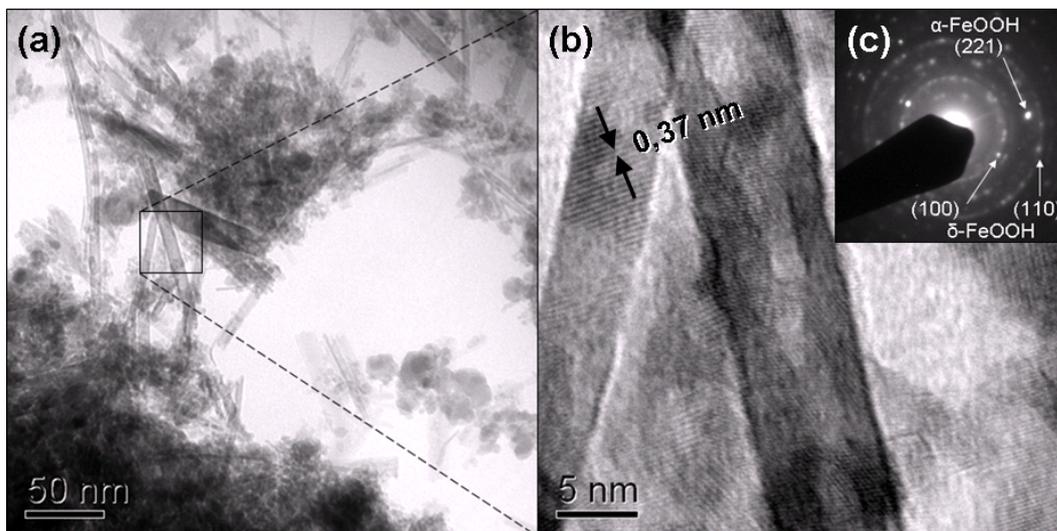


Figura 4.1 - Imagem MET campo claro das nanopartículas produzidas com 0,15 M de NH_4OH . Morfologias alongadas de variedades de FeOOH e esféricas de Fe_3O_4 . (b) Imagem de alta resolução. (c) Padrão de difração de elétrons da área selecionada.

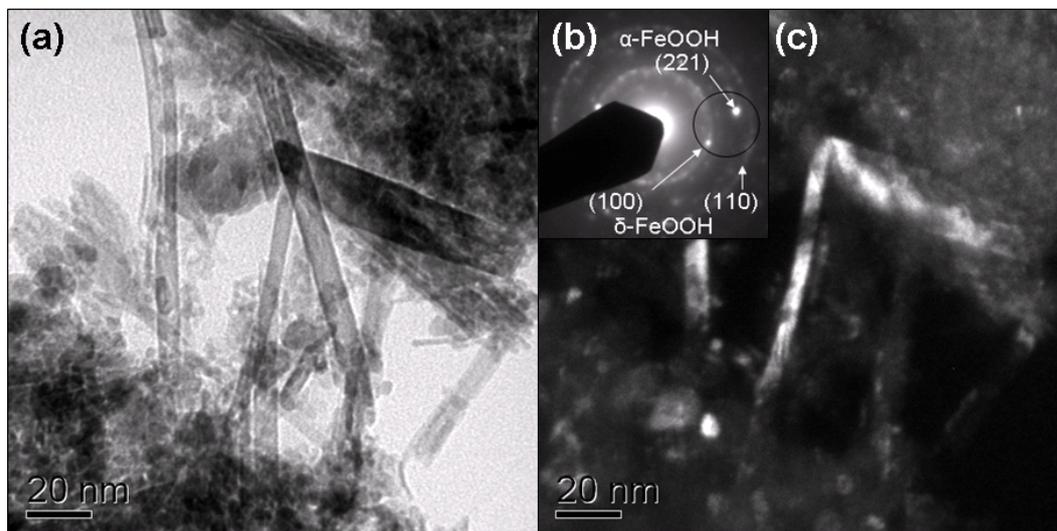


Figura 4.2 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 0,15 M de NH_4OH : (a) campo claro. (b) Padrão de difração de elétrons indicando os feixes difratados utilizados para a formação da imagem (c) campo escuro.

A figura 4.3 apresenta uma imagem multi-feixe com estruturas alongadas onde é possível identificar planos atômicos com separações de 0,26 e 0,27 nm, correspondentes aos planos {301} e {210} da goethita.

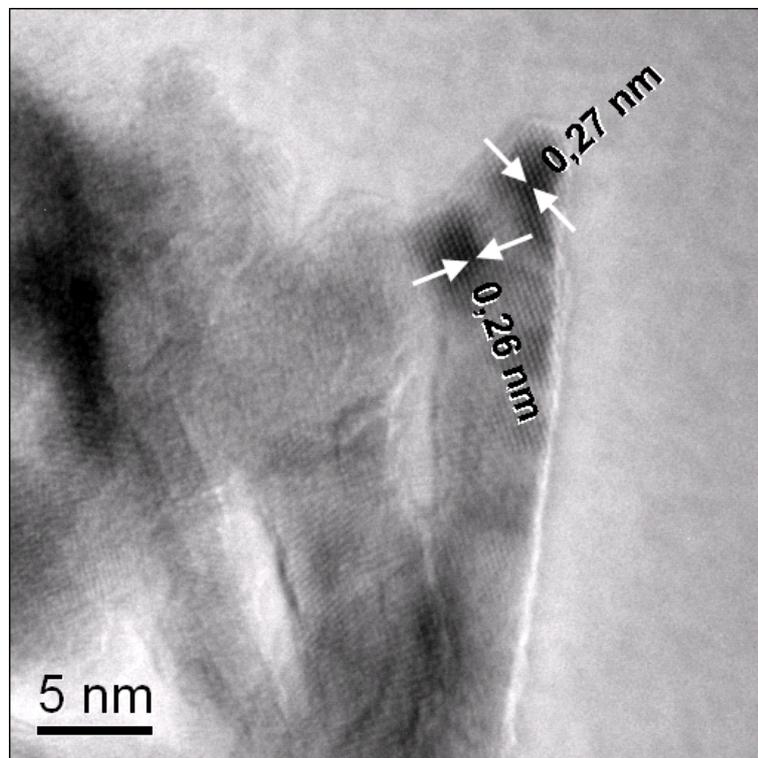


Figura 4.3 - Imagem multi-feixe de estrutura alongada de goethita.

Foi observado que com o passar do tempo de exposição ao feixe de 200 kV ocorre uma aparente perda de cristalinidade do material. O padrão de difração mostra se cada vez mais difuso, observado à 1 min e 3 min. O ponto luminoso correspondente ao plano {221} da goethita da figura 4.4.a desaparece após 1 min de exposição ao feixe de elétrons (Figura 4.4).

Na figura 4.5.a é possível observar uma superposição de partículas alongadas em formato de fios maciços, esta superposição dá a aparência da presença de partículas tubulares. Para verificar se as nanopartículas alongadas possuem morfologia tubular, estas, foram observadas em campo claro e campo escuro. Na imagem campo escuro se observa alta difração, indicando que a partícula é maciça. Apesar disso, foram observadas algumas partículas de morfologia tubular (Figura 4.7)

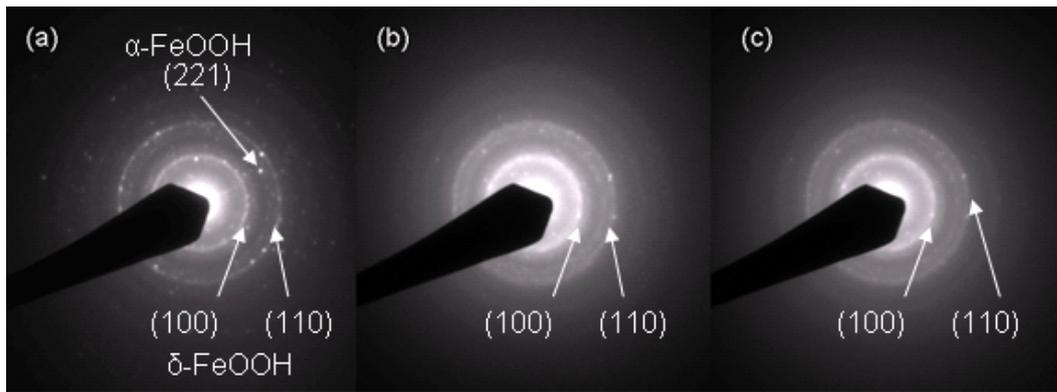


Figura 4.4 - Padrões de difração de uma mesma região a diferentes tempos de exposição do feixe de elétrons: (a) 0 min, (b) 1 min, (c) 3 min.

Observando à baixa magnificação (Figura 4.6), pode se observar com maior clareza a grande população de partículas alongadas de oxi-hidróxido de ferro presentes nesta amostra produzida com baixa concentração de NH_4OH (0,15 M).

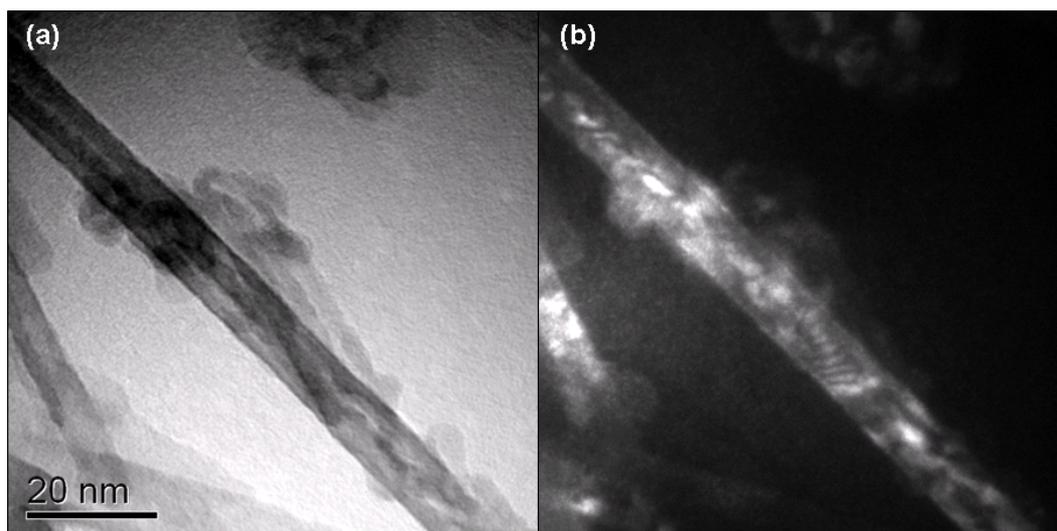


Figura 4.5 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 0,15 M de NH_4OH : (a) campo claro, (b) campo escuro.

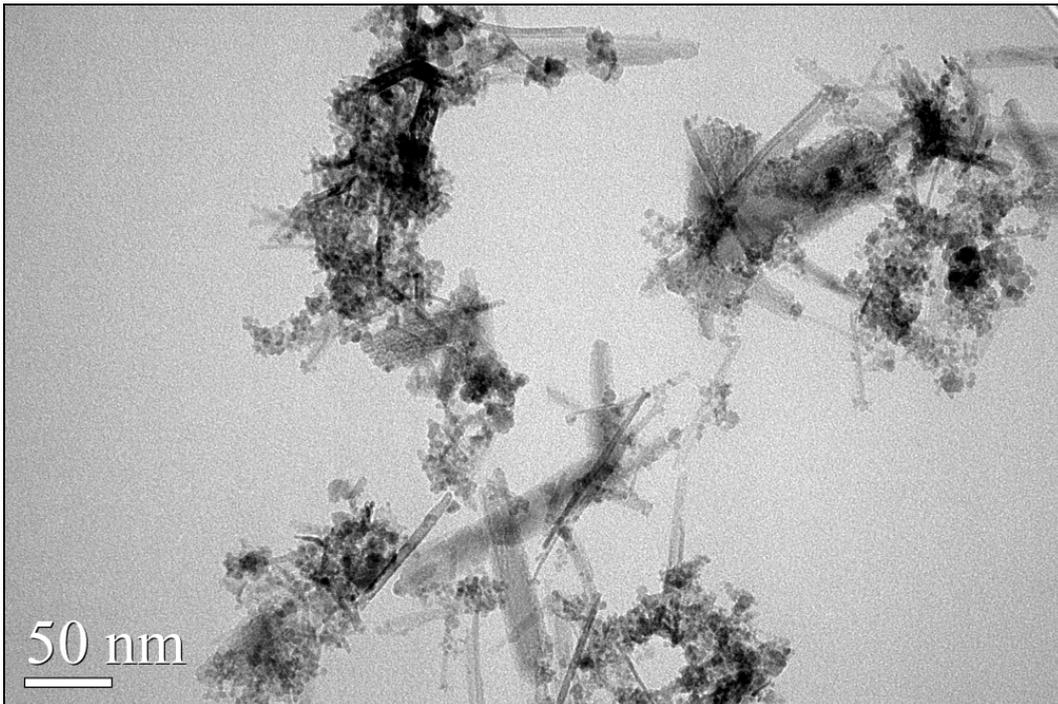


Figura 4.6 - Imagem MET campo claro das nanopartículas produzidas com 0,15 M de NH_4OH (Jeol 2100, Maryland, USA).

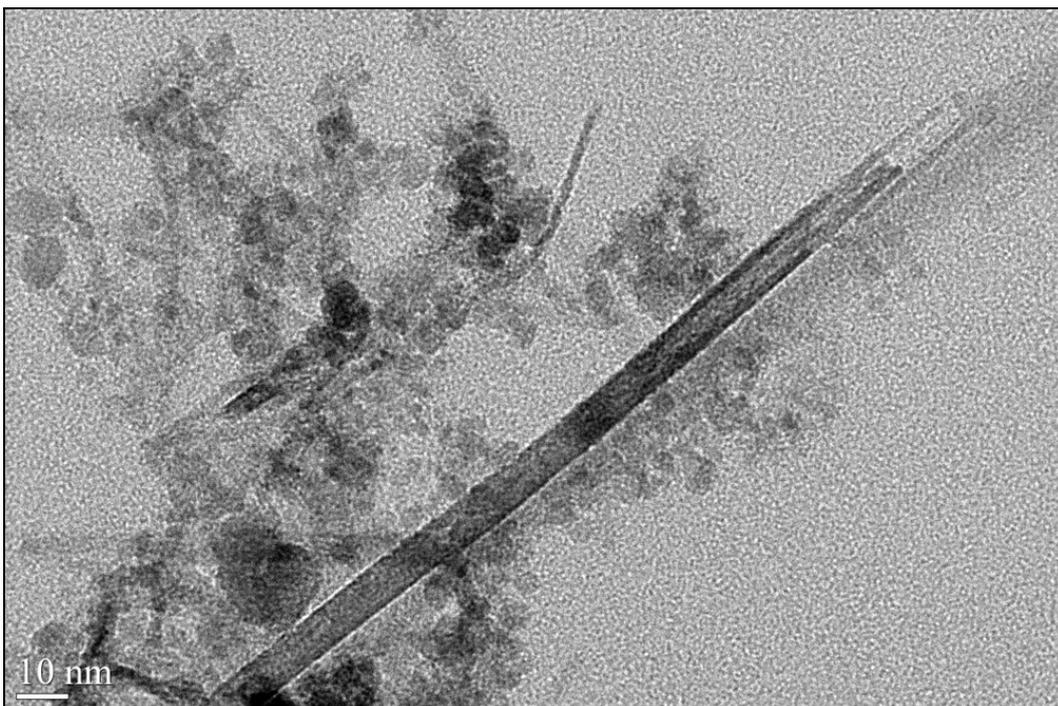


Figura 4.7 - Imagem MET multi-feixe das nanopartículas produzidas com 0,15 M de NH_4OH (Jeol 2100, Maryland, USA).

Na imagem de difração da figura 4.8 observa-se uma superposição de dois tipos de padrões, um com forma de anéis, correspondente a vários cristais e outro, com forma de arranjo periódico correspondente a um monocristal. O padrão com

forma de anéis possui dois anéis de intensidade maior correspondentes aos planos $\{100\}$ e $\{110\}$ da feroxita. Cabe destacar que a distancia interplanar da dos planos $\{100\}$ e $\{110\}$ da feroxita tem distâncias bem próximas à dos planos $\{311\}$ e $\{440\}$ da magnetita.

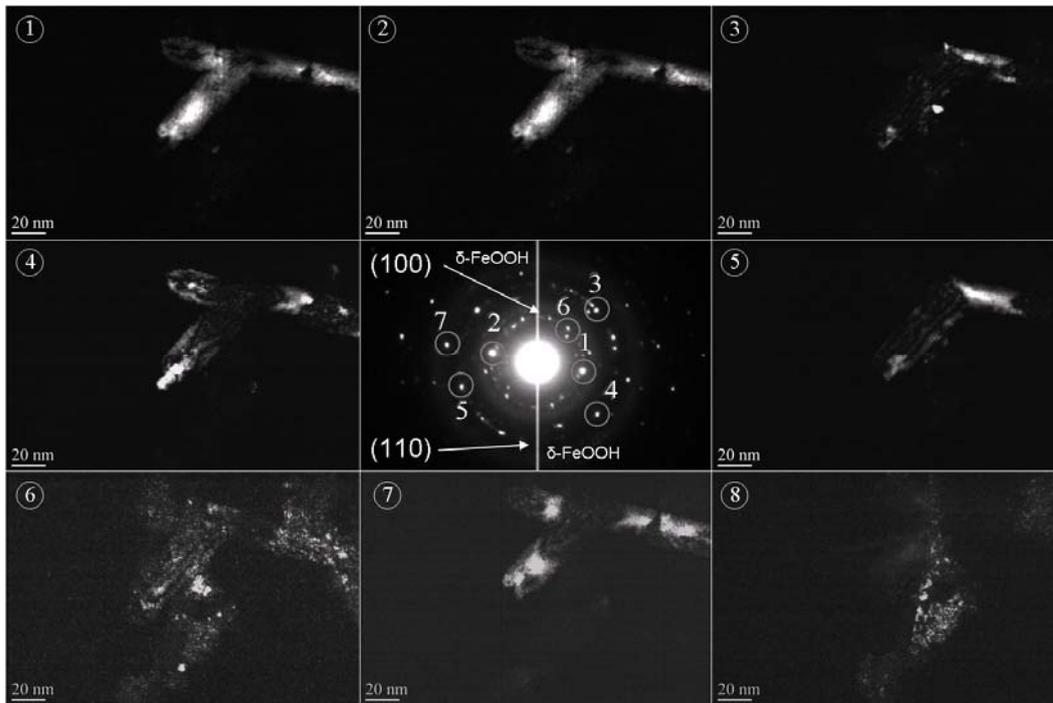


Figura 4.8 - Imagens MET campo escuro indicando os seus respectivos feixes difratados utilizados para formação da imagem no padrão de difração.

4.1.1.2. Amostra 2 (0.28 molar)

A amostra produzida com concentração de 0,28 M de NH_4OH apresentou aglomerados de estruturas alongadas com formatos de bastonetes de dimensões da ordem de 20-50 nm de comprimento e 3-10 de largura (Figura 4.9.a) coexistindo com nanopartículas esféricas de magnetita. Na figura 4.9.c observa-se a imagem multi-feixe com detalhe de um dos bastonetes. O padrão de difração de elétrons da figura 4.9.b apresenta uma distribuição de anéis similar ao padrão de difração da figura 4.2.b indicando a presença de feroxita e goethita.

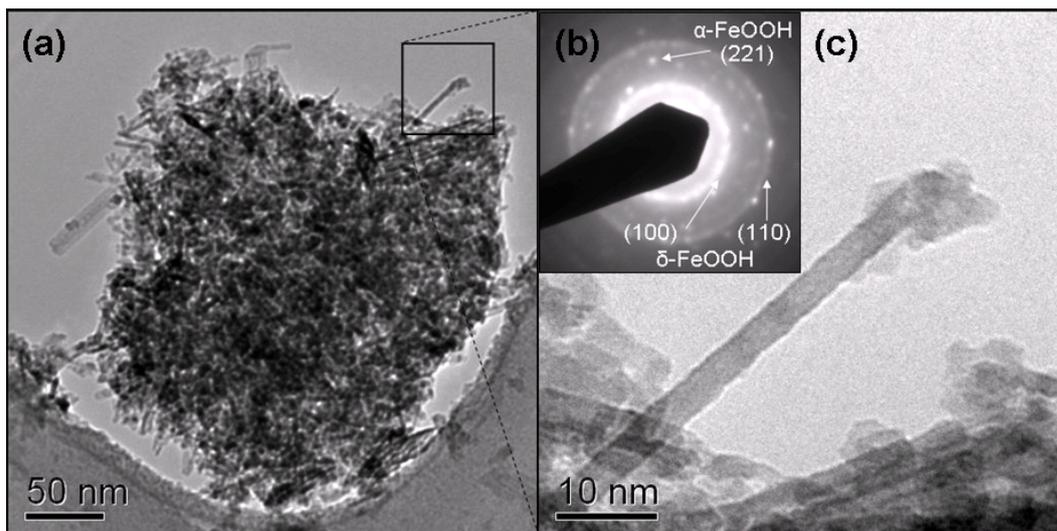


Figura 4.9 - (a) Micrografia campo claro das nanopartículas produzidas com 0,28 M de NH_4OH . Presença de partículas alongadas de tamanho heterogêneo. (b) Imagem multi-feixe. (c) Padrão de difração da área selecionada.

