

Artur Domingues Tavares de Sá

**Nano-agregados metálicos: Produção e
propriedades magnéticas**

**Campinas
2013**

Universidade Estadual de Campinas
Instituto de Física 'Gleb Wataghin'

Artur Domingues Tavares de Sá

Nano-agregados metálicos: Produção e propriedades magnéticas

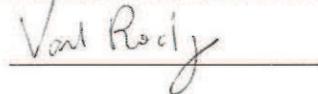
Tese de Doutorado apresentada ao Instituto de Física Gleb
Wataghin para obtenção do título de doutor em ciências.

Orientador: Prof. Dr. Varlei Rodrigues

Este exemplar corresponde à redação final da Tese
de Doutorado defendida pelo aluno Artur Domingues
Tavares de Sá e aprovada pela Comissão Julgadora.

Campinas, 21 de junho de 2013

Assinatura do orientador



Campinas
2013

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca do Instituto de Física Gleb Wataghin
Valkíria Succi Vicente - CRB 8/5398

Sa11n Sá, Artur Domingues Tavares de, 1985-
Nano-agregados metálicos : produção e propriedades magnéticas / Artur Domingues Tavares de Sá. – Campinas, SP : [s.n.], 2013.

Orientador: Varlei Rodrigues.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Instituto de Física Gleb Wataghin.

1. Instrumentação. 2. Nanopartículas. 3. Magnetismo. 4. Fonte de agregados.
I. Rodrigues, Varlei, 1973-. II. Universidade Estadual de Campinas. Instituto de Física Gleb Wataghin. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Metallic clusters : production and magnetic properties

Palavras-chave em inglês:

Instrumentation

Nanoparticles

Magnetism

Clusters source

Área de concentração: Física

Titulação: Doutor em Física

Banca examinadora:

Varlei Rodrigues [Orientador]

Paulo César Piquini

Julio Criginski Cezar

Mario Noboru Tamashiro

Kleber Roberto Pirota

Data de defesa: 21-06-2013

Programa de Pós-Graduação: Física



MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE **ARTUR DOMINGUES TAVARES DE SÁ – RA: 069819** APRESENTADA E APROVADA AO INSTITUTO DE FÍSICA “GLEB WATAGHIN”, DA UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS, EM 21 / 06 / 2013.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Varlei Rodrigues
Orientador do Candidato - DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Paulo César Piquini – DF/UFSM

Prof. Dr. Júlio Criginski Cezar – LNLS/CNPEM

Prof. Dr. Mario Noboru Tamashiro – DFA/IFGW/UNICAMP

Prof. Dr. Kleber Roberto Pirota – DFMC/IFGW/UNICAMP

Agradecimentos

Ao Professor Varlei Rodrigues, pela orientação, confiança depositada em mim, pelos ensinamentos transmitidos e pela proposição de um projeto que me trouxe tanto conhecimento, apesar de todos os contratempos.

Ao pesquisador Dr. Matthias Hillenkamp, pelo acolhimento, orientação e ensinamentos oferecidos durante minha estada em Lyon.

À Giulia pela ajuda durante o desenvolvimento desse trabalho e pela experiência compartilhada.

Aos companheiros de laboratório, Bruno, Gustavo, Kevin, Marcos, Shadi, Simon, Tizei e Vitor, pelas conversas, esclarecimentos, amizade e pelo exercício diário mútuo de paciência.

Ao Professor Daniel Ugarte pela experiência, convivência e pelas boas histórias compartilhadas.

À Dr. Veronique Dupuis e a toda a equipe técnica da PLYRA, que tornaram minha experiência em Lyon quase inacreditável.

Aos Professores da banca, por aceitarem o convite para compor a banca, pelas sugestões dadas e pela paciência na leitura do texto.

À toda e minha família e em especial aos meus pais, Evelyn e Marcos, e aos meus irmãos, André, Tiago, Gabi e Taisa, e a Maria, pelo amor, apoio e incentivo, sem os quais seria impossível seguir nessa jornada.

A todos os meus amigos, os do Recife, os de Campinas, os de Lyon, os que moram longe, os da casa amarela e até mesmo os que eu nem sei mais onde moram, que tanto contribuíram para que me tornasse quem eu sou hoje, a quem eu confiei um pedaço de mim e que apesar da distância sempre levarei comigo.

A Tiago Aécio, “conselheiro”, “terapeuta”, “psicólogo” e antes de mais nada amigo de longa data que a distância nunca vai conseguir separar.

Ao Instituto de Física Gleb Wataghin, à Universidade Lyon 1, à Fapesp, à Capes e ao CNPq por viabilizarem a realização desse trabalho.

Resumo

Clusters, i.e. nanopartículas formadas por alguns átomos ou até 10^7 , atraem grande interesse devido às propriedades peculiares que apresentam, como momento magnético aumentado, atividade catalítica, fluorescência dependente de tamanho e estruturas geométricas diferenciadas em relação ao material massivo. Isso acontece principalmente devido aos efeitos decorrentes da grande razão entre o número de átomos na superfície e o número de átomos no volume, e também por conta dos níveis discretos de energia devidos ao pequeno número de átomos presente nas estruturas. Entretanto, para que seja possível uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos em amostras compostas por *clusters*, é imprescindível que tenhamos um grande controle dos parâmetros cruciais como tamanho das partículas, concentração e energia de deposição. Para isso, desenvolvemos e construímos uma fonte para a produção de agregados com um número controlável de átomos, com a intenção de produzir partículas com 2 até 100 átomos. Um feixe de partículas é produzido, caracterizado e depositado em condições de ultra alto vácuo (UHV), utilizando-se uma fonte de clusters com *magnetron sputtering*. A fonte é baseada na proposta por Haberland *et al.* (1) com a inovadora introdução de um *sputtering* com geometria cilíndrica, com a intenção de aumentar a eficiência na criação de partículas bem como facilitar a produção de agregados de ligas. Uma fonte de *clusters* geralmente é constituída essencialmente de: uma fonte de átomos e uma câmara de agregação, para gerar as partículas; um sistema de lentes eletrostáticas, para guiar e focalizar o feixe; e um analisador de massa, podendo esse selecionar, ou não, as partículas em massa. Para fonte de átomos desenvolvemos dois *magnetron sputterings*, um *magnetron* circular plano típico de 1" e um *magnetron* cilíndrico para a erosão axial de fios metálicos. A câmara de agregação tem um comprimento variável ($\approx 0-300$ mm), para que possamos controlar o tamanho médio dos nano-agregados. Um *skimmer*, três lentes *Einzel* e uma *Bessel-Box* são utilizadas para guiar e focalizar o feixe de partículas ao longo do instrumento. Como analisador de massa, construímos um espectrômetro de massa por tempo de voo. É importante frisar que optamos por desenvolver a maioria dos componentes na própria Unicamp, estes componentes serão descritos no corpo dessa tese. O equipamento que se encontra operacional, já se mostrou capaz de produzir partículas com mais de 500 átomos, superando assim nossas expectativas iniciais. Apresentamos também a caracterização magnética de nano-estruturas granulares com nano-agregados de cobalto com $\approx 2,3$ nm de diâmetro embebidos em matrizes de cobre com diferentes concentrações. A comparação dos resultados utilizando-se o *triple fit* e medidas de transporte mostra que apenas para baixa concentração (0,5 at.% Co) todos os experimentos são consistentes com a suposição de que as partículas são não-interagentes e a descrição teórica comumente utilizada é apropriada. Aumentando-se a concentração para 2,5 at.% e 5 at.% implica em desvios entre magnetometria e magneto-transporte.

Abstract

Clusters, i.e. nano-particles formed by a few tens or up to 10^7 atoms, attract great interest due to their peculiar properties as enhanced magnetic moment and catalytic activity, size-specific fluorescence and non-bulky geometrical structures. This happens mainly due to effects arising from their high surface-to-bulk ratio and because of the discrete energy levels due to the small amount of atoms at these structures. However, in order to get a deeper understanding of the mechanisms taking place in cluster-assembled samples, it is fundamental to have a good control of crucial parameters such as clusters size, composition, concentration and deposition energy. In this way, we have developed and constructed a source to produce clusters with a controllable number of atoms intended to produce particles ranging from 2 up to 100 atoms. A beam of cluster ions is produced, characterized and deposited under ultra high vacuum (UHV) conditions, using a magnetron sputtering cluster source. This source is based on the design of Haberland *et al.* (1) with the innovative introduction of a cylindrical sputtering geometry that intends to increase the particle generation efficiency also to facilitate the production of alloy clusters. A usual clusters source is constituted essentially of an atom source and aggregation chamber, to generate the particles; electrostatic lenses, to guide them; and a mass analyzer, which may, or not, select the particles by mass. For the atom source we have designed two sputtering-like sources, a home-made 1" typical planar magnetron and also a home-made cylindrical one, for axial erosion of wire targets. The aggregation chamber has a variable length (≈ 0 -300 mm), so we can control the average size of the clusters. A skimmer, three Einzel lenses and a Bessel-Box are used to guide charged cluster through the instrument. As mass analyzer we have built Time-Of-Flight mass spectrometer. It is important to say that we choose to build almost all the components at Unicamp, these components will be described in the body of this thesis. The equipment, which is operational, showed itself capable to produce particles with more than 500 atoms, exceeding our initial expectations. We also report on magnetic characterization of cluster-assembled nanostructures with cobalt clusters with ≈ 2.3 nm diameter embedded in copper matrices at different concentrations. Results from the triple fit and transport measurements were compared and showed that only at low concentration (0.5 at.% Co) all experiments are consistent with the non-interacting particles assumption and the common theoretical description is appropriate. Increasing the concentration to 2.5 at.% and 5 at.% implies deviations between magnetometry and magnetotransport.

Sumário

Lista de Figuras	p. xvii
1 Introdução	p. 1
2 Produção de <i>Clusters</i>	p. 5
2.1 Fontes de Átomos	p. 7
2.1.1 Evaporação Térmica	p. 7
2.1.2 Ablação a laser	p. 7
2.1.3 <i>Magnetron Sputtering</i>	p. 8
2.2 Formação de <i>Clusters</i>	p. 9
2.2.1 Termodinâmica de Formação	p. 11
2.3 Sistemas de Agregação	p. 13
2.3.1 Descompressão Adiabática	p. 13
2.3.2 Agregação em <i>buffer</i> de gás	p. 14
2.4 Fontes de <i>Clusters</i>	p. 15
2.4.1 Fonte de Jato Supersônico	p. 15
2.4.2 Fonte de Vaporização à Laser	p. 15
2.4.3 Fonte Haberland	p. 16
2.5 Analisadores de Massa	p. 19
2.5.1 Filtro de Wien	p. 19
2.5.2 Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo	p. 20

3	Aparato Experimental	p. 23
3.1	Fontes de Átomos	p. 25
3.1.1	<i>Magnetron</i> Circular Plano	p. 27
3.1.2	<i>Magnetron</i> Cilíndrico	p. 28
3.2	Câmara de agregação	p. 30
3.3	Lentes Eletrostáticas	p. 32
3.4	Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo	p. 35
3.5	Sistema de Vácuo	p. 39
3.5.1	Bombeamento Diferencial	p. 40
3.5.2	Cálculo de fluxos e Condutâncias	p. 40
3.5.3	Estimativas das Pressões	p. 43
4	Caracterizações e Discussões	p. 45
4.1	Sistema de vácuo	p. 46
4.1.1	Bombeamento Diferencial	p. 47
4.2	Fontes de Átomos	p. 49
4.2.1	<i>Magnetron</i> Circular Plano	p. 49
4.2.2	<i>Magnetron</i> Cilíndrico	p. 50
4.3	Espectrômetro de massa por tempo de vôo	p. 51
4.4	Sistema de agregação	p. 55
4.5	Lentes eletrostáticas	p. 58
5	Magnetismo em nano-agregados: Métodos	p. 63
5.1	Superparamagnetismo	p. 64
5.2	Magnetometria	p. 65

5.2.1	Magnetização	p. 66
5.2.2	Zero-Field-Cooled e Field-Cooled	p. 66
5.2.3	<i>Triple fit</i>	p. 67
5.3	Transporte	p. 70
5.3.1	Magnetorresistência	p. 70
6	Estágio no exterior	p. 73
6.1	Equipamentos utilizados	p. 73
6.2	Amostras	p. 74
6.3	Resultados e discussão	p. 75
7	Dificuldades Encontradas	p. 77
8	Perspectivas	p. 79
9	Conclusões	p. 81
	Referências	p. 83
	Apêndice A - Artigo submetido	p. 87

Lista de Figuras

1	Diagrama esquemático das partes básicas de uma fonte de <i>clusters</i>	p. 5
2	Esquemas de funcionamento de um <i>sputtering</i> de diodo convencional e de um <i>magnetron sputtering</i> . Extraído da referência (2).	p. 8
3	Representação de uma curva $I - V$ para descargas em gás, destacando a região de interesse para o processo de sputtering (2, 3).	p. 9
4	A curva da pressão de vapor separa a fase vapor da fase condensada. A curva adiabática representa a variação da pressão e da temperatura em um processo de descompressão adiabática. Extraído da referência (4).	p. 10
5	Variação da energia livre de Gibbs para a formação de nano-agregados de raio R para diferentes super-saturações ϕ_k . Extraído da referência (2).	p. 12
6	Exemplo de sistema de agregação por descompressão adiabática. As temperaturas no centro do feixe são dadas. Podemos observar um enorme resfriamento nas proximidades da abertura. Extraído da referência (4).	p. 14
7	Fonte de jato supersônico, aqui o gás injetado é também o elemento do qual os agregados são produzidos. A descompressão adiabática oferecida pelo sistema de bombeamento diferencial é o bastante para promover a agregação. Extraído da referência (2).	p. 16
8	Esquema de uma fonte de vaporização a laser. Extraído da referência (5).	p. 17
9	Esquema de uma fonte Haberland. Extraído da referência (6).	p. 17
10	Três espectros de massa para <i>clusters</i> de Ag obtidos em uma fonte Haberland através da variação de parâmetros da mesma. Extraído da referência (6).	p. 18
11	Filtro de Wien. Extraído da referência (5).	p. 20

12	Diagrama esquemático de funcionamento de um espectrômetro de massa por tempo de vôo.	p. 21
13	Diagrama esquemático da fonte de clusters desenvolvida.	p. 24
14	Projeto em corte de um dos <i>magnetrons</i> . Nesta imagem não está visível o caminho por onde o contato elétrico passa, que está a 90° das passagens de água.	p. 26
15	Esquema de funcionamento de um <i>magnetron</i> circular plano.	p. 27
16	<i>Magnetron</i> plano.	p. 28
17	Esquema de funcionamento de um <i>magnetron</i> cilíndrico.	p. 29
18	<i>Magnetron</i> cilíndrico.	p. 29
19	Visão em corte do interior da câmara de agregação.	p. 30
20	Sistema de movimentação. O tubo onde o <i>sputtering</i> é fixado, desliza comprimido por dois O’rings, com bombeamento diferencial entre eles.	p. 31
21	Diagramas do funcionamento das lentes eletrostáticas.	p. 33
22	Trajectoria dos íons simulada pelo SimIon.	p. 33
23	Visão em corte de uma das câmaras de lentes.	p. 34
24	<i>Snapshot</i> do osciloscópio, onde podemos ver os picos referentes a Ar_1 e Ag_1 . Entretanto, apesar das massas serem bem diferentes existe uma sobreposição dos picos. Em verde temos o espectro e em rosa o pulso de <i>trigger</i>	p. 35
25	Primeira região de aceleração do TOFMS. Geometria antiga à esquerda e nova à direita.	p. 36
26	Diagramas esquemáticos do funcionamento do espectrômetro de massa por tempo de vôo e as regiões conforme podemos subdividi-las. Em a) a antiga geometria e em b) a nova.	p. 37
27	Projeto e fotos do novo espectrômetro de massa por tempo de vôo.	p. 38
28	Diagrama de tubo com fluxo Q e pressão P na secção transversal (7).	p. 40
29	Fluxos de gás em tubos em série e em paralelo.	p. 42

30	Esquema pictórico do bombeamento diferencial.	p. 43
31	Foto do equipamento construído.	p. 45
32	Esquema pictórico do bombeamento diferencial.	p. 47
33	Curvas de corrente em função da tensão aplicada no <i>magnetron</i> circular plano, para diferentes pressões de operação.	p. 50
34	Curvas de corrente em função da tensão aplicada no <i>magnetron</i> cilíndrico.	p. 51
35	Espectro de massa para pequenas massas obtido com o <i>magnetron</i> cilíndrico, com contaminação.	p. 52
36	Espectro “bruto”, em função do tempo de vôo.	p. 53
37	Gráfico das massas em função do tempo de vôo para cada pico.	p. 54
38	Espectro de massa para partículas pequenas obtido com o <i>magnetron</i> cilíndrico, após passar pelo processo de calibração.	p. 55
39	Foto da “camisa” refrigerada.	p. 57
40	Diferentes distribuições de tamanhos obtidas com a variação dos parâmetros da máquina com o <i>magnetron</i> plano.	p. 58
41	Energia média das partículas no feixe em função da massa, e efeito de um filtro em energia na distribuição de tamanhos observada.	p. 59
42	Espectros de massa obtidos com os mesmos parâmetros de produção, obtidos com o <i>magnetron</i> cilíndrico. Em vermelho, o máximo de transmissão, em preto apenas as partículas pequenas filtradas e em azul, apenas as grandes.	p. 60
43	Partícula de Stoner-Wohlfarth (8).	p. 64
44	Densidade de energia E_{tot} em função do ângulo entre a magnetização e a anisotropia, θ , para diversos valores de campo aplicado (8).	p. 65
45	Curva $m(T)$ a 300 K para uma amostra de partículas de Co embebidas em Au. Os dados experimentais podem ser ajustados para diferentes PDFs (mostradas no <i>inset</i>), utilizando-se a equação (5.4). Extraído da referência (9).	p. 67

46	Curvas de ZFC/FC para uma amostra de partículas de Co embebidas em Au. Em vermelho o ajuste obtido através do <i>triple fit</i> , as outras correspondem aos ajustes obtidos com a utilização das respectivas PDFs mostradas na Figura 45. Vemos ainda no <i>inset</i> a PDF encontrada com o <i>triple fit</i> comparada à obtida por TEM. Extraído da referência (9).	p. 69
47	Magnetorresistência de uma amostra diluída de Co:Cu a 200 K. A linha corresponde ao ajuste utilizando-se a equação (5.8), e temos no inset o detalhe da região próxima a campo nulo (10).	p. 71
48	Diagrama esquemático da fonte Haberland utilizada em Lyon. Extraído da referência (6).	p. 74

1 *Introdução*

A possibilidade técnica de miniaturização dos sistemas e dispositivos trouxe a oportunidade de estudar as propriedades de estruturas nanométricas do ponto de vista experimental. Os fenômenos observados nessas nano-estruturas se mostraram muito interessantes e com grande potencial tecnológico, porém, para que a sua aplicação seja possível, é necessária a compreensão dos mecanismos geradores das suas propriedades.

Uma das estruturas utilizadas com este propósito são os nano-agregados de átomos ou moléculas, *clusters*, partículas compostas desde dois a vários milhares de átomos, de um ou mais elementos (5, 11). Tais agregados são por vezes referidos como a conexão entre o átomo e o *bulk*.

Apesar do estudo de *clusters* só ter ganho força em meados da década de 1970, os vidreiros da antiga civilização Fenícia, por volta de 2000 A.C., já haviam desenvolvido técnicas que possibilitavam a obtenção de vidros de cores diferentes através da adição de ouro e prata no processo de formação dos mesmos. Os estudos de Rayleigh mostraram que as colorações desses vidros eram devido à presença de nano-partículas metálicas, as quais espalhavam a luz incidente. Não se sabe ao certo que método era utilizado para a obtenção dessas nano-partículas, pois esse conhecimento foi perdido com o passar dos anos.

Logo após Rayleigh, Mie (12) realizou, em 1908, um tratamento eletrodinâmico do espalhamento de luz por nano-partículas metálicas. Este tratamento eletrodinâmico, ainda importante atualmente, demonstra que o comprimento de onda da luz absorvida pelas partículas pode ser influenciado pelo tamanho das mesmas.

Clusters possuem grande potencial para aplicações tecnológicas, pois apresentam uma gama de propriedades interessantes (13). Entre elas podemos citar: fluorescência (14, 15), momento magnético atípico (16–18), alta atividade catalítica (19), ação bactericida (20),

entre outras.

Quando se trata das propriedades dos *clusters*, dois regimes de tamanho podem ser bem distinguidos. Um regime escalar onde as propriedades variam de forma suave, monotônica, em função do tamanho, observado em partículas maiores, tipicamente várias dezenas de átomos em diante; e um outro não-escalar, no qual as propriedades variam não-monotonicamente e são altamente afetadas mesmo pela adição de um único átomo.

Devido às dificuldades na sua produção, o estudo de *clusters* só pôde ser realizado de forma eficaz há cerca de quarenta anos. Essas dificuldades decorrem principalmente da complexidade de se atingir o controle, no tamanho das partículas, necessário para caracterização dos nano-agregados. Isso se deve ao fato de que no estudo de pequenos *clusters*, $\approx 2 - 100$ átomos, estamos no regime não-escalar, onde um átomo de diferença pode afetar completamente suas características.

Uma das maneiras usuais de estudo destas nanopartículas é a de embebê-las em uma matriz. Essa abordagem permite a realização de medidas *ex-situ*. Neste procedimento, estamos interessados inicialmente nos agregados, entretanto, ao colocá-los em uma matriz estamos funcionalizando esta última, ou seja, o que temos no final é um material funcionalizado pelo agregado. Isto nos insere em uma das áreas de maior desenvolvimento dos últimos tempos, e ainda em franca evolução nas ciências exatas, a de materiais dopados. Como exemplo de grande avanço, do ponto de vista básico e tecnológico, temos os semicondutores dopados tipo n e tipo p.

Atualmente, três linhas de pesquisa de grande interesse são: semicondutores, metais ou isolantes, dopados com materiais que exibam propriedades magnéticas (21–23). Em cada uma destas, o dopante age como funcionalizador para moldar as propriedades do hospedeiro, levando à propriedades de grande interesse. Neste caso, podemos citar: a possibilidade de controle da magnetização de semicondutores magnéticos usando campos elétricos, o que afetaria a densidade de portadores de carga no semicondutor (21, 24); a magneto-resistência em metais (25) e o tunelamento com polarização de *spin* em isolantes (22).

Todos estes estudos apresentam uma grande dificuldade em comum, o controle do tamanho e da composição dos agregados nas amostras. Em especial no caso de óxidos semicondutores dopados com metais magnéticos existem questões importantes em aberto. Um bom exemplo é o ferromagnetismo observado à temperatura ambiente, onde não se sabe se

o fenômeno decorre da dopagem do material com átomos magnéticos ou da existência de agregados formados na matriz hospedeira (23).

Um dos objetivos desse trabalho é o desenvolvimento e construção de um equipamento capaz de produzir *clusters* metálicos, incluindo os sistemas de controle e aquisição de dados, fontes de alimentação, câmara de vácuo, óptica eletrostática e até mesmo os *sputterings* utilizados. O equipamento ainda nos permite ajustar a distribuição de tamanhos de *clusters* produzidos. Um equipamento como esse, ainda inexistente no Brasil, será de extrema importância para o desenvolvimento da ciência nacional, possibilitando uma melhor compreensão de como as propriedades macroscópicas dos materiais surgem dos fenômenos quânticos que as governam.

De forma mais específica, o nosso interesse se foca nas propriedades magnéticas de nano-agregados. Foi com esse intuito que desenvolvemos uma fonte de clusters do tipo Haberland (1). Isto é, uma fonte de agregação em *buffer* de gás que utiliza um *magnetron sputtering* como fonte da nuvem de átomos que serão agregados.

No capítulo 2 desta tese, apresentaremos os processos de formação de agregados e os tipos mais comuns de instrumentos empregados na sua produção, de forma a justificar a nossa escolha. Posteriormente, no capítulo 3, detalharemos todo o aparato experimental construído, desde os sistemas mais simples até a complexa câmara de vácuo com seus sistemas de movimentação e bombeamento diferencial. Discutiremos no capítulo seguinte as caracterizações realizadas, tentando expor de forma clara a eficiência dos sistemas construídos. Faremos então a descrição dos conceitos magnéticos necessários e os métodos utilizados por nós na caracterização de amostras modelo. Já no capítulo 6 apresentaremos os resultados das propriedades magnéticas observadas por nós em nossa colaboração com o Dr. Matthias Hillenkamp, durante os 6 meses de estágio de doutorado sanduíche em Lyon/França. Por fim faremos um apanhado geral do trabalho realizado, mostrando os objetivos alcançados, as dificuldades encontradas e as perspectivas de pesquisa e futuras implementações ao equipamento.

2 *Produção de Clusters*

A produção de nano-estruturas é baseada em duas estratégias básicas conhecidas como *top-down* e *bottom-up*. Ambas podem ser utilizadas na produção de *clusters*, entretanto a segunda em geral possibilita um maior controle sobre o tamanho médio das partículas bem como a produção de agregados menores. Portanto, a maioria das fontes de *clusters* baseiam-se nesse método, que será discutido com maior cuidado posteriormente.

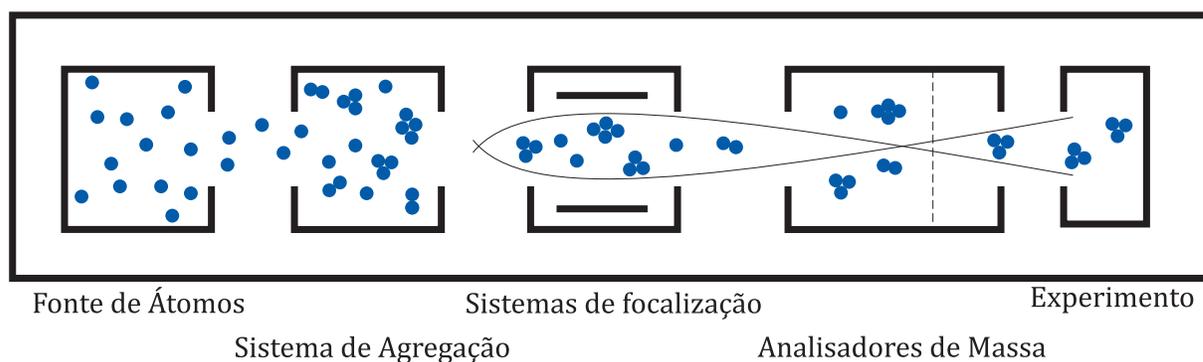


Figura 1: Diagrama esquemático das partes básicas de uma fonte de *clusters*.

Em geral, fontes de *clusters* consistem essencialmente de uma fonte de átomos e/ou moléculas, um ou mais sistemas de agregação, sistemas de focalização e analisadores de massa. A Figura 1 mostra um diagrama esquemático das partes básicas do instrumento.

- Fonte de átomos - O processo de geração dos clusters é iniciado com a criação de uma nuvem de átomos ou de moléculas.
- Sistema de agregação - Faz-se então com que os átomos/moléculas se aglomerem e formem um feixe de partículas.

- Sistemas de focalização - As partículas carregadas eletricamente são guiadas e focalizadas ao longo do instrumento.
- Analisadores de massa - A análise e possível seleção em massa é feita.
- Medida - O experimento propriamente dito é feito, seja com os *clusters* em um feixe, ou com a deposição dos mesmos em uma superfície ou matriz.

Os primeiros experimentos com *clusters* foram realizados com partículas “livres”, *in-beam*. Porém, atualmente já é possível a realização de experimentos com *clusters* depositados sobre uma superfície ou embebidos em um material hospedeiro, tornando viável algumas aplicações tecnológicas.

Um dos principais desafios a ser superado no estudo experimental de *clusters* encontra-se na sua produção. Idealmente, é necessário uma fonte capaz de produzir um feixe de nano-agregados com tamanhos bem definidos e que permita a utilização de vários elementos químicos, ou misturas destes. Também é interessante que tenhamos um feixe intenso, que nos permita depositar material o bastante enquanto a máquina se mantém estável, facilitando as medidas ao aumentar o sinal de medidas de interesse nas nossas amostras. Entretanto, atualmente não somos capazes de construir essa fonte ideal de nano-agregados, que produza partículas com apenas um tamanho específico, mas somos capazes de produzir feixes de nano-agregados com uma distribuição de tamanhos, a qual podemos analisar. Portanto, necessitamos ainda de uma forma de selecionar a parcela do feixe que nos interessa. Para tanto, precisamos que o feixe seja composto por partículas carregadas, permitindo que apliquemos forças sobre as mesmas através de campos elétricos e magnéticos. Com a aplicação desses campos, podemos analisar a distribuição de tamanhos que temos e selecionar aqueles de nosso interesse. Não existe também, fontes com versatilidade total sobre os elementos químicos. Elas são desenvolvidas para o estudo de determinados grupos, como: metais, gases, etc.

Neste trabalho desenvolvemos um equipamento para produzir nano-agregados metálicos, portanto iremos expor nas próximas seções os processos e principais componentes envolvidos na produção desses nano-agregados.

2.1 Fontes de Átomos

Conforme dissemos anteriormente, a produção dos nano-agregados é iniciada com a criação de uma nuvem de átomos. A obtenção dessa nuvem pode ser feita de várias formas, como por exemplo: evaporação térmica, *sputtering*, etc. O aparato experimental utilizado para produzir essa nuvem atômica será chamado a partir daqui de fonte de átomos. Dentre as principais fontes de átomos, descreveremos a seguir aquelas mais utilizadas e de maior importância no estudo de *clusters* metálicos.

2.1.1 Evaporação Térmica

Uma das formas mais simples de se obter o vapor de um dado material, é aquecendo-o até atingir a pressão de vapor desejada. Para tanto, precisamos de um forno, que tipicamente consiste de um reservatório envolvido por mantas de aquecimento Joule. Essa estrutura é geralmente refrigerada à água de forma a proteger o resto do equipamento de super-aquecimento. Em um forno com aquecimento por efeito Joule, podemos atingir temperaturas de até 1500 K, sem incorrer em riscos de super-aquecimento da câmara de vácuo do equipamento (5). Este tipo de fonte nos permite trabalhar com materiais de baixa temperatura de ebulição, o que inclui os metais alcalinos, entre outros.

2.1.2 Ablação a laser

Para materiais refratários se torna inviável a vaporização do mesmo em um forno, portanto precisamos de uma outra abordagem. Com a utilização de um laser, podemos vaporizar uma pequena região do material sem a necessidade de levar todo o material à temperatura de vaporização. O processo consiste da focalização de um laser pulsado sobre o material em questão. Após o pulso, uma “pluma” é criada, e a mesma, dependendo da intensidade do laser, pode se comportar como um plasma composto por átomos neutros, elétrons, íons e fragmentos maiores do material. Além da aplicação na produção de nanopartículas, a ablação a laser também é largamente utilizada em processos de usinagem e micro-usinagem entre outros.