Por outro lado, apareceram partículas com formas de bastonetes similares a de trabalhos anteriores [104], com separações interplanares que coincidem com as da akaganeita: 0,37 e 0,22 nm referentes aos planos $\{202\}$ e $\{113\}$ respectivamente (Figura 4.10).

À baixa magnificação, nesta amostra se observa uma leve redução da população de partículas alongadas em relação a amostra preparada com 0,15 molar de NH_4OH (Figura 4.11). Na figura 4.10 observa-se uma região da amostra com um aglomerado de partículas esferoidais e alongadas da ordem de 100 nm de comprimento.

Na micrografia da figura 4.12 se observa um aglomerado de partículas de morfologias mixtas: alongadas (FeOOH), esferoidais (Fe_3O_4) e uma partícula facetada de contraste escuro, no centro da imagem campo claro (Figura 4.12.a). A figura em campo escuro revela a presença de uma macla na partícula facetada. No correspondente padrão de difração aparecem, de forma difusa, os anéis correspondentes aos planos $\{311\}$ e $\{440\}$ da magnetita.

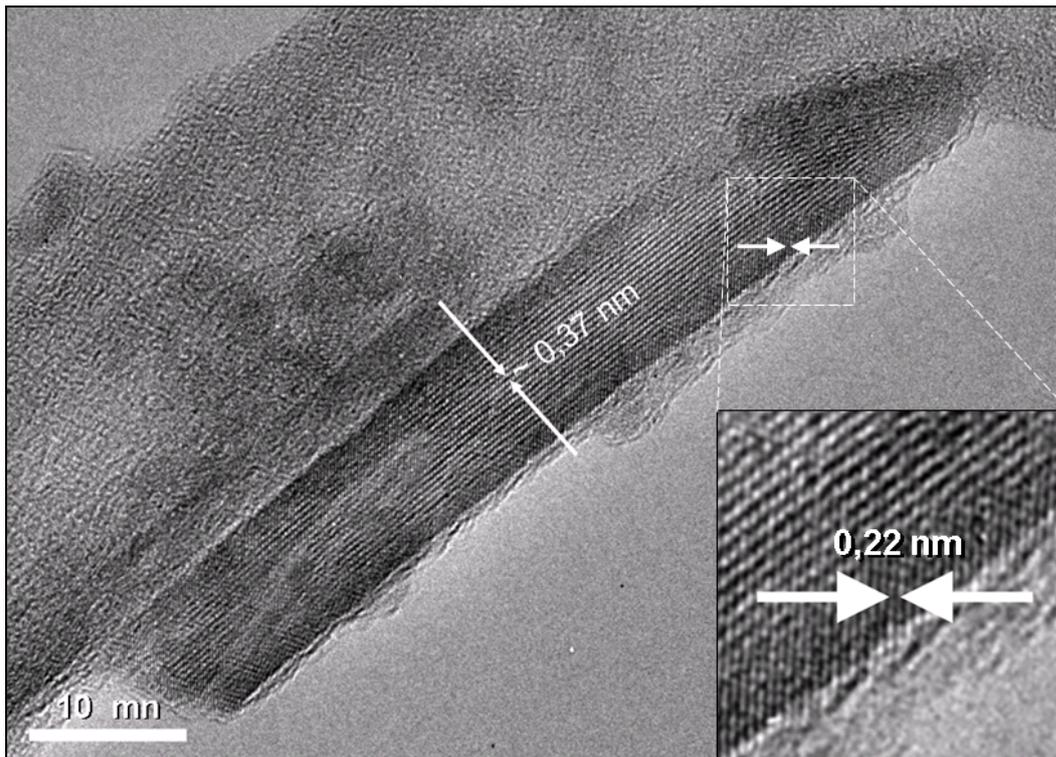


Figura 4.10 - Micrografia MET multi-feixe da amostra produzida com 0,28 M de NH_4OH (Aberration Corrected TEM, Zeis Libra a 80 kV, Harvard).

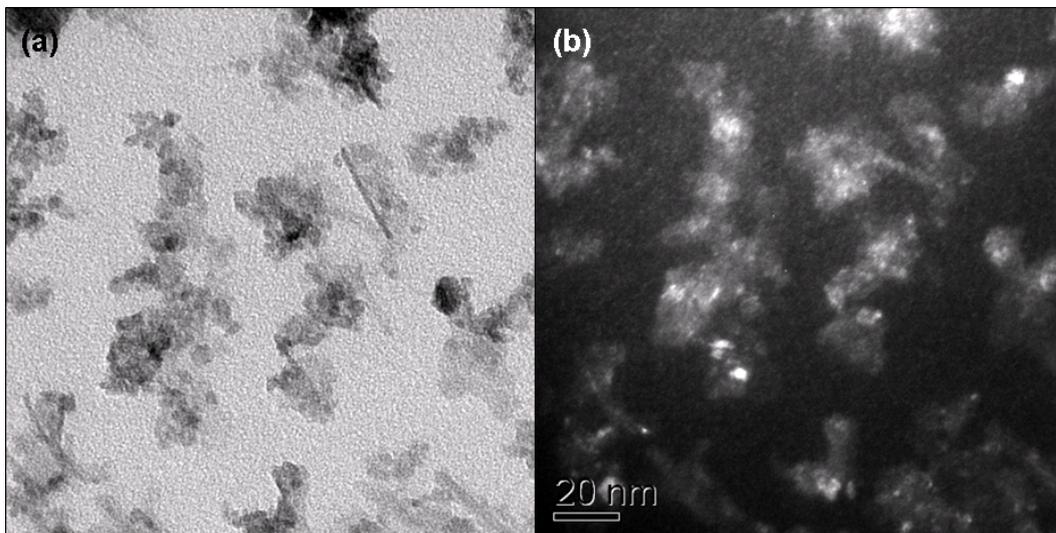


Figura 4.11 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 0,28 M de NH_4OH : (a) campo claro, (b) campo escuro.

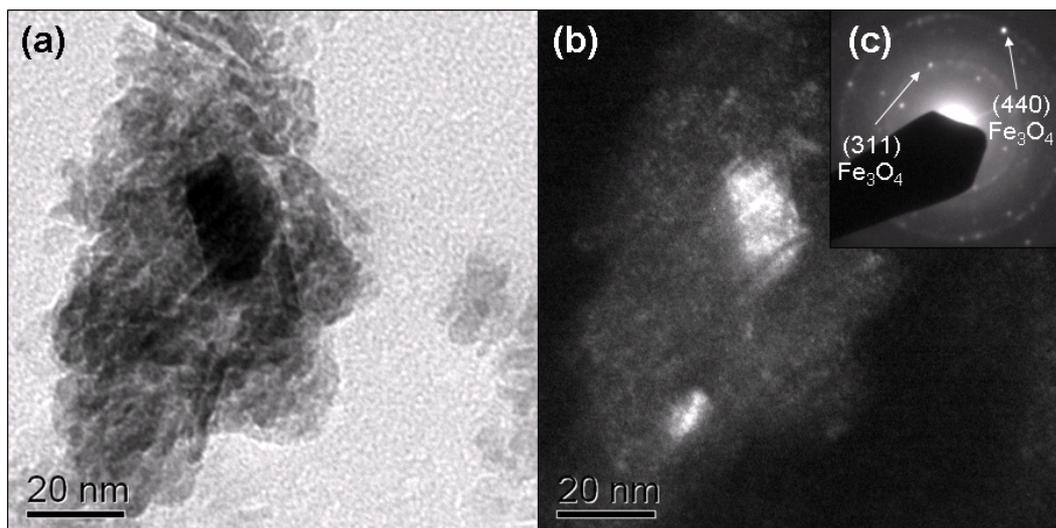


Figura 4.12 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 0,28 M de NH_4OH : (a) campo claro, (b) campo escuro.

4.1.1.3. Amostra 3 (0.5 molar)

As nanopartículas produzidas com concentração de 0,5 M de NH_4OH apresentaram forma esferoidal, como é possível observar na micrografia de campo claro da figura 3.14a. O seu correspondente padrão de difração de elétrons (Figura 4.13.b) apresenta anéis típicos da estrutura da magnetita [105]. O seu correspondente histograma da distribuição de tamanho, apresenta um tamanho homogêneo da ordem de 10 nm (Figura 4.14).

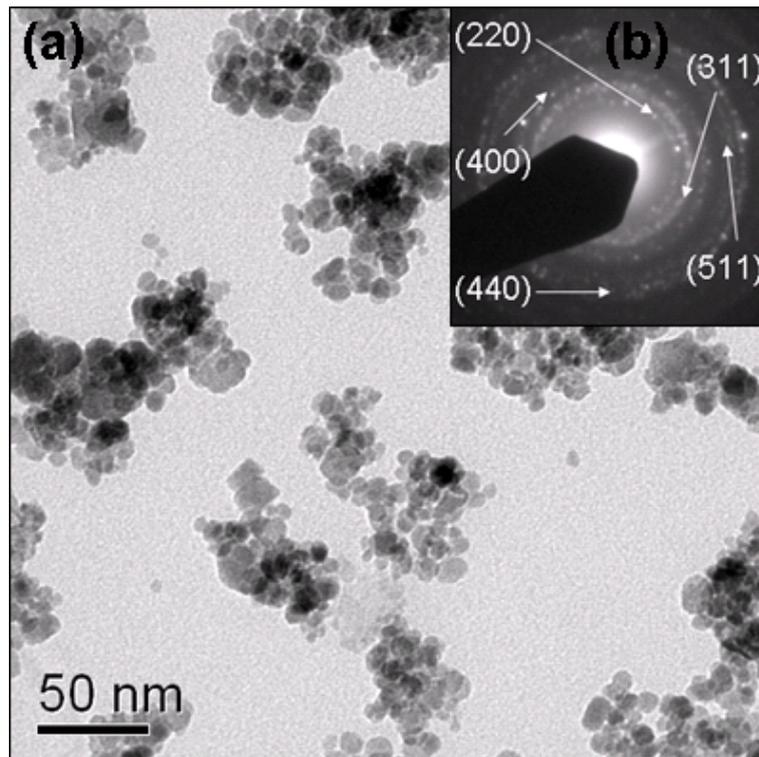


Figura 4.13 - (a) Imagem campo claro e (b) seu correspondente padrão de difração de elétrons da amostra produzida com 0,5 M de hidróxido de amônia.

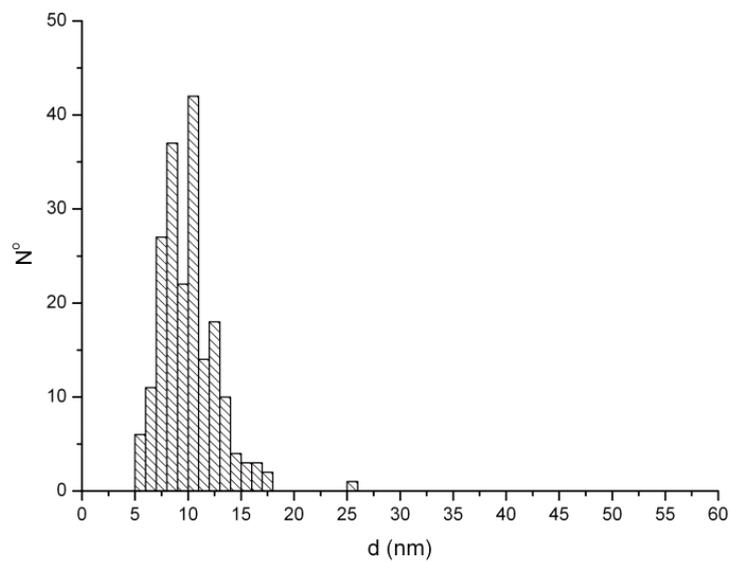


Figura 4.14 - Histograma da distribuição de tamanho da amostra produzida com 0,5 M de NH_4OH . Tamanho médio de 10 nm.

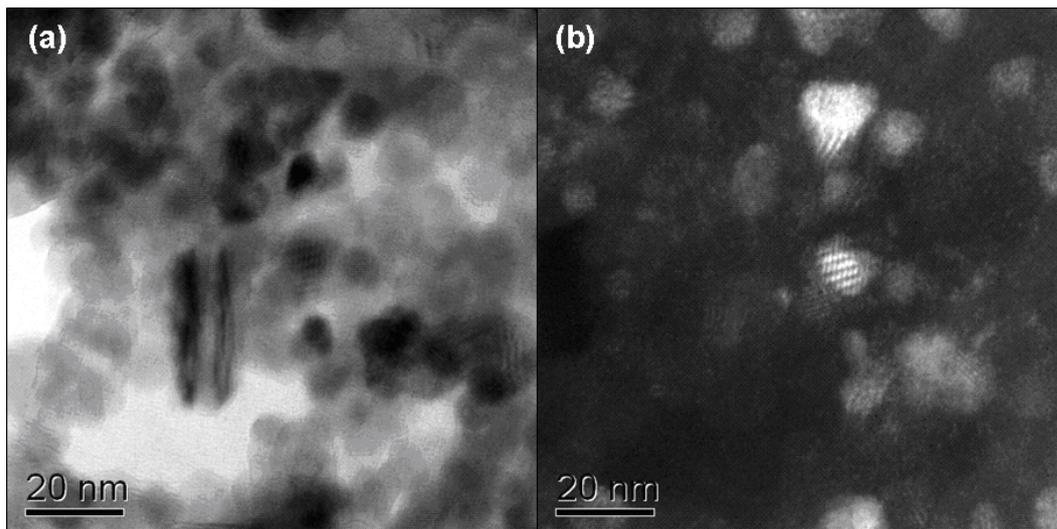


Figura 4.15 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 0,5 M de NH_4OH : (a) campo claro, (b) campo escuro.

Foi observada uma grande população de partículas esferoidais e em algumas regiões partículas elípticas (Figura 4.15.a). Na partícula próxima ao centro da imagem em campo escuro da figura 4.15.b são observadas as linhas de moiré.

Foram observados planos atômicos com separações de 0,29 e 0,48 nm correspondentes aos planos $\{220\}$ e $\{111\}$ respectivamente da magnetita. Uma maior magnificação permite distinguir posições atômicas utilizando contraste interferencial de fase (Figura 4.16).

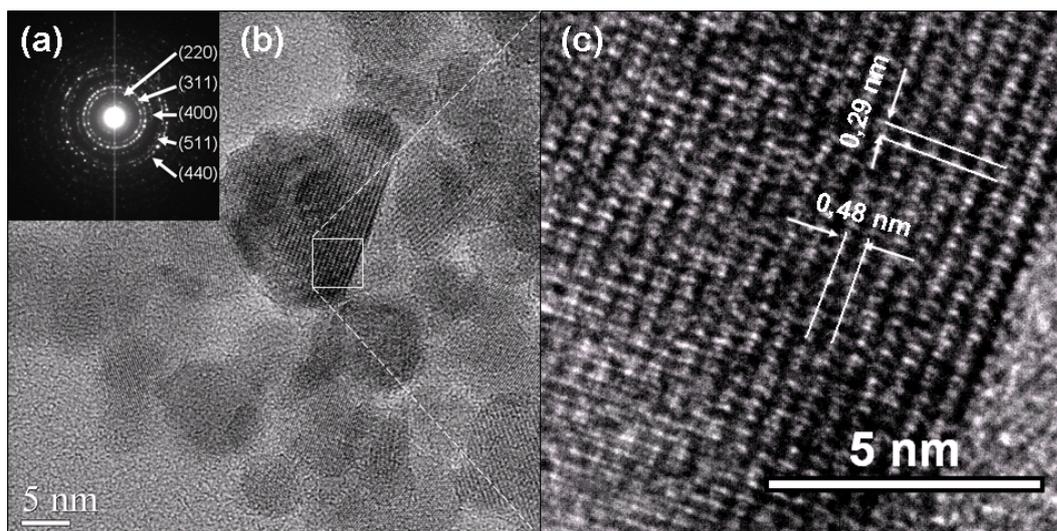


Figura 4.16 - Imagem de alta resolução. Planos atômicos com separações de 0,29 e 0,48 nm correspondentes aos planos $\{220\}$ e $\{111\}$ respectivamente (Jeol 2100, Maryland, USA).

No seguinte exemplo é apresentada uma nanopartícula com tamanho pouco menor que 10 nm onde podem se observar posições atômicas (Figura 4.17)

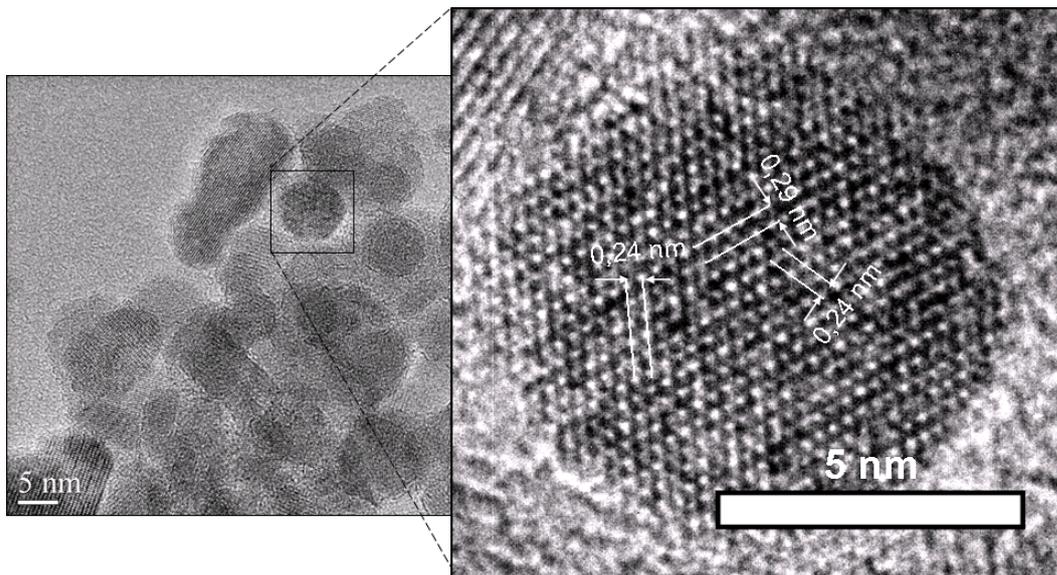


Figura 4.17 - Imagem de alta resolução. Planos atômicos com separações de 0,29 e 0,24 nm correspondentes aos planos {220} e {222} respectivamente (Jeol 2100, Maryland, USA).

Na mesma amostra foram observadas regiões com nanopartículas facetadas de tamanho heterogêneo o que indica que dito material possui uma energia de superfície mais baixa, próximo do equilíbrio termodinâmico (Gibbs-wulff) (Figura 4.18). Na mesma figura podem-se observar separações interplanares de 0,29 e 0,48 nm correspondendo respectivamente aos planos {220} e {111} da magnetita. O padrão de difração mostra anéis típicos da magnetita (Figura 4.19), onde foram formadas quatro imagens em campo escuro correspondentes aos pontos indicados no padrão.

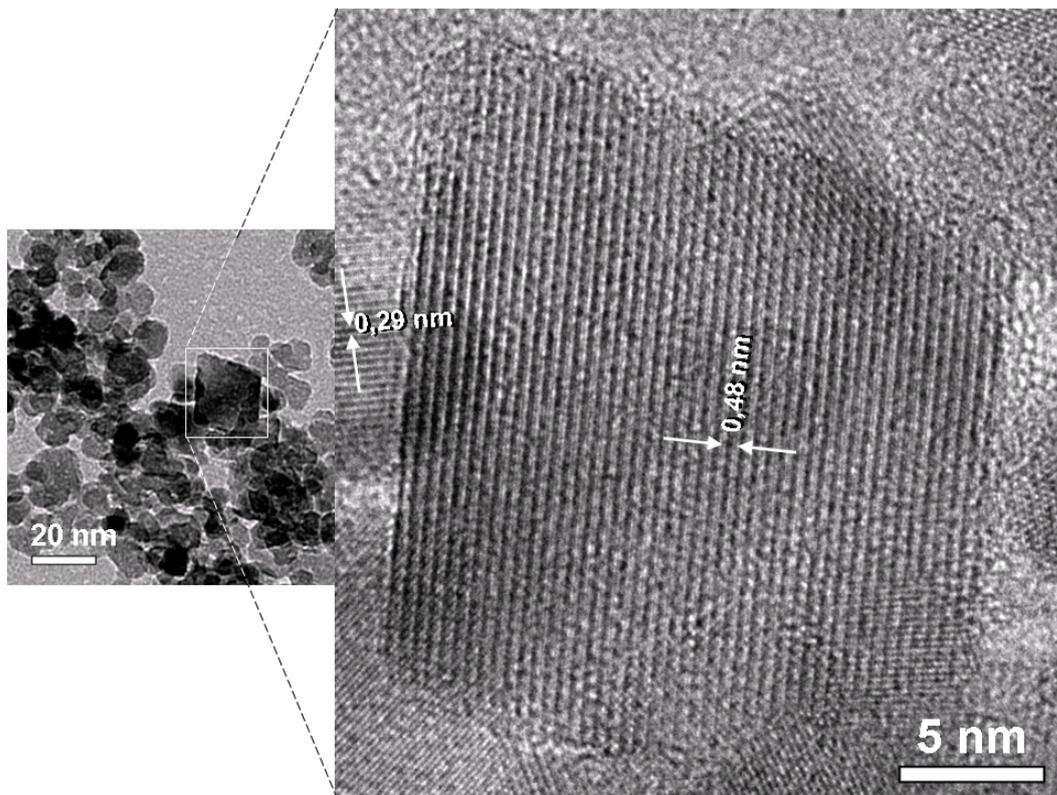


Figura 4.18 - Imagem de alta resolução das partículas de magnetita com detalhe na partícula de aparente formato octaédrico (Jeol 2100, Maryland, USA).

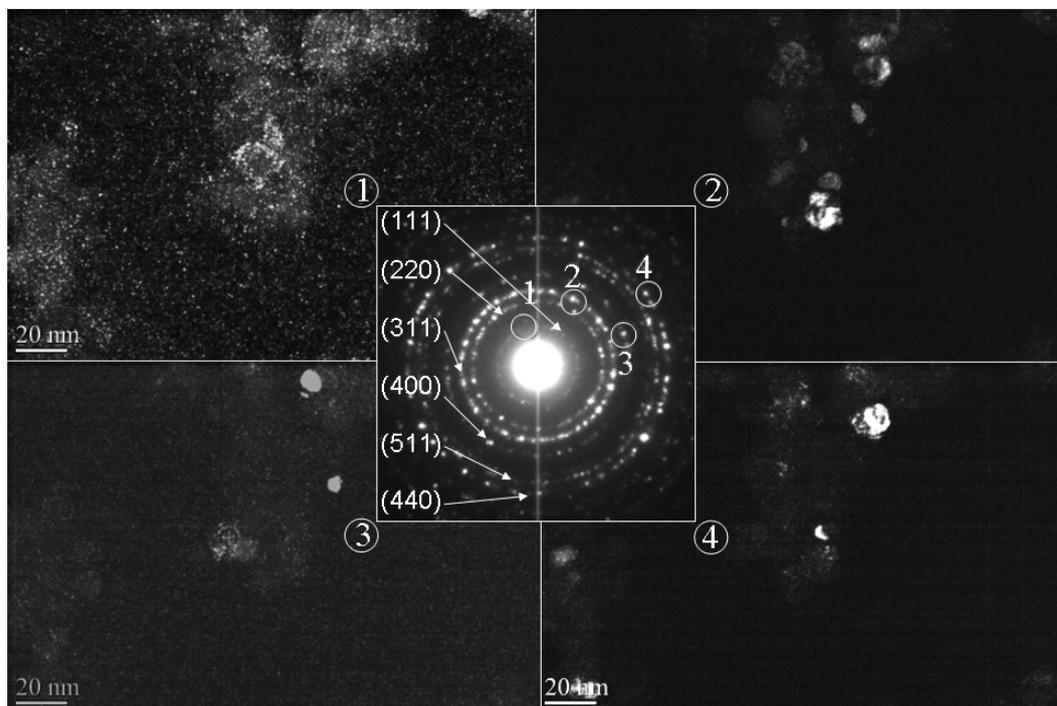


Figura 4.19 - Imagens MET campo escuro indicando os seus respectivos feixes difratados, utilizados para formação da imagem no padrão de difração.

4.1.1.4. Amostra 4 (1.0 molar)

A amostra foi produzida com concentração de 1 M de NH_4OH adicionada de forma gradual. Esta apresentou uma distribuição de tamanho homogênea, com tamanho médio de 13 nm, como pode ser visto no histograma da figura 4.23. As partículas desta amostra apresentaram morfologia esferoidal (Figuras 4.20 e 4.21). O seu correspondente padrão de difração de elétrons indica que também corresponde à estrutura da magnetita (Figura 4.22.b).

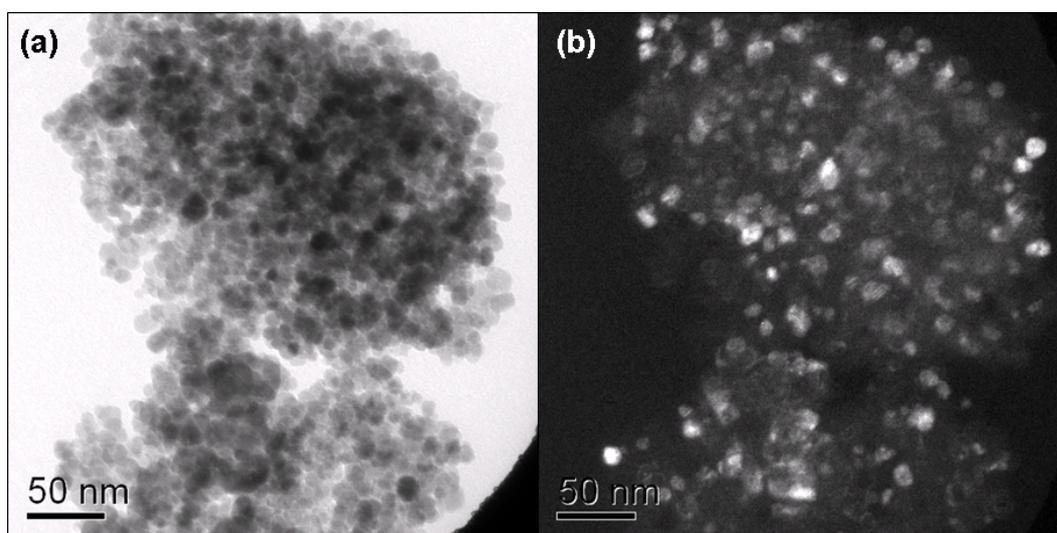


Figura 4.20 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 1 M de NH_4OH : (a) campo claro, (b) campo escuro.

Na Figura 4.21(a) podem se observar nanopartículas de tamanho homogêneo, na imagem em campo claro. Na Figura 4.21(b), na imagem multi-feixe, observam-se planos atômicos com diferentes distâncias de separação e linhas de moiré, na região da direita. Estas últimas são produzidas pela superposição de linhas de planos atômicos orientadas em diferentes direções. Na figura 4.22(a) observam-se planos atômicos e linhas de moiré. O seu correspondente padrão de difração de elétrons indica que também corresponde à estrutura da magnetita policristalina (Figura 4.22.b).

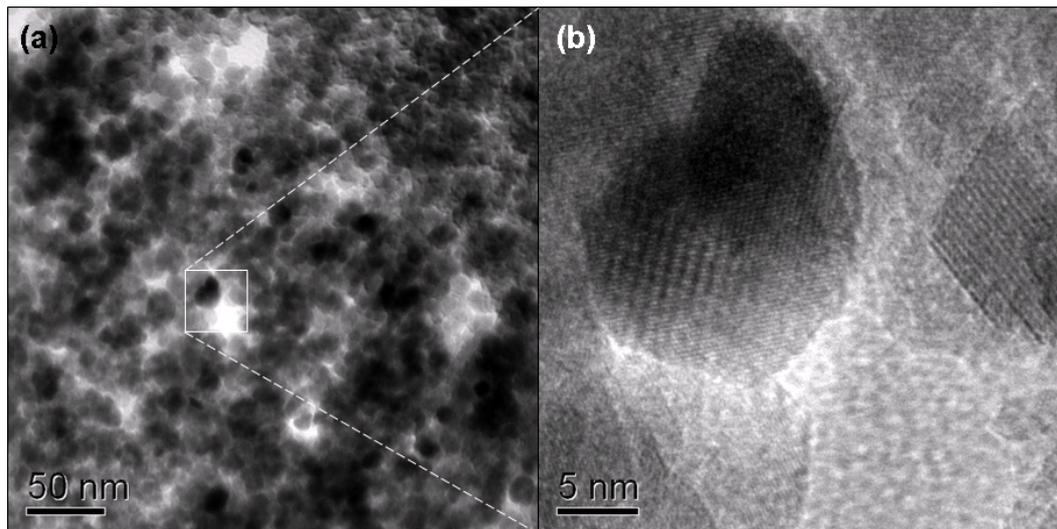


Figura 4.21 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 1 M de NH_4OH : (a) campo claro, (b) multi-feixe.

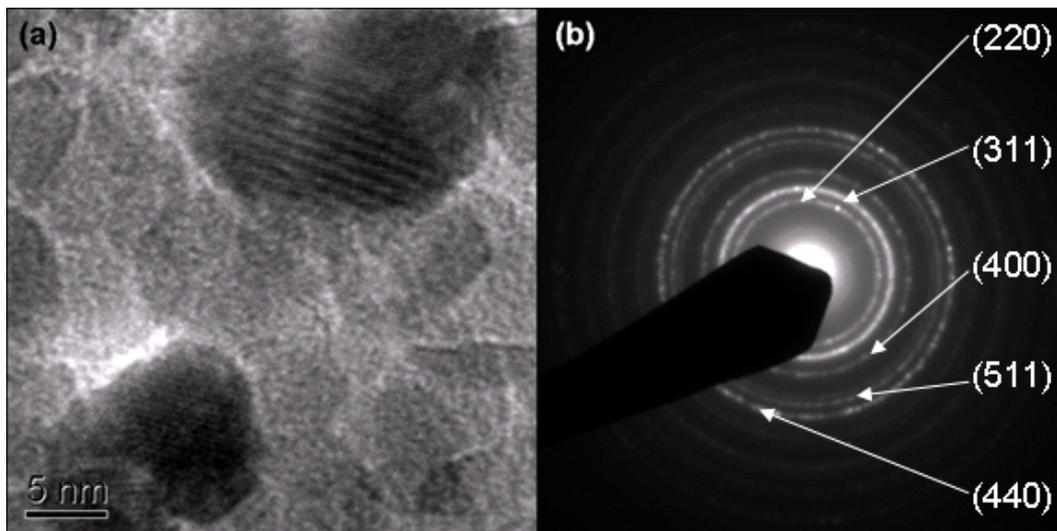


Figura 4.22 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 1 M de NH_4OH : (a) campo claro, (b) respectivo padrão de difração.

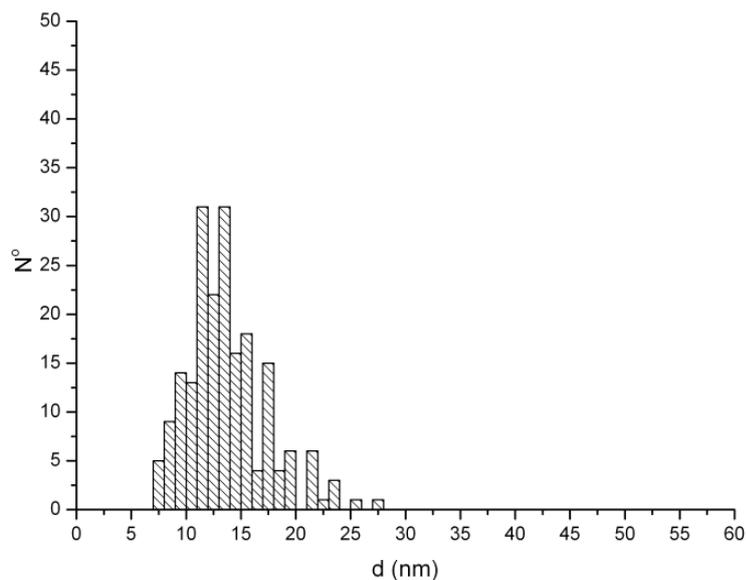


Figura 4.23 - Histograma da distribuição de tamanho da amostra produzida com 1 M de NH_4OH .

4.1.1.5. Amostra 5 (1.0 molar com NaNO_3)

A amostra produzida com concentração de 1 M de NH_4OH e adição de NaNO_3 apresentou nanopartículas com uma distribuição de tamanho homogênea e de forma esferoidal livre de agregados (Figura 4.24.a), com um padrão de difração de elétrons típico da estrutura da magnetita (Figura 4.24.c). O histograma correspondente a esta amostra (Figura 4.25) mostra uma distribuição homogênea com tamanho médio de 9 nm. O resultado indica que pode se controlar o tamanho final das partículas através da força iônica por adição de sais [61].

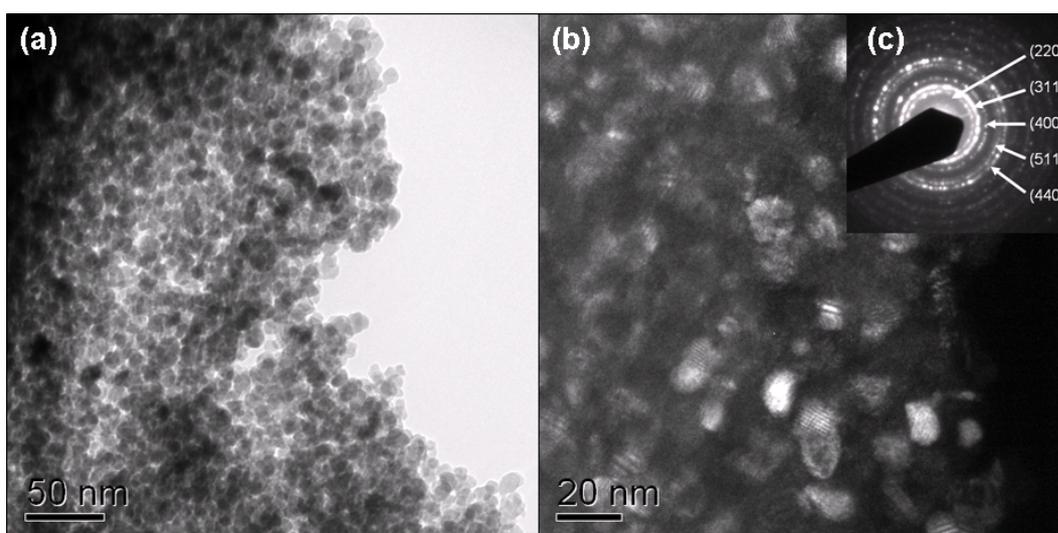


Figura 4.24 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 1 M de NH_4OH e adição da NaNO_3 : (a) campo claro, (b) campo escuro e (c) respectivo padrão de difração .

As partículas produzidas com adição de sais obtiveram uma distribuição de tamanho bastante homogênea, isto implica que a adição de sais durante a síntese gera bons resultados no controle de tamanho.

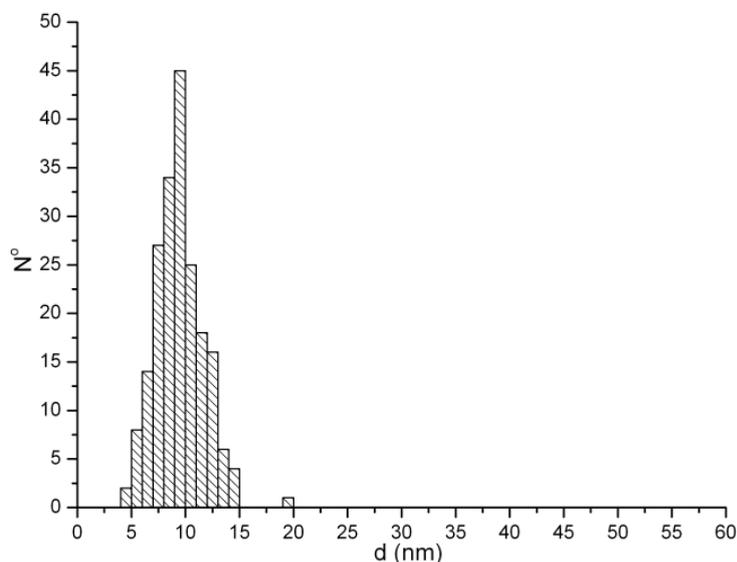


Figura 4.25 - Histograma da distribuição de tamanho da amostra produzida com 0,5 M de NH_4OH com adição de NaNO_3 . Tamanho médio de 9 nm.

Na micrografia em multi-feixe, montada a partir de varias imagens da figura 4.27 se observam as nanopartículas de morfologia facetada de tamanhos aproximadamente entre 7 a 10 nm. A morfologia facetada destas partículas indica que estão próximas da estabilidade termodinâmica. O teorema da estabilidade de Gibbs Wulff [106] indica que a morfologia hexagonal de equilíbrio é típica de estruturas cúbicas de face centrada (CFC), como é mostrado na figura 4.26.

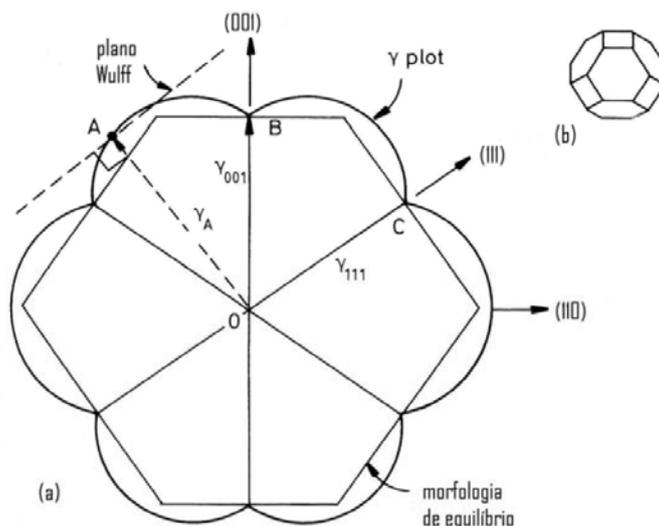


Figura 4.26 - (a) Uma possível seção (110) a partir do gráfico γ de um cristal CFC. O comprimento AO representa a energia livre do plano superficial cuja normal é horizontal a direção AO. Assim

OB = $\gamma(001)$, OC = $\gamma(111)$, etc. (b) a morfologia de equilíbrio em três dimensões mostrando $\{100\}$ (faces quadradas) e $\{111\}$ (faces hexagonais) [106].

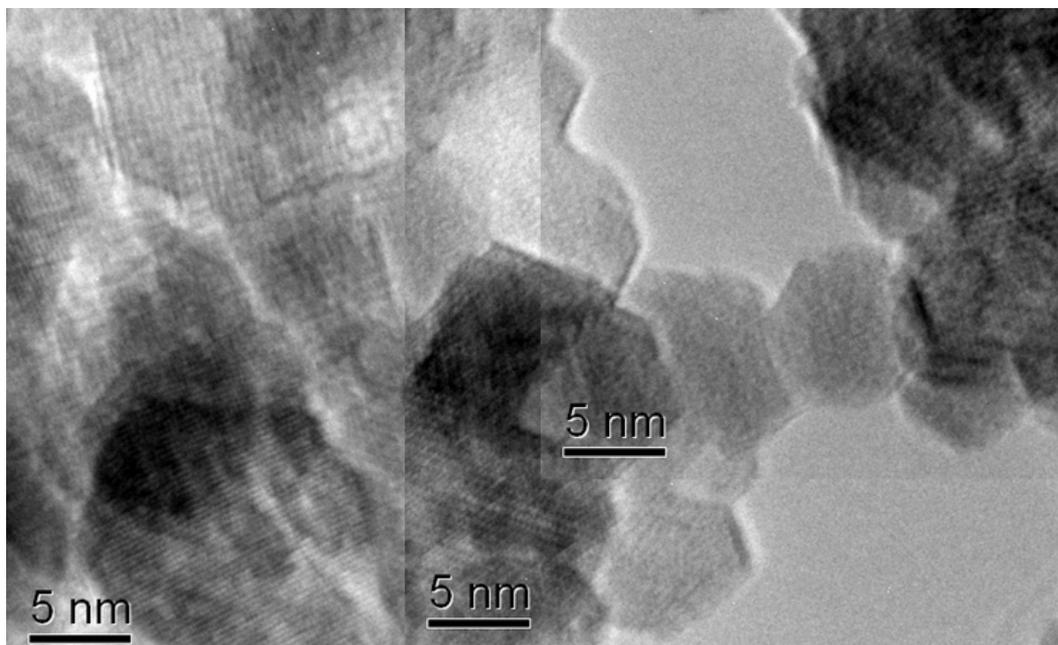


Figura 4.27 - Mosaico de micrografias multi-feixe da amostra produzida com 1 M de NH_4OH e adição de NaNO_3 . Partículas com tamanhos pouco abaixo de 10 nm com morfologia facetada.