2.1.3 Magnetron Sputtering

Uma outra forma de vaporizar um material é a deposição localizada de energia através de bombardeamento iônico. Dentre os processos de *sputtering*, o tipo *magnetron* se destaca por apresentar uma excelente eficiência sem necessitar de grandes potenciais de aceleração.

O mecanismo consiste na aplicação de uma diferença de potencial em uma atmosfera de gás inerte, tipicamente argônio, assim como em um *sputtering* convencional. O gás é então ionizado e os íons Ar^+ são acelerados em direção ao cátodo, que é pulverizado. Entretanto, em um *magnetron*, temos a aplicação de um campo magnético perpendicular ao campo elétrico. Dessa forma, os elétrons secundários que resultam do bombardeamento tem suas trajetórias alteradas e “aprisionadas” na região próxima ao cátodo. Com isso, aumentamos o comprimento da trajetória dos elétrons e, por consequência, a probabilidade que estes ionizem mais átomos de argônio. Apresentamos uma ilustração desse processo na Figura 2.

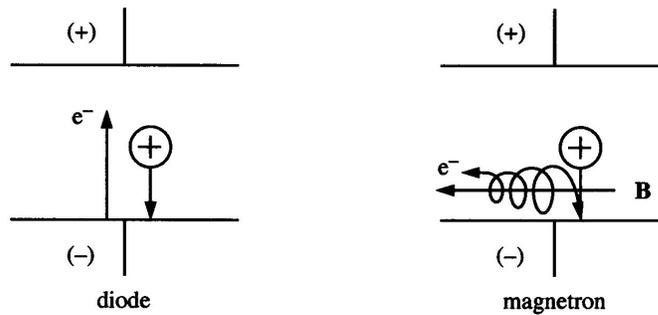


Figura 2: Esquemas de funcionamento de um *sputtering* de diodo convencional e de um *magnetron sputtering*. Extraído da referência (2).

Os campos magnéticos são aplicados de forma a criar um circuito fechado, usualmente toroidal, onde os elétrons são aprisionados. Normalmente, um *magnetron sputtering* é caracterizado pela eficiência desse aprisionamento, obtida da curva característica de corrente por tensão do mesmo. Essa curva, no regime de interesse, pode ser parametrizada através da seguinte equação:

$$I = KV^n \quad (2.1)$$

onde I é a corrente medida no cátodo, V a diferença de potencial aplicada, K é uma constante de proporcionalidade e n é conhecido como índice da eficiência do aprisionamento de elétrons no *magnetron*. O parâmetro n se encontra normalmente entre 4 e 11 (3), e varia com a pressão do gás, com o material do cátodo bem como com a sua geometria.

Tipicamente, um *sputtering* apresenta uma curva característica similar à que pode ser vista na Figura 3. Na mesma podemos observar todos os regimes de descarga os quais um *sputtering* pode atravessar. Estamos interessados na região de descarga luminosa, mais especificamente no regime anormal da mesma, que é onde temos a maior taxa de pulverização por bombardeamento iônico, e é onde a equação (2.1) se aplica.

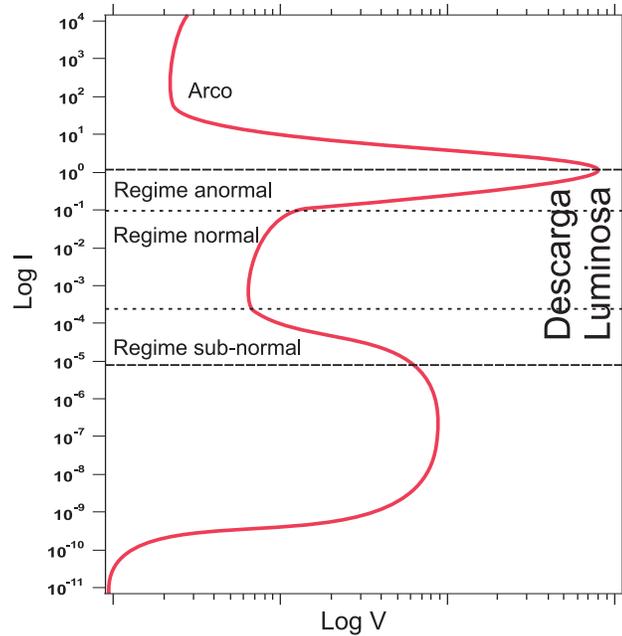


Figura 3: Representação de uma curva $I - V$ para descargas em gás, destacando a região de interesse para o processo de *sputtering* (2, 3).

Também devemos enfatizar nesse ponto que a presença do plasma, na pulverização do alvo, também induz a ionização de parte dos átomos ejetados. Essa ionização, anterior ao processo de formação dos nano-agregados, permite, na maioria das vezes, que a análise de massas e possível seleção das mesmas seja feita sem a necessidade de um estágio de ionização.

2.2 Formação de *Clusters*

Na seção anterior discutimos alguns métodos para a obtenção da nuvem de átomos. Temos então um dos componentes básicos para a produção de nano-agregados através de um processo *bottom-up*. O passo seguinte é a aglomeração desses átomos de modo a formar os nano-agregados. Na Figura 4 temos um diagrama de fase pictórico do material a ser agregado, e observamos que para isso precisamos induzir uma super-saturação na nuvem

atômica, levando o sistema da região 1 para a região 2 do diagrama. O processo de super-saturação pode ser executado adiabaticamente ou não. Na Figura 4 temos o diagrama de fase apresentando uma transformação adiabática.

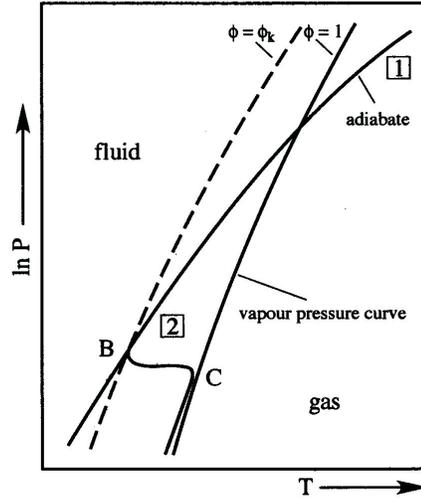


Figura 4: A curva da pressão de vapor separa a fase vapor da fase condensada. A curva adiabática representa a variação da pressão e da temperatura em um processo de decompressão adiabática. Extraído da referência (4).

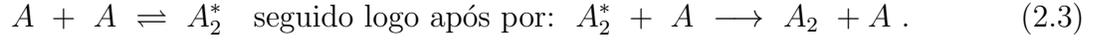
O estado de super-saturação se faz necessário visto que a agregação de partículas ocorre muito lentamente quando estamos na pressão de saturação (ou de vapor), P_v . Para atingir a super-saturação levamos o sistema a cruzar a curva da pressão de saturação, $\phi = 1$ na Figura 4, onde iniciamos o processo de agregação. Como veremos posteriormente, a aglomeração dos átomos é um processo de avalanche, ou seja, após iniciado continua espontaneamente. Portanto, precisa ser interrompido. O intervalo de tempo entre o início da agregação e a sua interrupção, determina a distribuição de tamanhos de partículas que será produzida. Desse modo podemos alcançar a distribuição de tamanhos desejada. Contudo, para a condensação ocorrer de forma efetiva, temos que resfriar o gás para super-saturação $\phi = \phi_k$, onde ϕ_k é dado por

$$\phi_k = \frac{P_k}{P_v} \quad (2.2)$$

sendo P_k a pressão de super-saturação que determina ϕ_k .

Além disso, o processo de agregação só pode ser iniciado mediante colisões de três corpos, visto que a formação de um dímero depende da presença de um terceiro parceiro para que haja conservação de energia e momento entre as partículas envolvidas. A equação (2.3)

ilustra o processo de agregação através de colisões de três corpos, onde temos dois átomos interagindo e formando o dímero instável que se torna estável ao interagir com um terceiro átomo,



2.2.1 Termodinâmica de Formação

O processo de agregação é uma questão em aberto, ainda não há uma teoria que descreva perfeitamente como ele ocorre. Nessa seção apresentaremos um resultado qualitativo de como este processo ocorre. Usaremos para isso a teoria clássica da nucleação que serve como base para outras teorias mais sofisticadas.

Conforme dito anteriormente o processo de agregação é um processo espontâneo, ou seja, ocorre com diminuição da energia livre de Gibbs. Calcularemos então a diferença na energia livre de Gibbs para dois casos em que temos um gás contendo $N = n_1 + n_2$ átomos. No primeiro caso, consideramos que todos os átomos encontram-se no estado de vapor (G_v), e no segundo assumimos a coexistência de n_2 átomos em vapor e n_1 átomos formando uma gotícula esférica, (G_c),

$$G_v = N\mu_v(p, T) = (n_1 + n_2)\mu_v(p, T) , \quad (2.4)$$

$$G_c = n_1\mu_l(p, T) + n_2\mu_v(p, T) + \alpha n_1^{2/3} , \quad (2.5)$$

onde μ_v e μ_l são os potenciais químicos do vapor e do líquido, respectivamente, e o termo $\alpha n_1^{2/3}$ representa a energia de superfície e pode ser escrito como:

$$\alpha n_1^{2/3} = 4\pi R^2 \sigma , \quad (2.6)$$

sendo σ a tensão superficial e R o raio da gotícula.

Temos então, que a variação da energia livre entre esses estados:

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_c - G_v = n_1\mu_l(p, T) + n_2\mu_v(p, T) + \alpha n_1^{2/3} - (n_1 + n_2)\mu_v(p, T) \\ &= n_1(\mu_l - \mu_v) + 4\pi R^2 \sigma . \end{aligned} \quad (2.7)$$

Podemos reescrever a equação (2.7) em termos da super-saturação ϕ_k sendo a diferença

entre os potenciais químicos dada por

$$\mu_v - \mu_l = k_B T \ln \phi_k, \quad (2.8)$$

logo,

$$\Delta G = 4\pi R^2 \sigma - \frac{4\pi R^3}{3V_l} k_B T \ln \phi_k, \quad (2.9)$$

onde substituímos n_1 pela razão entre o volume total da gotícula e o volume ocupado por cada átomo, V_l .

Para chegarmos a essa equação assumimos ainda que:

1. A densidade do nano-agregado corresponde à da fase líquida.
2. A energia superficial σ é a mesma para qualquer gotícula, independentemente do seu tamanho.

De posse do resultado (2.9), podemos agora discutir o comportamento da energia livre de Gibbs de acordo com o estado de super-saturação ϕ_k . Dividiremos a discussão em dois intervalos de ϕ_k , $\phi_k < 1$ e $\phi_k > 1$.

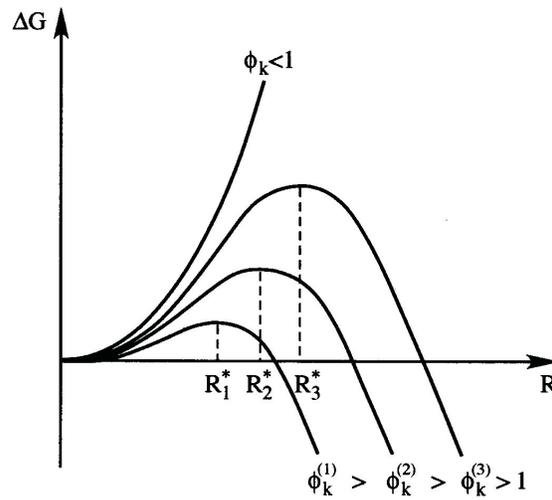


Figura 5: Variação da energia livre de Gibbs para a formação de nano-agregados de raio R para diferentes super-saturações ϕ_k . Extraído da referência (2).

Quando $\phi_k < 1$, observamos, através da equação (2.9), que ΔG cresce continuamente $\forall R$, temos então que não deverá ocorrer a formação de nano-agregados nessas condições.

Para $\phi_k > 1$, temos que ΔG apresenta um máximo que depende tanto de ϕ_k quanto do raio do nano-agregado. A Figura 5 mostra a dependência da variação da energia de Gibbs em R para diferentes valores de ϕ_k .

Temos então que a fase condensada é instável sempre que ϕ_k é menor que um. À medida que ϕ_k cresce cruzando assim a curva de pressão de vapor, $\phi = 1$, a fase líquida passa a ser estável, ($\mu_v > \mu_l$).

Entretanto, quando formamos uma gotícula criamos também uma interface e a formação dessa interface exige energia. Essa energia de superfície compete com a energia de ligação. Como a superfície cresce com R^2 e o número de ligações depende do volume da partícula, que é proporcional à R^3 , precisamos de um tamanho mínimo, R^* , para que a energia de ligação compense o custo da superfície e se inicie o processo de avalanche de crescimento dos nano-agregados.

2.3 Sistemas de Agregação

Sabemos que para se iniciar o processo de avalanche é necessário atingirmos a supersaturação, diminuindo o raio crítico de formação e a altura da barreira na energia livre de Gibbs. Entretanto que meios podem ser utilizados com esse intuito? Como podemos fazer com que a agregação aconteça? Discutiremos agora os métodos mais frequentemente utilizados para resfriar nosso sistema levando-o à agregação, sendo através de um processo adiabático ou não.

Detalharemos aqui dois processos de agregação: através de descompressão adiabática e a agregação em *buffer* de gás. No primeiro caso o sistema é levado a super-saturação através de um processo adiabático, já no segundo temos a termalização da nuvem atômica com um *buffer* de gás inerte.

2.3.1 Descompressão Adiabática

A agregação por descompressão adiabática ocorre quando expandimos, em vácuo, um gás, que se encontrava a alta pressão, através de uma pequena abertura. Ao fazermos isso, as velocidades, que eram aleatórias no interior da região de alta pressão, são aproximadamente equalizadas. Esta equalização das velocidades produz um ambiente de muito baixa

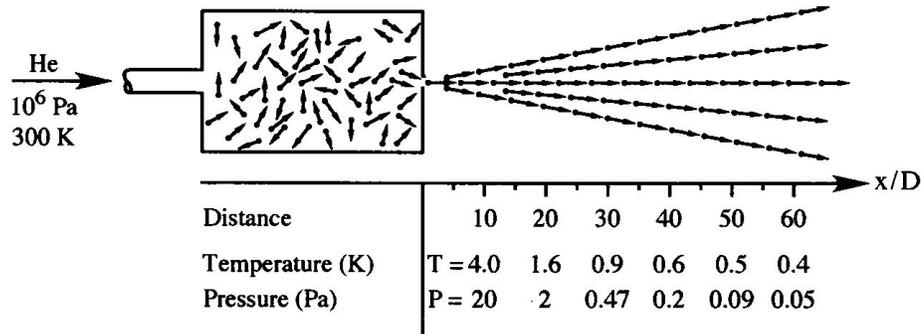


Figura 6: Exemplo de sistema de agregação por decompressão adiabática. As temperaturas no centro do feixe são dadas. Podemos observar um enorme resfriamento nas proximidades da abertura. Extraído da referência (4).

temperatura no feixe, como mostrado na Figura 6. Esse mecanismo de resfriamento é consideravelmente bem compreendido, e um tratamento simplificado pode ser observado em (4).

Através desse processo, podemos atingir temperaturas extremamente baixas, permitindo a formação de nano-agregados de componentes gasosos à temperatura e pressão ambiente, incluindo gases nobres (4).

2.3.2 Agregação em *buffer* de gás

O processo de agregação à gás consiste essencialmente na mistura do vapor a ser condensado com um gás inerte a temperaturas mais baixas que o vapor. A termalização dos átomos da nuvem com o gás inerte nos leva à super-saturação, e conseqüentemente à formação das partículas. Esse processo é especialmente útil para nano-agregados metálicos, pois estes apresentam uma forte dependência da pressão de vapor com a temperatura, nos permitindo atingir facilmente altas taxas de super-saturação.

Descrever quantitativamente esse método de resfriamento é extremamente complexo, provavelmente impossível, devido às geometrias e características de fluxo dos gases em um equipamento real. Entretanto, podemos escrever tratamentos teóricos para sistemas modelo com geometrias simplificadas, de forma a obter a variação da temperatura e da pressão de vapor ao longo da geometria. Um desses tratamentos, para uma geometria esférica, desprezando-se efeitos de convecção (os quais devem ter relativa influência), foi realizado por Kawamura (26). Através da análise desses cálculos podemos obter alguma noção do que se passa em um

experimento real, mas apenas qualitativamente.

2.4 Fontes de *Clusters*

Nas seções anteriores apresentamos os componentes necessários para a produção de clusters, porém não elucidamos como esses componentes se comportam quando colocados em conjunto.

Através da combinação desses elementos obtemos diferentes fontes de nano-agregados com características variadas. Dentre as principais características determinadas pela combinação dos elementos constituintes da fonte temos: elementos químicos que podem ser utilizados como matéria prima, alcance do tamanho de partícula, forma da distribuição de tamanhos, etc.

Apresentaremos a seguir algumas fontes de nano-agregados destacando suas principais características.

2.4.1 Fonte de Jato Supersônico

Uma fonte de jato supersônico consiste essencialmente de uma câmara de estagnação, onde temos um gás a alta pressão, com uma pequena abertura para uma outra câmara, evacuada. Esse tipo de fonte utiliza apenas o princípio da decompressão adiabática para promover a agregação das partículas, e é capaz de produzir feixes bastante intensos.

Na Figura 7 temos o esquema de uma dessas fontes, que são capazes de produzir nano-agregados de qualquer material gasoso a temperatura e pressão ambiente. Pode-se produzir nano-agregados desde o dímero até nano-partículas contendo cerca de 10^8 átomos. Em fontes de jato supersônico os parâmetros de controle sobre a distribuição de tamanhos são: a pressão e temperatura da câmara de estagnação e o diâmetro e forma da abertura.

2.4.2 Fonte de Vaporização à Laser

Em uma fonte de vaporização à laser, um tarugo do material de interesse sofre ablação à laser em uma pequena câmara de estagnação. Um fluxo de gás inerte, que pode ou não ser também pulsado, termaliza e arrasta o material ejetado da superfície.

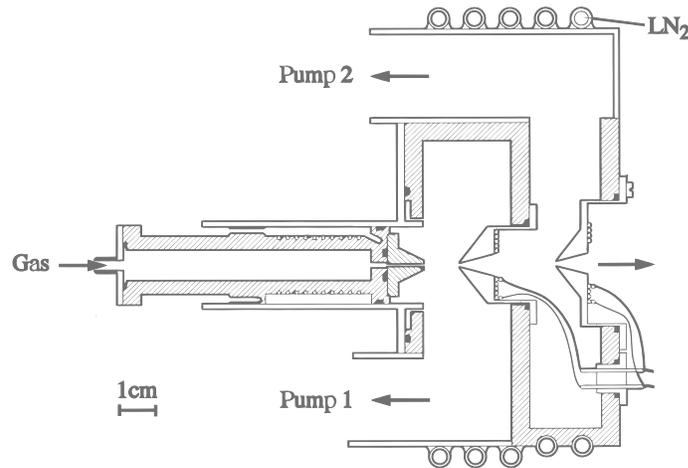


Figura 7: Fonte de jato supersônico, aqui o gás injetado é também o elemento do qual os agregados são produzidos. A descompressão adiabática oferecida pelo sistema de bombeamento diferencial é o bastante para promover a agregação. Extraído da referência (2).

Neste tipo de fonte temos a utilização tanto da agregação em *buffer* de gás quanto de uma descompressão adiabática, fazendo com que a temperatura das partículas seja tipicamente inferior à temperatura da fonte. Na figura 8, temos uma fonte com uma pequena cavidade, com o intuito de otimizar o crescimento e resfriamento das partículas (5).

Essas fontes são capazes de produzir partículas com até alguns milhares de átomos, e o consumo de material é bem baixo, cerca de 10^{-3} mols por hora, mas extremamente dependente do material utilizado. Apesar das intensidades médias produzidas poderem ser também baixas, como a fonte é pulsada, é possível se obter altas intensidades instantâneas.

2.4.3 Fonte Haberland

Na Figura 9 temos um esquema de uma fonte Haberland. Essa fonte utiliza a agregação em *buffer* de gás, e tem como fonte de átomos um *magnetron sputtering*. *A priori*, podemos produzir nano-agregados de qualquer material sólido à temperatura ambiente. Entretanto, essa fonte tem sido utilizada apenas na produção de nano-agregados metálicos, onde o *magnetron* pode ser alimentado no modo DC.

Os átomos produzidos no *magnetron* são arrastados e termalizados por um fluxo de gás. Esse gás que é utilizado para promover a agregação e também permitir o bombardeamento

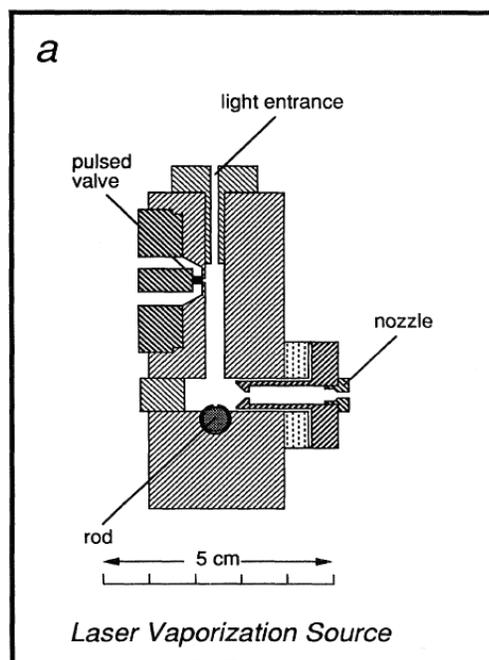


Figura 8: Esquema de uma fonte de vaporização a laser. Extraído da referência (5).

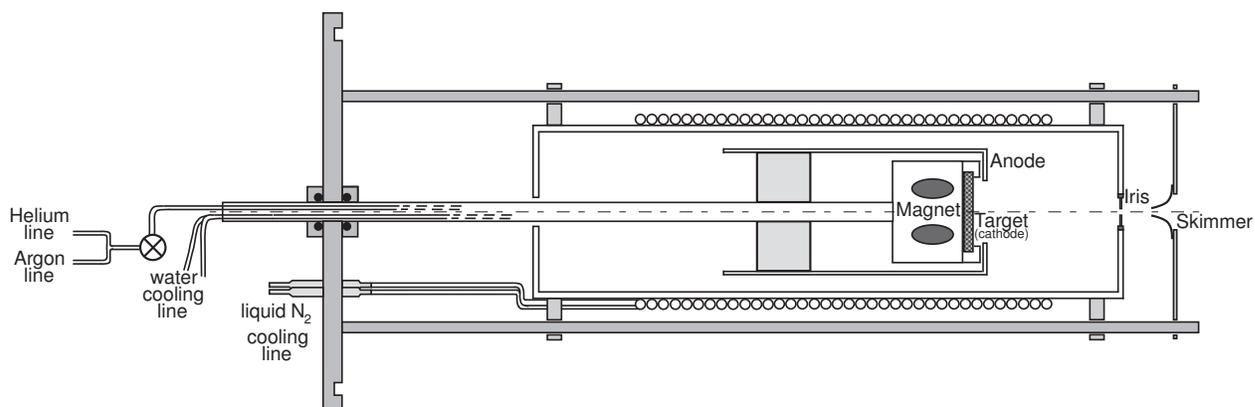


Figura 9: Esquema de uma fonte Haberland. Extraído da referência (6).

iónico é uma mistura de hélio e argônio. Devido às condições em que as partículas são produzidas, as mesmas apresentam uma baixa energia, da ordem de 10 meV (6).

O número médio de átomos nos nano-agregados produzidos por uma fonte como essa pode variar ao longo de algumas ordens de grandeza, atingindo até aproximadamente 10^4 átomos. Para possibilitar esse alcance de tamanhos, com nano-agregados metálicos, essa fonte conta com vários parâmetros de controle. Na Figura 10, apresentamos três espectros de massa de nano-agregados de prata, obtidos em uma fonte Haberland. As diferentes curvas foram observadas através do ajuste dos parâmetros da fonte. Apesar de não compreendermos completamente os complexos mecanismos envolvidos na agregação, e não ser esse o principal objetivo desse trabalho, ainda podemos descrever qualitativamente como os muitos parâmetros influenciam a distribuição de tamanhos obtida.

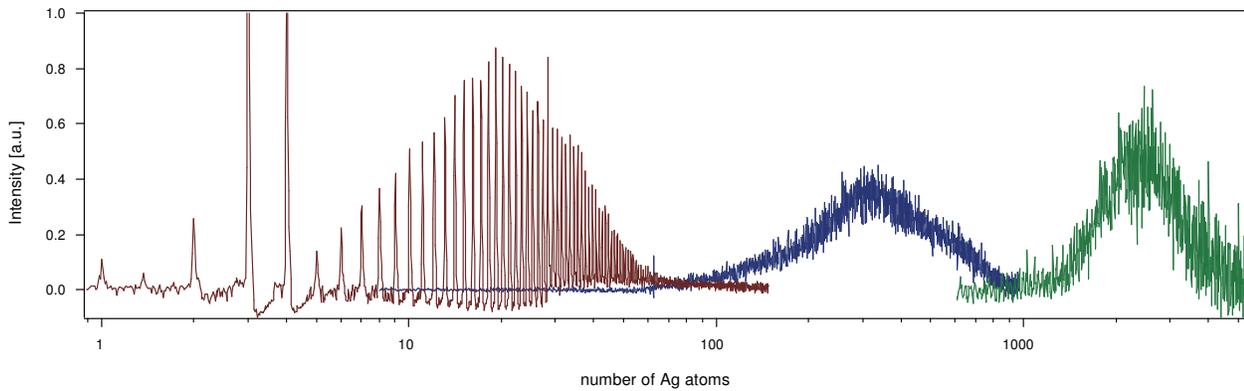


Figura 10: Três espectros de massa para *clusters* de Ag obtidos em uma fonte Haberland através da variação de parâmetros da mesma. Extraído da referência (6).

- O aumento no fluxo de gás induz um aumento na pressão da câmara de agregação e, com isso, temos o aumento no número médio de colisões entre os átomos. Intensificamos, então, a termalização e a agregação das partículas, elevando o tamanho médio das mesmas.
- A diminuição no diâmetro da íris presente na saída da câmara de agregação também aumenta a pressão no interior da câmara e aumenta o tamanho médio das partículas.
- O diâmetro da íris também tem forte influência sobre a expansão que ocorre na saída da fonte de nano-agregados, podendo assim ter influência sobre a temperatura final das partículas.

- A posição da fonte de átomos em relação à saída da câmara de agregação também pode ser variada, a diminuição nessa distância irá diminuir o número médio de interações que os átomos e nano-agregados irão sofrer e com isso diminuímos o tamanho das partículas.
- Ainda podemos variar a potência da descarga, modificando a pressão parcial do vapor existente na câmara. O aumento/diminuição nessa pressão também irá aumentar/diminuir o tamanho médio das partículas.

2.5 Analisadores de Massa

Após a obtenção de um feixe de partículas faz-se necessário o conhecimento da distribuição de tamanhos de partículas presentes nesse feixe. Para isso precisamos daquilo que chamamos de analisadores de massa, um componente capaz de nos fornecer um espectro de tamanho dos nano-agregados produzidos.

A obtenção da distribuição de tamanhos produzida nos possibilita ajustar os parâmetros do equipamento para otimizar a produção do tamanho desejado. Normalmente, espectros de massa também nos fornecem informações sobre a estabilidade dos nano-agregados, visto que os tamanhos mais estáveis deverão estar presentes em maior quantidade.

Para a realização de diversos experimentos, é interessante que a distribuição de tamanhos seja o mais estreita possível. Isto é de extrema importância no estudo de pequenos clusters, ≈ 2 a 100 átomos, pois sabemos que quando estamos tratando de partículas muito pequenas suas propriedades não variam monotonicamente com o tamanho. Quando um analisador de massa também é capaz de estreitar a distribuição de tamanhos podemos dizer que este é também um filtro de massa.

2.5.1 Filtro de Wien

No filtro de Wien, temos a aplicação de campos elétrico e magnético, perpendiculares entre si e em relação ao feixe de partículas carregadas. Em um feixe com partículas de carga Q e massa M aceleradas a uma energia $U = QV$, onde V é o potencial de aceleração, teremos que as velocidades das mesmas serão dadas por $v = \sqrt{2QV/M}$. Portanto, as únicas partículas que não serão defletidas, ao passar pelo filtro de Wien, serão aquelas em que a razão de massa sobre carga for dada pela equação (2.10), onde E e B são os módulos

dos campos elétrico e magnético aplicados, respectivamente.

$$\frac{M}{Q} = \frac{2VB^2}{E^2}. \quad (2.10)$$

As partículas defletidas são então retiradas do feixe por colimadores.

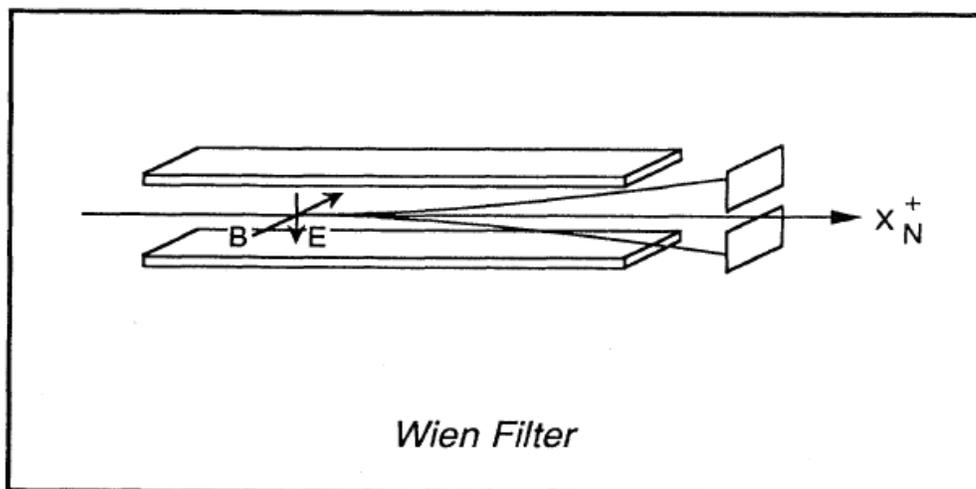


Figura 11: Filtro de Wien. Extraído da referência (5).