4.1.1.6. Amostra 6 (4 molar)

Esta amostra foi produzida com uma concentração de 4 M de NH_4OH adicionado gradualmente. Foram obtidas partículas com uma coloração preta e com grande atração ao ímã. Esta amostra apresentou agregados de partículas de tamanho heterogêneo de forma não muito bem definida (Figura 4.28). O histograma correspondente é mostrado na figura 4.32, este apresenta um tamanho de partícula heterogêneo numa faixa de 5-50 nm aproximadamente. Esta amostra aparentou um padrão de difração típico de magnetita em pó (Figura 4.31).

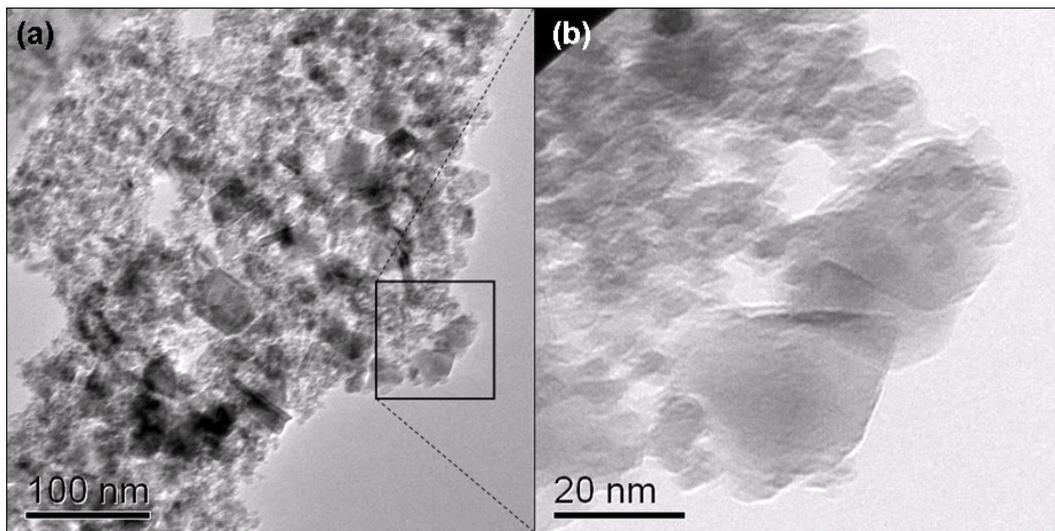


Figura 4.28 - Imagem MET campo claro das nanopartículas produzidas com 4 M de NH_4OH . Distribuição de tamanho heterogênea.

Nas figura 4.29.b e 4.30.b, a partir das imagens em campo escuro é possível observar a presença de maclas, o que é bastante comum nas estruturas cúbicas de face centrada.

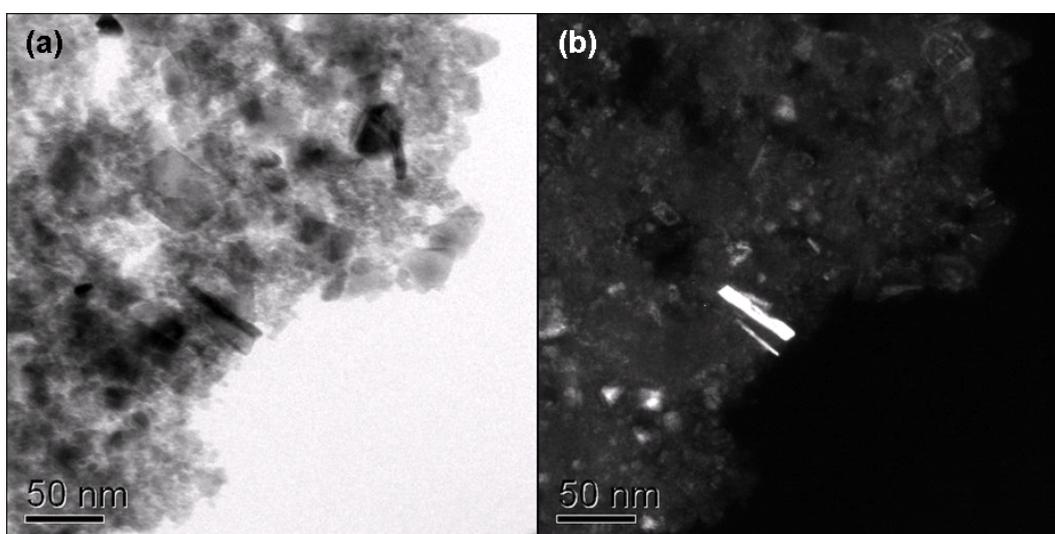


Figura 4.29 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 4 M de NH_4OH e adição da NaNO_3 : (a) campo claro, (b) campo escuro.

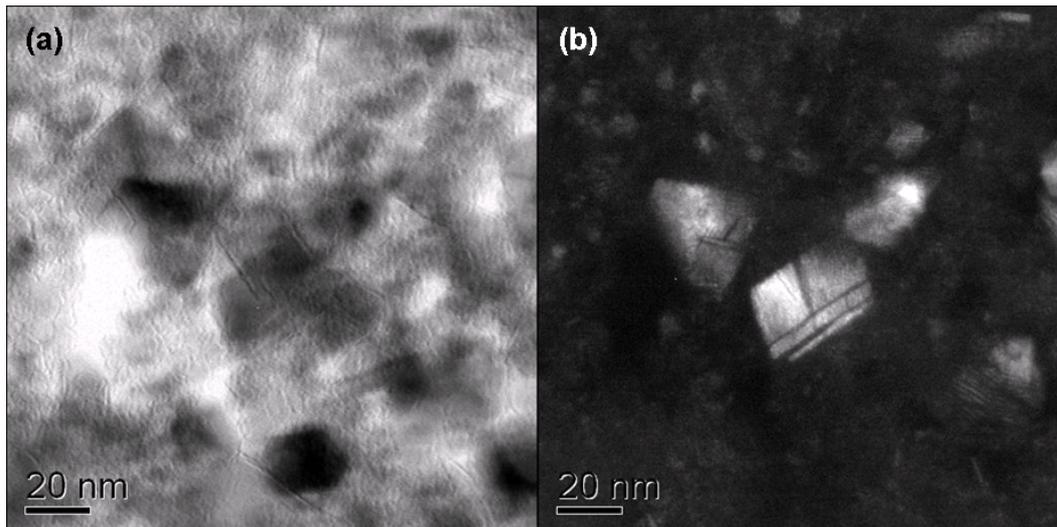


Figura 4.30 - Imagem MET das nanopartículas produzidas com 4 M de NH_4OH e adição da NaNO_3 : (a) campo claro, (b) campo escuro.

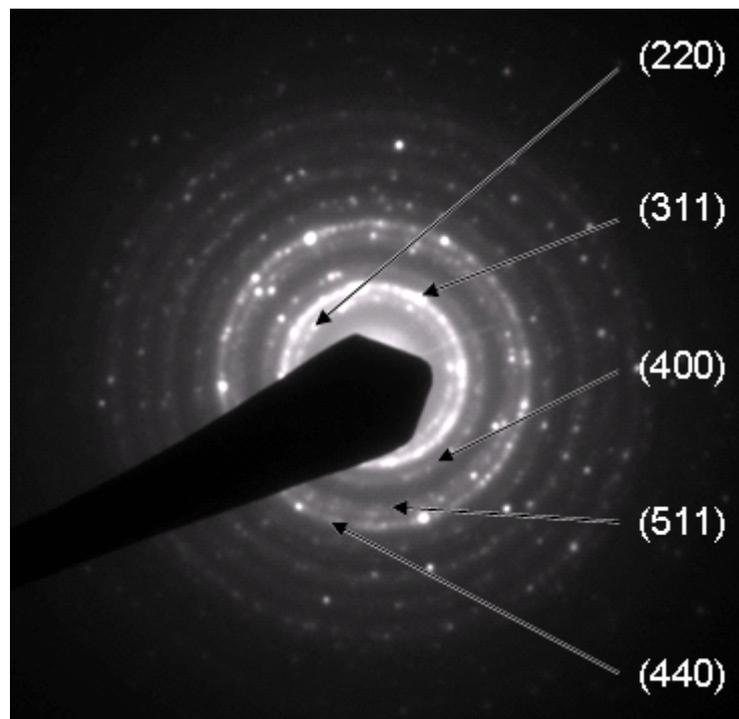


Figura 4.31 - Padrão de difração de elétrons.

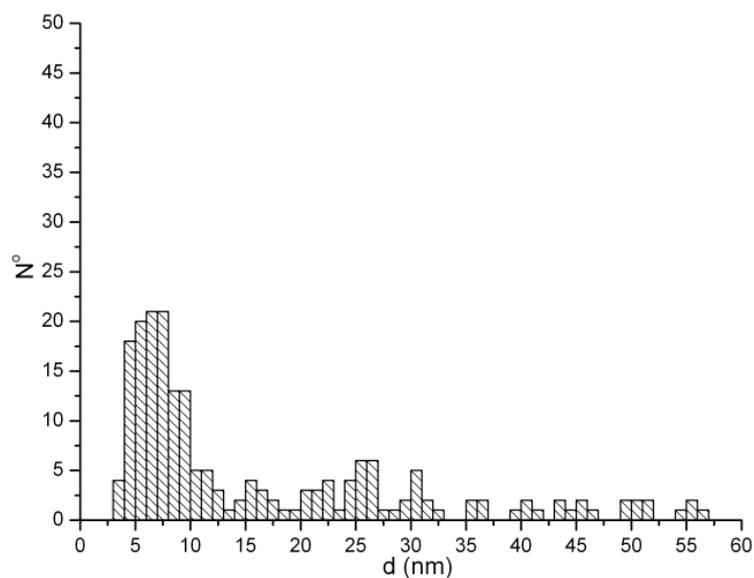


Figura 4.32 - Histograma da distribuição de tamanho da amostra produzida com 4 M de NH_4OH . Distribuição heterogênea.

4.1.1.7. Resumo das observações da morfologia das amostras

Foi observado que a população de estruturas alongadas diminui com a concentração de NH_4OH e que para concentrações acima de 0,5 M a presença destas estruturas alongadas é eliminada. A figura 4.33 mostra de modo comparativo esta relação de forma com concentração de NH_4OH em seis amostras produzidas com diferentes concentrações: 0,15, 0,28, 0,50, 1,0, 1,0 com adição de NaNO_3 e 4,0 M.

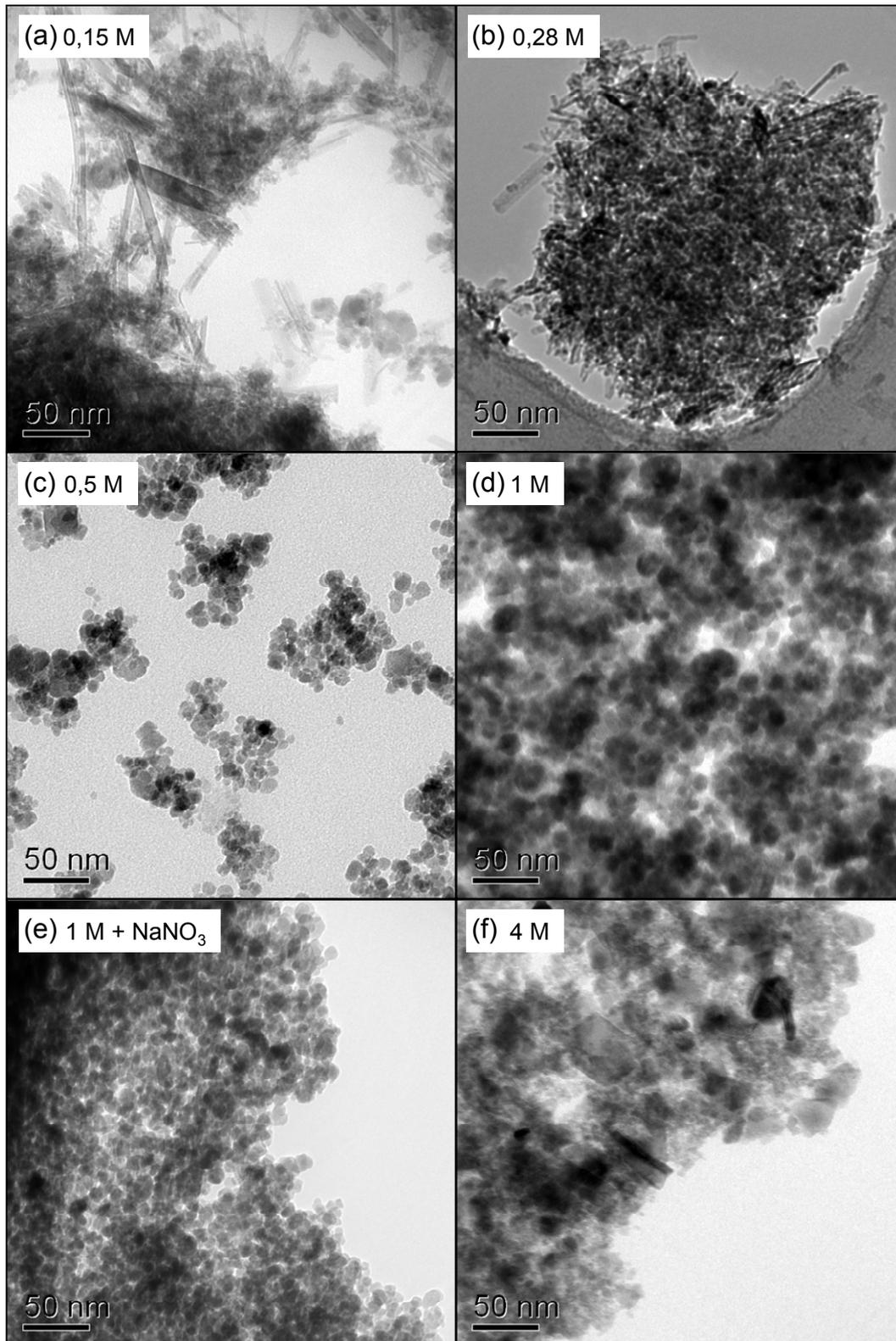


Figura 4.33 - Micrografias em campo claro de amostras produzidas com diferentes concentrações de NH₄OH: (a) 0,15, (b) 0,28, (c) 0,50, (d) 1,0, (e) 1,0 com adição de NaNO₃ e (f) 4,0 M.

4.1.2. Resultados DRX: Experimento de variação da concentração de NH_4OH

As amostras foram pesadas em mesmas quantidades de massa para obter picos de intensidade proporcionais para poderem ser comparados os diferentes difratogramas. Foi observado que à medida que as concentrações de hidróxido de amônia são aumentadas, aumenta a intensidade dos picos da magnetita, isso é indicador do aumento da proporção de magnetita na amostra. Podem-se relacionar as imagens de MET onde se tem grande população de partículas alongadas (FeOOH) e baixa população de partículas esferoidais (Fe_3O_4). Aparentemente as fases de oxi-hidróxidos de ferro coexistentes com a magnetita não possuem uma alta cristalinidade já que não apresentaram picos bem definidos no padrão de difração. O padrão da amostra produzida com 0,1 M de NH_4OH apresentou sutilmente picos correspondentes à estrutura da goethita nos ângulos (2θ) $36,7^\circ$, $53,2^\circ$, $59,0^\circ$ e $61,4^\circ$ correspondentes aos planos (111), (221), (511) e (002), respectivamente, da estrutura da goethita, um pico nos $35,3^\circ$ correspondente ao plano (100) da feroxita, outro pico aos $40,2^\circ$ correspondente ao plano (311) da akaganeita e um pico da magnetita correspondente ao plano (440) (Figura 4.34). A amostra produzida com 0,2 M de NH_4OH apresentou os mesmos picos da amostra anterior. Na amostra produzida com 0,3 M de NH_4OH aparece maior quantidade de picos correspondentes à magnetita e desaparecem alguns picos da goethita. Nas amostras produzidas com 0,4; 0,5 e 4,0 M de NH_4OH aparecem, somente, picos intensos da estrutura da magnetita.

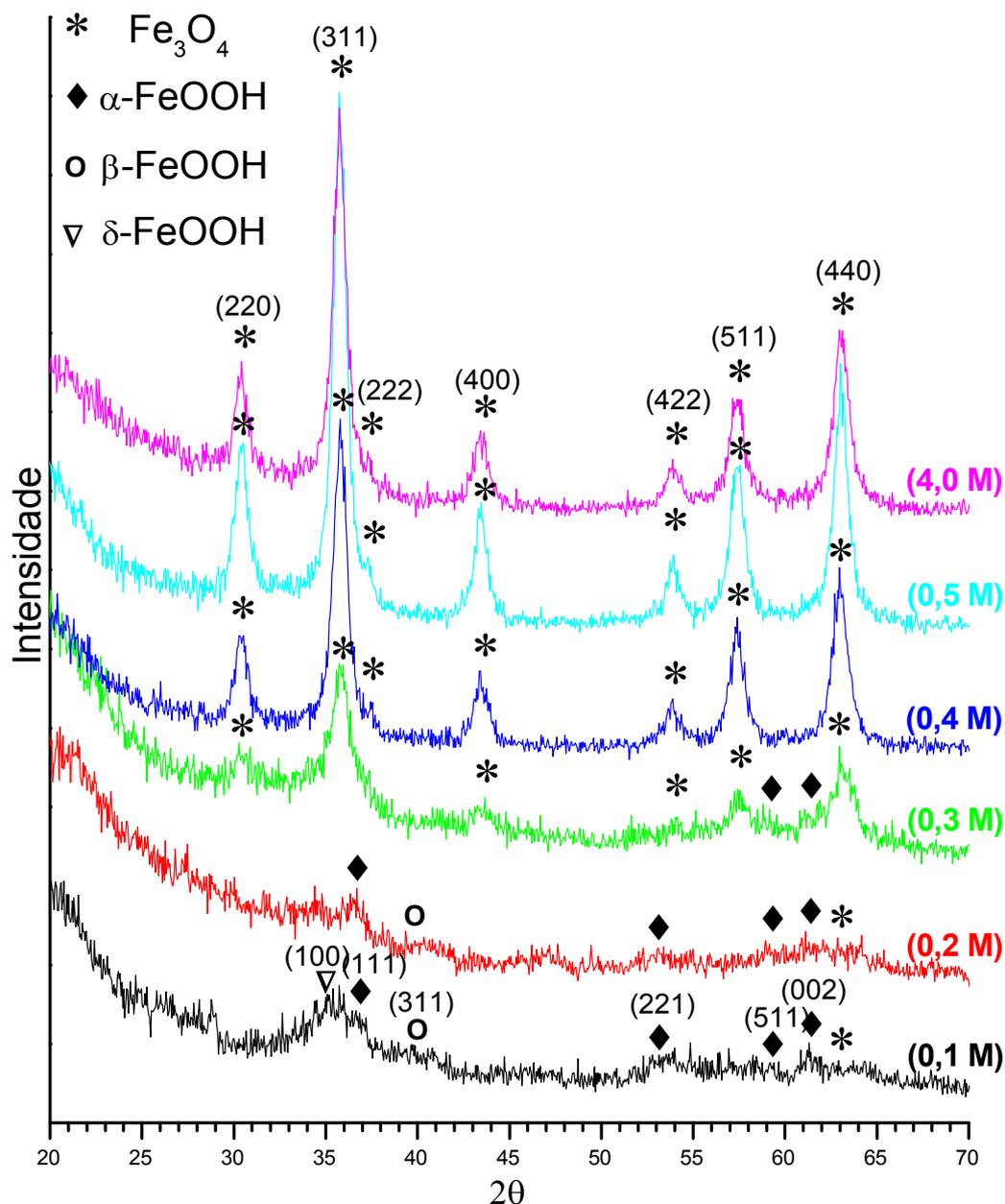


Figura 4.34 - Padrão de difração das amostras produzidas com diferentes concentrações de NH_4OH .

4.1.3. Medidas de magnetização por VSM

Foram utilizados 5 mg de amostra para cada medida, pois na tentativa de realizar com 10 mg houve saturação magnética do equipamento. Os resultados da magnetometria indicam que a contribuição ferromagnética diminui à medida que se reduz a concentração de hidróxido (Figura 4.35). As amostras produzidas com concentrações de 0,1 e 0,2 M de NH_4OH se mostraram paramagnéticas, pois a

contribuição ferrimagnética era muito fraca devido à baixa quantidade de magnetita nestas duas amostras. Para as amostras produzidas com 0,3; 0,4; 0,5 e 4 M de NH_4OH , a contribuição ferrimagnética da magnetita foi aumentando junto com a concentração de NH_4OH .

Comparando estes resultados com os resultados de DRX, onde a intensidade dos picos da magnetita diminui com a diminuição de NH_4OH , pode se observar que existe certa relação entre a magnetização e a intensidade dos picos de difração. Estas duas quantidades aumentam junto com a concentração de NH_4OH , sendo assim podemos concluir que a fração volumétrica de magnetita, aumenta com a concentração de NH_4OH durante a síntese.

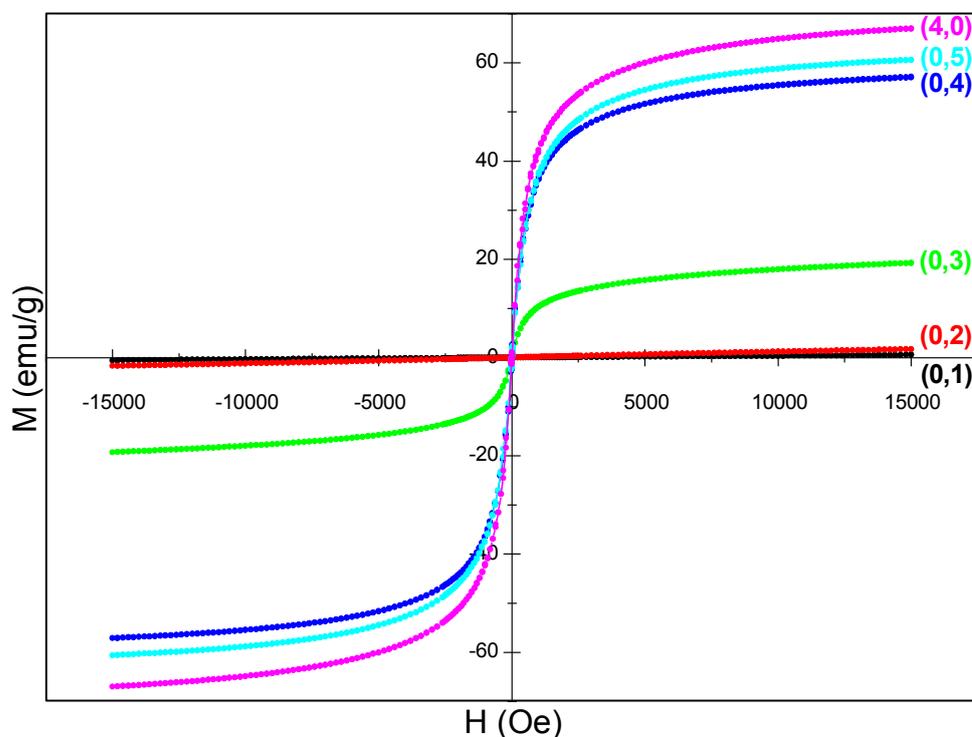


Figura 4.35 - Curvas de magnetização das amostras produzidas com 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 4 M de NH_4OH .

Também foi medida a magnetização da amostra 0,4 a duas temperaturas (50 e 300 K) para verificar o comportamento superparamagnético. As nanopartículas de magnetita possuem um diâmetro médio de 10 nm, o que indica que estas são monodomínio magnético. A figura 4.36 mostra que houve um aumento na magnetização de saturação quando a temperatura foi reduzida à 50 K.

Observando o detalhe da região central da curva de histerese pode-se observar a diferença de coercividade da amostra à diferentes temperaturas. A

temperatura de 50 K foi o suficientemente baixa para produzir o bloqueio magnético, a amostra na temperatura ambiente apresenta uma coercividade quase nula, pois está no regime superparamagnético, os momentos magnéticos se encontram desordenados devido a flutuações térmicas. Na amostra à 50 K se observa uma coercividade próxima dos 80 Oe e uma magnetização remanente próxima dos 5 emu/g.

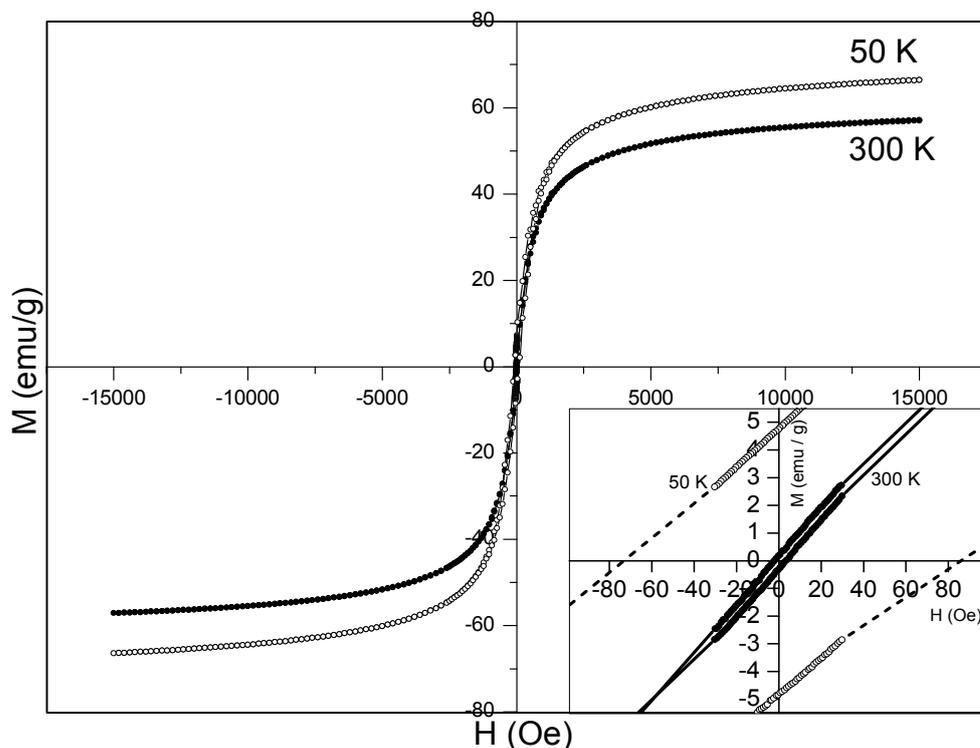


Figura 4.36 - Curvas de histerese da amostras produzida com 0,4 M de NH_4OH a 50 e 300 K com detalhe ampliado da região central.

4.1.4. Espectroscopia Mössbauer

Espectros Mössbauer à temperatura ambiente foram obtidos no laboratório do CBPF para seis amostras produzidas com diferentes concentrações de NH_4OH (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 4,0 M) à temperatura ambiente. Os resultados Mössbauer apóiam os resultados obtidos no MET, DRX e VSM, quanto maior a quantidade de NH_4OH durante a síntese, maior será a fração de magnetita obtida na amostra.

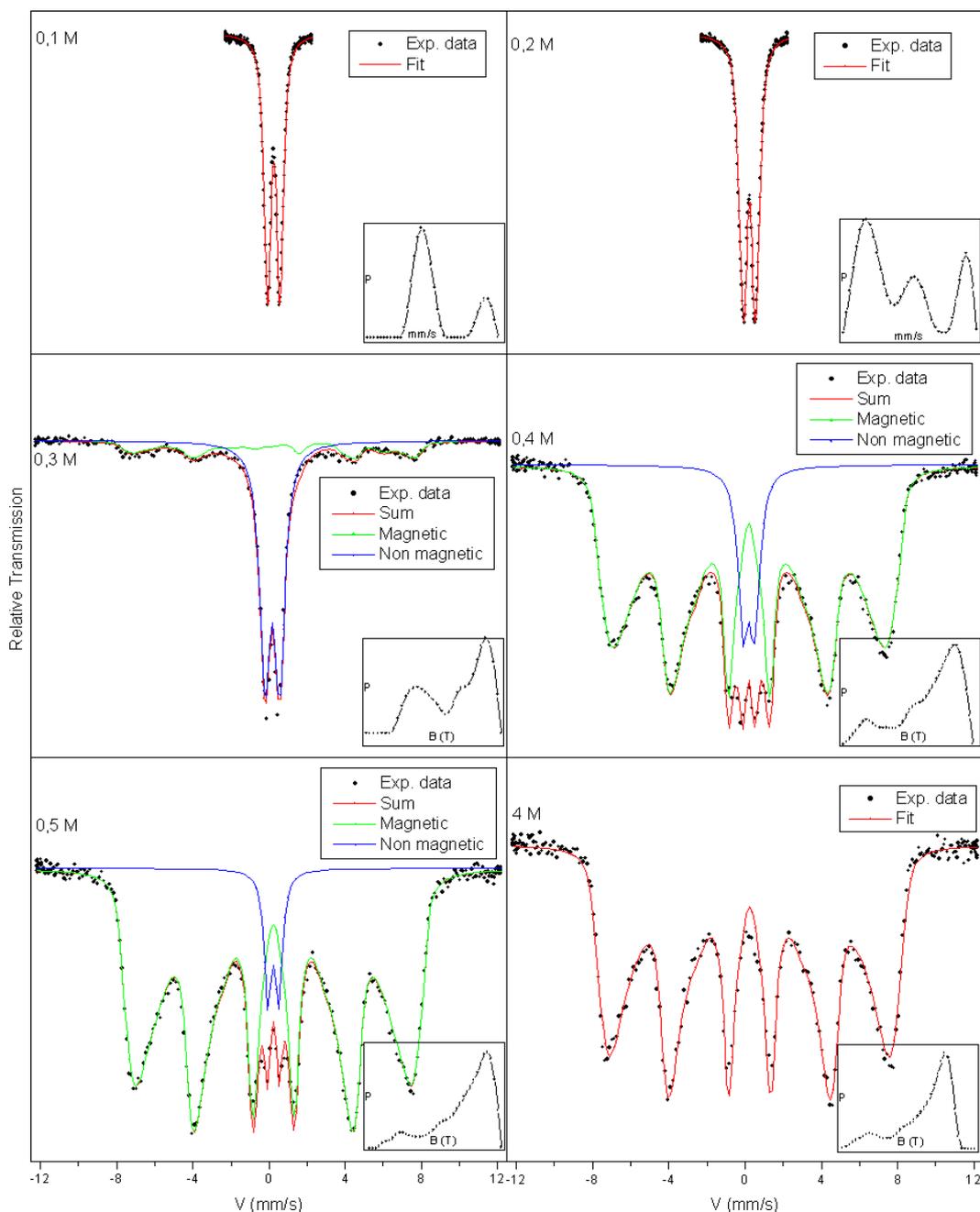


Figura 4.37 - Espectros Mössbauer das seis amostras produzidas com diferentes concentrações de NH_4OH (0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 4,0 M)

A figura 4.37 apresenta os resultados já ajustados, as amostras 0,1 e 0,2 apresentaram um dublete, típico de material não magnético, associado a uma grande fração de goethita. A amostra 0,3 apresentou um dublete superposto com um sexteto pouco intenso. As amostras 0,4 e 0,5 apresentaram um sexteto bem acentuado superposto a um dublete de pouca intensidade, indicando uma elevação na fração de material magnético presente na amostra. Na amostra 4 M aparece um

sexteto, isso indica que a amostra é aproximadamente 100% composta de material magnético.

Deve-se ter em conta que a presença de dubletes, em espectros obtidos à temperatura ambiente, pode ser resultado da presença de material não magnético ou da presença de partículas magnéticas, suficientemente pequenas para entrar no regime superparamagnético, ou da contribuição destas duas. O percentual de material magnético calculado nas amostras 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5 e 4,0 M foi 0, 0, 74, 90, 94 e 100 % respectivamente. Aparentemente, grande parte das estruturas alongadas formadas pelos oxi-hidróxidos são de natureza paramagnéticos à temperatura ambiente.

4.2. Resultados dos filmes finos de magnetita

Os filmes foram preparados no sistema de deposição catódica (sputtering). Foram utilizados substratos de silício, Si (111). Foram variados a distância alvo-substrato, potência e tempo de deposição, tal como mostrado nas Tabelas 4.1, 4.2 e 4.3. Foram utilizados os três alvos produzidos. Foi observado que o alvo 1, que foi compactado a menor pressão que os outros, sofreu um aumento na taxa de deposição à medida que era utilizado em mesmas condições. Possivelmente isto foi causado pela formação e crescimento de trincas durante o uso, aumentando a área superficial útil do alvo.

Tabela 4.1 - Parâmetros e resultados Alvo 1

Amostra	2450	2451	2452	2453	2454	2455	2456
RF	20	60	60	60	100	100	33
tempo	700	700	1800	1200	600	1200	1200
Distância (cm)	10,3	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0	9,0
Espessura (nm)	-	7	30	30	24	78	-
Taxa dep (nm/min)	-	0,64	1	1,5	2,4	4	-
Gas	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar	Ar+O2
Sinal magnético	-	-	-	-	-	sim	-

Tabela 4.2 - Parâmetros e resultados Alvo 2

Amostra	2457	2458	2459	2460
RF	60	60	100	120
tempo	1200	1200	1800	2400
Distância (cm)	9,0	9,0	9,0	9,0
Espessura (nm)	-	-	31,3	-
Taxa dep (nm/min)	-	-	1	-
Gas	Ar	Ar+O2	Ar	Ar
Sinal magnético	-	-	sim	-

Tabela 4.3 - Parâmetros e resultados Alvo 3

Amostra	2461	2462	2463	2464
RF	60	80	80	100
tempo	1200	1800	1800	1800
Distância (cm)	9,0	10,3	9,0	9,0
Espessura (nm)	24,2	31,3	81,5	94
Taxa dep (nm/min)	1,2	1	2,7	3,1
Gas	Ar	Ar	Ar	Ar
Sinal magnético	-	Sim	sim	sim

O momento magnético foi medido por magnetometria de amostra vibrante e aparentemente só detectou sinal magnético em filmes de espessuras acima de 30 nm.

O equipamento não apresentou sensibilidade suficiente para medir amostras finas abaixo de 30 nm. Já que os 3 alvos possuem mesma composição química.

A distância alvo-substrato é um fator crucial durante a deposição de filmes finos por sputtering. As amostras 2462 depositada a 10,3 cm e 2463 depositada a 9,0 cm apresentaram taxas de deposição de 1,0 e de 2,7 nm/min. Uma taxa quase 3 vezes maior com somente um 10 % de aproximação.

4.2.1. Medidas de refletividade de raios-x

Em base aos resultados da espessura dos filmes, foi observado que a distancia alvo-substrato tem uma grande influência na taxa de deposição. As amostras 2462 e 2463 foram depositadas a uma distancia alvo-substrato de 10,3 e 9 cm respectivamente, esta diferença de 1,3 cm (uma redução menor que 10%) produziu uma elevação na taxa de deposição de 1 para 2,7 nm/min (um aumento de 270%). A maior taxa de deposição atingida foi 4 nm/min no alvo 1 (compactado à 7 Ton). Em trabalhos anteriores [80] realizados com alvos de Fe_3O_4 foram atingidas taxas de deposição de 16 nm/min utilizando distancia alvo-substrato de 5,5 cm.

Por outro lado, foi observado que a taxa de deposição variou com a porosidade do alvo. O alvo compactado à menor pressão (7 Ton) apresentou uma taxa de deposição consideravelmente maior que a dos outros dois, que foram compactados a 20 Ton.

Na figura 4.38 se encontram os espectros de refletividade de raios-x, de onde foram obtidos os valores de espessura do filme. Em casos onde o filme foi muito fino, não foi possível calcular a espessura por este método. Nas amostras 2450, 2456, 2457 e 2458 não foi possível medir a espessura, pois a potencia e o tempo de deposição não foram suficientes. Aparentemente obtiveram espessuras abaixo dos 7 nm.

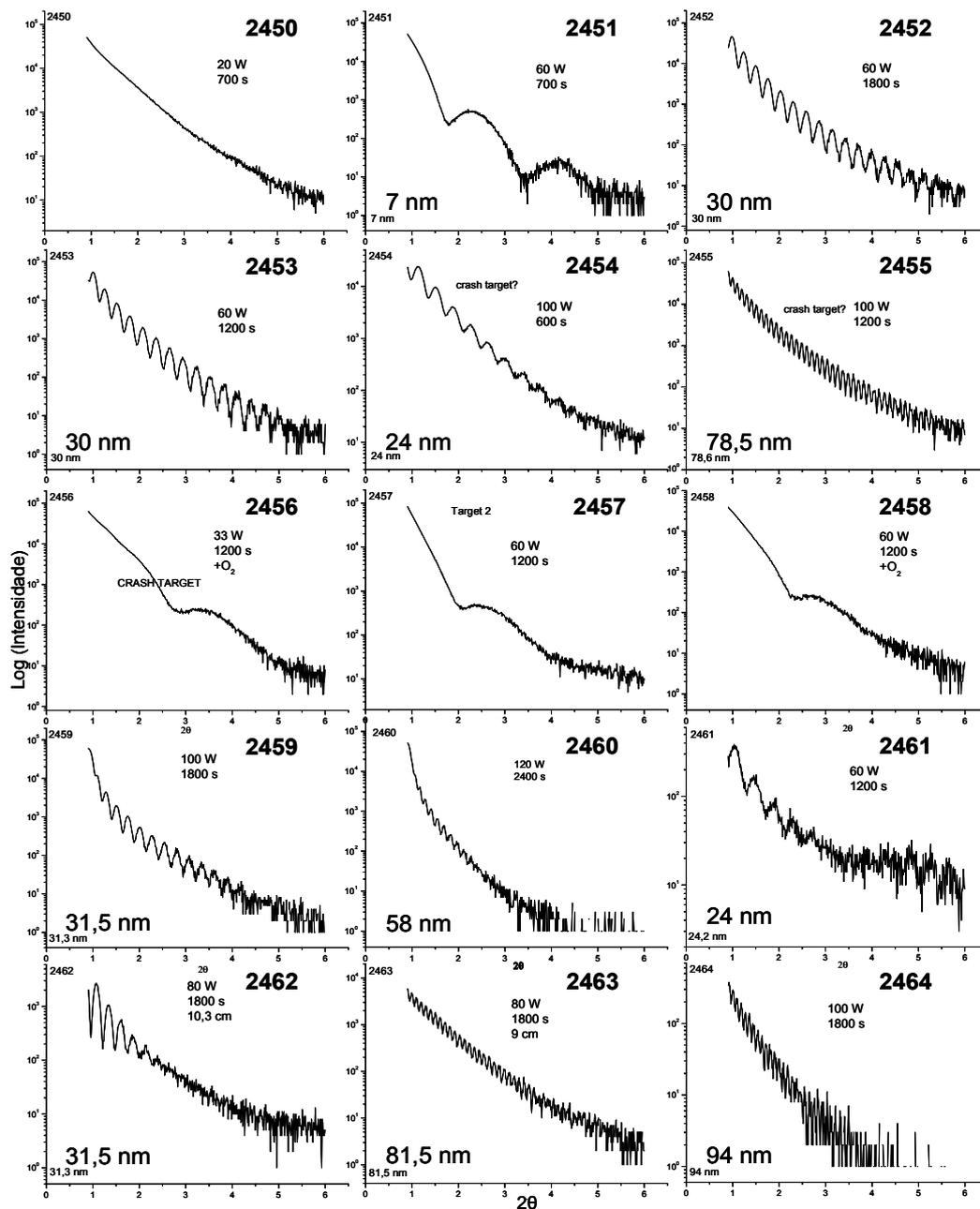


Figura 4.38 - Resultados de refletividade de raios-x dos filmes depositados.

4.2.2. Difração de raios-x

Na figura 4.39 se observam os espectros de difração de raios-x das amostras 2450 a 2458. O pico existente em todos os espectros, localizado a $2\theta = 28,6$, corresponde á estrutura de orientação (111) do silício do substrato. Entre estas nove amostras, somente as amostras 2455 e 2463 apresentaram picos da

magnetita, o resto das amostras não apresentaram picos característicos da magnetita, provavelmente por causa de sua fina espessura.