As limitações de resolução do filtro de Wien, respondem principalmente à dispersão do feixe em energia, às intensidades dos campos aplicados e às dimensões e posicionamento dos colimadores. Um filtro de Wien comercial apresenta uma resolução $\frac{\delta M}{M}$ típica de 10^{-2} .

2.5.2 Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo

Como mostrado na seção 2.5.1, ao acelerarmos partículas carregadas, com massas M diferentes, à uma mesma energia QV , essas irão adquirir velocidades distintas dadas por $v = \sqrt{2QV/M}$. Portanto, se acelerarmos um pacote de partículas a uma mesma energia em direção a um detector de íons, as partículas mais leves atingirão o detector antes das mais pesadas. É nesse princípio que se baseia o espectrômetro de massa por tempo de vôo (TOFMS - *Time Of Flight Mass Spectrometer*).

Uma das possíveis geometrias para um TOFMS é a ortogonal, isso é, o eixo de simetria do tubo de vôo é perpendicular à direção do feixe de partículas, que atravessa a região de aceleração do espectrômetro, como mostrado na Figura 12. Nesta geometria, o feixe de partículas é interrompido apenas durante curtos pulsos de aceleração, que enviam pacotes

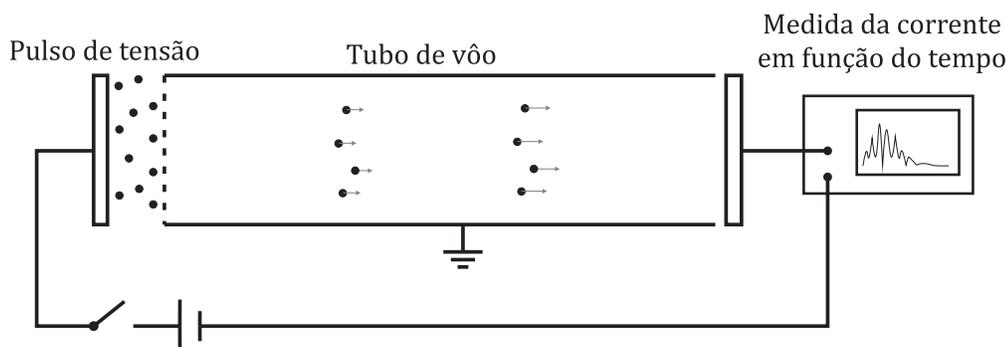


Figura 12: Diagrama esquemático de funcionamento de um espectrômetro de massa por tempo de vôo.

de partículas em direção ao detector. Portanto, a obtenção do espectro de massa pode ser feita simultaneamente a um outro experimento, ou mesmo durante a deposição de partículas, visto que os pulsos podem durar apenas uns poucos μs para tensões de poucos $k\text{V}$.

A resolução em massa de um TOFMS, que é cerca de $\frac{\delta M}{M} = 10^{-4}$ em geometrias lineares, é limitada principalmente pelas condições iniciais do sistema, isto é, velocidade e posições iniciais dos íons. Como a força exercida na região de aceleração será constante durante os pulsos, temos que acelerar as partículas ao longo de uma mesma distância para que todas recebam a mesma energia. Também temos a influência da resolução temporal da medida e da estabilidade das fontes de alimentação.

Conhecendo os métodos utilizados para a produção de *clusters*, e os detalhes dos componentes necessários para tanto, fizemos as nossas opções. Escolhemos uma fonte Haberland, devido ao potencial que esta apresenta para o trabalho com materiais metálicos, que é o nosso objetivo. Utilizaremos ainda um espectrômetro de massa por tempo de vôo em uma configuração ortogonal, pois este deverá ser capaz de obter espectros de massa em frações de segundo, permitindo uma análise em “tempo real” da distribuição de massas produzida.

3 *Aparato Experimental*

Nessa seção descreveremos todos os sistemas desenvolvidos e construídos para produção de nano-agregados metálicos.

Na Figura 13, temos o diagrama esquemático do equipamento construído. O processo de produção de nano-agregados nesse equipamento é iniciado com a criação de uma nuvem de átomos, produzida por uma fonte de átomos tipo *magnetron sputtering*, que gera uma fração de 20% – 80% de *clusters* ionizados (1). Um fluxo de gás leva os átomos a uma câmara de agregação, onde as nano-partículas são formadas. Um gradiente de pressão cria um feixe molecular com os nano-agregados, e os leva a um sistema óptico eletrostático, que acelera e focaliza as partículas carregadas ao passo que retira as partículas neutras do feixe. Então, o feixe de nano-agregados atravessa a região de aceleração de um espectrômetro de massa, utilizado para análise da distribuição de tamanhos das partículas. Após o espectrômetro de massa as partículas são dirigidas a um analisador de feixe, para medição da intensidade, focalização e posicionamento do feixe de nano-agregados.

Este equipamento foi baseado na fonte de nano-agregados proposta e implementada por Haberland *et al.* (1), caracterizado pelo fato da nuvem de átomos ser gerada a partir de um *magnetron sputtering*. Dois *magnetrons* foram projetados e construídos com esse intuito. Um magnetron plano, que já é bem estabelecido para esse propósito (1, 6) e um *magnetron* cilíndrico, que apesar de nunca ter sido utilizado em fontes de *clusters* deverá possibilitar a produção de nano-agregados de ligas de uma forma mais simples e eficaz.

O *sputtering* está localizado no interior da câmara de agregação onde existe um fluxo de Argônio e Hélio, Figura 13. Esses gases inertes são utilizados para promover o bombardeamento do alvo, para ajudar no arraste da nuvem de átomos e para auxiliar no processo de agregação. O *sputtering* montado nessa câmara é móvel para permitir o controle do tamanho da região de agregação e temos inicialmente aqui a geração de uma nuvem de átomos com

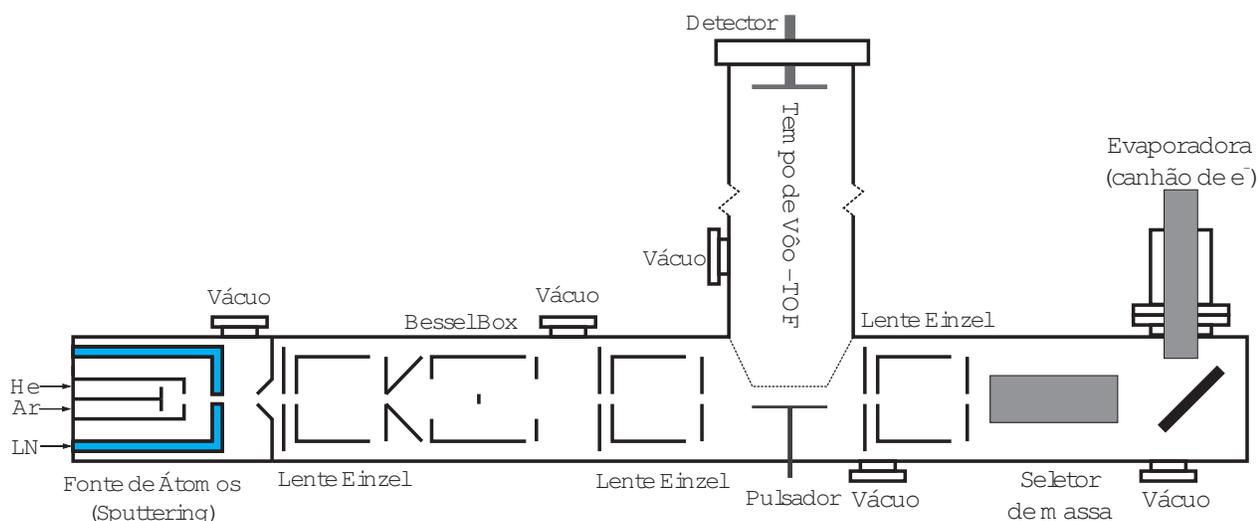


Figura 13: Diagrama esquemático da fonte de clusters desenvolvida.

uma pequena quantidade de clusters com 2-10 átomos (gerados diretamente pelo processo de *sputtering*).

A nuvem de átomos/íons é então “arrastada” na câmara de agregação, que é essencialmente uma “camisa” refrigerada por nitrogênio líquido (LN). Nesta câmara os gases inertes, resfriados pela camisa de LN, retiram energia dos átomos, diminuindo não só a energia térmica dos mesmos, mas também a sua dispersão em energia.

Controlando o tipo/mistura do gás utilizado e a sua pressão, bem como o tamanho da região de agregação, podemos modificar o tamanho médio e a forma da distribuição de tamanhos das partículas produzidas, dessa forma podemos otimizar a produção de clusters no tamanho de interesse. Também podemos variar o diâmetro da abertura de saída da câmara de agregação para a otimização do tamanho médio dos nano-agregados.

Ao sair da câmara de agregação, a mistura de gás inerte e *clusters* é colimada por um *skimmer*, e os *clusters* que estiverem carregados, *cluster*-íons, são acelerados a uma energia de aproximadamente 100 eV, criando um feixe de partículas carregadas. O feixe é então focalizado por lentes eletrostáticas tipo *Einzel* e uma *Bessel-Box* é utilizada para retirar as partículas neutras do feixe. Esses elementos de óptica eletrostática serão detalhados na seção 3.3.

Após o bloco de lentes, o feixe de clusters atravessa a região de extração de um espectrômetro de massa por tempo de voo (TOFMS). A geometria escolhida para o TOFMS

foi a ortogonal, pois possibilita a obtenção do espectro de massa mesmo durante a deposição dos *clusters*. Depois da região de extração do TOFMS temos a câmara de deposição.

No que segue, será explicado em detalhes o instrumento projetado e construído. Para isto, podemos dividi-lo essencialmente em:

1. Fontes de átomos
2. Sistema de agregação
3. Lentes eletrostáticas
4. Espectrômetro de massa por tempo de voo
5. Câmara de vácuo com bombeamento diferencial

3.1 Fontes de Átomos

Para um funcionamento otimizado do equipamento precisamos produzir uma nuvem de átomos intensa. Também é importante que essa nuvem seja produzida próxima ao eixo do equipamento, aumentando o número de átomos aproveitados.

Em fontes de *clusters* tipo Haberland, temos o uso de um *sputtering* tipo *magnetron* circular plano como fonte de átomos. Por ser essa uma fonte de átomos já bem estabelecida, decidimos que uma das fontes de átomos desenvolvidas teria que ser um *magnetron* plano. Porém, este *magnetron*, ataca ao alvo em uma região circular, em volta do eixo do equipamento, como mostrado na Figura 15. Além do *magnetron* circular plano, também optamos por desenvolver uma geometria cilíndrica, pelos motivos que serão explicados logo mais.

Para possibilitar o uso das duas geometrias de *magnetrons*, e permitir uma troca rápida entre elas, os dois *sputterings* foram projetados com dimensões próximas e montados em um tubo longo de $\phi = 3/4''$. Este tubo, que é também onde o potencial do anodo será aplicado, é isolado eletricamente e selado para o vácuo por um par de anéis de teflon[®] e viton. Esse selo bem como o sistema de movimentação dos *sputterings* será descrito na seção 3.2.

Nas Figuras 16 e 18 temos os projetos e as fotos dos *magnetrons* construídos, onde podemos observar os tubos de movimentação, por onde temos uma entrada de gás, um passante elétrico e os tubos do sistema de refrigeração (água).

Um detalhe importante no projeto de equipamentos para bombardeamento iônico é a presença de um sistema de refrigeração, principalmente em se tratando de um *magnetron sputtering* equipado com ímãs de terras-raras (NdFeB), que apresentam uma temperatura de Curie relativamente baixa ($\approx 150^\circ\text{C}$). O sistema de refrigeração dos *sputterings* se tornou um desafio no momento em que decidimos fazê-los o menor possível. Para tanto os tubos para passagem de água também são utilizados como suporte no *magnetron* cilíndrico em sua base e como contato elétrico. A parte refrigerada de cada um dos *sputterings* foi projetada em cobre e ferro doce, no *magnetron* cilíndrico e no plano, respectivamente, contendo paredes de apenas 1 mm de espessura em algumas regiões.

Os *sputterings* ainda precisam que a injeção de gás seja feita através deles, de forma a produzir o máximo arraste para as partículas. Portanto temos uma conexão de entrada e outra de saída de água e o tubo de injeção de gás que tem que conviver com o fio do contato de alta tensão.

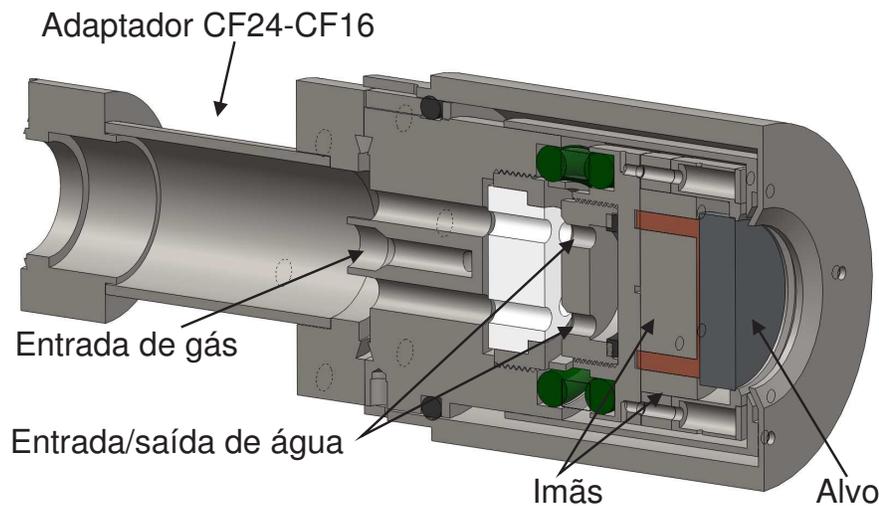


Figura 14: Projeto em corte de um dos *magnetrons*. Nesta imagem não está visível o caminho por onde o contato elétrico passa, que está a 90° das passagens de água.

Compatibilizamos então os *magnetrons* com suas conexões em uma flange embutida CF24. Para tanto, abrimos mão de um passante elétrico comercial, e desenhamos um passante elétrico simplificado e desmontável, de forma a deixar o centro da flange CF24 disponível para a passagem do tubo de gás, com $\phi = 1/4''$.

A esta flange, associamos um pequeno adaptador, CF24-CF16, que foi concebido para acolher uma conexão *HyLok*, onde poderemos desmontar o *sputtering* completamente para

manutenção, Figura 14. Após o adaptador temos finalmente o tubo deslizante de $\phi = 3/4''$ com uma flange CF16 em uma ponta, e por dentro do tubo, todas as conexões necessárias à operação do *magnetron*.

Os ímãs de NdFeB foram escolhidos devido ao alto campo gerado por eles, com o intuito de intensificar ao máximo o aprisionamento magnético dos elétrons secundários, permitindo uma boa taxa de pulverização catódica através da aplicação de uma tensão mais baixa.

Para alimentar os *magnetron sputterings*, precisaremos de uma fonte de alta tensão. Por isso construímos duas fontes para tensões da ordem de 1000 V, uma delas suporta correntes de até 1 A com potência máxima de 1 KW, já a segunda que é regulada em potência, fornece até 10 W.

3.1.1 *Magnetron* Circular Plano

Com o intuito de aumentar a eficiência na produção de partículas próximas ao eixo, decidimos então construir um *magnetron* de dimensões reduzidas. Desenhamos então um *magnetron* circular plano para alvos de $\phi = 1''$ com anel de injeção de gás, dado que em *magnetrons* comerciais essa opção só está disponível para modelos a partir de $\phi = 2''$.

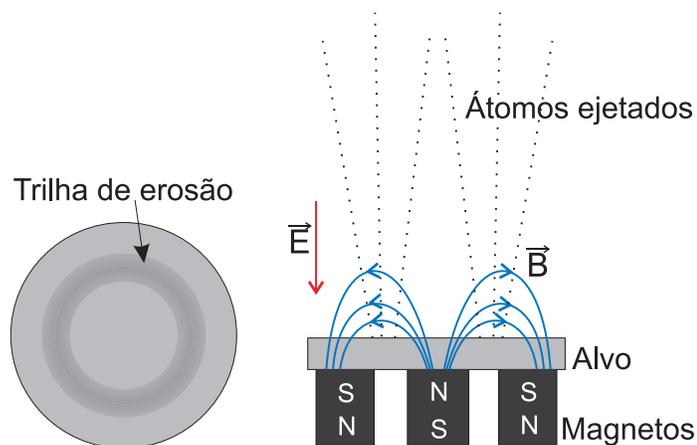
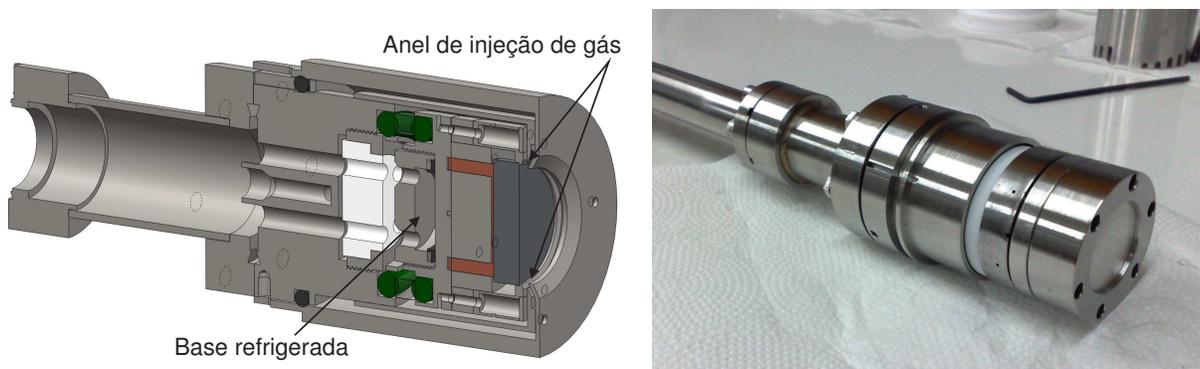


Figura 15: Esquema de funcionamento de um *magnetron* circular plano.

Foram feitas simulações magnéticas utilizando o software *Finite Element Method Magnetics* (FEMM) (27) para a definição das geometrias. Para o *magnetron* plano optamos por uma geometria compensada, onde o volume dos ímãs é igual, minimizando a fuga do campo magnético e evitando assim o surgimento de plasma em regiões indesejadas.

O alvo fica em contato térmico e elétrico com uma peça de cobre que circunda os ímãs, como pode ser visto nas Figuras 14 e 16(a). Dessa forma, os ímãs ficam isolados da água de refrigeração, e são mantidos em vácuo, para evitar deterioração. A peça de cobre, bem como os ímãs, ficam então em contato térmico e elétrico com a base refrigerada à água. Esta base foi feita em ferro doce, para garantir o fechamento das linhas de campo magnético.



(a) Projeto do *magnetron* plano em corte.

(b) *Magnetron* plano construído, sem o anodo.

Figura 16: *Magnetron* plano.

Outro detalhe importante, no desenho desse *sputtering*, é a presença de um anel de injeção de gás, Figura 16(a). Faz-se necessário mencionar aqui que não encontramos comercialmente um *magnetron sputtering* circular plano de $\phi = 1''$ com anel de injeção de gás. Para tanto, fizemos o anodo em duas partes concêntricas, com um espaço entre elas, de forma a permitir a passagem do gás que vem da base do *sputtering*.

Em uma geometria plana, o uso de dois ou mais alvos de materiais diferentes é difícil e ineficiente, sendo necessário o uso de ligas, de “partes” de alvos diferentes em um mesmo *sputtering*, ou o uso de um *sputtering* para cada material. Esta última solução minimiza a produção da nuvem de átomos no eixo do equipamento, pois não podemos colocar os dois *sputterings* no eixo da máquina sem que um deles faça “sombra” no outro.

3.1.2 *Magnetron* Cilíndrico

Uma possível solução para o impasse quanto à produção de ligas é o uso de uma geometria cilíndrica, em que o alvo pode ser um ou mais fios trançados. Podemos assim controlar a proporção de cada um dos materiais variando a quantidade utilizada de fios do mesmo. Uma outra vantagem que essa geometria apresenta é a proximidade do eixo em que a nuvem de

átomos será gerada.

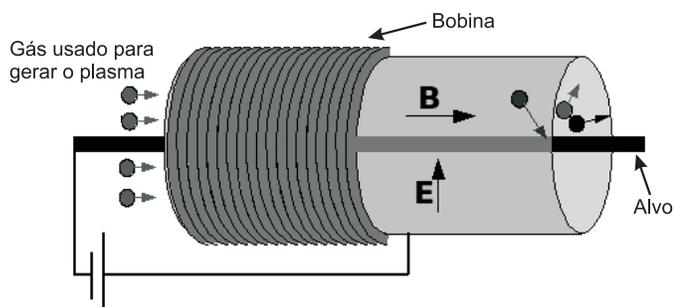
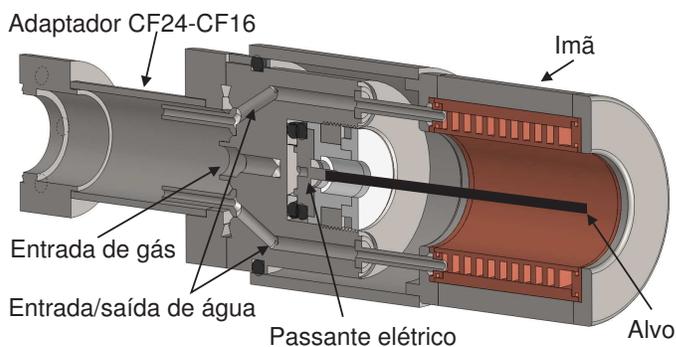


Figura 17: Esquema de funcionamento de um *magnetron* cilíndrico.

Nesta geometria os ímãs ficam ao redor do anodo que é uma casca cilíndrica, e os íons de argônio são acelerados em direção ao cátodo, que está no eixo do equipamento. O campo magnético também poderia ser gerado por um solenóide, como mostrado na Figura 17.

Na casca cilíndrica temos a passagem de água de refrigeração, para proteger os ímãs de um possível aquecimento. Entretanto, como o alvo é composto por fios trançados, não temos nesse *magnetron* refrigeração para o alvo, o que nos leva a uma limitação de potência, para evitar a fusão do alvo ou de qualquer outra parte do equipamento.

Nas duas extremidades do ímã, temos peças de ferro doce, para minimizar a fuga do campo magnético e fixar o ímã no lugar. Temos ainda, na base do *sputtering*, uma “camisa” para garantir que todo o gás injetado passe em volta do alvo, Figura 18.



(a) Projeto do *magnetron* cilíndrico em corte.



(b) Foto do *Magnetron* cilíndrico construído.

Figura 18: *Magnetron* cilíndrico.

3.2 Câmara de agregação

Nessa câmara é onde teremos a produção de nano-agregados propriamente dita. Temos aqui a definição da distribuição de tamanhos das partículas que serão geradas. Para isso precisamos resfriar a nuvem de átomos em um *buffer* de gás inerte.

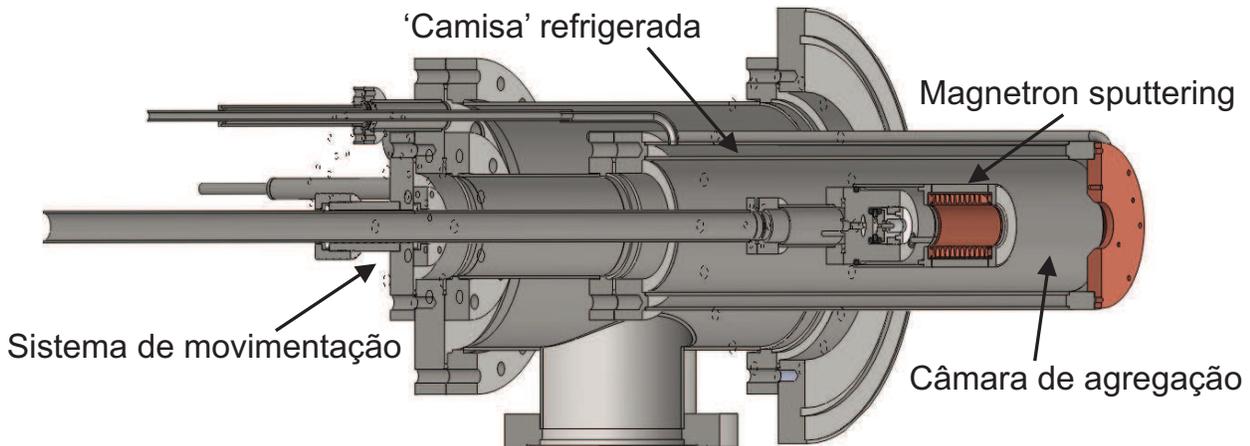


Figura 19: Visão em corte do interior da câmara de agregação.

A câmara de agregação é composta de três partes principais, como mostrado na Figura 19. A primeira delas é o sistema de movimentação e suporte do *sputtering*. Temos então o pescoço de isolamento elétrico da câmara de agregação e por fim a camisa refrigerada.

No sistema de movimentação, optamos por utilizar um tubo deslizante vedado por dois *O'rings* comprimidos. A região entre os *O'rings* fica conectada ao bombeamento primário da câmara. Dessa forma temos um bombeamento diferencial nesta junta deslizante, como visto na Figura 20, reduzindo quaisquer possíveis vazamentos a níveis insignificantes. Este sistema de movimentação é similar aos utilizados na máquina original de Haberland (1) e em Lyon por Hillenkamp (28).

Cada *sputtering* foi montado em sua flange de movimentação, podemos assim tirar o sistema de movimentação juntamente com o *sputtering* para fazer a troca.

Para que possamos definir a energia média inicial do nosso feixe de partículas, precisamos permitir a aplicação de um potencial elétrico na região onde as partículas são formadas, ou seja, na câmara de agregação. Para isso isolamos a “camisa” refrigerada com o auxílio de

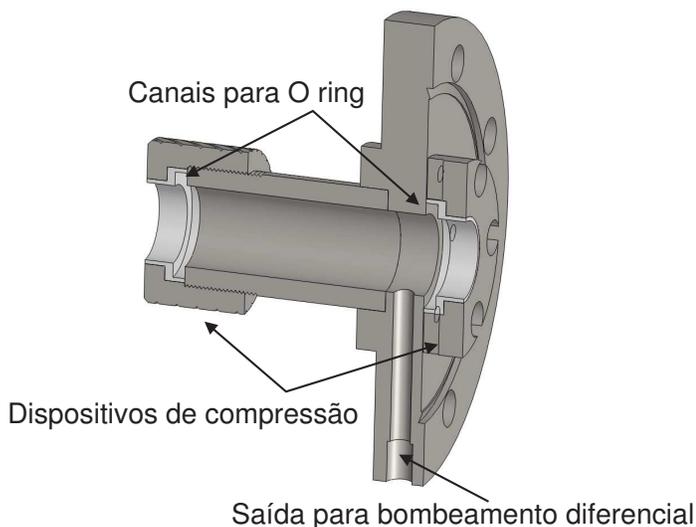


Figura 20: Sistema de movimentação. O tubo onde o *sputtering* é fixado, desliza comprimido por dois O’rings, com bombeamento diferencial entre eles.

buchas e arruelas de teflon[®]. Esse pescoço de isolamento elétrico também funciona como isolamento térmico, diminuindo o consumo de LN.

A terceira parte da câmara de agregação é a região onde teremos a formação das partículas. Essa consiste de uma “camisa” refrigerada por LN para a termalização das partículas. Na saída dessa câmara temos um diafragma, podemos assim controlar o diâmetro da abertura de saída da “camisa” refrigerada.

Por fim, em volta da câmara de agregação, temos a câmara de bombeamento, aqui temos conexões para duas bombas turbomoleculares (CF100). Uma conexão para o passante linear de controle da abertura da íris (CF16) e uma flange CF100 para conexão com as outras câmaras do equipamento, e outras flanges para passantes elétricos e outros.

O potencial a que for submetida a câmara de agregação irá definir a energia média do feixe de clusters. Como desejamos um feixe com energia da ordem de 100 eV, precisamos de uma fonte de alimentação com essa finalidade.

Temos então, como parâmetros de controle sobre a distribuição de tamanhos das partículas:

1. Potência do bombardeamento do alvo no *magnetron*
2. Fluxo de argônio

3. Fluxo de hélio
4. Comprimento da região de agregação
5. Diâmetro do diafragma da câmara de agregação

3.3 Lentes Eletrostáticas

O projeto das lentes eletrostáticas (LE) foi desenvolvido visando os seguintes objetivos:

1. Focalizar o feixe de íons
2. Retirar as partículas neutras do feixe
3. Filtrar as partículas em energia possibilitando um melhor *soft-landing* e menor dispersão em massa
4. Atuar como impedâncias para o fluxo de gás

As LE consistem de uma série de eletrodos de simetria cilíndrica, com pequenas aberturas, nas quais serão aplicados diferentes potenciais elétricos desviando as partículas carregadas.

Para focalização do feixe temos atualmente três lentes tipo *Einzel*, que consistem de três eletrodos. O primeiro e o último tipicamente ficam aterrados, enquanto o eletrodo central é levado a tensões da ordem da energia do feixe. Temos um diagrama do funcionamento da lente *Einzel* na Figura 21(a).

A geometria simétrica para lentes *Einzel* apresenta um alto grau de aberração esférica e atua sempre como uma lente convergente, independentemente das polaridades do potencial ou das cargas dos íons. Por isso optamos por uma geometria assimétrica (29, 30), que apresenta um menor coeficiente de aberração esférica, e quando o sinal do potencial é oposto ao dos íons, atua como lente divergente, permitindo uma maior liberdade no ajuste dos potenciais.

No eletrodo de entrada da primeira lente *Einzel* adicionamos um *Skimmer*, para colimar a mistura de gás inerte e nano-agregados, e amenizar efeitos de turbulências em grandes fluxos de gás.