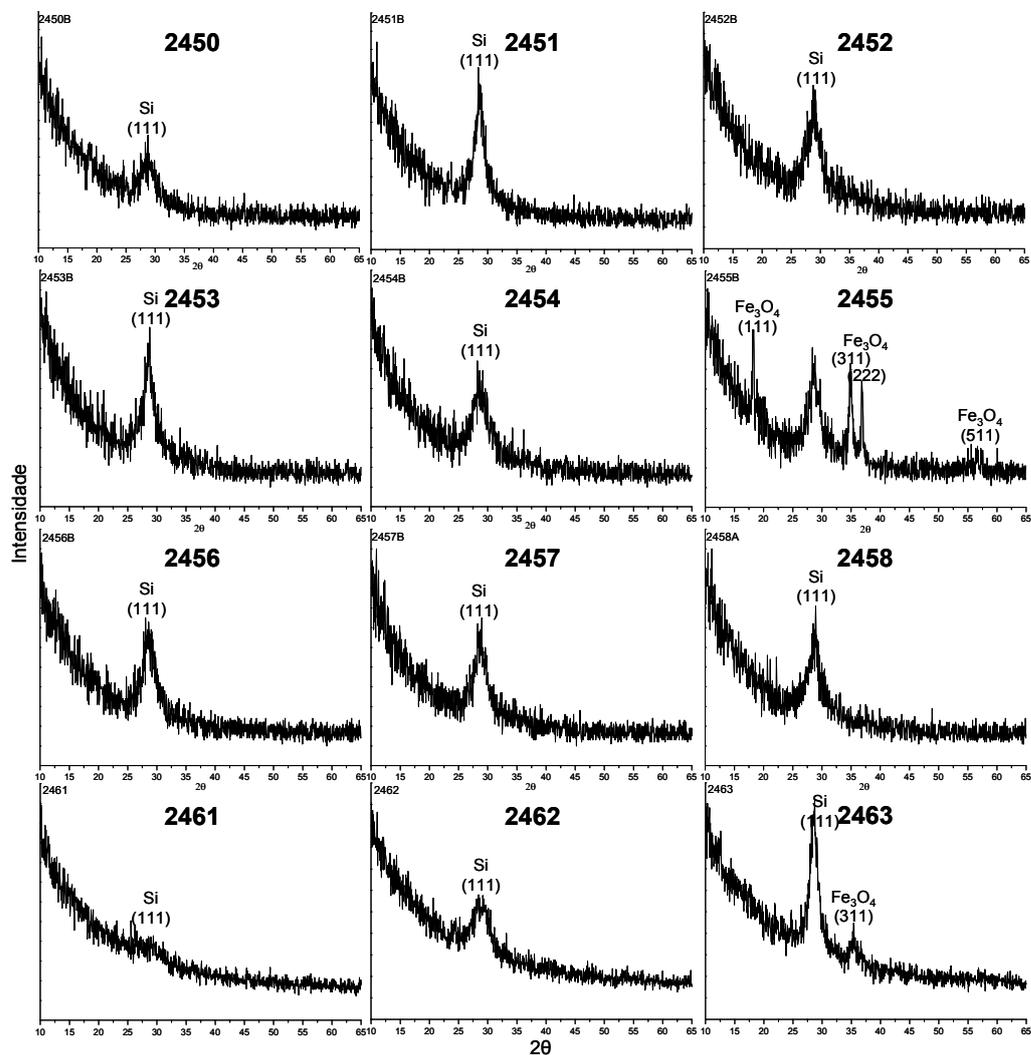


Figura 4.39 - Difração de raios-x dos filmes depositados.

4.2.3. Medidas de magnetização dos filmes finos

Os filmes foram medidos no VSM, em alguns casos, onde o filme depositado era muito fino, o equipamento não detectou sinal magnético. Das amostras produzidas com o primeiro alvo somente a amostra 2455 apresentou um sinal magnético considerável (Figura 4.40). Esta amostra foi medida de forma paralela e de forma perpendicular à haste do magnetômetro. Na curva correspondente à amostra colocada de forma paralela foi observada uma redução do momento magnético, com inclinação negativa, quando o campo aplicado é

alto, isto se deve à contribuição diamagnética do substrato de silício. Na amostra colocada na posição perpendicular ao movimento vibratório se observa que não atinge a saturação na faixa de -20k a 20k Oe. Aparentemente isto se deve à contribuição paramagnética do porta-amostra metálico, já que o porta-amostra para a medida em campo paralelo era de quartzo. Ao se observar com maior detalhe a região interna da curva, nota-se que o momento magnético com campo paralelo cresce de forma mais rápida que a com campo perpendicular (Figura.4.41).

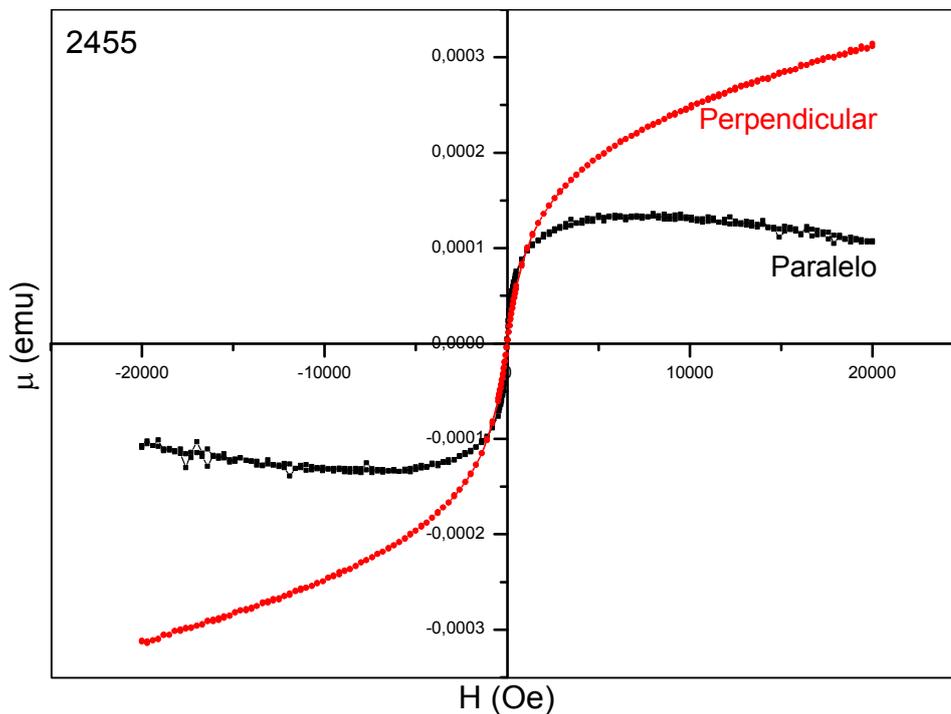


Figura 4.40 - Curvas de histerese magnética da amostra 2455 colocada na posição paralela e perpendicular ao movimento da haste.

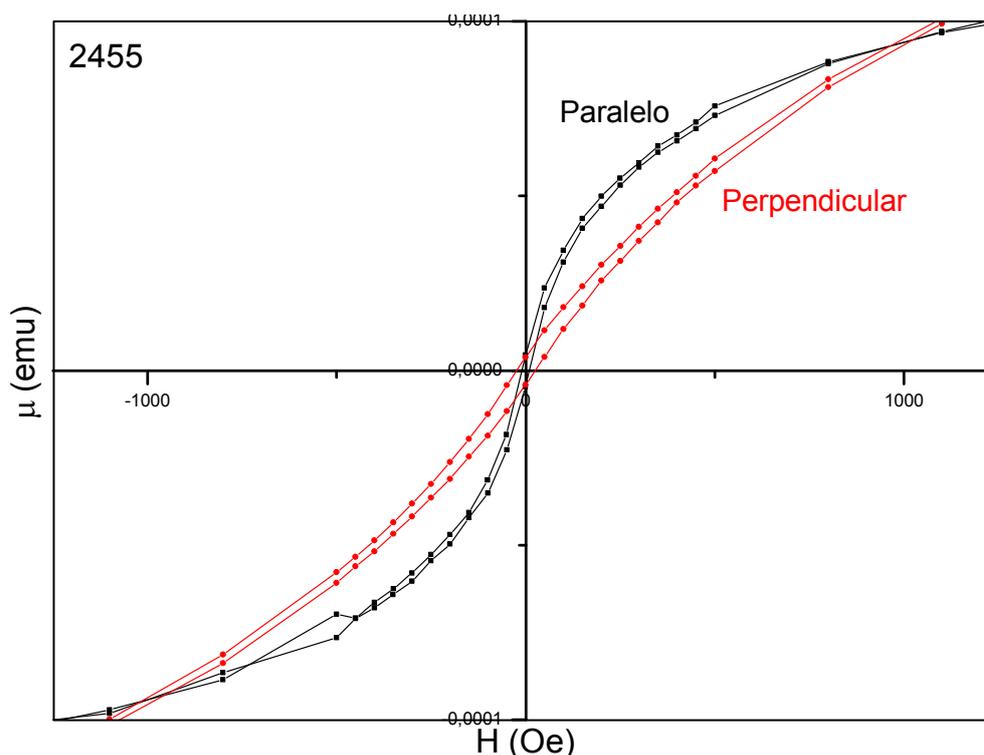


Figura 4.41 - Detalhe das curvas de histerese magnética da amostra 2455 colocada na posição paralela e perpendicular ao movimento da haste.

Foi observado que amostras com pouco material depositado não tem um sinal magnético detectável pelo sensor de medida. As amostras 2462, 2463 e 24264 apresentaram bom sinal magnético (Figura 4.42), sendo que a espessura destas é de 31,3, 81,5 e 94 nm respectivamente. Os resultados das amostras 2462, 2463 e 2464 foram calculados em função do volume do filme (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Dimensões das amostras medidas

Amostra	2462	2463	2464
Área (cm ²)	0,256	0,24	0,328
Espessura (nm)	31,3	81,5	94
Volume x 10 ⁻⁷ cm ³	8,01	19,58	30,83

A amostra 2462 apresentou uma região da curva onde a magnetização diminui com o aumento do campo aplicado devido à contribuição diamagnética acentuada do substrato de silício, pois a espessura do filme é relativamente fina (~31,3 nm). A amostra 2463 apresentou um resultado similar onde a contribuição

diamagnética do substrato foi um pouco menor. E a amostra 2464, de uma espessura maior (94 nm) apresentou uma curva com uma saturação próxima dos 85 emu/cm³ que se estende quase horizontalmente.

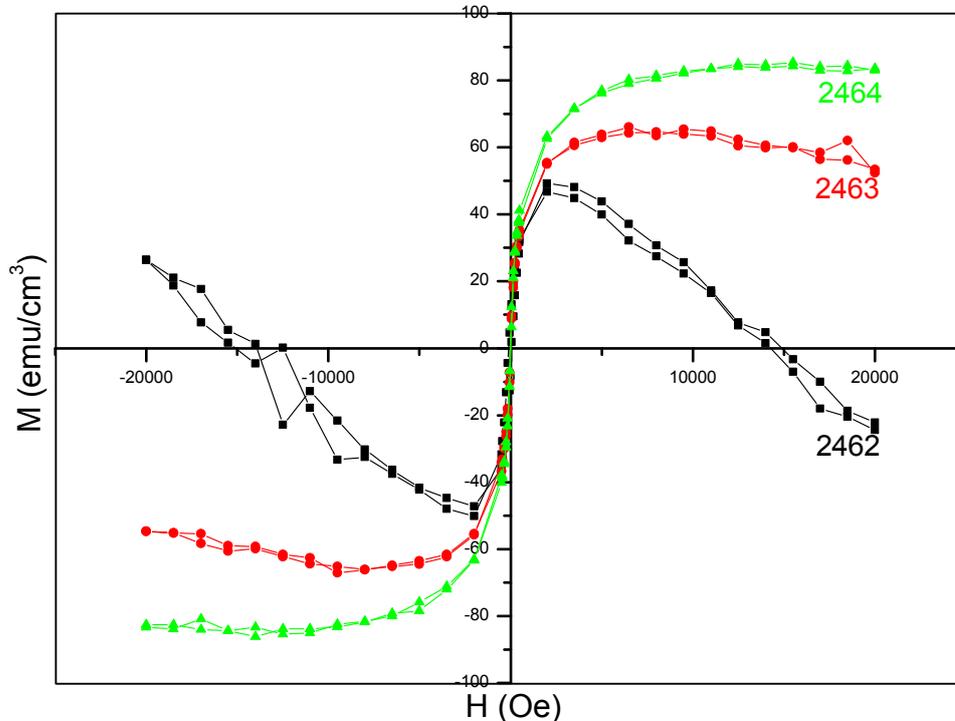


Figura 4.42 - Curvas de histerese magnética das amostras 2462, 2463 e 24264 medidas na direção paralela ao movimento da haste.

O VSM mostrou ter maior sensibilidade do que o DRX para detectar formação de filmes finos de magnetita. Na amostra 2462 o DRX não apresentou picos de magnetita, mas esta mesma amostra apresentou sinal magnético no VSM.

4.3. Observação dos padrões litografados

4.3.1. Microscópio óptico

Na figura 4.43 observa-se o mosaico de imagens, obtido com lente objetiva de 5x, do substrato com os quatro padrões litografados e outros elementos: manchas, restos de máscara de PMMA, e regiões onde foi depositada magnetita. Foi observado que no padrão de quadrados não houve remoção da máscara de PMMA.

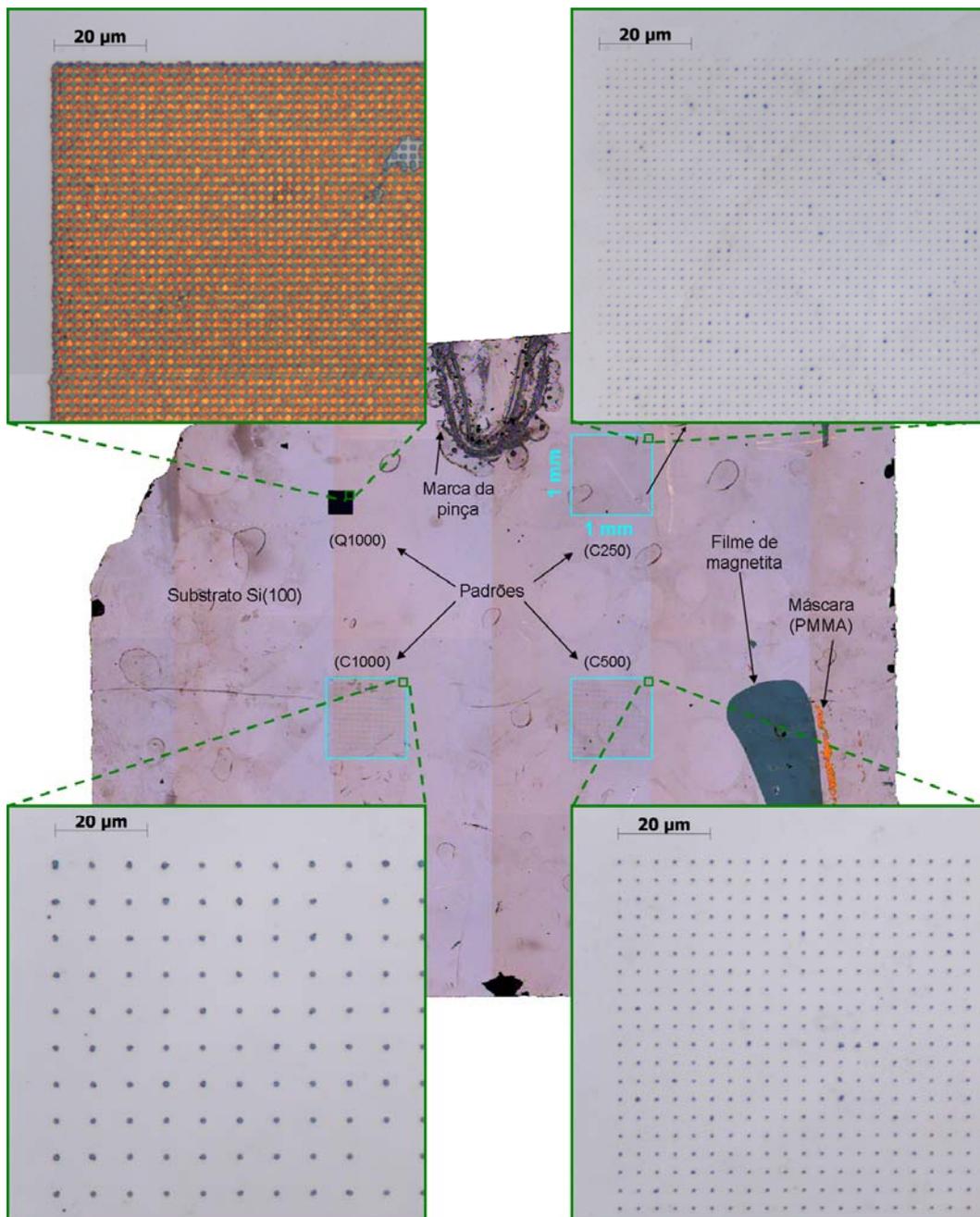


Figura 4.43 - Mosaico de imagens do substrato com detalhe dos quatro padrões litografados e outros elementos.

A máscara de PMMA remanescente apresenta uma tonalidade alaranjada. Em algumas regiões do padrão de quadrados esta foi retirada. A mancha grande de tonalidade azul na figura 4.43 é filme de magnetita depositado, isto sugere que houve algum defeito na máscara, talvez, durante o seu processo de deposição por spin-coat.

4.3.2. Observação ao MEV e AFM

Todas as imagens de MEV foram obtidas utilizando elétrons secundários e as de AFM foi usando no modo não contato. As imagens de MEV e de AFM fornecem informação topográfica complementar. O MEV apresenta uma maior precisão para determinar o diâmetro das figuras de um padrão, por outro lado, o AFM fornece uma boa informação sobre altura.

Em várias regiões dos padrões é possível observar certa rebarba ao redor dos círculos. Esta rebarba é formada durante a deposição do filme de magnetita, devido ao material que se acumula nas paredes do *resist* (PMMA), quando o *resist* é retirado aparecem as rebarbas em volta da figuras (Figura 4.44).

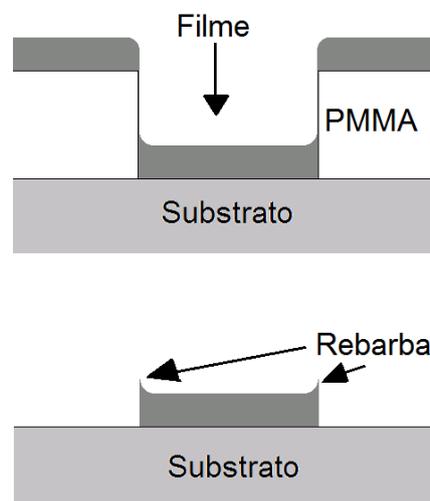


Figura 4.44 - Esquema do mecanismo de formação de rebarbas.

4.3.2.1. Padrão de círculos de 1 μm (C1000)

O padrão de círculos de 1 μm , apresenta alguns círculos bem definidos e outros com algumas regiões irregulares e com rebarba (Figura 4.45). Na figura 4.46 se observa um círculo de 1 μm de diâmetro com uma forma bastante regular. Na imagem de AFM foi observado que a superfície dos círculos não é totalmente plana (Figura 4.47), esta possui uma rugosidade bastante elevada, no perfil topográfico da figura 4.48(b) notam-se diferenças de mais de 5 nm de altura. Neste mesmo perfil observa-se que a base do círculo de magnetita começa a partir

de aproximadamente 8 nm do eixo Z, e segue ate 90 nm nos vales, dando assim uma altura aproximada de 80 nm.

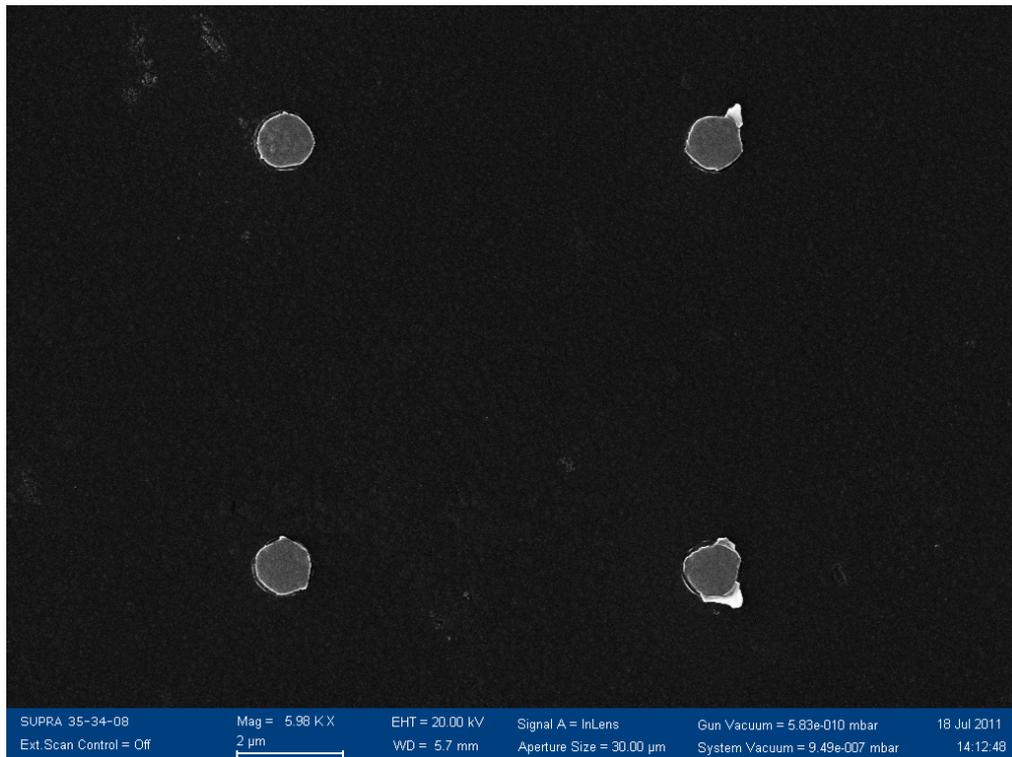


Figura 4.45 - Micrografia de varredura de padrão de círculos de 1 µm à uma distancia de 8 µm um do outro.

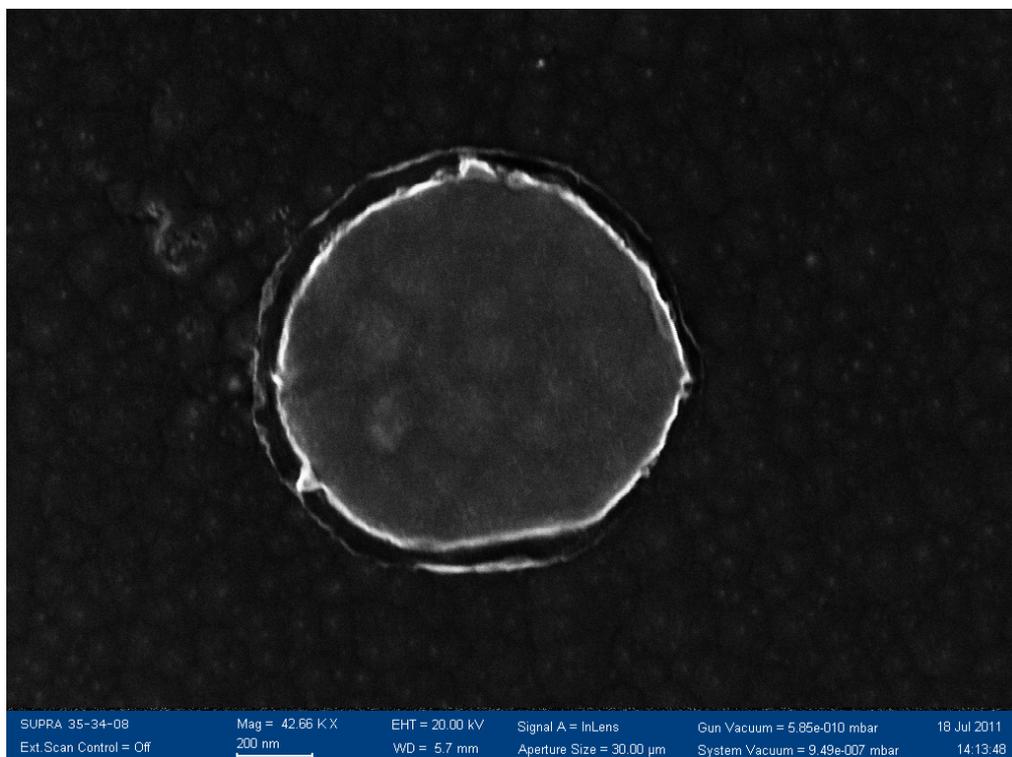


Figura 4.46 - Circulo de 1 µm bem resolvido.

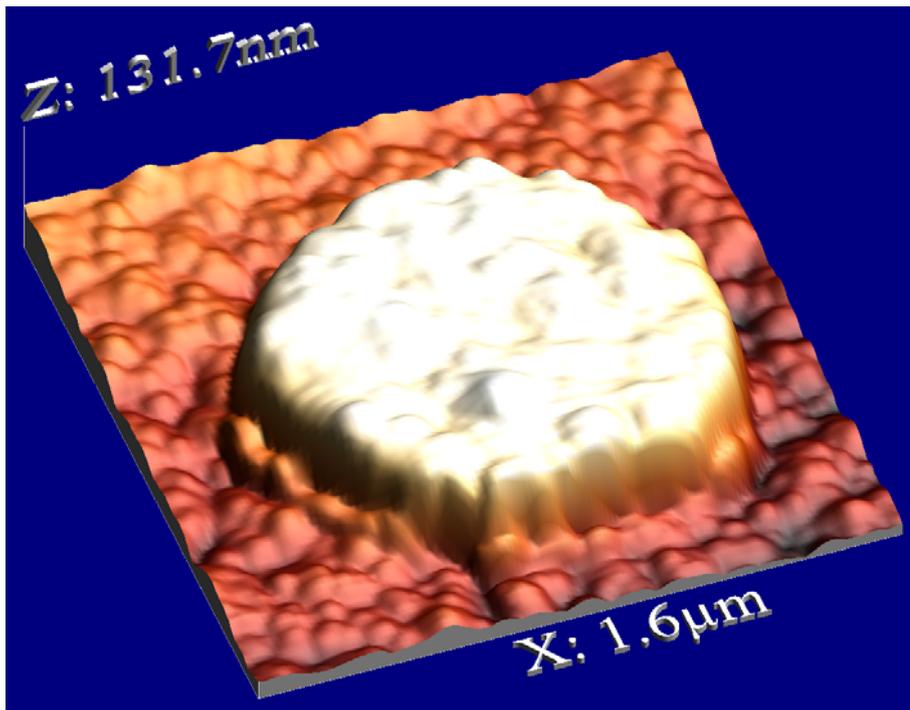


Figura 4.47 - Imagem de AFM em 3d de $1,6\mu\text{m} \times 1,6\mu\text{m}$ do padrão de círculos de $1\mu\text{m}$.

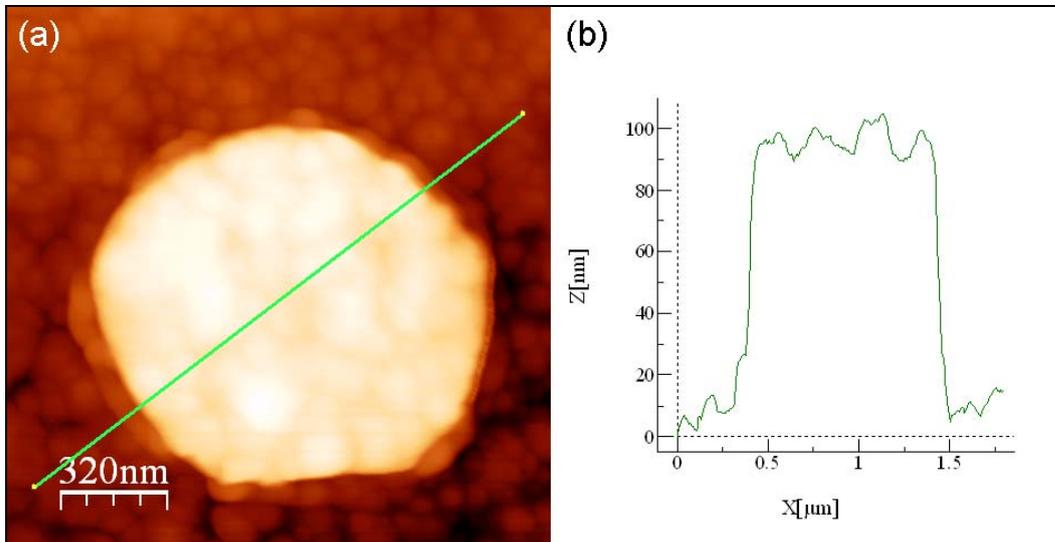


Figura 4.48 - (a) Imagem de AFM em 2d de $1,6\mu\text{m} \times 1,6\mu\text{m}$ do padrão de círculos de $1\mu\text{m}$ e (b) seu perfil topográfico correspondente.

4.3.2.2. Padrão de círculos de 500 nm (C500)

O padrão C500 (de círculos de 500 nm) apresentou círculos com forma não tão regular como no padrão anterior. A figura 4.49 mostra quatro círculos bastante irregulares e com muitas rebarbas. Na figura 4.50 se observa um círculo de diâmetro bem próximo dos 500 nm contendo pequenas rebarbas. Na imagem de AFM em 3d (Figura 4.51) nota-se uma rebarba bem acentuada. No perfil topográfico da figura 4.52(b) observa-se que o disco de material depositado tem uma altura bem próxima dos 80 nm e a sua rebarba consegue atingir até 120 nm de altura.

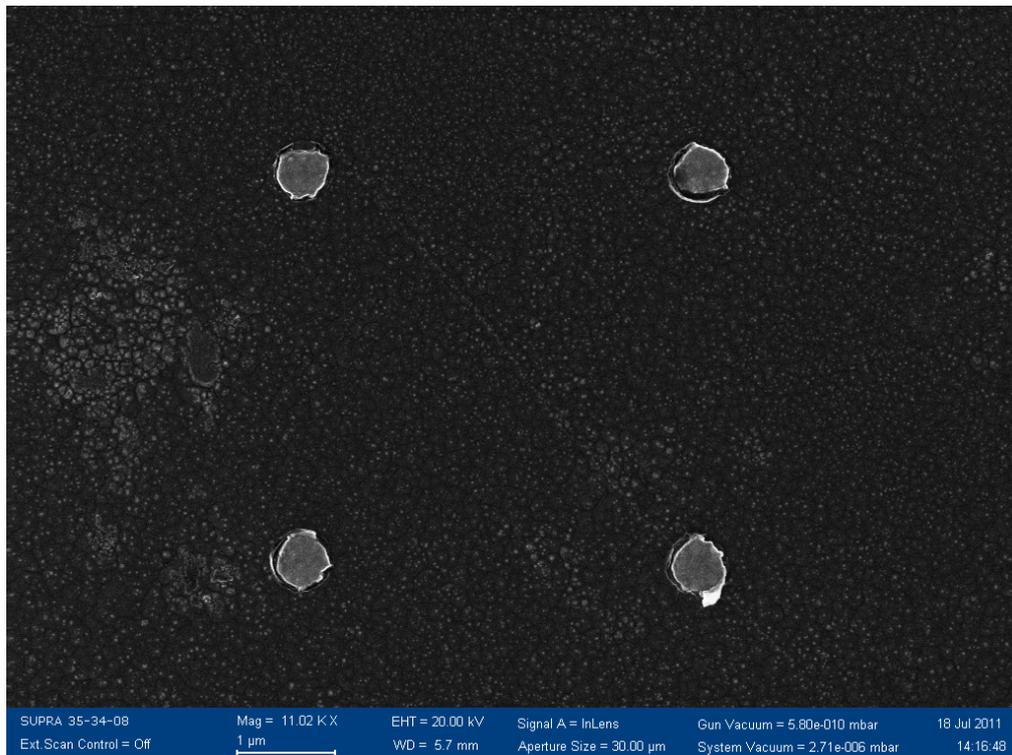


Figura 4.49 - Micrografia de varredura de padrão de círculos de 500 nm à uma distancia de 4 µm um do outro.

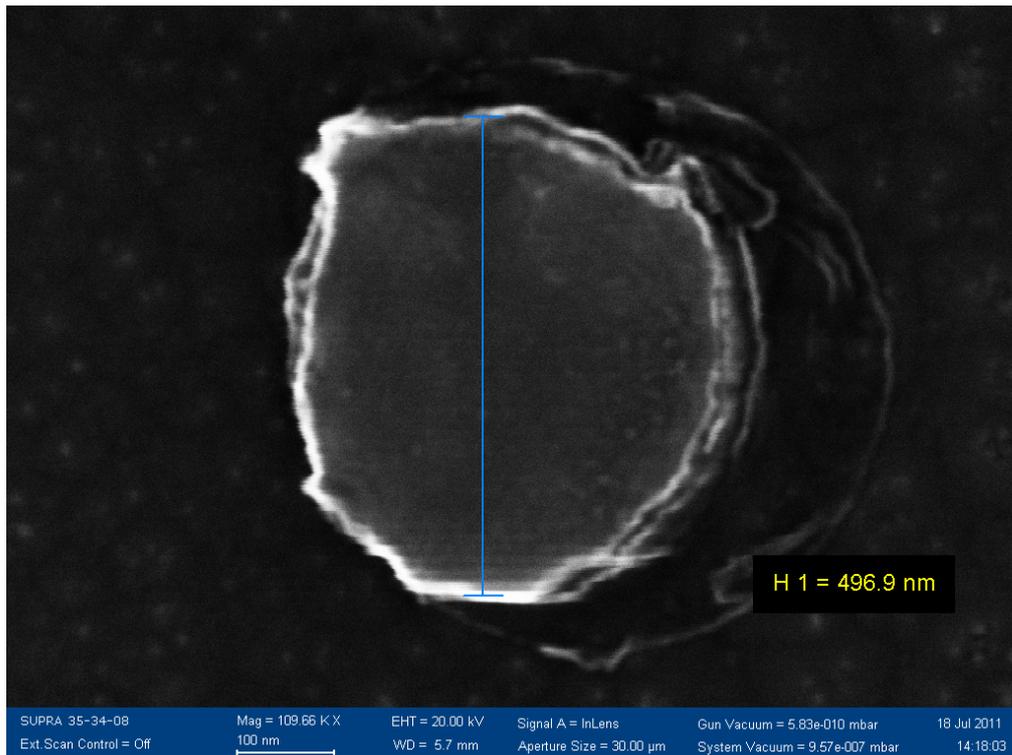


Figura 4.50 - Círculo do padrão de 500 nm de diâmetro.

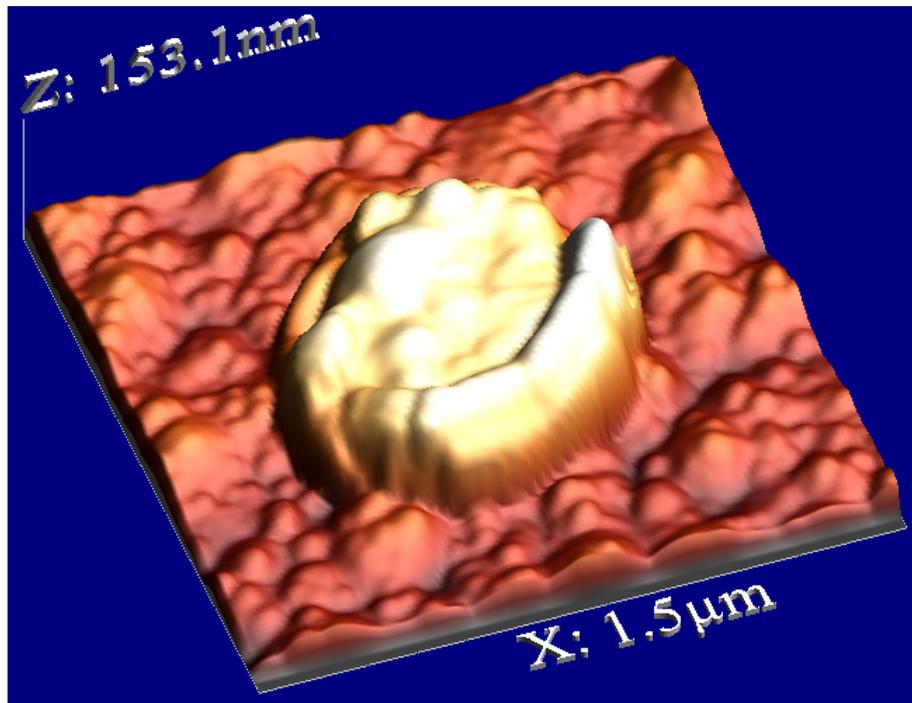


Figura 4.51 - Imagem de AFM em 3d de $1,5 \mu\text{m} \times 1,5 \mu\text{m}$ do padrão de círculos de 500 nm.

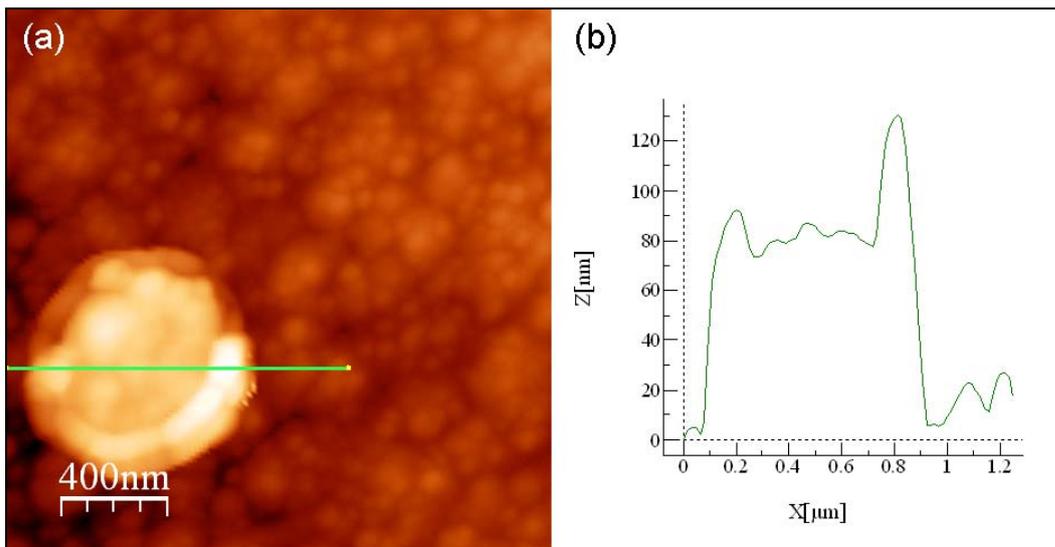


Figura 4.52 - (a) Imagem de AFM em 2d de $2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$ do padrão de círculos de 500 nm e (b) seu correspondente perfil topográfico.

4.3.2.3. Padrão de círculos de 250 nm (C250)

O padrão de círculos de 250 nm apresentou certa dificuldade para o *resist* ser removido, provavelmente por ter uma distancia menor ($2\mu\text{m}$) entre os discos. Na figura 4.53 observa-se uma região do padrão onde não foi totalmente retirada a máscara, esta possui uma aparência enrugada devido ao prévio contato com acetona. A forma de círculo perfeito vai se perdendo e as rebarbas tornam-se mais acentuadas à medida que se diminui o tamanho dos discos. Na figura 4.54 observa-se um disco com diâmetro próximo dos 250 nm com irregularidade nas bordas. Na imagem de AFM (Figura 4.55 e 4.56.a) observa-se que a superfície do disco é bastante irregular, assim como o perfil topográfico (Figura 4.56.b) detecta forma irregulares que superam os 80 nm de espessura.

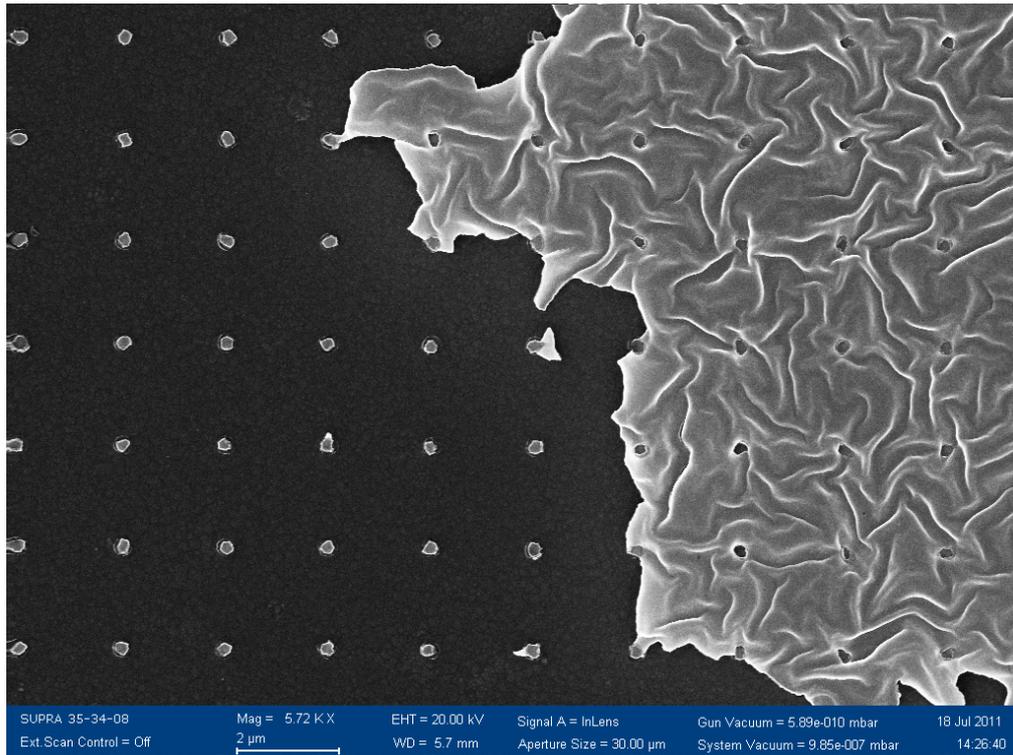


Figura 4.53 - Micrografia de varredura de padrão de círculos de 250 nm à uma distancia de 2 μm um do outro e região ainda com máscara de PMMA.