O elemento escolhido para retirar as partículas neutras do feixe, uma *Bessel-Box*, também atua como filtro em energia para as partículas carregadas. A *Bessel-Box* também consiste de

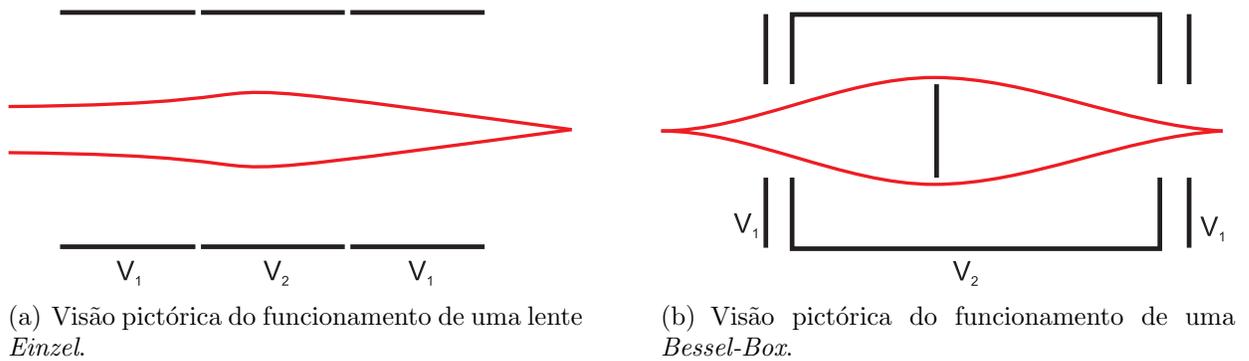


Figura 21: Diagramas do funcionamento das lentes eletrostáticas.

três eletrodos com o primeiro e o último tipicamente aterrados, porém o eletrodo central é bem diferente. Neste existe um anteparo, como visto na Figura 21(b), alinhado com as aberturas de entrada e saída do componente óptico, e a aplicação do potencial tem como objetivo fazer com que as partículas carregadas desviem do anteparo. A geometria da *Bessel-Box* que usamos foi baseada no artigo de Craig e Durrer (31).

Para possibilitar a otimização das geometrias dos eletrodos, das distâncias entre as lentes e dos potenciais aplicados, fizemos uso de um programa comercial, já bem estabelecido, para o cálculo de potenciais elétricos e magnéticos e simulação de trajetória de íons, o SimIon (32). As otimizações foram feitas através da simulação de um feixe de íons paralelo. O resultado das simulações com os potenciais e geometrias otimizados para as primeiras lentes pode ser visto na Figura 22.

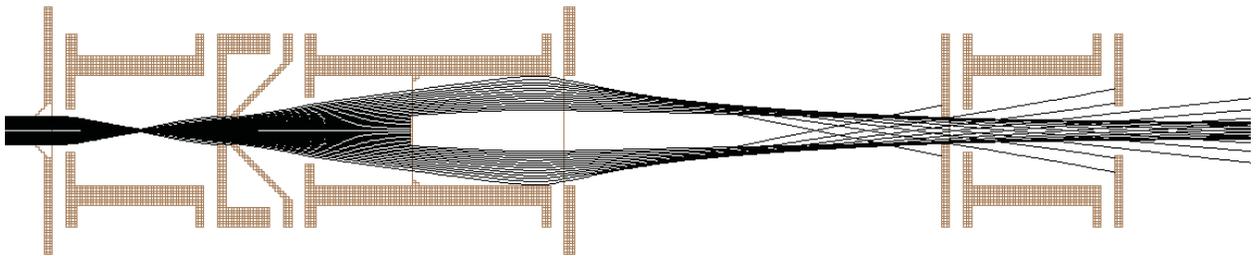


Figura 22: Trajetória dos íons simulada pelo SimIon.

Construímos então três blocos de lentes. No primeiro bloco temos uma lente *Einzel* e uma *Bessel-Box*, e o segundo e terceiro consistem apenas de uma lente *Einzel*.

No eletrodo de entrada da primeira *Einzel* temos um encaixe para a colocação do *Skimmer*. Foram feitos *Skimmers* com diferentes diâmetros de abertura para serem utilizados em

diferentes regimes de fluxo de gás.

O projeto e construção das LE apresentam alguns desafios, dentre os quais os maiores dizem respeito ao alinhamento entre as peças do conjunto de lentes, à separação e ao isolamento elétrico entre as mesmas e ao alinhamento entre as lentes e as câmaras.



Figura 23: Visão em corte de uma das câmaras de lentes.

Visto que a forma da parte externa dos eletrodos não altera os campos internamente, esta foi então superdimensionada, de forma a oferecer uma maior resistência à passagem de gás. Também adicionamos anéis de teflon para permitir a passagem de gás apenas pelo interior das lentes.

Temos ainda, nas faces de cada uma das peças, três furos com 120° entre si. Esses furos servem como assento para esferas de precisão. Foram utilizadas esferas de vidro com $6,350 \pm 0,025$ mm de diâmetro. Com isso garantimos o alinhamento, o espaçamento e o isolamento elétrico entre os eletrodos.

Cada um dos blocos é mantido unido por três barras cilíndricas fixadas no primeiro e no último eletrodo de cada bloco pressionando-os um contra o outro. Essas barras são então apoiadas sobre os suportes em meia lua existentes nas câmaras, ou nas flanges, como mostrado na Figura 23, alinhando dessa forma o bloco de lentes com a respectiva câmara.

3.4 Espectrômetro de Massa por Tempo de Vôo

A primeira versão do nosso TOFMS consistia essencialmente de um pulsador de 5 *KV*, um defletor, um tubo de vôo de 1 metro de comprimento e um par de *Micro-Channel Plates* (MCP's), montados em uma direção ortogonal ao eixo principal do equipamento. A geometria ortogonal foi escolhida por permitir que possamos obter espectros de massa sem a necessidade de desviar completamente o feixe. Com isso podemos verificar a distribuição de massa mesmo durante a deposição, de forma a poder corrigir flutuações da fonte de agregados.

Os testes iniciais do TOFMS deixaram claro que toda a eletrônica de detecção estava funcionando corretamente. Entretanto, os resultados, Figura 24, foram bastante insatisfatórios no quesito resolução, que ficou por volta de uma parte em 2,5, enquanto espectrômetros comerciais, com geometrias especiais, chegam a atingir uma parte em 10^5 . Dado que pretendemos trabalhar com partículas de até 100 átomos, aproximadamente, é interessante que tenhamos uma resolução por volta de uma parte em 100.

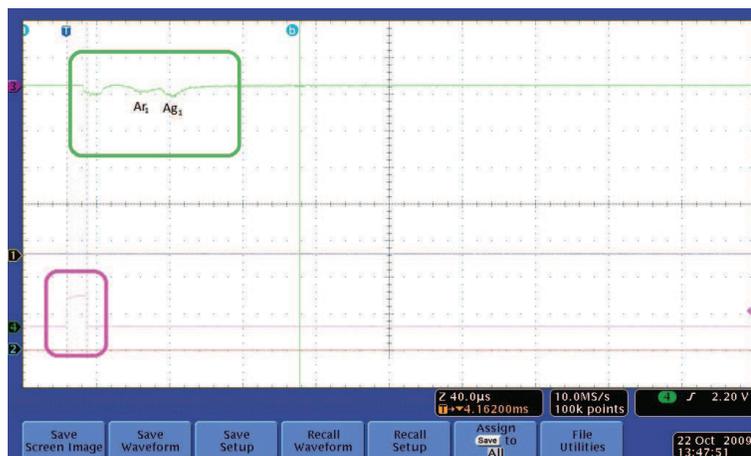


Figura 24: *Snapshot* do osciloscópio, onde podemos ver os picos referentes a Ar_1 e Ag_1 . Entretanto, apesar das massas serem bem diferentes existe uma sobreposição dos picos. Em verde temos o espectro e em rosa o pulso de *trigger*.

Para solucionar esse problema, redesenhamos o TOFMS adotando duas grandes modificações. A primeira foi o aumento do comprimento da região de aceleração (*Kicker*), de ≈ 4 cm para ≈ 11 cm (Figura 25), reduzindo a dispersão em energia provocada pela dispersão espacial inicial das partículas. Também optamos por fazer a aceleração das partículas em dois estágios, como mostrado na Figura 26, onde apenas no primeiro estágio a dispersão espacial das partículas provoca dispersão em energia. O tipo de geometria escolhida é a de Wiley-

McLaren (33) com alterações sugeridas por de Heer (34). Para a escolha dos comprimentos, e para análise dessas modificações, foram feitos cálculos e simulações, de acordo com (34, 35), de forma a garantir que a eficiência desejada fosse alcançada. Essas modificações, em uma situação ideal, sem defeitos de construção e para um feixe perfeitamente paralelo, deveriam ser capazes de levar à resolução para cerca de uma parte em mil.

Na antiga geometria do TOFMS, podíamos distinguir apenas duas regiões, como apresentado na Figura 26. A região I (≈ 4 cm), onde as partículas eram aceleradas e a região II, livre de campo (≈ 115 cm), onde as partículas se separam temporalmente.

No novo desenho temos quatro regiões, Figura 26. A região I continua sendo uma região de aceleração, mas agora aplicamos apenas um potencial de extração (≈ 11 cm). Como a região está mais longa, e o potencial aplicado é mais baixo que na geometria antiga, a dispersão em energia que temos é bem menor. A região II é “livre de campo”, e serve para reduzir os efeitos da dispersão espacial do feixe (≈ 8 cm) bem como nos dá espaço para a colocação de um defletor. Na terceira região temos um campo elétrico intenso, é aqui onde as partículas ganham a maior parte da energia (≈ 3 cm). Como todas as partículas percorrem exatamente a mesma distância nessa região, continuamos apenas com a dispersão de energia inicial do feixe mais a acrescentada na região I. Na região IV, livre de campo, temos a separação temporal das partículas.

É importante mencionar nesse ponto que as mudanças na geometria representaram um desafio a parte. Precisávamos otimizar as distâncias e estruturas de forma a melhorar a resolução, mas tínhamos que fazer com que a nova construção coubesse nas câmaras que já existiam. Para atingir esse objetivo tivemos que optar por estruturas que não podem ser montadas fora da câmara e posteriormente colocadas em posição, elas tem de ser montadas

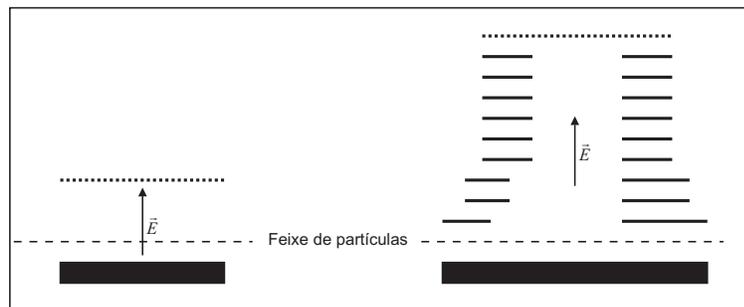


Figura 25: Primeira região de aceleração do TOFMS. Geometria antiga à esquerda e nova à direita.

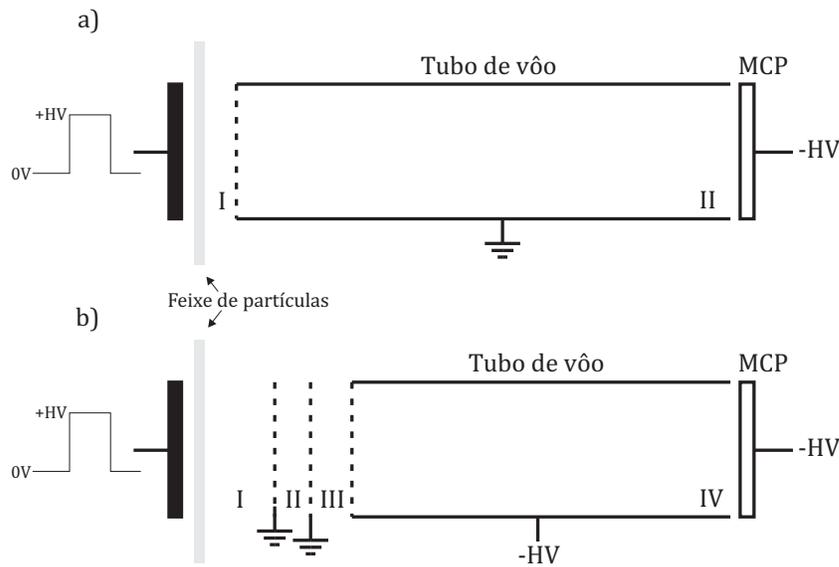


Figura 26: Diagramas esquemáticos do funcionamento do espectrômetro de massa por tempo de voo e as regiões conforme podemos subdividi-las. Em a) a antiga geometria e em b) a nova.

diretamente dentro da câmara, aproveitando todo o espaço disponível.

O par de MCP's de que consiste o detector do TOFMS apresenta um ganho de corrente de até 10^6 , e precisa ser alimentado com tensões de até 5000 V. Para uma operação com pouco desgaste, o detector deve ser mantido em pressões inferiores a 10^{-6} mbar, pois em pressões superiores o risco de formação de arcos elétricos é alto, devido às altas tensões envolvidas. A saída das MCP's é então conectada em um pré-amplificador de alta frequência da ORTEC® modelo VT120, que apresenta um ganho de 20. Após isso o sinal é adquirido com o uso de um osciloscópio e acumulado em um computador com um *software* em LabView.

A presença do defletor, mostrado na Figura 27(c), se deve ao fato de que as partículas serão aceleradas a energias da ordem de 100 eV ao longo do eixo do experimento e no máximo 5000 eV na direção perpendicular ao eixo, para dentro do tubo de voo do TOFMS. Como a velocidade das mesmas é função da raiz da energia pela qual foram aceleradas, teremos que a velocidade vertical será no máximo 7 vezes maior que a horizontal, porém o tubo de voo é dez vezes maior verticalmente que horizontalmente. Dessa forma, sem o defletor, todas as partículas acabariam atingindo as paredes da câmara.

Este defletor cria um campo elétrico em uma região que idealmente deveria ser livre de campo. De fato, o campo produzido apesar de majoritariamente perpendicular à trajetória de

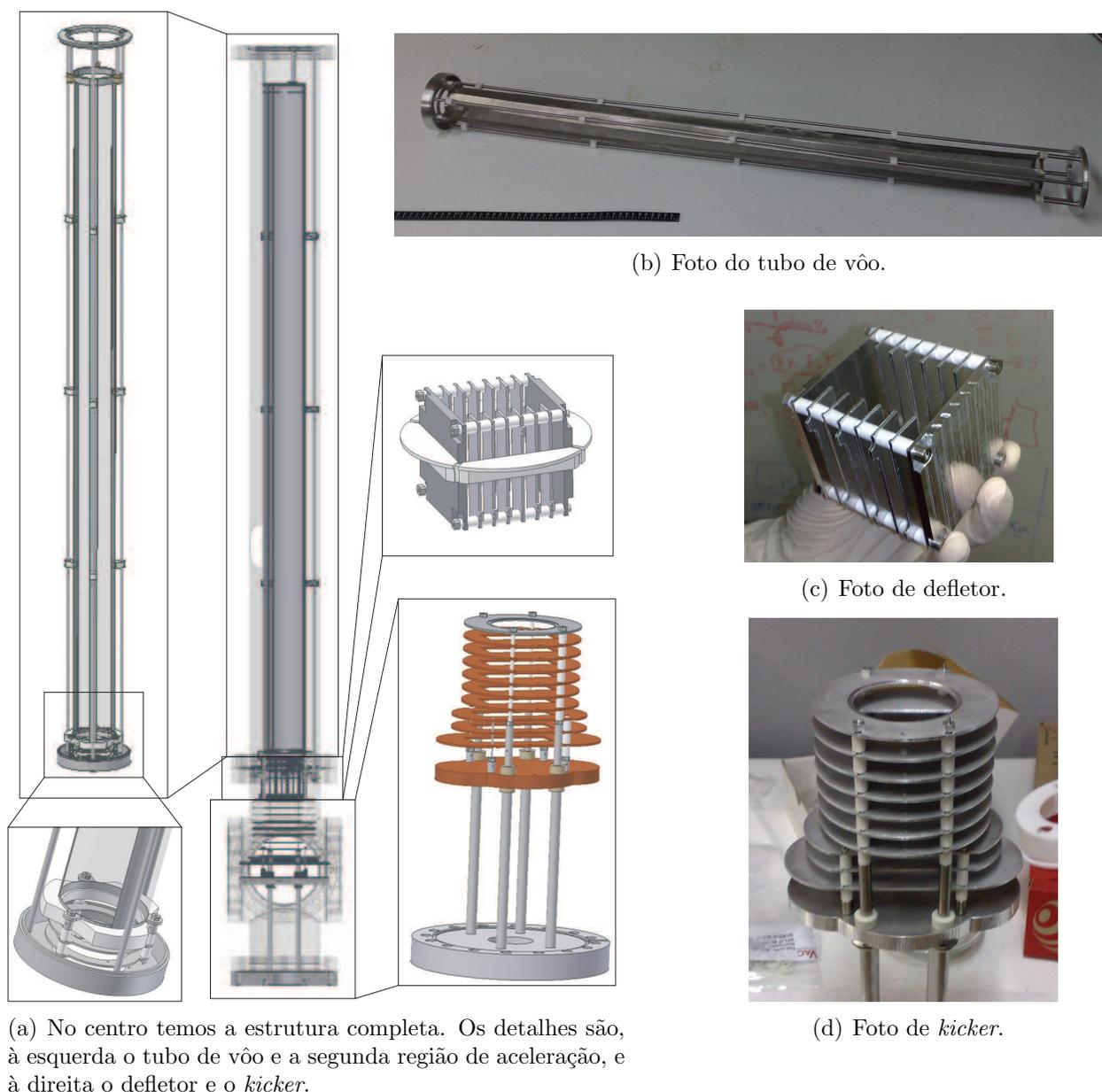


Figura 27: Projeto e fotos do novo espectrômetro de massa por tempo de vôo.

“vôo” dos íons, acaba por reduzir significativamente a resolução do espectrômetro, e portanto devemos esperar um resultado abaixo do 1 : 1000 encontrado nas contas da situação ideal.

Para o funcionamento do TOFMS foram desenvolvidas fontes capazes de gerar tensões de 0 a ± 5000 V e 0 a ± 1000 V, para as MCP's e segundo estágio de aceleração, e para o *kicker*, respectivamente. Para alimentar o defletor construímos uma fonte com duas saídas simétricas, de 0 a ± 500 V.

3.5 Sistema de Vácuo

Magnetron sputterings precisam de pressões entre 10^{-3} e 10^{-1} mbar para operar normalmente, enquanto o TOFMS precisa de pressões inferiores a 10^{-6} mbar para minimizar a deterioração do detector. Também é interessante que tenhamos pressões inferiores a 10^{-6} mbar na câmara de deposição, para garantir a qualidade das amostras produzidas, minimizando a contaminação por impurezas.

O gradiente de pressão pode ser garantido através do uso da estratégia de bombeamento diferencial. Ao invés de utilizarmos uma única e grande bomba de vácuo no instrumento, temos algumas bombas pequenas ao longo do experimento. Precisamos ainda, apesar das câmaras serem abertas umas para as outras, adicionar elementos de impedância entre as bombas, para aprimorar o vácuo diferencial. As lentes eletrostáticas funcionam muito bem com esse intuito, pois consistem essencialmente de pequenas aberturas e anteparos que estarão ao longo do equipamento.

O projeto do sistema de vácuo foi feito em pequenos módulos (câmaras de vácuo), para facilitar a manutenção, manuseio e possibilitar modificações e futuras implementações. As partes do sistema correspondem ao visto anteriormente na Figura 13.

Também visamos o desenvolvimento de um equipamento cujas dimensões sejam inferiores às de equipamentos semelhantes, com o intuito de aumentar a eficiência e diminuir a necessidade de bombeamento de vácuo e o consumo de material. Um equipamento com dimensões convencionais pode ser visto em (6). Para tanto, um dos maiores desafios a ser vencido é o gradiente de pressão que deve existir na câmara de vácuo.

Conectado ao equipamento temos:

1. Nove bombas turbomoleculares totalizando 1320 l/s.
2. Cinco bombas mecânicas totalizando 68 m³/h.
3. 7 sensores de vácuo, entre MicroPiranis/Piezos e cátodos frios.
4. Um analisador de gás residual, modelo *MicroPole Plasma Guard*, produzido pela **HORIBASTECH**.
5. Um analisador de gás residual, modelo *e-Vision2*, da empresa MKS.

6. Vários passantes elétricos para as lentes eletrostáticas, TOFMS, entre outros.

3.5.1 Bombeamento Diferencial

Como vimos anteriormente, precisaremos de pressões de até 10^0 mbar na câmara de agregação, enquanto que para o funcionamento do TOFMS precisamos de pressões inferiores a 10^{-6} mbar. Também pretendemos que em uma futura câmara de deposição tenhamos pressões entre 10^{-6} e 10^{-10} mbar, dependendo apenas da necessidade de pureza que desejarmos na amostra depositada.

Por esses motivos adotamos uma estratégia de bombeamento diferencial, que deverá permitir uma queda de pressão de pelo menos cinco ordens de grandeza ao longo de aproximadamente 50 cm do instrumento.

3.5.2 Cálculo de fluxos e Condutâncias

Para que possamos fazer os cálculos necessários para estimar as pressões que teremos, iremos antes apresentar algumas definições. Precisamos descrever o fluxo de gás e a forma como a geometria atua dificultando a sua passagem. Para tanto, descreverei no que segue o formalismo que foi utilizado, que pode ser encontrado na referência (7).

Consideremos um trecho de um tubo atravessado por um fluxo Q , com uma pressão P em uma dada seção transversal, como mostrado na Figura 28. Nesta seção transversal, temos

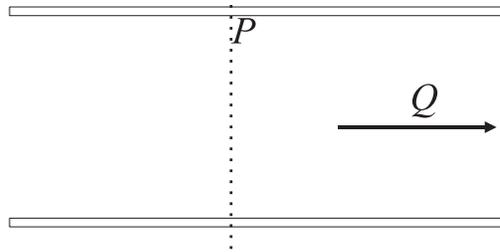


Figura 28: Diagrama de tubo com fluxo Q e pressão P na seção transversal (7).

o escoamento de um volume de gás ΔV em um intervalo de tempo Δt . Chamaremos então de velocidade de bombeamento, S , a relação

$$S = \frac{\Delta V}{\Delta t} \quad (3.1)$$

calculada na secção transversal em questão. Podemos definir então, como fluxo ou vazão da massa de gás, o produto da pressão pela velocidade de bombeamento, $Q = PS$. Portanto,

$$Q = P \frac{\Delta V}{\Delta t} \text{ [mbar]} . \quad (3.2)$$

Normalmente a velocidade de bombeamento é medida em l/s (litros por segundo), enquanto o fluxo é dado em mbar.l/s.

Entretanto, para que se estabeleça um fluxo de gás, é necessária a existência de uma diferença de pressão. Se considerarmos duas secções transversais, A e B , na entrada e na saída do tubo, respectivamente, onde teremos pressões P_A e P_B , o gás então irá fluir da maior para a menor pressão. Dessa forma, podemos definir a condutância entre A e B como a razão entre o fluxo de gás e a diferença de pressão, isso é:

$$C_{AB} = \frac{Q}{P_A - P_B} . \quad (3.3)$$

A condutância também é dada normalmente em l/s.

Aqui podemos definir também a impedância, como o inverso da condutância $\frac{1}{C_{AB}} = Z_{AB} = \frac{P_A - P_B}{Q}$. Dessa forma podemos estabelecer facilmente uma comparação com circuito elétricos, onde a impedância equivale à resistência, a diferença de pressão equivale à diferença de potencial e o fluxo de gás à corrente.

A maior parte do equipamento deverá funcionar com pressões inferiores a 10^{-3} mbar. Portanto, nessas regiões, teremos um regime de escoamento molecular, que é caracterizado quando o livre caminho médio do gás é maior que as dimensões das câmaras.

Nesse regime de escoamento, para o argônio a 20°C , podemos usar as seguintes relações:

$$C_a \approx 9,85A \quad ; \text{ para uma abertura de espessura zero e área } A, \quad (3.4)$$

$$C_t \approx \frac{30,93D^3}{3L + 4D} \quad ; \text{ para um tubo de comprimento } L \text{ e diâmetro } D, \quad (3.5)$$

onde a área A é dada em cm^2 , os comprimentos L e D em cm, e as condutâncias C_a e C_t em l/s.

Na câmara de agregação, deveremos ter pressões de até 10^0 mbar, portanto o escoamento

pela íris se dará de forma viscosa. Então, a condutância da íris pode ser escrita como:

$$C_v \approx 20A \quad ; \text{ para uma abertura de área } A \text{ no regime viscoso,} \quad (3.6)$$

onde a área A está em cm^2 e a condutância em l/s . É preciso salientar que esta equação é válida para o limite em que a razão entre as pressões, das câmaras conectadas pela condutância C_v , é inferior a 0,1.

Para o cálculo das condutâncias dos blocos de lentes, precisamos também de informações sobre o acoplamento de condutâncias em série e em paralelo. Aqui, de forma semelhante aos

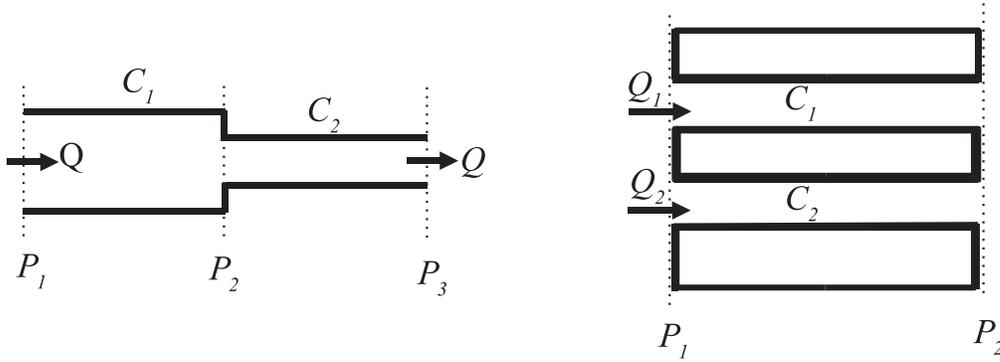


Figura 29: Fluxos de gás em tubos em série e em paralelo.

circuitos elétricos, podemos facilmente observar com o auxílio da Figura 29 que:

$$\frac{1}{C_s} = \frac{1}{C_1} + \frac{1}{C_2} + \dots + \frac{1}{C_n} ; \text{ em série,} \quad (3.7)$$

$$C_p = C_1 + C_2 + \dots + C_n ; \text{ em paralelo.} \quad (3.8)$$

Utilizando as equações (3.5), (3.7) e (3.8), calculamos as condutâncias dos dois blocos de lentes eletrostáticas e encontramos os valores apresentados na tabela 1, onde C_L é a condutância do primeiro bloco de lentes, C_C a do segundo e C_{TOF} a condutância entre a conexão central e a bomba do tubo de vôo do TOFMS (Figura 13).

Condutâncias	Valores calculados
C_L	1,8 l/s
C_C	2,9 l/s
C_{TOF}	16 l/s

Tabela 1: Valores estimados de condutâncias.

3.5.3 Estimativas das Pressões

Estimamos inicialmente $Q_T = 100$ sccm (*Standart cubic centimeter per minute*) $\approx 1,69$ mbar.l/s como sendo o fluxo de gás admitido no sistema através da câmara de agregação. Assumindo que a equação (3.6) será válida, e utilizando a equação (3.3), observamos que, para atingirmos uma pressão de 10^0 mbar na câmara de agregação, precisaríamos de uma abertura de $\approx 3,3$ mm de diâmetro na íris. Visto que esse valor está dentro das especificações da íris, prosseguimos com as estimativas.

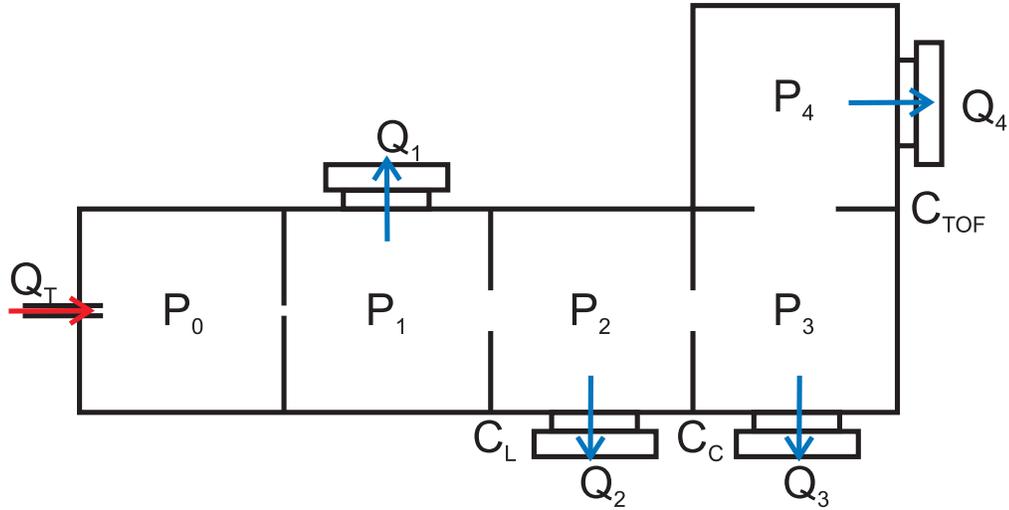


Figura 30: Esquema pictórico do bombeamento diferencial.

Montamos então um diagrama simplificado do sistema, visto na Figura 30, o qual utilizamos para montar o sistema de equações.

As velocidades de bombeamento totais nominais, das bombas turbomoleculares que utilizamos em cada estágio, pode ser observada na tabela 2. Também encontramos na mesma tabela os valores considerados, dado que no segundo e no quarto estágio as bombas estão montadas em tubos que limitam a eficiência das mesmas. O cálculo dessas velocidades consideradas é feito através do acoplamento em série da condutância do tubo com a velocidade nominal da bomba.

Portanto, podemos escrever a partir das equações (3.1) e (3.2):

$$Q_1 = S_1 P_1 ; Q_2 = S_2 P_2 ; Q_3 = S_3 P_3 ; Q_4 = S_4 P_4 . \quad (3.9)$$

Velocidades de bombeamento	Nominal	Considerada
S_1	470 l/s	470 l/s
S_2	80 l/s	56,1 l/s
S_3	400 l/s	400 l/s
S_4	210 l/s	99,3 l/s

Tabela 2: Velocidades de bombeamento em cada estágio.

Utilizando a equação (3.3), também podemos escrever:

$$P_1 - P_2 = \frac{Q_{12}}{C_L} ; P_2 - P_3 = \frac{Q_{23}}{C_C} ; P_3 - P_4 = \frac{Q_{34}}{C_{TOF}} ; \quad (3.10)$$

E ainda, dado que todo o gás que entra em um estágio deve ser bombeado ou passar para o próximo estágio, temos:

$$Q_T = Q_1 + Q_{12} ; Q_{12} = Q_2 + Q_{23} ; Q_{23} = Q_3 + Q_{34} ; Q_T = Q_1 + Q_2 + Q_3 + Q_4 . \quad (3.11)$$

Pressão	Valores calculados
P_0	$1,0 \cdot 10^{-0}$ mbar
P_1	$3,6 \cdot 10^{-3}$ mbar
P_2	$1,1 \cdot 10^{-5}$ mbar
P_3	$7,5 \cdot 10^{-7}$ mbar
P_4	$1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar

Tabela 3: Valores de pressões estimadas.