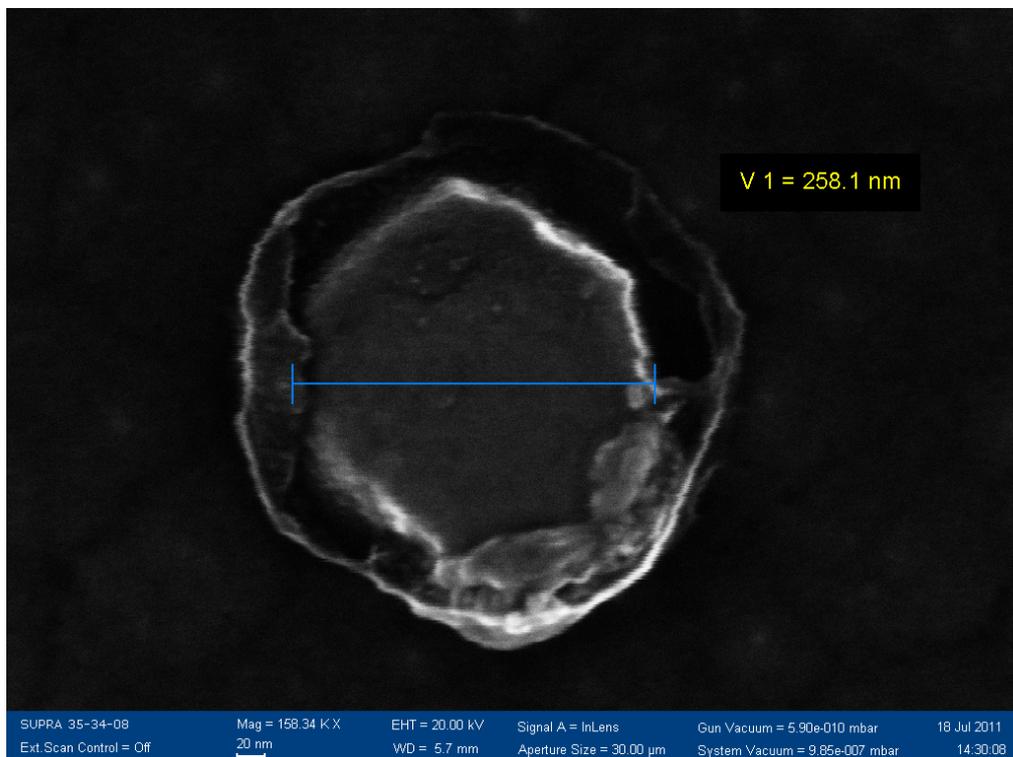


Figura 4.54 - Micrografia de varredura de círculo de 250 nm.

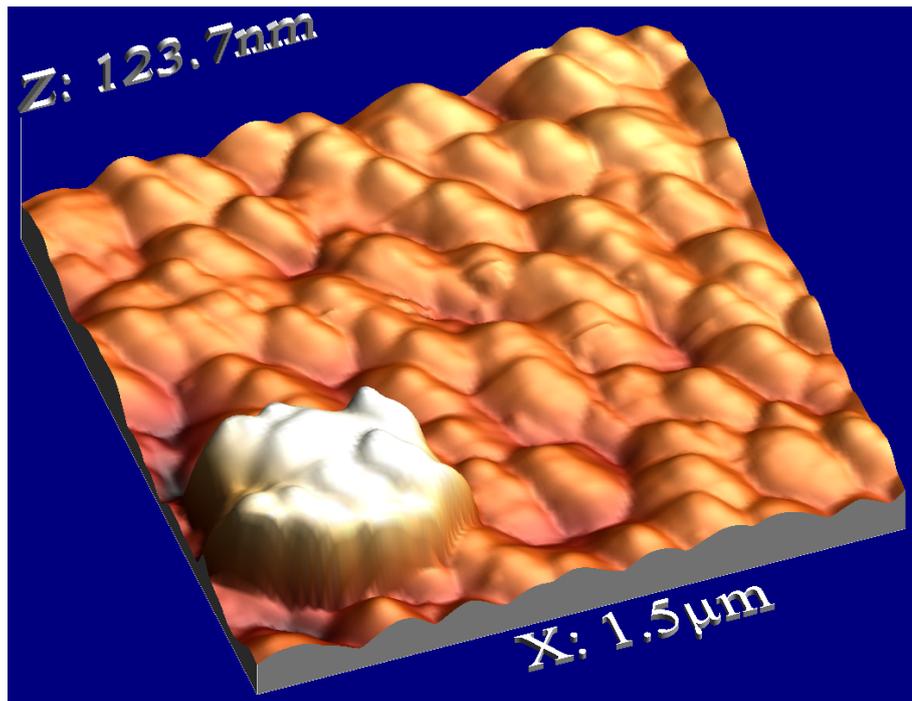


Figura 4.55 - Imagem de AFM em 3d de $1,5\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$ do círculo de 250 nm.

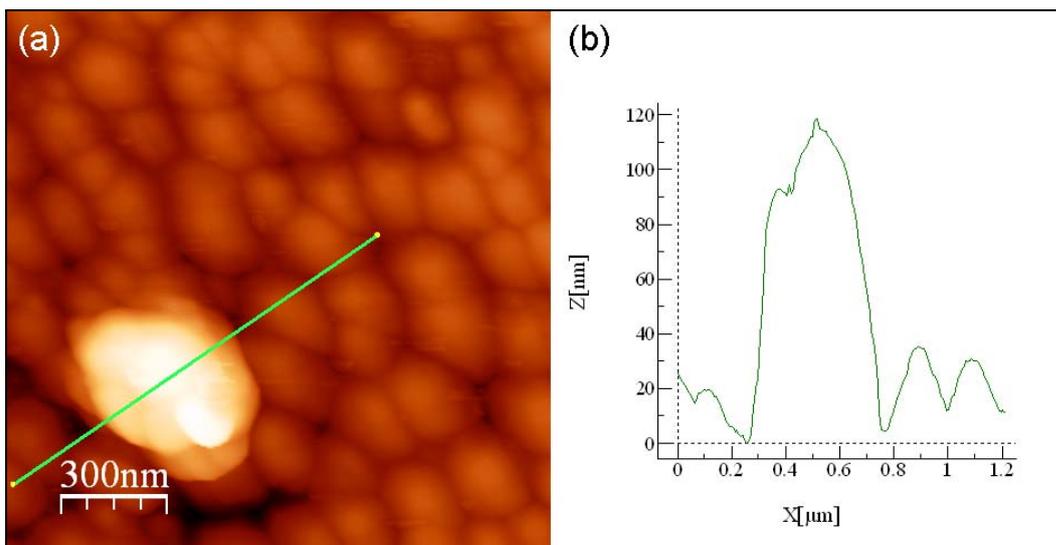


Figura 4.56 - (a) Imagem de AFM em 2d de $1,5\mu\text{m} \times 1,5\mu\text{m}$ do círculo de 250 nm e (b) seu correspondente perfil topográfico.

4.3.2.4. Padrão de quadrados de $1\mu\text{m}$ (C1000)

No padrão de quadrados de $1\mu\text{m}$ não houve desprendimento do *resist*. Neste caso, a área de contato entre o *resist* e o material depositado é bastante

grande e a distancia entre os quadrados é relativamente pequena (separação de 1 μm), o que dificulta a entrada do solvente em todas as regiões. Na micrografia óptica da figura 4.57 pode se notar uma pequena região onde houve desprendimento do resist. Nas figuras 4.58 e 4.59 aparecem os quadrados de magnetita envolvidos pelo *resist* com aparência enrugada pelo contato com o solvente. Com o AFM foi observada uma região da borda do padrão (Figuras 4.60 e 4.61.a) onde pode se observar a topografia do substrato, do filme depositado e do resist. O perfil topográfico da figura 4.61.b mostra que o filme depositado possui uma espessura de aproximadamente 80 nm e o resist atinge alturas acima dos 350 nm, indicando que durante o contato com o solvente (acetona) este ganhou volume, já que a espessura inicial do resist era de 250 nm. Na figura 4.62 pode se observar com maior detalhe a topografia enrugada do *resist* envolvendo os quadrados de magnetita.

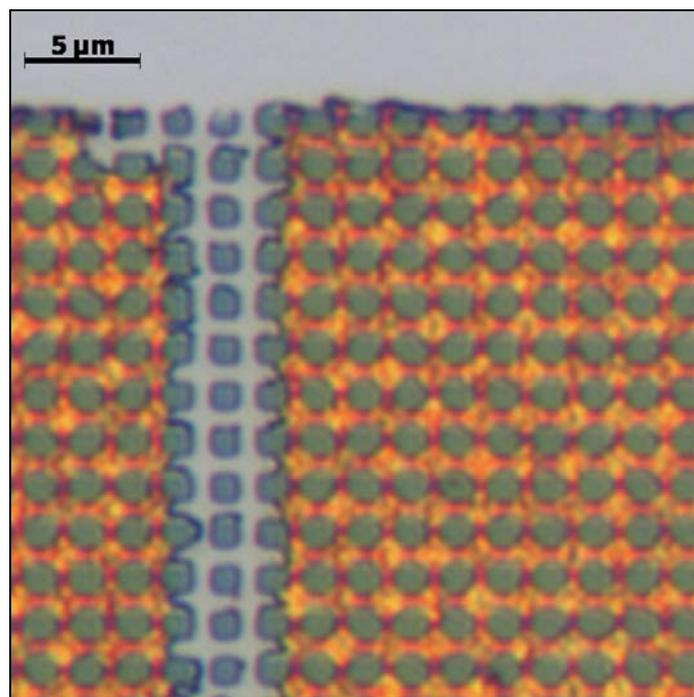


Figura 4.57 - Micrografia óptica do padrão de quadrado de 1 μm .

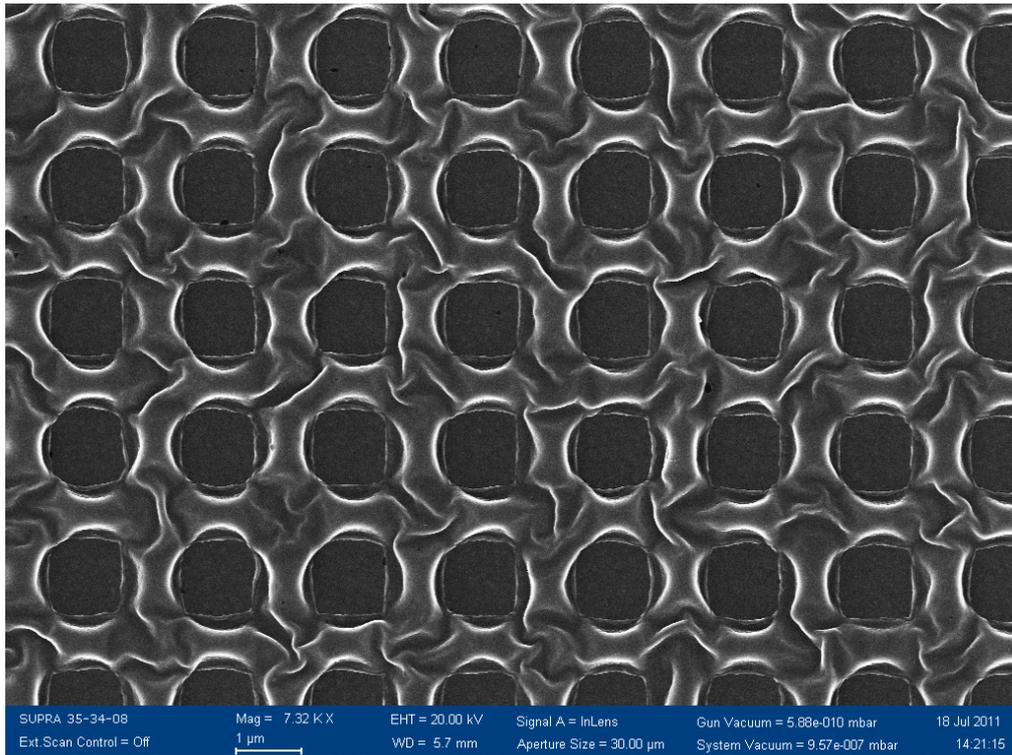


Figura 4.58 - Micrografia de varredura de padrão de quadrados de 1 μm à uma distância de 2 μm um do com a máscara de PMMA não removida.

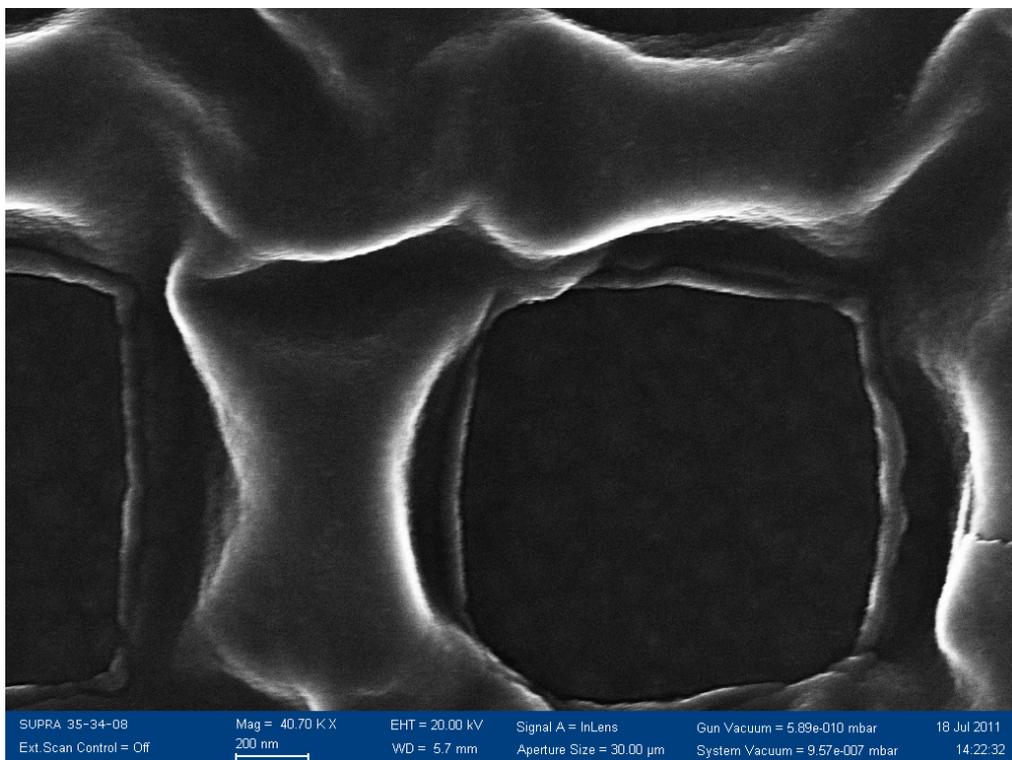


Figura 4.59 - Micrografia de varredura do padrão de quadrados.

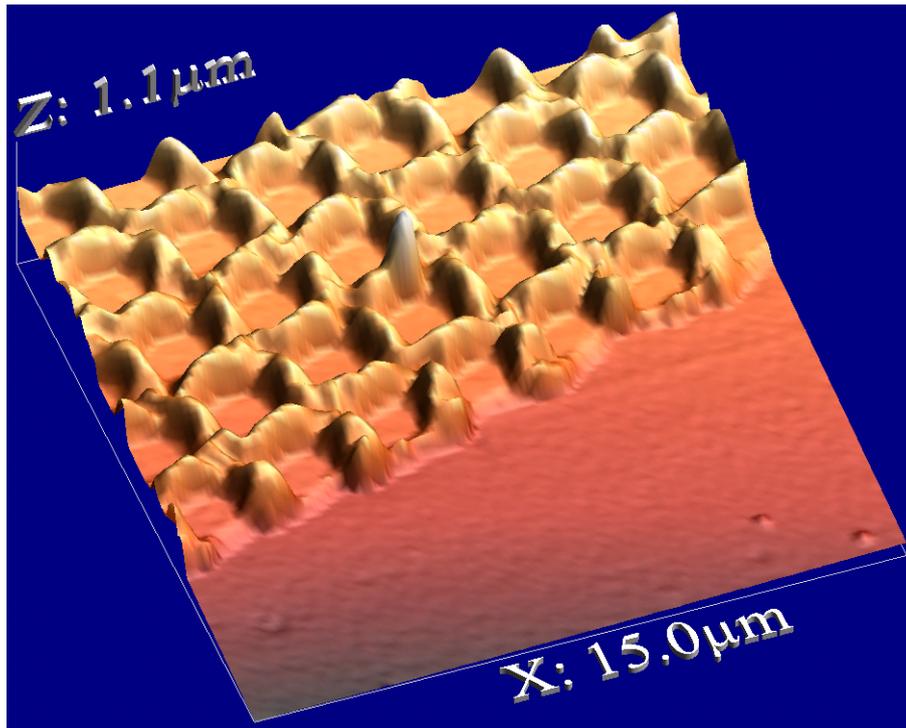


Figura 4.60 - Imagem de AFM em 3d de 15 μ m x 15 μ m do padrão de quadrados de 1 μ m.

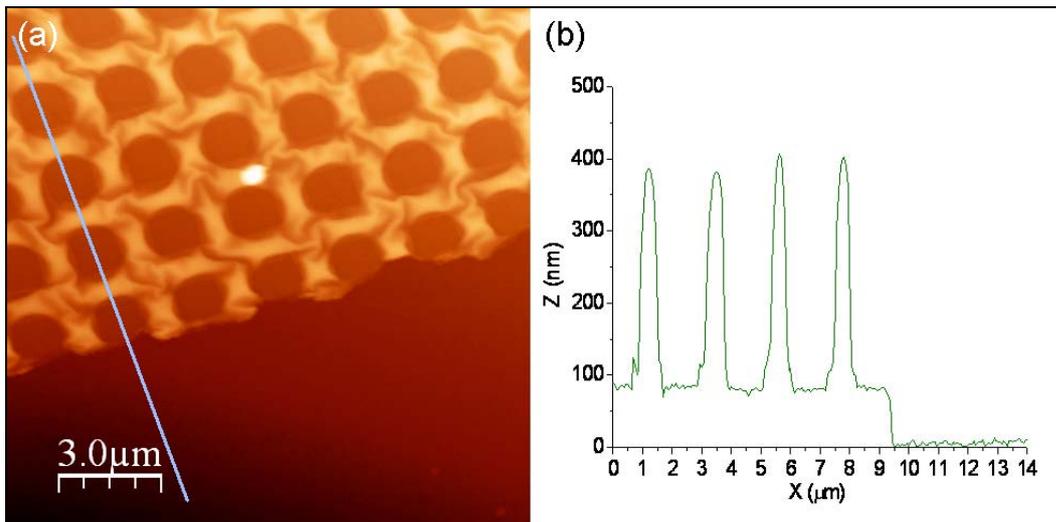


Figura 4.61 - (a) Imagem de AFM em 2d de 15 μ m x 15 μ m do padrão de quadrados de 1 μ m e (b) seu correspondente perfil topográfico.

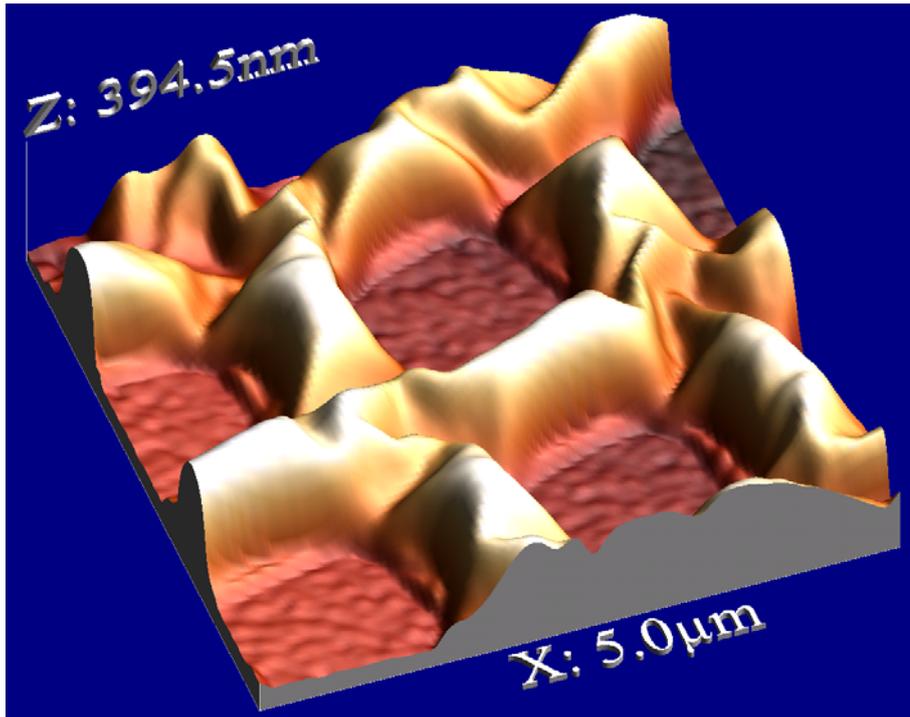


Figura 4.62 - Imagem de AFM em 3d de $5\mu\text{m} \times 5\mu\text{m}$ do padrão de quadrados de $1\mu\text{m}$.

Foi observado que quanto menor a distancia entre as figuras dos padrões litografados, maior será a dificuldade de remover a mascara. Deduz-se que existe uma relação entre a área de interface mascara-filme e a área do padrão. Maior será a dificuldade de remoção da máscara, quanto maior a área mascara-filme em relação á área do padrão.