Resolvendo o sistema das equações (3.9), (3.10) e (3.11) com os valores da Tabela 1, encontramos os valores para as pressões listados na Tabela 3, com $Q_T = 100$ sccm e o diâmetro da abertura de íris igual a 3,3 mm:

Pelos valores estimados, apresentados na Tabela 3, podemos observar que, para essas condições de fluxo e pressão na câmara de agregação, deveríamos obter as pressões necessárias para operação do equipamento. Na verdade deveríamos ser capazes de admitir um fluxo 10 vezes maior do que o valor que acreditávamos ser suficiente.

4 *Caracterizações e Discussões*

Explanaremos, no que segue, a respeito da caracterização dos equipamentos desenvolvidos e construídos, os quais estão mostrados na Figura 31. Explicaremos a forma como as medidas foram feitas, e então os resultados serão apresentados e discutidos.

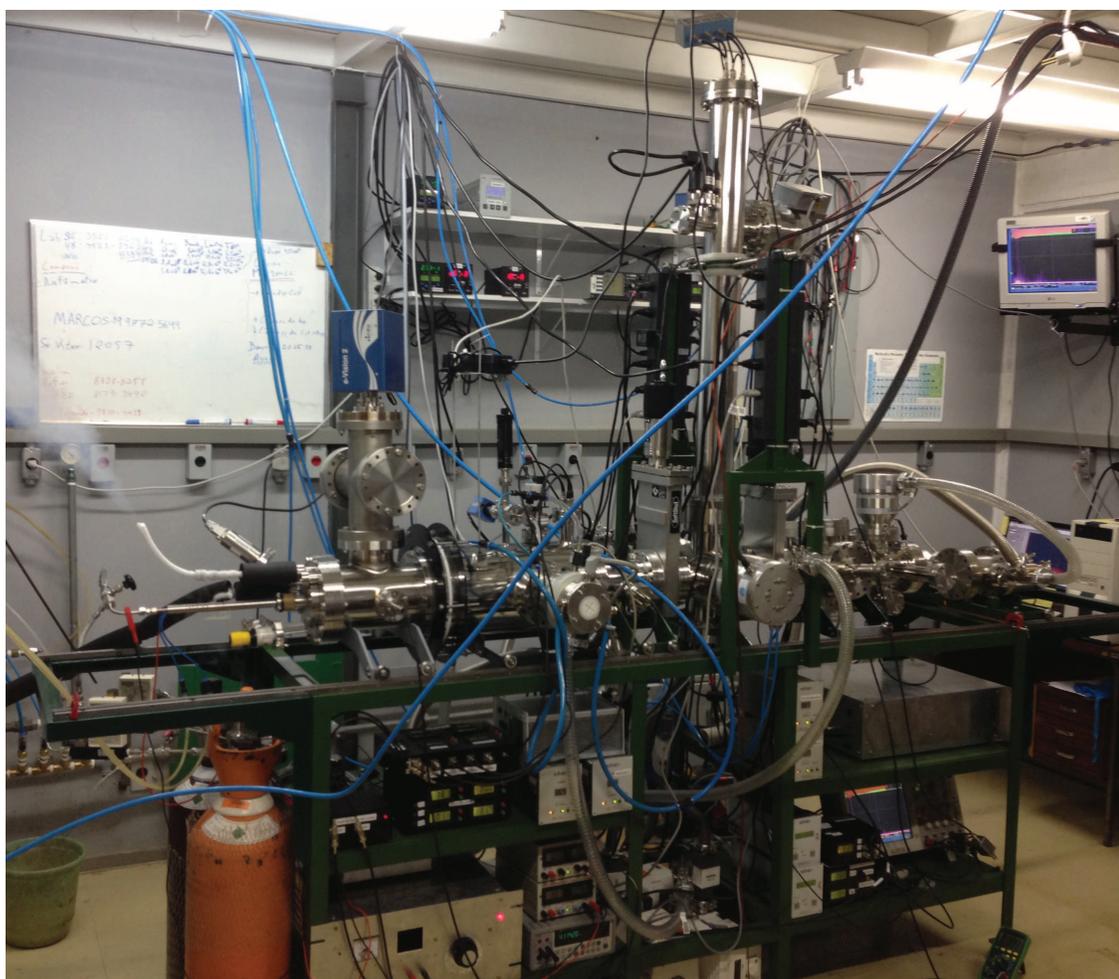


Figura 31: Foto do equipamento construído.

A ordem da discussão que se segue foi baseada no fato de que componentes devem funcionar para que a caracterização dos próximos sejam possíveis. Por isso começamos com o sistema de vácuo, necessário para o funcionamento de toda a máquina, depois tratamos do espectrômetro de massa por tempo de voo, que nos permite caracterizar os outros sistemas do equipamento.

4.1 Sistema de vácuo

Como já foi citado, o funcionamento do equipamento como um todo implica na necessidade de um bombeamento diferencial. Isso se deve ao fato de que precisaremos de pressões de até 10^0 mbar para promover a agregação das partículas enquanto teremos pressões inferiores a 10^{-6} mbar no espectrômetro de massa por tempo de voo. Portanto, fizemos medidas para analisar a pressão final e o bombeamento diferencial, e comparamos com as estimativas feitas na seção 3.5.3.

As análises do sistema de vácuo foram baseadas nas medidas de pressão dos 4 sensores que tínhamos a disposição. Reproduzimos aqui a Figura 30 como Figura 32, de forma a facilitar a compreensão das informações. Para essa etapa, conectamos um sensor de baixo vácuo ($10^3 - 1 \cdot 10^{-3}$ mbar) à região interior da câmara de agregação (P_0), um sensor *Full Range* ($10^3 - 5 \cdot 10^{-9}$ mbar) foi colocado na região de bombeamento da câmara de agregação (P_1), enquanto outros dois sensores de cátodo frio foram conectados um na câmara de lentes (P_2) e o último no tubo de voo do TOFMS (P_4). A pressão P_3 não foi medida devido à inexistência de “portas” disponíveis na região em questão.

Pressão	Valores medidos
P_0	$< 1,00 \cdot 10^{-5}$ mbar
P_1	$4,8 \cdot 10^{-8}$ mbar
P_2	$6,8 \cdot 10^{-8}$ mbar
P_3	não medida
P_4	$2,5 \cdot 10^{-9}$ mbar

Tabela 4: Valores medidos das pressões finais.

As medidas de pressão final apresentadas na Tabela 4 foram obtidas após 72 horas de bombeamento. Esses valores foram obtidos sem o aquecimento da câmara de vácuo durante o período supra-mencionado. Com isso, nem mesmo a pressão P_4 irá influenciar significati-

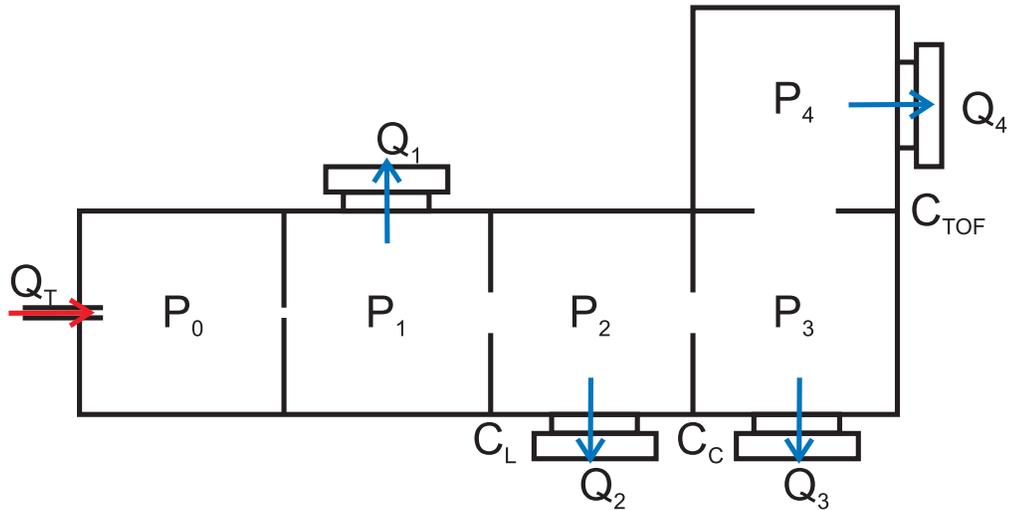


Figura 32: Esquema pictórico do bombeamento diferencial.

vamente o resultado para as medidas de bombeamento diferencial, pois mesmo estando no estágio mais crítico do bombeamento, o seu valor ainda é mais de duas ordens de grandeza inferior ao estimado para a pressão de operação, como pode ser visto na Tabela 5.

4.1.1 Bombeamento Diferencial

Todas as medidas do sistema de vácuo foram efetuadas após uma etapa de bombeamento. Essa etapa consistiu em deixar o sistema ligado, sem admissão de gás, durante não menos que doze horas. Dessa forma a pressão final tem pouca influência sobre os resultados do bombeamento diferencial.

Após a etapa de bombeamento, iniciamos a admissão de gás. O fluxo de gás Q_T entrando no sistema foi então regulado para 100 sccm de Argônio e a abertura da íris foi regulada para a menor abertura possível, cerca de $\phi = 2,5$ mm, assim teremos a informação sobre máxima pressão na câmara de agregação.

Pressão	Valores calculados	Valores medidos
P_0	$1,0 \cdot 10^{-0}$ mbar	$6,7 \cdot 10^{-1}$ mbar
P_1	$3,6 \cdot 10^{-3}$ mbar	$3,4 \cdot 10^{-3}$ mbar
P_2	$1,1 \cdot 10^{-5}$ mbar	$3,3 \cdot 10^{-4}$ mbar
P_3	$7,5 \cdot 10^{-7}$ mbar	não medida
P_4	$1,0 \cdot 10^{-7}$ mbar	$1,3 \cdot 10^{-6}$ mbar

Tabela 5: Valores de pressões estimadas e medidas.

Para atingirmos a pressão de $P_0 = 6,7 \cdot 10^{-1}$ mbar com um fluxo de 100 sccm, precisamos ajustar o diâmetro da abertura de íris para $\approx 2,5$ mm, ao invés dos 3,3 mm previstos na seção 3.5.3, e ainda assim obtivemos uma pressão abaixo da esperada. Devemos isso a alguns fatores, entre eles a não validade exata da equação que utilizamos para fazer a estimativa, entretanto os resultados estão na ordem de grandeza esperada.

De acordo com a Tabela 5, observamos uma pressão P_1 muito próxima à estimada. Acreditamos que a geometria da câmara nos permite tirar o máximo proveito das bombas, e o resultado um pouco inferior ao esperado nos sugere que uma parcela maior do que a esperada do gás está passando para o estágio seguinte de bombeamento.

A passagem de um percentual maior do gás para o segundo estágio justificaria a pressão mais de uma ordem de grandeza superior à estimada em P_2 . A explicação para isso é que a alta pressão, $6,7 \cdot 10^{-1}$ mbar, no interior da câmara de agregação, gera um fluxo de gás direcional na íris, que está alinhada às lentes. Portanto, os cálculos da condutância do primeiro bloco de lentes, que consideraram um fluxo molecular, não direcional, não corresponderam à realidade, nos levando a esse aumento na pressão P_2 .

Dado o aumento na pressão P_2 , era de se esperar um aumento de mesma ordem nas pressões P_3 e P_4 . Apesar de não termos a informação sobre a pressão P_3 , o resultado de P_4 nos mostra que a partir da segunda câmara de lentes o bombeamento diferencial funcionou como esperado, induzindo uma queda de pressão de mais de três ordens de grandeza entre P_2 e P_4 .

Através dos resultados obtidos, observamos que conseguimos uma redução na pressão, de aproximadamente 5 ordens de grandeza, ao longo de menos de 1 m do equipamento. Esse gradiente de pressão nos permitiu operar o equipamento, e testar todos os outros sistemas.

Apesar de já sermos capazes de utilizar a máquina, gostaríamos de ter uma amplitude maior no regime de fluxo de gás. Os fluxômetros de gás de que dispomos permitem o controle de fluxo de até 400 sccm, ou seja, estamos utilizando 1/4 do gás de arraste que poderíamos.

De forma a ampliar o uso do equipamento e melhorar o arraste das partículas com um maior fluxo de gás, já estamos prevendo algumas modificações na câmara do segundo estágio de bombeamento, onde temos P_2 . Essas modificações permitirão o aumento da velocidade de bombeamento, onde hoje temos apenas 80 l/s, bem como aumentarão a eficiência do bombeamento. Esperamos uma melhora por até um fator 5 com essas alterações, o que deveria

permitir a admissão de até 500 sccm de gás, ultrapassando o limite dos nossos fluxômetros.

4.2 Fontes de Átomos

Para caracterizar as fontes de átomos, fizemos medidas das curvas características de corrente por tensão, em diferentes pressões de operação.

Para tanto, iniciamos o procedimento evacuando a câmara de agregação a pressões inferiores a 10^{-5} mbar. A admissão de argônio era então iniciada e controlada com o auxílio do controlador de fluxo, de forma a obter a pressão desejada para a medida. Utilizamos pressões próximas a 10^{-1} mbar de argônio, pois deveremos precisar de pressões dessa ordem para possibilitar a formação dos nano-agregados (6).

Tendo a pressão entrado em equilíbrio, o fluxo de água de refrigeração era estabelecido e a fonte de tensão ligada. Para esses testes a fonte foi polarizada negativamente, de forma que o anodo era mantido no potencial do terra e o cátodo era levado a potenciais negativos.

Com a fonte ligada, a potência era elevada lentamente, até ser observada uma corrente significativa, por volta de 1 mA, indicando a presença de um plasma. Estando a corrente e a tensão estáveis, com a presença de uma descarga luminosa estável, iniciávamos as medidas de corrente e tensão, variando a potência em passos de aproximadamente 0,5 W.

Para cada valor de pressão, ajustamos os valores de I e V segundo a lei de escala $I = KV^n$ (seção 2.1.3), de forma a encontrar o parâmetro n de eficiência do aprisionamento magnético. Este valor foi então comparado com a literatura, de forma a nos mostrar se os nossos projetos apresentam comportamentos parecidos com equipamentos comerciais.

4.2.1 *Magnetron* Circular Plano

Para os testes do *magnetron* circular plano, utilizamos um alvo de prata com 99,999% de pureza, 1” de diâmetro e 0,25” de espessura.

Na Figura 33 temos algumas curvas da corrente de cátodo em função da tensão aplicada para diferentes valores de pressão, onde podemos observar uma diminuição na eficiência do aprisionamento com o aumento na pressão. Observamos ainda que os valores de n mantiveram-se entre 6,6 e 9,5, acima do típico 4.

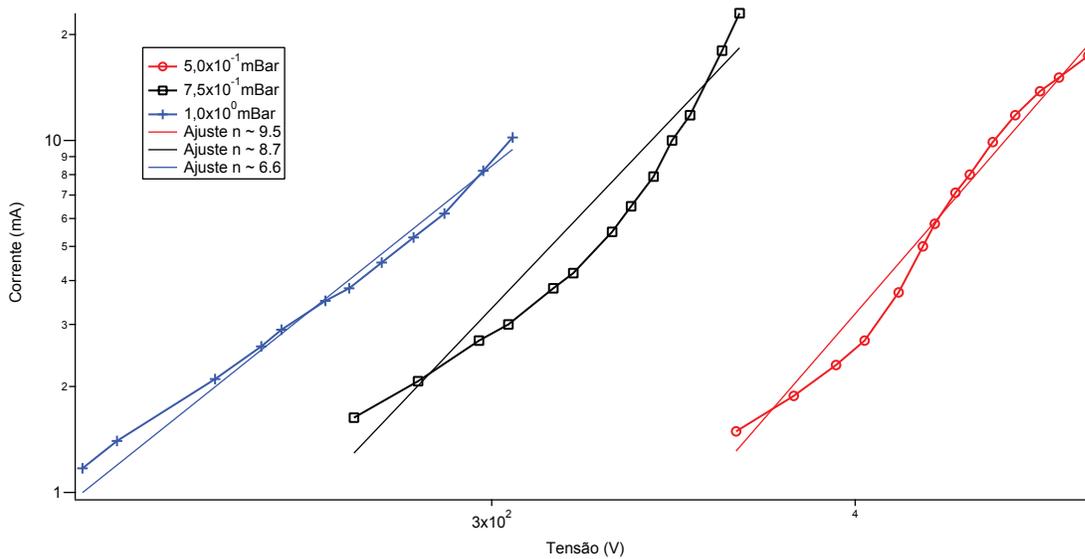


Figura 33: Curvas de corrente em função da tensão aplicada no *magnetron* circular plano, para diferentes pressões de operação.

Observamos também um grande aumento na tensão de operação do mesmo para pressões mais baixas. Esse aumento na tensão de operação pode levar não só a instabilidades e arcos mas também pode limitar a potência máxima de operação. Uma forma de se tentar resolver este possível problema é a utilização de alvos menos espessos, de cerca de 3 mm, de forma a intensificar o campo magnético, reduzindo a tensão necessária para operação. Apesar desse porém, o *magnetron* apresentou comportamento estável durante todos os testes, e foi utilizado nos testes do sistema de agregação, o que será discutido posteriormente.

Ainda não utilizamos totalmente nenhum alvo com esse *sputtering*, então ainda não temos a informação sobre o percentual do alvo que foi utilizado.

4.2.2 *Magnetron* Cilíndrico

Nos testes do *magnetron* cilíndrico utilizamos um alvo de prata composto por 3 fios trançados, também com 99,999% de pureza, cada um com 1 mm de diâmetro.

Na Figura 34, que apresenta curvas de corrente de cátodo em função da tensão aplicada, observamos o aumento da eficiência do aprisionamento magnético com aumento na pressão. Obtivemos ainda, valores bem mais altos para o parâmetro n , incluindo valor, $n = 15$, mais alto que a faixa mencionada na seção 2.1.3, que seria entre 4 e 11 (3).

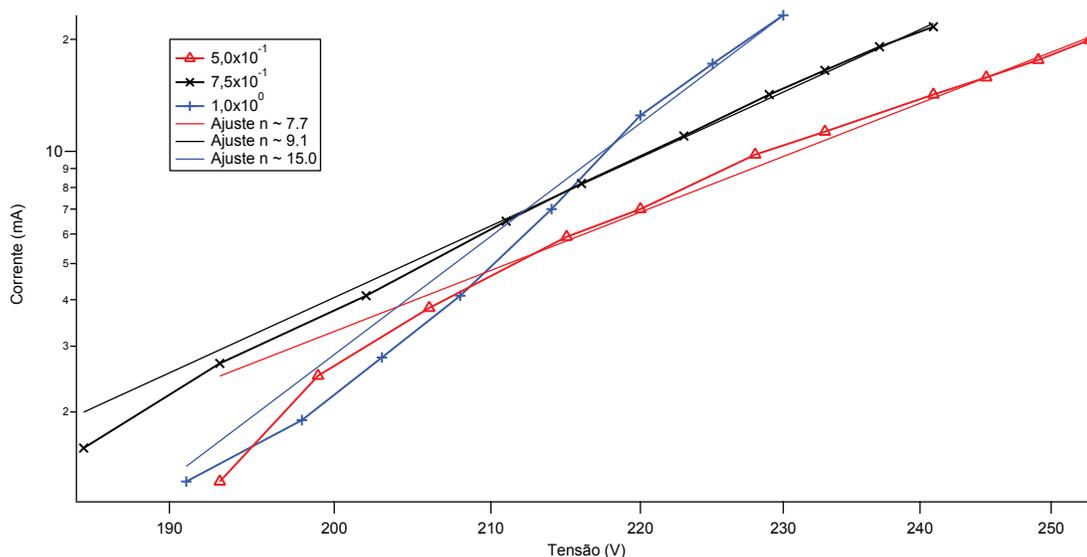


Figura 34: Curvas de corrente em função da tensão aplicada no *magnetron* cilíndrico.

Também podemos observar que a tensão de operação não sofre grandes mudanças, ficando sempre abaixo de 300 V. Essa menor tensão de operação associada ao fato de que as distâncias, entre cátodo e ânodo, são bem maiores nessa geometria, tornam esse *magnetron* extremamente estável, de forma que o aparecimento de arcos é improvável. Portanto, este *magnetron* também foi utilizado nos testes do sistema de agregação.

Até o momento, apenas um alvo de prata foi utilizado até o limite nessa geometria. A diferença de massa observada no alvo, antes e após o uso foi de aproximadamente 28,2%.

4.3 Espectrômetro de massa por tempo de vôo

Com os *magnetrons* e o bombeamento diferencial operacionais, pudemos prosseguir com os testes do espectrômetro de massa por tempo de vôo.

Os pulsos de extração do *kicker* operam em uma frequência entre 10 Hz e 110 Hz, com largura de pulso entre $11,6 \mu\text{s}$ e $1,0 \text{ms}$. Com isso, o *Duty Cycle* do mesmo fica entre 0,0116 % e 11 %, permitindo a passagem da maior parte do feixe.

Dado que o nosso espectrômetro encontra-se em configuração ortogonal, apenas uma pequena fração do feixe ($\leq 11\%$) é perdida para a obtenção do espectro. Isso nos leva a algumas características positivas e negativas. Positivamente temos o fato de que o espectro de

massa pode ser analisado mesmo durante a deposição, permitindo que qualquer instabilidade da máquina seja compensada, dessa forma sabemos exatamente a composição de nossas amostras. Já um ponto negativo é o fato de que o sinal é muito baixo, impedindo que tenhamos espectros de alta resolução em tempo real.

Para sobrepujar a baixa relação sinal/ruído do espectrômetro, todos os espectros apresentados aqui são fruto da acumulação de não menos que 250 espectros individuais, adquiridos ao longo de ≈ 5 minutos, e passaram por alguns tratamentos matemáticos para suavização das curvas.

Apesar da não obtenção de alta resolução em tempo real, o resultado obtido ainda nos permite observar mudanças de forma geral no espectro, dessa forma toda a máquina pode ser otimizada em tempo real para obtenção do tamanho de partícula desejado.

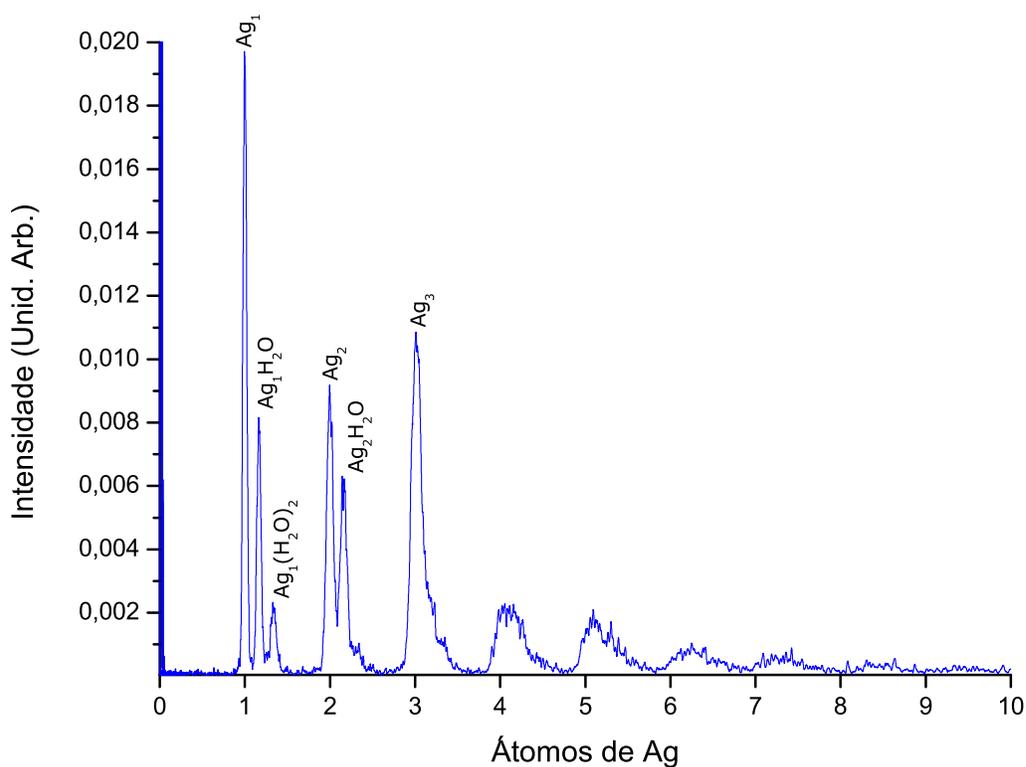


Figura 35: Espectro de massa para pequenas massas obtido com o *magnetron* cilíndrico, com contaminação.

Os primeiros bons resultados do TOF-MS, mostrados na Figura 35, nos mostraram que

tínhamos um problema de contaminação, que pode ser visto pela presença dos picos secundários, pouco depois dos picos de prata pura. A diferença de massa observada entre os picos principais e secundários é de ≈ 18 u.m.a. e ≈ 36 u.m.a., o que é compatível com uma e duas moléculas de H_2O . Voltaremos a tratar dessa contaminação na próxima seção.

Devemos lembrar que por se tratar de um espectrômetro por tempo de vôo, os dados obtidos representam picos de corrente em função do tempo. Sabemos ainda que o tempo de vôo é proporcional à raiz quadrada da massa, $T_{voo} \propto \sqrt{M}$. Portanto, para rerepresentar as informações em função da massa, precisaríamos apenas de um tempo de uma massa, para encontrarmos o fator de proporcionalidade.

O fato é que esse método simples se mostra ineficiente quando observamos massas com uma grande diferença entre elas, e não leva em conta nenhum possível atraso de resposta das eletrônicas. Poderíamos pensar ainda que conhecendo os potenciais aplicados e a geometria, temos todo o necessário para calcular com precisão esse fator de proporcionalidade. Entretanto, imperfeições na construção e atrasos de resposta sistemáticos da eletrônica, de aquisição e de pulso, impossibilitam que esse cálculo seja feito com precisão o bastante.

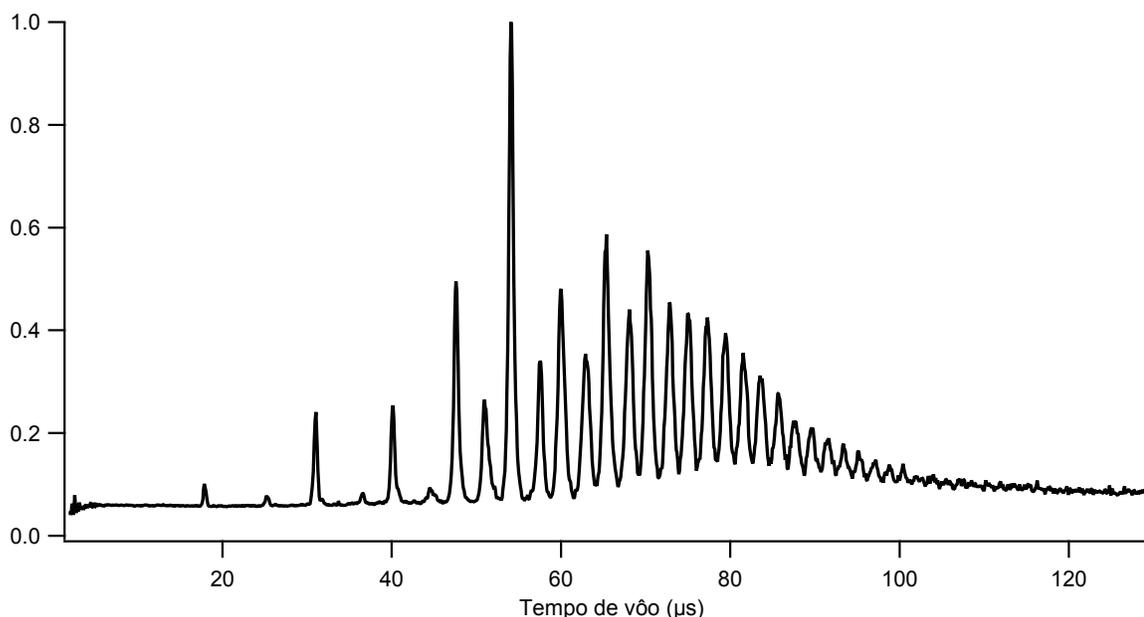


Figura 36: Espectro “bruto”, em função do tempo de vôo.

Por essas razões optamos por um método um pouco mais sofisticado e bem mais preciso para recalibrar nossos espectros.

Partimos do espectro como o apresentado na Figura 36. Depois disso encontramos a posição central de todos os picos observados e atribuímos, a cada um deles, a massa que acreditamos que ele representa. Com essas informações, podemos desenhar o gráfico das massas em função do tempo de vôo para cada pico, como mostrado na Figura 37.

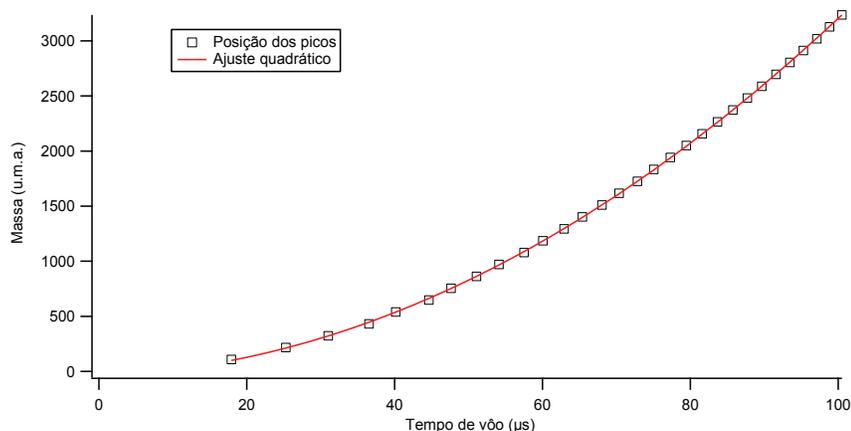


Figura 37: Gráfico das massas em função do tempo de vôo para cada pico.

Podemos então fazer um ajuste quadrático do tipo $M = \alpha + \beta T + \gamma T^2$ de onde extraímos os coeficientes para recalibrar todo o espectro em função da massa das partículas. Devemos ainda verificar se nenhum ponto ficou muito fora da curva de ajuste, o que indicaria que a massa suposta estava errada, e analisar se o coeficiente α está muito longe de zero, o que sugeriria que todas as atribuições de massa estão deslocadas por um valor fixo.

De posse dos coeficientes, podemos então redesenhar o gráfico da Figura 36 em função das massas, e não mais do tempo de vôo, o que pode ser visto na Figura 38, já com as massas divididas pela massa de um átomo de prata. Com isso podemos fazer uma extrapolação muito mais precisa das massas das partículas mesmo em regiões do espectro em que não temos resolução para separar os picos um a um.

Após a conversão do espectro para uma função do número de átomos do material de interesse podemos também representar o espectro em função do diâmetro esperado das partículas, como o que será apresentado na próxima seção. Para tanto, precisamos apenas conhecer a densidade e massa atômica do material do qual as partículas são feitas. Vale lembrar que os diâmetros encontrados podem ser bem diferentes da realidade se as partículas apresentarem estruturas geométricas diferentes do material bruto.

A baixa relação sinal/ruído no TOF-MS, ainda não nos permitiu um ajuste preciso da

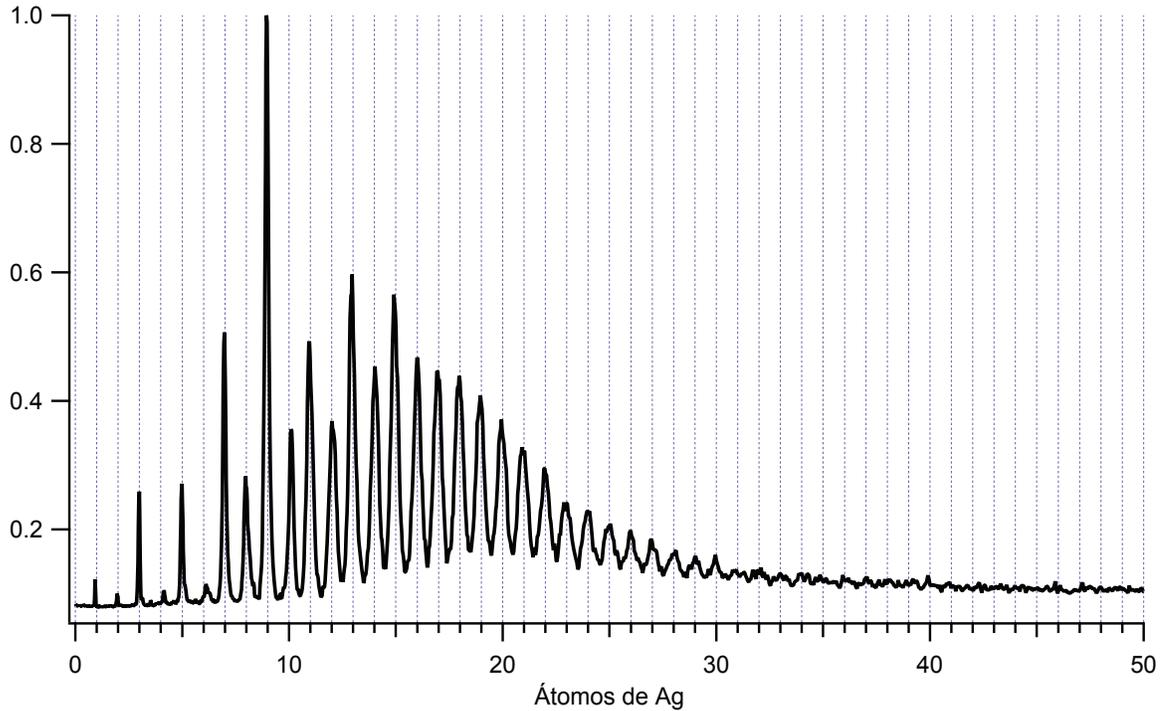


Figura 38: Espectro de massa para partículas pequenas obtido com o *magnetron* cilíndrico, após passar pelo processo de calibração.

relação entre os potenciais de extração e do segundo estágio de aceleração, que hoje são de 1 *KV* e 4 *KV*, respectivamente. Dessa forma não podemos afirmar que atingimos a máxima resolução possível do espectrômetro.

Atualmente temos a resolução de aproximadamente uma parte em 50, o que já é 20 vezes superior ao obtido com a primeira geometria. Entretanto, acreditamos que essa resolução ainda poderá ser otimizada com o ajuste dos potenciais, de forma que podemos dizer que a resolução do espectrômetro é da ordem de 10^2 . Apesar desse valor estar abaixo do calculado, o mesmo já é suficiente para atender as nossas necessidades.

4.4 Sistema de agregação

O sistema de agregação, com todas as peças que o compõe, é o que pode ser chamado de “fonte de *clusters*” propriamente dita. É aqui onde as partículas são produzidas, e são os parâmetros dessa parte que definem as características das partículas produzidas.

Para os testes do sistema de agregação, todos os sistemas tem que estar em funciona-

mento, dessa forma pudemos procurar a região de operação da máquina. Todos os parâmetros foram variados exaustivamente, para que pudéssemos compreender o comportamento geral do sistema de agregação. Com esse intuito, os dois *magnetrons* foram utilizados, para que possamos fazer a comparação entre eles.

Conforme mostrado anteriormente na Figura 35, observamos contaminação por água nos primeiros espectros de massa obtidos. Essa contaminação representa um grave problema não só pela oxidação e presença de outros elementos nas partículas produzidas. Observamos também que, enquanto havia contaminação, as partículas tendiam a se agregar rapidamente em partículas grandes, de forma instável e impossível de manter controle sobre a agregação.

Para resolver esse problema trocamos e diminuimos a tubulação de gás, de forma a facilitar a purga da mesma. Também começamos a fazer análises de gás residual, medindo a pressão parcial de água, entre outros. Assim pudemos estabelecer níveis de pressões parciais no qual não observamos contaminação. Apenas quando as pressões parciais estão dentro de certos limites, sabemos que podemos utilizar o equipamento. Caso as pressões parciais ainda não tenham sido atingidas, esperamos mais um dia antes de efetuar qualquer experimento.

Na Figura 39, podemos observar a câmara de agregação antes da montagem. Dado que a mesma é refrigerada por LN, nenhuma parte dela pode ficar exposta à atmosfera durante a operação, para evitar condensação e perdas desnecessárias de LN. Por essa razão toda ela é montada dentro de uma outra câmara maior e, portanto, não pode ser vista com o equipamento em vácuo.

O que observamos, de forma geral, no comportamento da agregação, segue o que é intuitivo. Com isso, partículas que passam um tempo maior na câmara de agregação, tendem a ser maiores. O aumento da pressão também induz um aumento no tamanho, dado que aumenta o número de interações entre partículas. Ainda podemos aumentar um pouco o tamanho médio de partícula produzido com o aumento da disponibilidade de átomos na nuvem produzida pelo *sputtering*.

Traduzindo aos parâmetros que temos disponíveis, para aumentar o tamanho médio das partículas, podemos:

- Aumentar o comprimento da câmara de agregação, movendo o *magnetron* para trás.
- Aumentar o fluxo de gás ou diminuir a abertura do diafragma na saída da câmara de



Figura 39: Foto da “camisa” refrigerada.

agregação.

- aumentar a potência de *sputtering*.

Esse último tem menor influência, participando principalmente no aumento da corrente de partículas produzida.

Entretanto, esse comportamento geral não é o que é sempre observado devido à presença de um sistema de transferência, as lentes eletrostáticas. Muitas vezes acompanhamos o sistema seguir no sentido contra-intuitivo, o que será explicado em detalhes na próxima seção. Esses comportamentos contra-intuitivos não implicam que a produção dos agregados esteja seguindo caminhos estranhos, apenas mostra o quão importante o sistema de transferência é nesta máquina.

Na Figura 40, apresentamos três espectros de massa, calibrados em diâmetro, obtidos com o *magnetron* plano. Temos um espectro com tamanho médio de ≈ 18 átomos, $\approx 0,9$ nm, um com ≈ 310 átomos na média e $\approx 2,2$ nm e outro com ≈ 1760 átomos na média e $\approx 3,8$ nm. Também observamos que conseguimos distribuições relativamente estreitas, com as larguras a meia altura entre $\approx 0,26$ nm e $\approx 0,53$ nm, de acordo com ajustes gaussianos.

O máximo tamanho médio de partícula, alcançado até então, é de aproximadamente 2000 átomos. Acreditamos que atualmente o nosso fator limitante é o fluxo de gás, tanto para

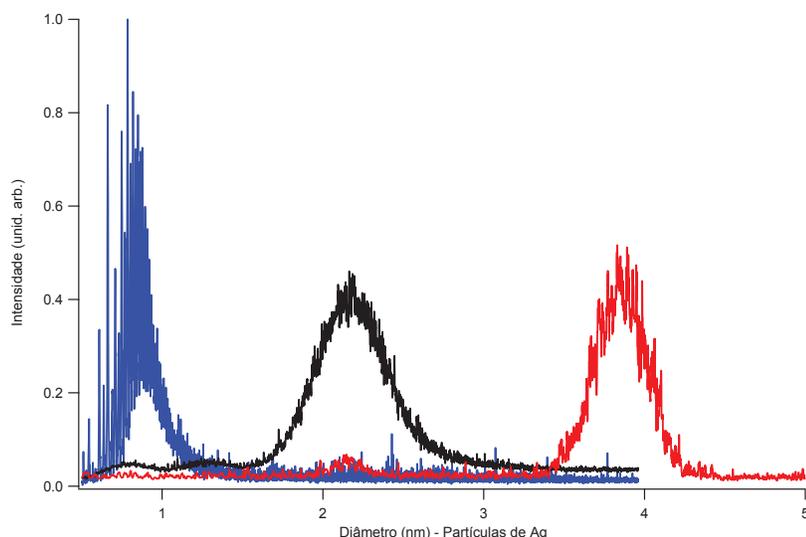


Figura 40: Diferentes distribuições de tamanhos obtidas com a variação dos parâmetros da máquina com o *magnetron* plano.

promover uma maior agregação quanto para aumentar o arraste das partículas produzidas, e que também deverá ampliar o sinal no espectrômetro de massa. Como foi citado na seção 4.1.1, já temos um plano para otimizar o bombeamento diferencial, o que permitirá o trabalho com um fluxo de gás maior.

É importante salientar que com os dois *magnetrons* diferentes, por mais que tenham sido necessários parâmetros diferentes, obtivemos resultados muito similares na produção de agregados, demonstrando que o *magnetron* cilíndrico, apesar de nunca ter sido utilizado com o propósito de produção de *clusters*, além de ser muito estável se ajusta as nossas necessidades.

4.5 Lentes eletrostáticas

Conforme dito anteriormente, sabemos que as lentes eletrostáticas cumprem diversas funções nesse equipamento. Aqui iremos nos concentrar nas propriedades das mesmas como elementos de transferência do feixe de íons produzido no sistema de agregação.

Neste ponto, se faz importante falarmos inicialmente sobre uma propriedade do feixe

de partículas produzido: a energia do feixe. Conforme dito anteriormente, um potencial é aplicado na câmara de agregação, de forma a definir a energia do feixe. Entretanto, essa não é a única parcela da energia cinética das partículas no feixe.

No processo de expansão que ocorre após a íris da câmara de agregação, temos uma torrente de átomos de argônio pelos quais as partículas produzidas são arrastadas. Nessa descompressão, a velocidade média das partículas é equalizada à velocidade média do gás de arraste. Como sabemos que $E_c = mv^2/2$, onde E_c , m e v são a energia cinética, a massa e a velocidade, respectivamente, observamos que a energia das partículas no feixe deve depender linearmente com a massa.

Dessa forma, a energia total média das partículas no feixe é a soma de duas componentes, como mostrado na Figura 41. A primeira componente é um valor fixo para todas as partículas, E_0 , definido pelo potencial aplicado na câmara de agregação, já a segunda varia linearmente com a massa das partículas.

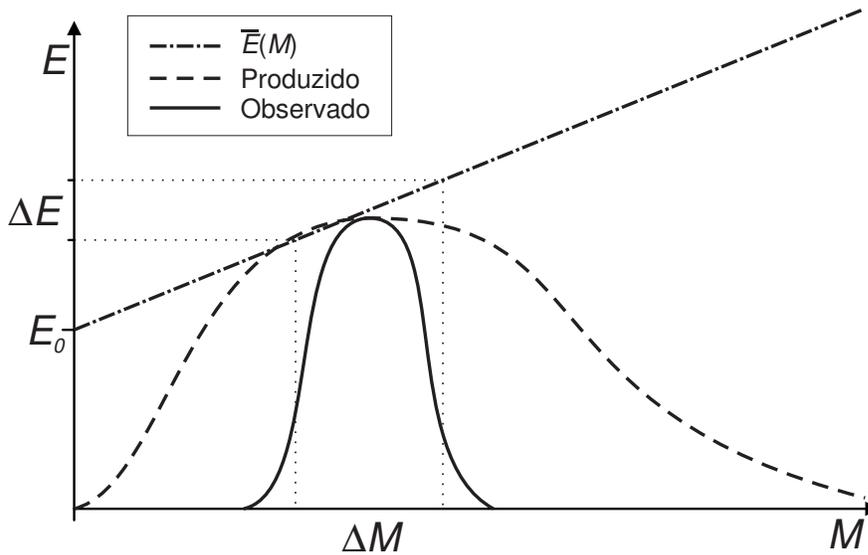


Figura 41: Energia média das partículas no feixe em função da massa, e efeito de um filtro em energia na distribuição de tamanhos observada.

Além da focalização dos íons, as LE também apresentam algumas propriedades para o sistema de transferência que são extremamente interessantes à nossa máquina. Qualquer um dos elementos sempre funciona como um filtro “passa alta” no que diz respeito à energia do feixe. Isso se dá devido ao fato de que os elementos das LE definem barreiras de potencial, assim apenas os íons com energia o bastante para superar os potenciais atravessam toda a máquina. Portanto, podemos facilmente eliminar partículas pequenas no feixe aumentando

o potencial das lentes ou diminuindo a energia E_0 .

Já a *Bessel-Box*, além de bloquear a passagem das partículas neutras, também bloqueia as partículas muito energéticas. Dado que para atravessar a *Bessel-Box* as partículas precisam desviar do anteparo, as partículas com muita energia, que portanto sofrem pouca deflexão, também são bloqueadas. Por isso a *Bessel-Box* funciona como um filtro em energia. No nosso caso, devido às propriedades do feixe, temos também um filtro de massas, como esquematizado na Figura 41, a um ΔE podemos associar um ΔM , o qual serão filtradas as massas.

Este comportamento de filtro de massas pôde ser observado e é apresentado no gráfico da Figura 42. As três curvas que aparecem no gráfico foram obtidas utilizando-se os mesmos parâmetros na produção dos agregados. Apenas os potenciais das lentes foram alterados, de forma a permitir a passagem do máximo de corrente (curva vermelha), ou filtrar o feixe para que tenhamos apenas partículas pequenas ou apenas grandes (curvas preta e azul, respectivamente).

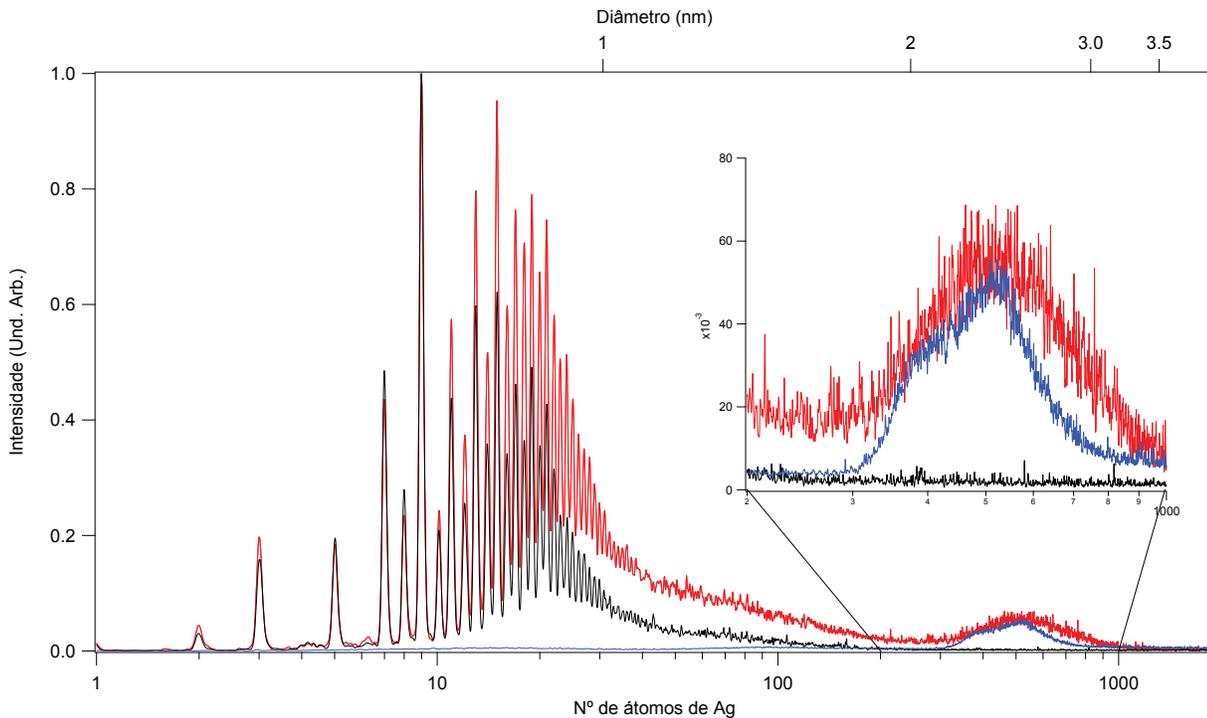


Figura 42: Espectros de massa obtidos com os mesmos parâmetros de produção, obtidos com o *magnetron* cilíndrico. Em vermelho, o máximo de transmissão, em preto apenas as partículas pequenas filtradas e em azul, apenas as grandes.

Também é interessante que tenhamos alguma informação sobre a eficiência do nosso

sistema de transferência. Neste ponto, o elemento mais importante é a *Bessel-Box*, que devido a sua geometria pode representar uma enorme perda. Para avaliar a transmissão da *Bessel-Box*, fizemos alguns testes montando-a sem o anteparo central, de forma que ela se comporta apenas como uma lente *Einzel*.

A corrente de íons obtida em condições similares, com o anteparo, foi cerca de 1/5 da corrente sem o mesmo. Temos então que a transmissão da *Bessel-Box* é de cerca de 20%, o que está dentro do esperado e representa um bom valor comparado com elementos ópticos eletrostáticos similares. Devemos levar em conta também que parte dessa perda é devido ao filtro em energia, que é um fator que nos interessa.

Com a otimização de todos os potenciais das lentes eletrostáticas, também pudemos avaliar a corrente total de íons que conseguimos depositar. Atingimos correntes de íons da ordem de centenas de pico-ampères, essa intensidade de corrente corresponde a uma deposição da ordem de 10^9 agregados por segundo em uma área de $\approx 1 \text{ cm}^2$.

Após todo o desenvolvimento, todos os sistemas construídos foram testados, e se encontram operacionais. Conseguimos mostrar, com esta máquina, que a utilização de um *magnetron* cilíndrico é uma alternativa possível, pois vimos que a produção dos agregados também pode ser alcançada com o mesmo. Apesar de ainda serem possíveis várias otimizações, temos operacional no Brasil a primeira fonte de clusters com capacidades sem precedentes de controle do tamanho de partícula produzido.

Devido ao longo período necessário ao desenvolvimento e construção desse equipamento, ainda não foi possível a caracterização de amostras produzidas no mesmo. Foi com isso em mente que optamos pela execução de um estágio de doutorado sanduíche no exterior. Esse estágio foi realizado em Lyon, França, por um período de 6 meses, período esse no qual esperávamos novas peças da oficina mecânica. Nos próximos dois capítulos introduziremos alguns conceitos necessários e apresentaremos os métodos utilizados na caracterização de amostras bem como os resultados obtidos durante os 6 meses de doutorado sanduíche.

5 *Magnetismo em nano-agregados: Métodos*

Além da produção de *clusters*, o intuito deste trabalho também é o estudo de propriedades dos mesmos. Optamos então por nos aprofundar no estudo de propriedades magnéticas dos nano-agregados. Portanto, no que segue, introduziremos alguns conceitos necessários e descreveremos os métodos empregados no estudo.

Quando tratamos de materiais ferromagnéticos macroscópicos, sabemos que os mesmos podem apresentar domínios magnéticos. Em cada um desses domínios, a magnetização é uniforme, com as contribuições dos momentos individuais dos átomos alinhadas. A presença desses domínios é devida ao balanço energético entre o alinhamento dos momentos e o campo demagnetizante. O tamanho desses domínios magnéticos depende das propriedades e da geometria de cada material.

Ao diminuirmos o tamanho das partículas com que trabalhamos, podemos tratar de partículas menores do que o tamanho médio dos domínios. Assim podemos atingir um tamanho crítico, a partir do qual partículas menores apresentam um único domínio magnético. Esse tamanho crítico é da ordem de dezenas de nanômetros (8). Nesse regime, as partículas se comportam como um único momento magnético gigante, chamado de *macrospin*.

Mais uma questão importante que surge neste ponto é a existência de anisotropia magnética. Devido a fatores geométricos e da estrutura cristalina, a resposta magnética não é isotrópica. Podemos observar o surgimento de direções preferenciais, nas quais é energeticamente favorável para o macrospin se alinhar paralelamente ou anti-paralelamente. À direção mais favorável podemos então chamar de “eixo fácil”.

No que segue, quando nos referirmos a amostras reais, tratamos de amostras compostas por nanopartículas magnéticas embebidas em uma matriz metálica não-magnética. As

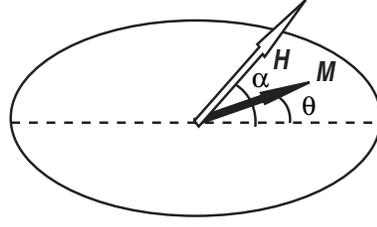


Figura 43: Partícula de Stoner-Wohlfarth (8).

partículas apresentam uma distribuição de tamanhos que em geral segue proximamente uma distribuição log-normal. Também consideramos que a concentração de partículas é baixa o bastante para que não exista interação entre elas.

5.1 Superparamagnetismo

Em poucas palavras, superparamagnetismo diz respeito a um comportamento paramagnético de um material composto por macrospins, ou “super” spins. O que acontece é que o momento magnético das partículas se torna instável quando a barreira de energia para inversão magnética é comparável a $k_B T$.

O modelo mais simples que apresenta histerese e podemos utilizar para descrever esse fenômeno é o de Stoner-Wohlfarth (8). Temos aqui três fatores que participam da minimização da energia da partícula, a anisotropia, a magnetização da partícula e o campo magnético aplicado.

Consideramos uma partícula elíptica com magnetização M uniforme e apenas um “eixo fácil”, na direção do eixo mais longo da partícula. Esteja essa partícula de Stoner-Wohlfarth sob efeito de um campo H a um ângulo α do eixo de anisotropia, como mostrado na Figura 43. A energia magnética pode então ser expressa na forma (36):

$$E_{tot} = KV \sin^2 \theta - MVH \cos(\alpha - \theta), \quad (5.1)$$

onde consideramos uma constante de anisotropia efetiva K , dependente do material e V representa o volume da partícula. A minimização de E_{tot} em função de θ nos leva a dois cenários possíveis, um ou dois mínimos de energia, como mostrado na Figura 44.

Através desse modelo simples, podemos observar que caso tenhamos energia térmica, $k_B T$, suficiente para vencer a barreira de potencial, $\Delta E = KV$, entre os dois mínimos de

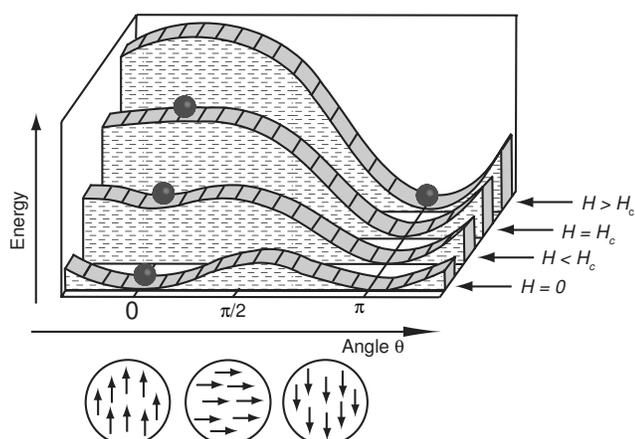


Figura 44: Densidade de energia E_{tot} em função do ângulo entre a magnetização e a anisotropia, θ , para diversos valores de campo aplicado (8).

energia, a magnetização do macrospin pode variar livremente, apresentando um comportamento paramagnético. Entretanto, para temperatura suficientemente baixa, o macrospin fica “preso” em um dos poços de potencial. A essa temperatura abaixo da qual a energia térmica passa a ser inferior à barreira, chamamos de temperatura de bloqueio, T_b .

Também é importante considerar a escala de tempo em que pode haver a inversão da magnetização, para que possamos compará-la com a escala de tempo das medidas. Podemos então descrever o tempo de relaxação da magnetização, τ , conforme proposto por Néel (8):

$$\tau = \tau_0 e^{\frac{\Delta E}{k_B T}}, \quad (5.2)$$

onde τ_0 é um tempo de relaxação intrínseco e se encontra por volta de 10^{-9} e 10^{-10} s (37).

5.2 Magnetometria

Uma das técnicas comumente utilizadas para a caracterização magnética de materiais é o uso de um magnetômetro SQUID (*Superconducting Quantum Interference Device*). Utilizamos um magnetômetro SQUID (Quantum Design MPMS 5XL) para fazer medidas de magnetização em três protocolos diferentes: $m(H)$ para temperaturas constantes e medidas de Zero-Field-Cooled (ZFC) e Field-Cooled (FC). Descreveremos rapidamente, no que segue, os protocolos e as respostas esperadas.

5.2.1 Magnetização

Foram medidas diversas curvas de magnetização em função do campo aplicado, $m(H)$, para diferentes temperaturas. Para uma dada temperatura, acima da temperatura de bloqueio, observamos uma resposta paramagnética que pode ser descrita como uma função de Langevin,

$$M(y) = M_0 \left(\coth(y) - \frac{1}{y} \right), \quad y = \frac{\mu H}{k_B T}. \quad (5.3)$$

Essas medidas nos permitem fazer uma primeira verificação do comportamento paramagnético, pois é necessário para tal que as curvas escalem com H/T . Apesar de ser uma condição necessária ao superparamagnetismo, esse primeiro teste ainda não nos garante que as partículas não apresentam interações.

5.2.2 Zero-Field-Cooled e Field-Cooled

No protocolo de ZFC, as amostras são resfriadas à alguns Kelvin sem nenhum campo aplicado. Dessa forma, elas são levadas do regime superparamagnético ao regime bloqueado. A magnetização da amostra permanece nula, dado que partimos de um estado em que os momentos magnéticos estavam orientados aleatoriamente. Após isso, aplicamos um campo magnético pouco intenso, da ordem de ≈ 5 mT, e medimos a magnetização em função da temperatura enquanto aquecemos a amostra. O campo magnético deve ser baixo o bastante para que possamos considerar que a susceptibilidade magnética é linear com o campo aplicado.

Em um sistema perfeito, sem dispersão no tamanho dos macrospins nem na anisotropia dos mesmos, a curva permanece no zero até atingir a temperatura de bloqueio, quando muda abruptamente para a dependência com $1/T$ do regime paramagnético. Em uma amostra real, a dispersão nos tamanhos das partículas provocam um alargamento do pico na temperatura de bloqueio, como o mostrado na Figura 46.

De forma semelhante, a medida de FC é feita enquanto se varia temperatura da amostra. Entretanto, dessa vez temos o resfriamento da amostra sob o efeito de um campo pouco intenso, da mesma ordem do utilizado nas medidas de ZFC. Em um sistema perfeito, como dito anteriormente, teríamos a mesma dependência com $1/T$ acima da temperatura de bloqueio, e abaixo da mesma observaríamos o valor permanecer constante, mas diferente de zero. Já

em uma amostra real temos o crescimento contínuo do momento magnético medido, mesmo abaixo de T_b , como também pode ser visto na Figura 46.

5.2.3 Triple fit

Na caracterização magnética de sistemas magnéticos granulares, uma dificuldade constantemente encontrada é a definição não ambígua da distribuição de tamanhos das partículas produzidas e a respectiva anisotropia. Uma das causas dessa dificuldade é o fato de que pode existir camadas mortas magneticamente na interface. Dessa forma, nem mesmo a aferição direta do tamanho geométrico das partículas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) nos garante uma informação confiável. Portanto, se faz necessário um procedimento, se possível redundante, que permita a determinação da função de densidade de probabilidade do tamanho magnético (PDF), bem como a constante de anisotropia $K = E_{ani}/V_{mag}$, onde E_{ani} é a energia de anisotropia magnética de uma partícula com volume V_{mag} . O “*Triple Fit*” (9) foi o método desenvolvido pelo grupo do Dr. Matthias Hillenkamp para contornar essas ambiguidades. No que segue descreveremos em mais detalhes as dificuldades e o método em si.

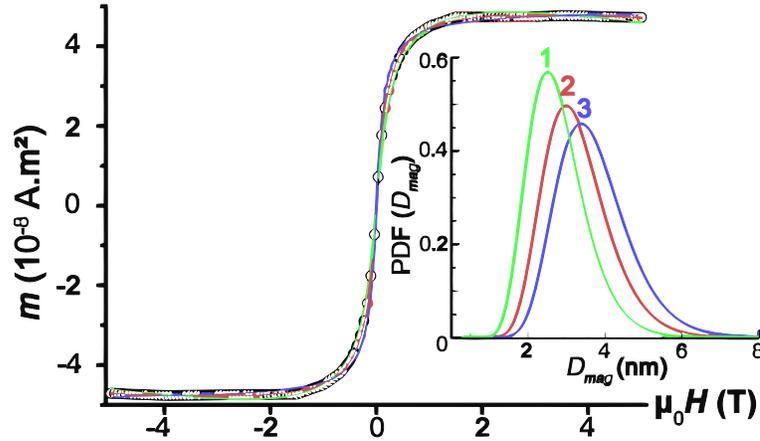


Figura 45: Curva $m(T)$ a 300 K para uma amostra de partículas de Co embebidas em Au. Os dados experimentais podem ser ajustados para diferentes PDFs (mostradas no *inset*), utilizando-se a equação (5.4). Extraído da referência (9).

Uma das técnicas comumente utilizadas é o ajuste da curva de magnetização em alta temperatura por uma combinação da função de Langevin com a distribuição de tamanhos. Neste caso, os parâmetros do ajuste são o número de partículas, N_T , o diâmetro magnético

médio, M_{mag}^m , e a sua dispersão, w_{mag} ,

$$m_T(H, T) = N_T \int_0^\infty \frac{x k_B T}{\mu_0 H} \left[\coth(x) - \frac{1}{x} \right] \text{PDF}(D_{mag}) dD_{mag}, \quad (5.4)$$

onde $x = \frac{\mu_0 M_S \pi D_{mag}^3 H}{6 k_B T}$ e m_T é o momento magnético total da amostra.

O fato é que utilizando-se uma amostra modelo, com distribuição de tamanhos e concentração conhecidas, esse método não se mostrou inequívoco. A amostra utilizada seguia uma distribuição de tamanhos log-normal do tipo,

$$\text{PDF}(D) = \frac{1}{w \sqrt{2\pi} D} \exp \left[-\frac{1}{2} \left(\frac{\log D / D^m}{w} \right)^2 \right], \quad (5.5)$$

com diâmetro médio $D^m = 3,2 \pm 0,1$ nm e dispersão $w = 0,3 \pm 0,05$ (obtidos através de medidas de TEM). Foi observado então, que a curva de magnetização poderia ser igualmente bem ajustada utilizando-se diferentes PDFs, com diâmetros médios entre 2,7 e 3,6 nm, como mostrado na Figura 45.

Além de não determinar de forma inequívoca a distribuição de tamanhos, esse método também não fornece informações sobre a constante de anisotropia K . Para a determinação de K também encontramos diversos procedimentos utilizados comumente, entretanto todos eles utilizam apenas um valor, que não é fácil interpretar devido à distribuição de tamanhos.

Analogamente ao feito com a curva de magnetização a alta temperatura, podemos utilizar um modelo para descrever as medidas de ZFC. O modelo proposto por S. Rohart *et. al.* (38), que é baseado no modelo de Stoner-Wohlfarth, não só descreve toda a curva, mas o faz com dependência da constante de anisotropia e da distribuição de tamanhos. Conforme mostrado em (9), podemos descrever a curva de ZFC pela expressão:

$$m_{\text{ZFC}}(T) = N_T \int_0^\infty \left[M_0 V_{mag} e^{\tau(T) \delta t(T)} + \frac{K V_{mag}}{k_B T} (1 - e^{\tau(T) \delta t(T)}) \right] \text{PDF}(D_{mag}) dD_{mag}, \quad (5.6)$$

onde $\tau^{-1}(T) = \tau_0^{-1} e^{-\Delta E / k_B T}$ é a frequência de inversão entre os dois estados, $\Delta E = E_{ani} = K V_{mag}$, $\delta t(T)$ é um tempo característico que leva em conta a velocidade da varredura da temperatura e a condição inicial é dada por $\frac{\mu_0 m_s^2 H}{3 K V_{mag}} = M_0 V_{mag}$.

Apesar de fazermos uso de muito mais informação do que um único ponto, a aplicação

deste modelo com uma PDF errada ainda pode nos levar a um erro muito grande na determinação da anisotropia das partículas. Portanto, é interessante que tenhamos ainda mais informação.

Utilizando o mesmo modelo aplicado à curva de ZFC, na curva de FC, ainda conforme apresentado em (9), podemos descrever a curva como:

$$m_{FC}(T) = N_T \int_0^\infty \left[M'_0 V_{mag} e^{\tau(T)\delta t(T)} + \frac{\mu_0 m_s^2 H}{3k_B T} (1 - e^{\tau(T)\delta t(T)}) \right] \text{PDF}(D_{mag}) dD_{mag}, \quad (5.7)$$

onde a condição inicial $M'_0 = \frac{m_{FC}(T \rightarrow 0)}{N_T V_{mag}}$ é determinada graficamente.

O *triple fit* se baseia portanto, na utilização das três equações, (5.4), (5.6) e (5.7), simultaneamente, utilizando apenas uma PDF. Dessa forma, temos três conjuntos de dados que serão utilizados em conjunto para a obtenção de apenas 4 parâmetros: N_T , D_{mag}^m , w e K . Obtemos com isso uma determinação inequívoca e redundante de todos os parâmetros importantes.

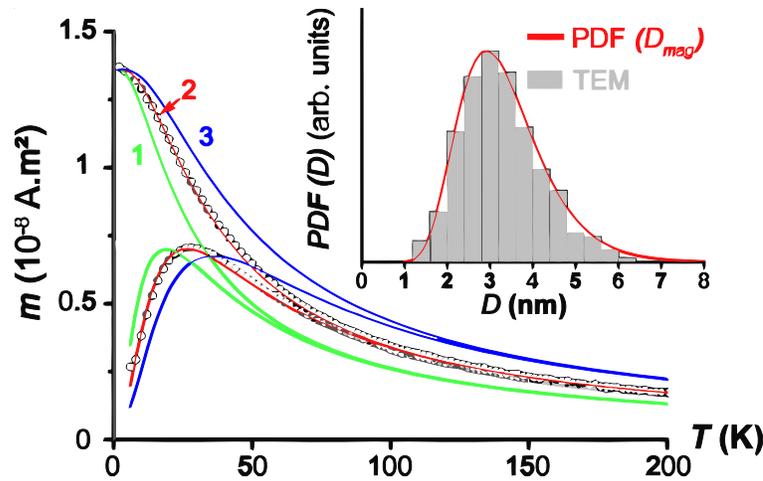


Figura 46: Curvas de ZFC/FC para uma amostra de partículas de Co embebidas em Au. Em vermelho o ajuste obtido através do *triple fit*, as outras correspondem aos ajustes obtidos com a utilização das respectivas PDFs mostradas na Figura 45. Vemos ainda no *inset* a PDF encontrada com o *triple fit* comparada à obtida por TEM. Extraído da referência (9).

Para exemplificar a eficiência do método, reproduzimos aqui, na Figura 46, em vermelho o ajuste obtido através do *triple fit*, e em verde e azul os ajustes obtidos com a utilização das respectivas PDFs mostradas na Figura 45.

5.3 Transporte

Medidas de resistividade, i. e. propriedades de transporte elétrico, também podem ser utilizadas na caracterização de materiais metálicos. Isso é possível devido ao fato de que as interações entre os elétrons de condução e o meio microscópico que os rodeia, governam o transporte térmico e elétrico. Portanto, podemos utilizar os elétrons para “testar” a natureza da amostra, obtendo informações sobre os eventos de espalhamento dos mesmos. Lembramos ainda que, como o elétron possui momento magnético intrínseco, podemos inclusive investigar o comportamento magnético do material, através da informação advinda do espalhamento do mesmo com o material magnético presente na amostra. Outro ponto interessante é que as propriedades de transporte são sensíveis à concentração de material magnético, e não a sua quantidade total, sendo particularmente útil para o estudo de nano-estruturas magnéticas e sistemas granulares, onde a quantidade de material magnético pode ser muito baixa.

5.3.1 Magnetorresistência

Magnetorresistência é o nome dado à dependência da resistência elétrica de um material com o campo magnético aplicado. Apesar dos efeitos dependerem fortemente de propriedades da estrutura magnética dos materiais, pode-se observar algum efeito, até certo ponto, em todos os materiais metálicos. Particularmente, em 1988, os grupos de Fert (39) e Grünberg (40) demonstraram que um sistema com camadas alternadas de materiais magnéticos e não-magnéticos podiam apresentar uma magnetorresistência gigante (GMR), quando a espessura das camadas é da ordem do livre caminho médio dos elétrons.

Do formalismo desenvolvido para os filmes de multicamada magnética, Zhang e Levy (41), derivaram um modelo para filmes magnéticos granulares. Podemos então, de forma similar à feita com as medidas de magnetometria, ajustar as curvas de magnetorresistência, de forma a levar em conta a forma da curva e não só a intensidade do efeito.

Podemos então escrever uma forma simplificada da equação de Zhang e Levy para GMR na seguinte forma,

$$R(H, T) = R_0 - R_1 \left[\int (\alpha D^2 + \beta D^3) \mathcal{L}(D^3, H, T) \text{PDF}(D) dD \right]^2, \quad (5.8)$$

onde $\mathcal{L}(x) = \coth(x) - (1/x)$ e $x = \frac{\mu_0 M_S \pi D_{mag}^3 H}{6k_B T}$. Tal equação nos permite ajustar curvas de

GMR como a apresentada na Figura 47. Aqui os parâmetros R_0 e R_1 servem para o ajuste do *offset* e da amplitude, respectivamente. Além disso, de forma similar à utilizada em (42), empregamos dois parâmetros para separar as contribuições do espalhamento nas interfaces partícula-matriz, α , e β para o espalhamento no volume das mesmas.

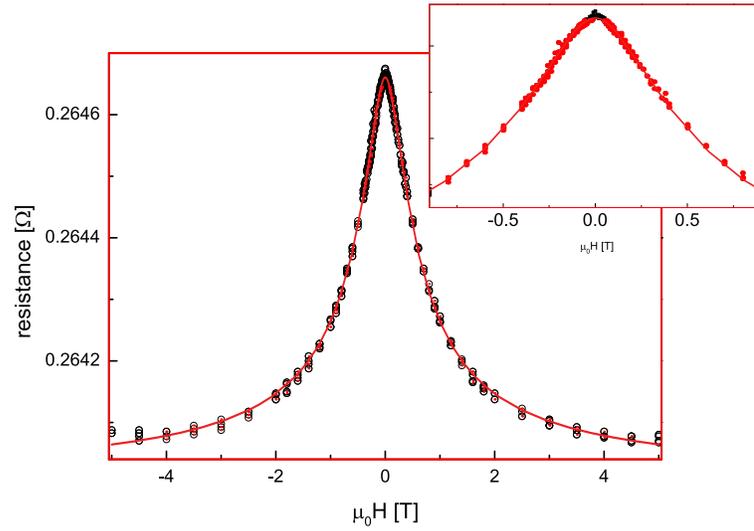


Figura 47: Magnetorresistência de uma amostra diluída de Co:Cu a 200 K. A linha corresponde ao ajuste utilizando-se a equação (5.8), e temos no inset o detalhe da região próxima a campo nulo (10).

6 *Estágio no exterior*

Neste capítulo, trataremos do estágio em Lyon, que foi realizado no escopo da Plataforma Lionesa de Pesquisa sobre Agregados (*Plateforme LYonnaise de Recherche sur les Agrégats* - PLYRA), na universidade Lyon 1. Inicialmente justificaremos a escolha do referido centro, descreveremos os principais equipamentos utilizados e por fim explanaremos a caracterização de algumas amostras produzidas nesse período.

A opção pela PLYRA foi direcionada, dentre outros motivos, pela vasta experiência na área, mais de 20 anos, que o grupo apresenta. Além disso, tive a oportunidade de conhecer as instalações alguns meses antes do início do estágio, quando da participação em um evento próximo, em Grenoble. Devemos ainda salientar que é em Lyon que se encontra a fonte de clusters mais parecida com a que construímos. Isso se deve ao fato de que a pós doutoranda, Dr. Giulia di Domenicantonio, que participou do início do desenvolvimento da nossa máquina, trabalhou anteriormente no referido equipamento que se encontra em Lyon. Por conta disso todas as dúvidas que ainda existiam sobre o funcionamento da máquina poderiam ser sanadas.

6.1 Equipamentos utilizados

Foram utilizadas duas fontes de *cluster* distintas. Uma delas é uma fonte de vaporização a laser, que utiliza um laser de Nd:YAG focalizado no alvo de interesse, enquanto se injeta um fluxo contínuo de hélio. A segunda é uma fonte Haberland.

A fonte Haberland encontrada em Lyon, Figura 48, é extremamente similar à construída por nós. As principais diferenças que podemos apontar são:

- O uso de um magnetron plano de 2", ao invés de 1".

- A deposição é feita em um eixo a 90° do eixo em que o feixe de partículas é criado, com o auxílio de um defletor tipo quadrupolo elétrico.
- O quadrupolo também funciona como um filtro de energia, e retira as partículas neutras do feixe, portanto ele assume um papel similar à *Bessel-Box*.
- Ainda devido ao quadrupolo, o feixe deve ser desviado para a câmara de deposição OU para o TOFMS, de forma que não é possível observar o espectro de massa durante a deposição.

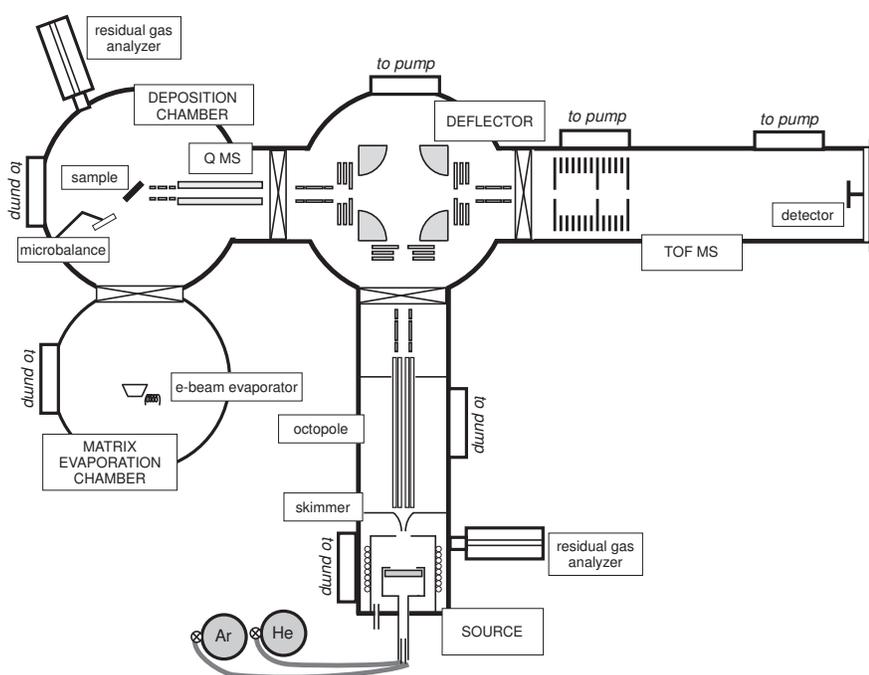


Figura 48: Diagrama esquemático da fonte Haberland utilizada em Lyon. Extraído da referência (6).

6.2 Amostras

Foram feitas uma série de amostras de partículas de Co embebidas em matriz de Cu, bem como partículas de Ag embebidas em SiO_2 . Devido ao curto período do estágio, não foi possível realizar a caracterização de todas as amostras, bem como nem todas as amostras ficaram boas. Nos concentraremos então em um conjunto de 3 pares de amostras, onde cada par consiste de amostras semelhantes, mas preparadas para as medidas de magnetometria ou para as medidas de transporte.

Para as medidas de magnetometria foram utilizados substratos de silício monocristalino, enquanto para as medidas de transporte os substratos eram feitos de folha Kapton[®] levemente condutor (Kapton[®] XC, Goodfellow), de forma que pequenas rupturas no filme do qual a amostra é composta possam ser desprezadas.

As amostras foram preparadas utilizando-se a técnica de deposição de feixe de agregados com baixa energia (43) com a fonte de vaporização a laser. Trataremos de uma série de amostras de partículas de cobalto, com diâmetro de $\approx 2,3$ nm, embebidas em cobre. Foi verificado por TEM que a distribuição de tamanhos dos três pares de amostras eram similares, nos permitindo estudar como a variação de concentração de cobalto (0,5 at.%, 2,5 at.% e 5 at.%) influencia as propriedades magnéticas das mesmas.

6.3 Resultados e discussão

A caracterização das amostras foi feita através do *triple fit* para as medidas de magnetometria e com a utilização da equação (5.8) para as medidas de transporte. Os resultados obtidos dos ajustes para o diâmetro médio, D^m , e sua dispersão, w , bem como a constante de anisotropia K e a temperatura do máximo da curva de ZFC se encontram na tabela 6.

	$D_{GMR}^m(nm)$	w_{GMR}	$D_{mag}^m(nm)$	w_{mag}	$K^{mag}(kJ/m^3)$	$\overline{T}_b(K)$
0,5% Co:Cu	$2,4 \pm 0,3$	$0,2 \pm 0,1$	$2,3 \pm 0,1$	$0,3 \pm 0,02$	135 ± 15	13
2,5% Co:Cu	$2,4 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$3,2 \pm 0,1$	$0,25 \pm 0,02$	152 ± 15	24
5% Co:Cu	$2,3 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,1$	$4,3 \pm 0,2$	$0,25 \pm 0,02$	280 ± 30	88

Tabela 6: Comparação entre as amostras com diferentes concentrações de Co. Os subíndices “*GMR*” e “*mag*” se referem às medidas de transporte e magnetometria, respectivamente.

Observamos que apenas para a amostra de maior diluição, 0,5% Co, os resultados de magnetometria e transporte são consistentes. A variação do tamanho médio encontrado com o *triple fit* de 2,3 nm para 3,2 e 4,3 nm, sugere a presença de interações, dado que é impossível chegar em um ajuste razoável se fixarmos o tamanho médio em 2,3 nm, como pode ser visto nas Figuras 6 e 7 do apêndice A. Foram feitos então cálculos da diferença ponderada Δm entre curvas de magnetização remanente isoterma (IRM) e demagnetização DC (DCD),

$$\Delta m = DCD(H) - [IRM(\infty) - 2IRM(H)] . \quad (6.1)$$

Os cálculos de Δm mostraram que apenas para a amostra mais diluída não constatamos

interações. Portanto, a aparente consistência e insensibilidade às interações dos resultados obtidos pelas medidas de GMR devem ser atribuídas apenas à alta ambiguidade nessas medidas. Esta ambiguidade também é observada nas curvas de magnetização a alta temperatura, como é mostrado em (9, 44).

Demonstramos então que amostras de alta qualidade são necessárias ao estudo de propriedades magnéticas de sistemas granulares. Também nos parece de grande importância a determinação das propriedades de forma independente e redundante, só assim podemos garantir uma interpretação inequívoca das mesmas.

Uma descrição mais detalhada dos resultados, incluindo todos os gráficos referentes às medidas das amostras, encontra-se no artigo resultante do estágio (10) que pode ser encontrado no apêndice A desta tese, artigo esse que foi aceito para publicação no *Journal of Nanoparticle Research*.

7 *Dificuldades Encontradas*

É natural que todo projeto que envolva experimentação apresente problemas a serem vencidos ou que requeiram o desenvolvimento de novas estratégias de aproximação. No caso do desenvolvimento de instrumentação, estes problemas podem ser limites físicos, limites técnicos, de projeto, de acesso a serviços externos ao grupo e de aquisição de equipamentos.

Em nosso caso, esbarramos principalmente em dificuldades por fatores externos, sobre os quais nós não tínhamos controle. Dentre elas as mais significativas foram as dificuldades técnicas quanto ao acesso à oficina mecânica e longo processo necessário à compra de equipamentos importados. Infelizmente não existem muitos estabelecimentos que possuem pessoal capacitado para confeccionar peças com a qualidade requerida para instrumentação de ponta e vácuo. Aquela a que temos acesso recebe encomendas de todo o Brasil.

Dentre os sistemas construídos, os que apresentaram maiores desafios foram o sistema de agregação e o bombeamento diferencial.

O bombeamento diferencial não dependia apenas dos nossos esforços em otimizar a geometria. As quatro bombas de que dispúnhamos no início deste trabalho, totalizando 320 l/s, não eram capazes de lidar com o fluxo que precisamos. Dependemos da obtenção de mais recursos para a compra de novas bombas bem como da utilização de bombas antigas do grupo para atingir os 1320 l/s que dispomos hoje, nos quais temos três bombas que são capazes sozinhas de lidar com pelo menos 200 sccm de argônio.

Quanto ao sistema de agregação, tivemos problemas de isolamento térmico da camisa refrigerada, problemas de geometria e problemas na qualidade do gás injetado. Esses problemas nos forçaram a construir três versões diferentes do sistema de agregação, pois parte dos problemas só apareceram depois da solução dos anteriores. O último problema a ser resolvido foi a qualidade do gás, que nos obrigou a trocar toda a tubulação da linha de injeção de gás.

8 *Perspectivas*

Nossas perspectivas podem ser divididas em duas partes, uma relacionada ao equipamento, com testes, otimizações e modificações, e a outra sobre as pesquisas possíveis com o equipamento. Dentro de cada uma dessas partes, podemos organizar as perspectivas em escala de tempo.

Dentre as perspectivas relacionadas ao equipamento, podemos citar:

- Montagem e testes de uma evaporadora e uma microbalança para produção local de amostras de nano-estruturas granulares.
- Testes de eficiência de produção de ligas metálicas com *magnetron cilíndrico*.
- Deposição de grades para TEM, para avaliar a qualidade da extrapolação da calibração dos espectros de massa para partículas com milhares de átomos.
- Confecção de uma nova câmara, para substituir a do segundo estágio de bombeamento, permitindo um aumento da velocidade total de bombeamento e conseqüentemente um maior fluxo de gás.
- Confecção de novo porta amostras de forma a permitir a montagem de um *load-lock*, para que possamos produzir mais de uma amostra por dia.
- Adição de um filtro de massa por tempo de vôo, que está sendo projetado pelo estudante de mestrado Kevin Liu Rodrigues.

Pretendemos ainda começar a caracterização de amostras produzidas localmente. Inicialmente produziremos amostras de Co em Cu para fazer comparações com as amostras produzidas em Lyon e avaliar a eficiência da nossa máquina. As caracterizações por magnetometria e magneto-transporte serão feitas em colaboração com Dr. Kleber Pirota, também

da UNICAMP. Partiremos então para a caracterização magnética também por XMCD (X-ray Magnetic Circular Dichroism), no LNLS, de amostras produzidas tanto aqui quanto pela nossa colaboração em Lyon. Já temos um projeto aprovado para uma semana de medidas de XMCD no LNLS.

Podemos também fazer a síntese e o estudo das propriedades magnéticas e de transporte elétrico de sistemas semicondutores dopados com nano-agregados magnéticos. Dentre os possíveis sistemas a serem estudados estão matrizes de ZnO, TiO₂, SnO₂ e Cu₂O hospedando *clusters* de Co, Mn, V, Fe. Nesse caso estamos interessados em estudar os efeitos de funcionalização da matriz hospedeira.

9 Conclusões

No contexto da pesquisa experimental em nanotecnologia é fundamental que tenhamos ferramentas capazes de produzir e caracterizar partículas de tamanhos muito pequenos. Parte do objetivo desse trabalho era a construção de um equipamento que fosse capaz de produzir nano-partículas metálicas com uma distribuição de tamanhos conhecida. Acreditamos que a finalização da construção deste equipamento é um grande avanço para o estudo de nano-agregados metálicos no Brasil.

Na seção de perspectivas apresentamos algumas das possíveis aplicações que este equipamento poderá propiciar. É interessante frisar que o estudo de clusters desempenha um papel fundamental no entendimento do comportamento em escala atômica. Elucidando como as propriedades macroscópicas dos materiais surgem do comportamento quântico da matéria.

Podemos separar o desenvolvimento do equipamento em quatro etapas: projeto do equipamento, construção da eletrônica de apoio, montagem e caracterização do instrumento. Apesar de todas as dificuldades e atrasos que enfrentamos, descritos na seção de dificuldades encontradas, conseguimos finalizar essa grande empreitada.

Do ponto de vista do meu desenvolvimento profissional acredito que a complexidade deste projeto me proporcionou um grande crescimento, visto que para por em prática um projeto tão ambicioso foi necessário que eu adquirisse conhecimentos em várias áreas, por exemplo: eletrônica analógica e digital, *magnetron sputtering*, óptica eletrostática, projeto mecânico, gerenciamento de projeto e vácuo. Devemos lembrar ainda que o período de estágio no exterior também me proporcionou um enorme ganho de conhecimento sobre propriedades magnéticas em nano-agregados.

Temos um equipamento de grande potencial, que excede as nossas expectativas iniciais, sendo capaz de produzir agregados com milhares de átomos.

No que diz respeito aos resultados obtidos durante o estágio em Lyon, pudemos verificar o modelo comumente utilizado para magnetorresistência em sistemas granulares. A verificação só foi possível com uma amostra de agregados de cobalto embebidos em cobre com uma proporção de 0,5 at.%. Com a referida amostra, nenhuma das caracterizações redundantes que utilizamos apresentou qualquer sinal de interação entre as partículas, o que é, até onde sabemos, a primeira vez que experimentos tão completos são feitos em uma amostra que de fato satisfaz os pré-requisitos do modelo de Zhang e Levy (41).

Referências

- 1 HABERLAND, H. et al. Filling of micron-sized contact holes with copper by energetic cluster impact. *J. Vac.Sci.Technol.*, v. 12, p. 2925–2931, 1994.
- 2 HARBICH, W. *Lecture notes: Clusters - between the atom and the bulk*. march 2003. EPFL.
- 3 FILHO, S. E. “*Magnetron Sputtering*” *Planar Construção e Aplicação*. Dissertação (Mestrado) — IFGW-UNICAMP, 1991.
- 4 HABERLAND, H. *Clusters of Atoms and Molecules*. Berlin: Springer, 1995. (Springer series in Chemical Physics, v. 52).
- 5 HEER, W. A. de. The physics of simple metal clusters: experimental aspects and simple models. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 65, n. 3, p. 611–676, Jul 1993.
- 6 DOMENICANTONIO, G. D. *Transport properties of cluster-assembled magnetic nanostructures*. Tese (Doutorado) — EPFL, 2008.
- 7 GAMA, S. *Notas de Aula: Introdução à Ciência e Tecnologia de Vácuo*. Agosto 2002. IFGW - UNICAMP.
- 8 COEY, J. *Magnetism and Magnetic Materials*. [S.l.]: Cambridge University Press, New York, 2010.
- 9 TAMION, A. et al. Accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 95, n. 6, p. 062503, 2009. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/95/062503/1>>.
- 10 OYARZÚN, S. et al. Giant magnetoresistance in cluster-assembled nanostructures: on the influence of inter-particle interactions (submetido). 2013.
- 11 BRACK, M. The physics of simple metal clusters: self-consistent jellium model and semiclassical approaches. *Rev. Mod. Phys.*, American Physical Society, v. 65, n. 3, p. 677–732, Jul 1993.
- 12 MIE, G. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. *Annalen der Physik*, Physikalisches Instiut, Greifswald, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.
- 13 CASTLEMAN, A. W. J.; JENA, P. Cluster chemistry and dynamics special feature: Clusters: A bridge between disciplines. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 103, n. 28, p. 10552–10553, 2006. Disponível em: <<http://www.pnas.org>>.

- 14 FÉLIX, C. et al. ag_8 fluorescence in argon. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 86, n. 14, p. 2992–2995, Apr 2001.
- 15 PEYSER, L. et al. Photoactivated fluorescence from individual silver nanoparticles. *Science*, v. 291, p. 5501, 2001.
- 16 BILLAS, I.; CHATELAIN, A.; HEER, W. de. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt and nickel clusters. *Science*, v. 265, p. 1682, 1994.
- 17 LAU J. T. et al. Size-dependent magnetism of deposited small iron clusters studied by x-ray magnetic circular dichroism. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 89, n. 5, p. 057201, Jul 2002.
- 18 GAMBARDELLA, P. et al. Giant magnetic anisotropy of single cobalt atoms and nanoparticles. *Science*, v. 300, p. 1130, 2003.
- 19 SANCHEZ, A. et al. When gold is not noble: nanoscale gold catalysts. *J. Phys. Chem.*, v. 48, p. 9573, 1999.
- 20 PAL, S.; TAK, Y. K.; SONG, J. M. Does the Antibacterial Activity of Silver Nanoparticles Depend on the Shape of the Nanoparticle? A Study of the Gram-Negative Bacterium *Escherichia coli*. *Appl. Environ. Microbiol.*, v. 73, n. 6, p. 1712–1720, 2007. Disponível em: <<http://aem.asm.org/cgi/content/abstract/73/6/1712>>.
- 21 DIETL, T. Dilute magnetic semiconductors: Functional ferromagnets. *Nature Materials*, v. 2, p. 646–648, 2003.
- 22 BATLLE, X.; LABARTA, A. Finite-size effects in fine particles: magnetic and transport properties. *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 35, n. 6, p. R15–R42, 2002. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0022-3727/35/R15>>.
- 23 PRELLIER, W.; FOUCHET, A.; MERCEY, B. Oxide-diluted magnetic semiconductors: a review of the experimental status. *Journal of Physics: Condensed Matter*, v. 15, n. 37, p. R1583–R1601, 2003. Disponível em: <<http://stacks.iop.org/0953-8984/15/R1583>>.
- 24 CHIBA, D. et al. Electrical Manipulation of Magnetization Reversal in a Ferromagnetic Semiconductor. *Science*, v. 301, n. 5635, p. 943–945, 2003. Disponível em: <<http://www.sciencemag.org/cgi/content/abstract/301/5635/943>>.
- 25 BERKOWITZ, A. E. et al. Giant magnetoresistance in heterogeneous cu-co alloys. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 68, n. 25, p. 3745–3748, Jun 1992.
- 26 KAWAMURA, K. On the supersaturation in a diffusion chamber. *Japanese Journal of Applied Physics*, The Japan Society of Applied Physics, v. 12, n. 11, p. 1685–1692, 1973. Disponível em: <<http://jjap.ipap.jp/link?JJAP/12/1685/>>.
- 27 MEEKER, D. *Finite Element Method Magnetics*. Disponível em: <<http://www.femm.info/>>.

- 28 HILLENKAMP, M.; DOMENICANTONIO, G. D.; FÉLIX, C. Monodispersed metal clusters in solid matrices: a new experimental setup. *Rev.Sci.Instrum.*, v. 77, p. 025104, 2006.
- 29 SEPTIER, A.; RUYTOOR, M. *C. R. Acad. Sci. Paris*, v. 249, p. 662–664, 1959.
- 30 HAWKES, P. W.; KASPER, E. *Principles of Electron Optics: Applied Geometrical Optics*. San Diego: Academic Press, 1989.
- 31 CRAIG, J. J. H.; DURRER, W. G. Transmission characteristics of a cylindrical energy analyzer. *J. Vac. Sci. Technol. A: Vacuum, Surfaces, and Films*, AVS, v. 7, n. 6, p. 3337–3340, 1989. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?JVA/7/3337/1>>.
- 32 SIMION. [Http://www.simion.com](http://www.simion.com).
- 33 WILEY, W.; MCLAREN, I. Time-of-flight mass spectrometer with improved resolution. *Rev.Sci.Instru.*, v. 26, p. 1150–1157, 1955.
- 34 HEER, W. A. de; MILANI, P. Large ion volume time-of-flight mass spectrometer with position- and velocity-sensitive detection capabilities for cluster beams. *Rev. Sci. Instrum.*, v. 62, n. 3, p. 670–677, 1991.
- 35 GUILHAUS, M.; SELBY, D.; MLYNSKI, V. Orthogonal acceleration time-of-flight mass spectrometry. *Mass Spectrometry Reviews*, v. 19, p. 65–107, 2000.
- 36 HOROWITZ, P.; HILL, W. *MAGNETISM From fundamentals to Nanoscale Dynamics*. Berlin: Springer, 2006. (Springer series in Solid-State Sciences, v. 152).
- 37 KNOBEL, M. et al. Superparamagnetism and other magnetic features in granular materials: A review on ideal and real systems. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, American Scientific Publishers, v. 8, p. 2836–2857, June 2008.
- 38 ROHART, S. et al. Magnetic anisotropy of $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ clusters embedded in a matrix: Influences of the cluster chemical composition and the matrix nature. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 74, p. 104408, Sep 2006. Disponível em: <<http://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.74.104408>>.
- 39 BAIBICH, M. N. et al. Giant magnetoresistance of (001)fe/(001)cr magnetic superlattices. *Phys. Rev. Lett.*, American Physical Society, v. 61, n. 21, p. 2472–2475, Nov 1988.
- 40 BINASCH, G. et al. Enhanced magnetoresistance in layered magnetic structures with antiferromagnetic interlayer exchange. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 39, n. 7, p. 4828–4830, Mar 1989.
- 41 ZHANG, S.; LEVY, P. Conductivity and magnetoresistance in magnetic granular films (invited). *J.Appl.Phys.*, v. 73, p. 5315, 1993.

42 FERRARI, E.; SILVA, F. da; KNOBEL, M. Influence of the distribution of magnetic moments on the magnetization and magnetoresistance in granular alloys. *Phys. Rev. B*, v. 56, p. 6086, 1997.

43 PEREZ, A. et al. Magnetic anisotropy of $\text{Co}_x\text{Pt}_{1-x}$ clusters embedded in a matrix: Influences of the cluster chemical composition and the matrix nature. *Adv. Eng. Mater*, John Wiley & sons, v. 7, p. 475–485, Jun 2005.

44 TAMION, A. et al. Response to “comment on ‘accurate determination of the magnetic anisotropy in cluster-assembled nanostructures,’” [appl. phys. lett. 100, 136101 (2012)]. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 100, n. 13, p. 136102, 2012. Disponível em: <<http://link.aip.org/link/?APL/100/136102/1>>.

APÊNDICE A – Artigo submetido

**Giant Magnetoresistance in Cluster-Assembled Nanostructures:
on the influence of inter-particle interactions**

Simón Oyarzún¹, Artur Domingues Tavares de Sa², Juliette Tuaille-Combes¹,

Alexandre Tamion¹, Arnaud Hillion¹, Olivier Boisron¹, Alexis Mosset¹,

Michel Pellarin¹, Véronique Dupuis¹, and Matthias Hillenkamp¹

¹*Institut Lumière Matière, UMR5306 Université Lyon 1-CNRS,*

Université de Lyon, 69622 Villeurbanne cedex, France

²*Instituto de Física Gleb Wataghin, UNICAMP,*

CP 6165, 13083-970 Campinas, SP, Brazil

(Dated: March 26, 2013)

Abstract

The Giant Magnetoresistance response of granular systems has since its discovery been described by a simple model based on the geometric orientation of the magnetic moments of adjacent nanoparticles. This model has been proven quite successful in many cases but its being based on decoupled neighboring grains has never been verified as all available studies rely on samples with too high concentration. Here we report on magnetic and magnetotransport measurements of cluster-assembled nanostructures with cobalt clusters around 2.3 nm diameter embedded in copper matrices at different concentrations. The thorough magnetic characterization based the recently developed “triple fit” method allows the detection of measurable inter-particle interactions and thus assures true superparamagnetic behavior in the most dilute sample. The spintronic response is compared to theory and we show that only at low concentration (0.5 at.% Co) all experiments are consistent and the common theoretical description is appropriate. Increasing the concentration to 2.5 at.% and 5 at.% implies deviations between magnetometry and magnetotransport.

PACS numbers: 75.75.+a, 72.25.Ba, 36.40.Cg

I. INTRODUCTION

Magnetic nanoparticles on the one hand and spintronics on the other are two domains of contemporary research that have attracted an enormous amount of attention over the last decades. Magnetic nanoparticles show particular effects such as superparamagnetism (SPM) [1] and are currently used in technological applications such as catalysis, biomedical imaging or cancer treatment. Spin-dependent electronics has been studied even more and one can mention applications such as GMR in hard disc drives or recently found fundamental effects like spin-transfer torque [2].

The overlap of these two intensely studied fields, *i.e.* spin-dependent transport in granular systems, however, has only been the subject of a much smaller number of research projects. Such systems generally consist of non-magnetic matrices containing magnetic clusters or nanoparticles, *i.e.* "impurities" of several to tens of thousands of atoms. This appearing lack of interest seems difficult to understand. The underlying scattering processes in the interaction between conduction electron's spin and a localized magnetic moment are the same as in thin films but some assumptions are valid in a stricter sense, namely the assumption of a localized magnetization with which the conduction electron interacts. Nanoparticle-based samples thus promise to be a complementary playground for the study of fundamental effects such as spin-flip scattering and spin transfer. Additionally, granular systems offer different parameters in order to tune the system's properties, e.g. cluster size and concentration. But indeed it is much more difficult to prepare reliable benchmark-type samples and the necessary technology is far less advanced as compared to molecular beam epitaxy techniques easily available today.

It is only since very recently that the experimental techniques reach the standards needed to go beyond the rather simple proof-of-concept experiments performed on ill-defined samples. As an example for the latter one might look at the publication of Giant Magnetoresistance (GMR) results in granular systems [3, 4], only 4 years after its initial discovery in thin film multilayers. These experiments demonstrated the presence of the same effect in co-sputtered granular layers and showed a strong link between the sample's magnetization and its GMR: $\Delta R \propto (M/M_{sat})^2$ (already described in [5]). This simple relation could soon afterwards be rationalized in a theoretical adaption of the mechanisms developed for thin films [6] and has been used several times in the literature [7–12]. It should be noted that many of the

early studies were aimed at optimizing the GMR ratio [7, 8, 10]. Optimal values of more than 10% are achievable but only in highly concentrated samples close to percolation, where the simple quadratic relation between magnetic and magnetoresistive response is no longer observed and the commonly used model thus is no longer valid [7, 11].

So even though the basic principles of GMR in such systems seem understood and validated, several important open questions remain. In their original theoretical approach, Zhang and Levy [6] adapted their multilayer approach to granular systems, including notably two different spin-dependent terms accounting for diffusion within the volume of the grain and at its surface. Successive publications are, however, contradictory in that sometimes only the surface determines the scattering [10] and that in other cases both terms need to be considered [9]. A closer inspection furthermore shows that all experimental data available in the literature today rely on rather ill-defined samples. Either the size dispersions are so large that all details are most probably washed out [1] and/or the samples are highly concentrated. In the latter case inter-particle interactions lead to the formation of spin-glass behavior [13] rather than to the always supposed superparamagnetic response.

In this article we present measurements of a series of well-defined samples with identical embedded cobalt cluster size distributions and concentrations between 0.5 at.% and 5 at.%. and show that for nanoparticles around 2-3 nm in diameter only below one atomic percent magnetic loading true SPM is observed. All experimental data on GMR in granular systems available in the literature, however, treat systems with at least 5 at.% loading, *i.e.* in systems whose magnetic (and thus spintronic) response often mimics SPM, but which in fact must be considered correlated spin glasses. The previously observed relation between magnetic and spintronic response, together with its theoretical explanation, can thus be questioned and clearly a verification with well-defined and -characterized samples is needed.

II. EXPERIMENTAL

Samples are prepared from preformed gas-phase clusters following the low-energy cluster beam deposition technique [14]. Briefly, metal clusters are produced in a laser vaporization-gas condensation source. The plasma is created by the impact of a Nd:YAG (yttrium aluminum garnet) laser beam focused on a Co rod, and thermalized by injection of a continuous flow of helium at low pressure inducing the cluster growth. Next, the clusters are

cooled down in a supersonic expansion at the exit nozzle of the source. The obtained low-energy cluster beam is then co-deposited together with the atomic beam for the matrix under ultrahigh-vacuum conditions (10^{-10} mbar static pressure, 10^{-8} mbar He during deposition). The diameter *Probability Density Function* (PDF) of the deposited clusters, as deduced from earlier transmission electron microscopy (TEM) observations, closely follows a log-normal curve with a fairly sharp dispersion (described by the standard deviation w) and typical median sizes D^m around 2 to 4 nm, depending on the source conditions:

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

The benchmark samples discussed here consist of Cobalt clusters embedded in copper matrices. By comparing electron microscopy of carbon covered cobalt clusters and the magnetic response of a sample with Co clusters dispersed in a copper matrix prepared at the same time we have verified that the obtained size distributions are nearly the same and that copper forms a neat interface with the embedded clusters [15], just as Au and Ag [16]. The geometric and magnetic diameters are thus interchangeable in this case. Our co-deposition technique protects metal clusters from oxidation and allows us to independently adjust chemical composition, cluster size and concentration. We use slightly conducting Kapton foil (Kapton XC, Goodfellow) as substrate material for transport measurements, which allows bypassing nano- or microcracks in the sample without perturbing the overall response. The substrates consist of pre-cut, 6 terminal Hall crosses that allow four point resistance and Hall Effect measurements.

In order to minimize inter-particle interactions the Co loading was reduced until the most sensitive measurement no longer detects any coupling. We use the weighted low temperature difference between dc demagnetization (DcD) and isothermal remanent magnetization (IRM) that yields a Δm curve extremely sensitive to interactions [17]:

$$\Delta m = DcD(H) - (IRM(\infty) - 2IRM(H)) \quad (2)$$

Here we show measurements of a sample with 0.5 at.% cobalt concentration for the principal results, where none of the performed checks yielded evidence for inter-particle interactions. The sample thickness, as monitored by a quartz microbalance for the matrix evaporation rate, was 150 ± 15 nm. This is confirmed by low temperature Hall Effect measurements [18] yielding 164 nm.

All the magnetic measurements have been performed using a commercial SQUID magnetometer (Quantum Design MPMS 5 XL). Magnetoresistance measurements are performed with a customized sample holder fitting into the same magnetometer, which in this case is used as a high field, low temperature cryostat (2 to 300 Kelvin, -5 to +5 Tesla). A high precision current source (Keithley 6220) supplies stabilized currents of typically 10 mA, the corresponding voltage drop in a four-point configuration is measured with a digital voltmeter (Keithley 2182). The possibility to link the two devices allows performing synchronized, pseudo-lock-in measurements with the necessary signal to noise ration of better than 10^5 .

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Magnetometry

The magnetic characterization of our samples was performed by applying the “triple fit”, a data treatment procedure recently developed in our lab [19]. We use conventional magnetic measurements, namely zero-field-cooled and field-cooled (ZFC/FC) susceptibility curves as well as high temperature magnetization cycles where the nanoparticles are in the superparamagnetic regime. In this model the *entire* ZFC/FC(5 mT, T) and $m(H, 300\text{ K})$ curves are adjusted simultaneously using a semi-analytical model that takes into account the magnetic particle size distribution and the dynamic temperature sweep during the ZFC/FC protocol. The only adjustable parameters are the number of clusters in the sample, the median size and dispersion in the magnetic diameter probability distribution function (PDF(D_{mag}))

TABLE I: Comparison between the three samples at different cobalt loading: median magnetic diameters D^m , dispersions w and effective anisotropy constants K_{eff} , as derived from the fits to the magnetoresistance curves (indexed GMR) and from the triple fit (indexed mag), maximum temperatures of the ZFC curve and coercive fields at 2 K.

	D_{GMR}^m (nm)	w_{GMR}	D_{mag}^m (nm)	w_{mag}	K_{eff}^{mag} (kJ/m ³)	T_{max} (K)	$\mu_0 H_c$ (mT)
0.5% Co:Cu	2.4 ± 0.3	0.2 ± 0.1	2.3 ± 0.1	0.3 ± 0.02	135 ± 15	13	45
2.5% Co:Cu	2.4 ± 0.3	0.3 ± 0.1	3.2 ± 0.1	0.25 ± 0.02	152 ± 15	24	59
5% Co:Cu	2.3 ± 0.3	0.3 ± 0.1	4.3 ± 0.2	0.25 ± 0.02	280 ± 30	88	60

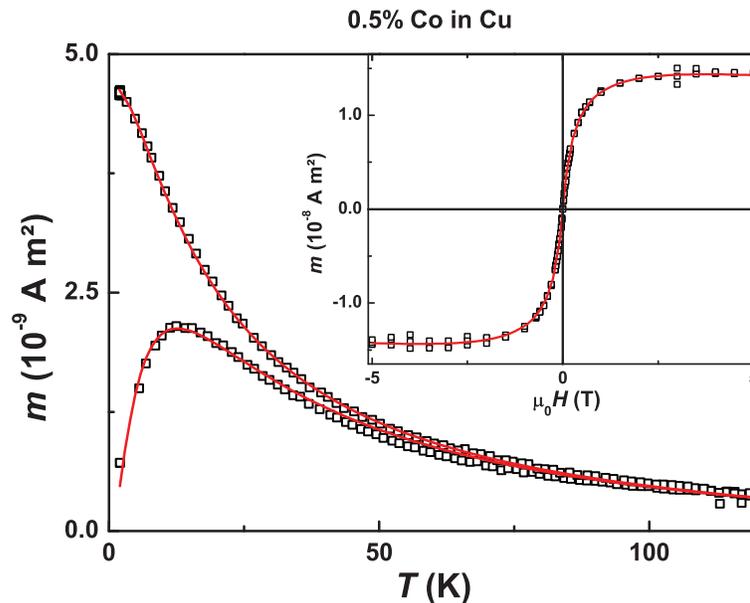


FIG. 1: (color online) ZFC/FC curves taken at 5 mT and a magnetization curve at 300 K (insert) of the sample with 0.5 at.% Co clusters in copper. The solid lines correspond to the adjustments using the “triple fit”, the derived values are listed in table I.

and an effective anisotropy constant (K_{eff}). The corresponding energy barrier for magnetization reversal of a cluster with a volume V_{mag} is simply written as $E_{ani} = K_{eff}V_{mag}$. The fits to the experimental curves for the most dilute sample are presented in Fig. 1, the derived parameters are listed in table I. Note that this technique yields much more reliable results for the PDF and the effective anisotropy, including smaller error bars, than conventional methods such as fitting only high temperature magnetization cycles or converting the temperature of the maximum in the ZFC curve to extract the anisotropy [19, 20]. Furthermore it is highly sensitive to deviations from the superparamagnetic assumptions, notably due to inter-particle interactions. The triple fit thus constitutes the thorough magnetic characterization that is the basis for the further verification of the available model for magnetoresistance in granular media and the study of higher order effects such as spin-flip scattering.

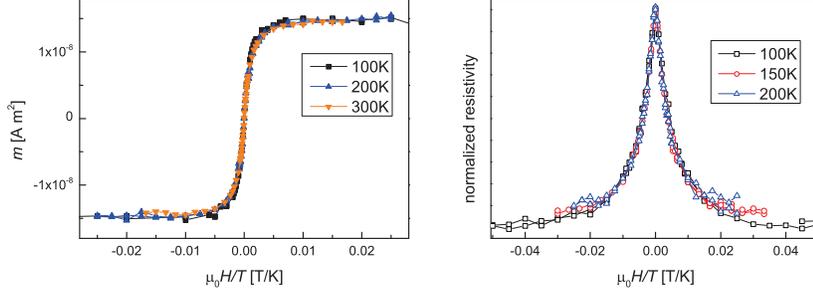


FIG. 2: (color online) Verification of superparamagnetism: if the curves do not overlap when plotted as a function of H/T , then the sample is not superparamagnetic.

Another mandatory but not sufficient test to verify superparamagnetic behavior is to plot the high temperature magnetic (and spintronic) responses as a function of H/T . The normalized curves must overlap, as is verified for our dilute sample and shown in Fig. 2. Note, however, that this cross-check yields only very minor differences even for our most concentrated sample (cf. supplementary material) and is thus not sensitive enough to exclude significant interactions.

B. Magnetotransport

Magnetoresistance measurements have been performed at different temperatures between 2 and 300 K, as an example we will discuss the curve obtained at 200 K, shown in Fig. 3. The GMR ratio is 0.2%, a value too small to be of interest for applications, and increases to 0.8% at 2 K. But contrary to most of the available publications, we are not interested in maximising the amplitude but rather in the validation of the theoretical model. Thus we focus on the shape of the curve as it contains much more information on the detailed magnetic response of the system. The absolute GMR amplitude is in principle predicted in the formalism of Zhang and Levy but it is difficult to obtain reliable experimental values. If the sample is concentrated, then significant amplitudes can be achieved but the system is not in a SPM state but a spin glass. At high dilution the scattering probability by the magnetic grains is reduced so much that the spin-dependent scattering becomes only very

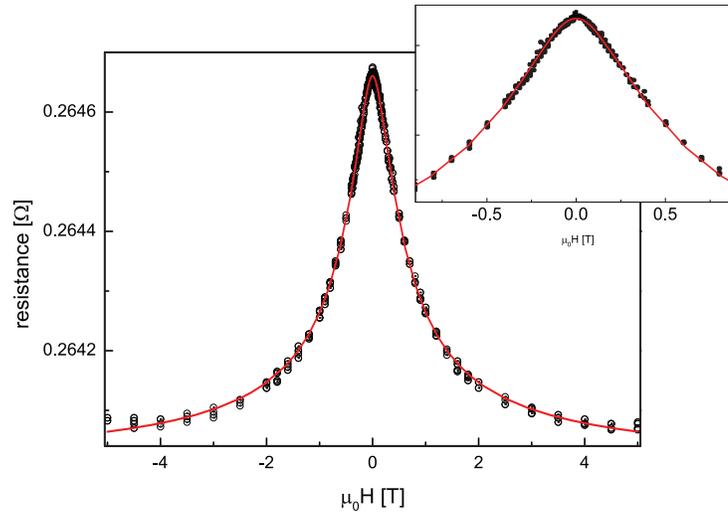


FIG. 3: (color online) Magnetoresistance of the dilute Co:Cu sample at 200 K. The solid line corresponds to a fit according to equation 3 with β set to zero (only interface scattering). The insert shows a zoom around zero field. The best fits for either α or β set to zero superpose perfectly.

minor in the electron transport and other processes overwhelm. Our approach is thus to focus on the *entire* curve, as in the “triple fit”.

Also displayed in Fig. 3 is a fit according to a simplified version of the GMR function of Zhang and Levy:

$$R(H, T) = R_0 - R_1 \left(\int (\alpha D^2 + \beta D^3) L(D^3, H, T) \text{PDF}(D) dD \right)^2 \quad (3)$$

with $L(D^3, H, T) = \coth(M_{sat}\pi D^3 \mu_0 H / 6k_b T) - (M_{sat}\pi D^3 \mu_0 H / 6k_b T)^{-1}$ the Langevin function describing the magnetization for a superparamagnetic grain with volume $\pi D^3/6$ and M_{sat} the saturation magnetization. R_0 and R_1 are free parameters for offset and amplitude of the signal and $\text{PDF}(D)$ is the diameter probability distribution function of eq. 1. Here we use two *ad-hoc* parameters to separate the two proposed contributions: α for scattering at the cluster-matrix interface and β for volume scattering, similar to the approach in [9]. The experimental data are well reproduced by the fit for both versions, with either α or β set to zero; the curves overlap perfectly. It is thus not possible with the data presented here to separate between the two components, signifying that the size dispersion is rather

narrow [9]. Only for large dispersions the different response of the smallest and largest grains allows differentiating between a square and a cubic size dependence in one single sample. Interestingly Ferrari *et al.* [9] point out the necessity of both contributions in samples with size dispersions comparable to ours (when converted to diameter). When comparing to our results, we can propose the deviations in their study to be due to inter-particle interactions borne in mind the elevated concentration of 10 %. The detailed comparison of samples with narrow size dispersions centered on different sizes in order to discriminate between interface and volume scattering is currently under way in our laboratory.

The obtained median cluster size from the fit in Fig. 3 is in good agreement with the value from magnetometry (*cf.* table: I). These data represent the first consistent validation of the proposed model for GMR in a truly superparamagnetic granular medium and support the theoretical model. This is not evident by itself, bearing in mind the geometric rationale in the model. In a simplified picture, a conduction electron is polarized by one macrospin and its polarization analyzed by the next cluster, the current measures and averages over the relative orientations of subsequent moments. If and only if the two are decoupled, one can neglect coupled terms and simply convert the cosine of the relative angle between subsequent moments into the square of the mean cosine with respect to the external field axis, *i.e.* the square of the mean magnetization [7]. This means that inter-particle interactions violate the commonly used assumptions twice, once in the superparamagnetic assumption of the magnetic behavior (magnetization proportional to a superposition of Langevin curves) and again in the connection between magnetic and spintronic response ($\Delta R \propto (M/M_{sat})^2$). While the few fits of GMR curves in the literature with the same formalism reproduce the experimental data nicely we have seen that this is often only a coincidence and only valid at one given temperature [21].

We would like to underline our argument by comparing the results described above to two other, more concentrated, samples prepared under otherwise same conditions: 2.5 at.% and 5 at.% cobalt loading with respect to the 0.5 at.% described above. This implies mean inter-particle distances reduced to less than half while still avoiding contact between neighboring clusters and direct exchange interactions. The $m(H/T)$ and $R(H/T)$ curves overlap nicely over a range of temperatures and for the different concentrations (*cf.* supplementary material) and it possible to fit the high temperature $m(H)$ and $R(H)$ curves with a superposition of Langevin curves according to a log-normal size distribution. It is only a closer

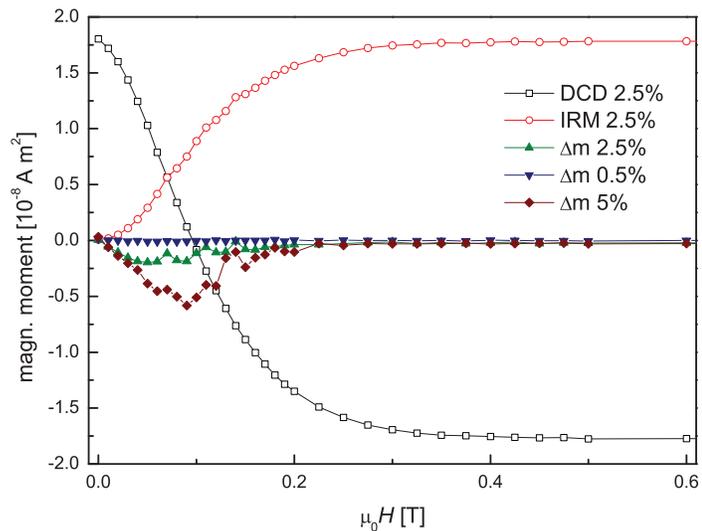


FIG. 4: (color online) Isothermal Remanent Magnetization (IRM) and Dc Demagnetization (DcD) curves at 2 K for the sample with 2.5% Co loading. Also shown is the weighted difference (Δm) between the two curves for the three concentrations. The negative dip in the Δm curve for the concentrated samples is a signature of demagnetizing inter-particle interactions.

inspection that unmistakably gives evidence of inter-particle interactions.

A negative Δm curve according to eq. 2, such as for the 2.5 at.% and 5 at.% samples (*cf.* Fig. 4) is characteristic of depolarizing interactions, the dilute sample, on the other hand shows $\Delta m = 0$ over the whole range, *i.e.* no interactions are detectable.

Furthermore the triple fit does not reproduce satisfactorily the three curves of the concentrated sample (*cf.* supplementary material). The derived median size derived from a free fit misleadingly shifts from 2.3 to 3.2 and 4.3 nm and the anisotropy constant is increased significantly. Fixing the median size to the correct value of 2.3 nm makes it impossible to obtain a decent fit. Additionally, the coercive field at 2 K of consistently 45 mT in both magnetometry and GMR in the dilute sample increased to 59 and 60 mT, respectively. These samples at first glance seem to be SPM but reveal to be correlated spin-glasses [13] and not adequate for the verification of Zhang and Levy's model. Even tough such samples

may be used for further studies of spin-dependent transport, much attention has to be paid in the interpretation of experimental data.

We want to stress the fact that even though the high temperature magnetization or magnetoresistance measurements seem to be insensitive to interactions this is mainly due to their high ambiguity. We have shown before [19, 20] that the $m(H)$ curves can be satisfactorily fitted by completely different nanoparticle size distributions, even physically unrealistic ones. This is, even though to a slightly lesser extent, also true for the resistance measurements. Our data show that only very-high quality samples may be used to study granular magnetic systems and that a very close inspection is mandatory for the unambiguous interpretation of the experimental data. The independent and redundant determination of the sample's magnetic properties seems unavoidable, a verification made possible with the combination of different magnetic measurements and fitting procedures.

IV. CONCLUSIONS

We have verified the commonly used description of magnetoresistance in granular media using a truly superparamagnetic sample with cobalt clusters in a copper matrix at 0.5 at.% loading. None of the possible and redundant checks in both magnetometry and magnetoresistance showed evidence of inter-particle interactions and all the derived results are consistent. This is, to our knowledge, the first time that such complete experiments have been performed on a sample that rigorously satisfies the prerequisite of absence of correlations between neighboring macrospins, mandatory in the commonly used model by Zhang and Levy [6]. The necessity of this precondition is underlined in the comparison with two more concentrated samples (2.5 at.% and 5 at.% loading), which yield ambiguous results and only at close inspection reveal deviations from superparamagnetism. Our results demonstrate the necessary precautions and constitute a solid basis for further studies of the spintronic properties of granular systems. A continuative study of samples with embedded nanoparticles of varying size is scheduled in order to resolve the role of interface and volume scattering in cluster-assembled magnetic nanostructures.

Acknowledgments

The authors acknowledge technical support by C. Clavier, C. Albin and G. Suteau of the “Plateforme LYonnaise de Recherche sur les Agrégats” and by R. Checa of the “Centre Lyonnais de Magnétometrie”. A.D.T.S. acknowledges a grant from the Brazilian CAPES foundation.

References

-
- [1] M. Knobel, W. Nunes, L. Socolovsky, E. De Biasi, J. Vargas, and J. Denardin, *J. Nanosci. Nanotechnol.* **8**, 2836 (2008).
 - [2] A. P. Guimarães, *Principles of Nanomagnetism* (Springer, 2009).
 - [3] A. E. Berkowitz, J. R. Mitchell, M. J. Carey, A. P. Young, S. Zhang, F. E. Spada, F. T. Parker, A. Hutten, and G. Thomas, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3745 (1992).
 - [4] J. Q. Xiao, J. S. Jiang, and C. L. Chien, *Phys. Rev. Lett.* **68**, 3749 (1992).
 - [5] J. I. Gittleman, Y. Goldstein, and S. Bozowski, *Phys. Rev. B* **5**, 3609 (1972).
 - [6] S. Zhang and P. M. Levy, *J. Appl. Phys.* **73**, 5315 (1993).
 - [7] P. Allia, M. Knobel, P. Tiberto, and F. Vinai, *Phys. Rev. B* **52**, 15398 (1995).
 - [8] F. Parent, J. Tuillon, L. B. Stern, V. Dupuis, B. Prevel, A. Perez, P. Melinon, G. Guiraud, R. Morel, A. Barthélémy, et al., *Phys. Rev. B* **55**, 3683 (1997).
 - [9] E. F. Ferrari, F. C. S. da Silva, and M. Knobel, *Phys. Rev. B* **56**, 6086 (1997).
 - [10] S. Rubin, M. Holdenried, and H. Micklitz, *Eur. Phys. J. B* **5**, 23 (1998).
 - [11] X. Batlle and A. Labarta, *J. Phys. D: Appl. Phys.* **35**, R15 (2002).
 - [12] C. Binns, K. N. Trohidou, J. Bansmann, S. H. Baker, J. A. Blackman, J.-P. Bucher, D. Kechrakos, A. Kleibert, S. Louch, K.-H. Meiwes-Broer, et al., *J. Phys. D: Appl. Phys.* **38**, R357 (2005).
 - [13] J. Mydosh, *Spin glasses: an experimental introduction* (Taylor & Francis, London, 1993).
 - [14] A. Perez, V. Dupuis, J. Tuillon-Combes, L. Bardotti, B. Prevel, E. Bernstein, P. Mélinon, L. Favre, A. Hannour, and M. Jamet, *Adv. Eng. Mater.* **7**, 475 (2005).

- [15] A. Hillion, Ph.D. thesis, University of Lyon 1 (2012).
- [16] A. Tamion, C. Raufast, M. Hillenkamp, E. Bonet, J. Jouanguy, B. Canut, E. Bernstein, O. Boisron, W. Wernsdorfer, and V. Dupuis, *Phys. Rev. B* **81**, 144403 (2010).
- [17] P. Kelly, K. O’Grady, P. Mayo, and R. W. Chantrell, *IEEE Trans. Magn.* **25**, 3881 (1989).
- [18] R. Henriquez, S. Oyarzun, M. Flores, M. A. Suarez, L. Moraga, G. Kremer, C. A. Gonzalez-Fuentes, M. Robles, and R. C. Munoz, *J. Appl. Phys.* **108**, 123704 (2010).
- [19] A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus, E. Bonet, and V. Dupuis, *Appl. Phys. Lett.* **95**, 062503 (2009).
- [20] A. Tamion, M. Hillenkamp, F. Tournus, E. Bonet, and V. Dupuis, *Appl. Phys. Lett.* **100**, 136102 (2012).
- [21] M. Hillenkamp, G. Di Domenicantonio, and C. Félix, *Phys. Rev. B* **77**, 014422 (2008).

Supplementary material

The high temperature curves of both magnetic and magneto-transport measurements for the samples with different concentration overlap nicely. The small differences are not enough to infer different effective diameters for the two systems or evidence inter-particle interactions, a more accurate characterization is needed in order to ensure the absence of interactions.

The solid green and red lines in Figs. 6 and 7 correspond to the adjustments using the “triple fit” and yield false median diameters of $D^m = 3.2$ and 4.3 nm. The dashed blue lines show the best fits with the median diameter fixed to the true value of 2.3 nm. The experimental ZFC and FC curves cannot be reproduced with the true magnetic diameter. This implies that the initial assumptions for superparamagnetism are not valid and that inter-particle interactions distort the magnetic response. These samples are thus not adequate for verifying the model of magnetoresistance.

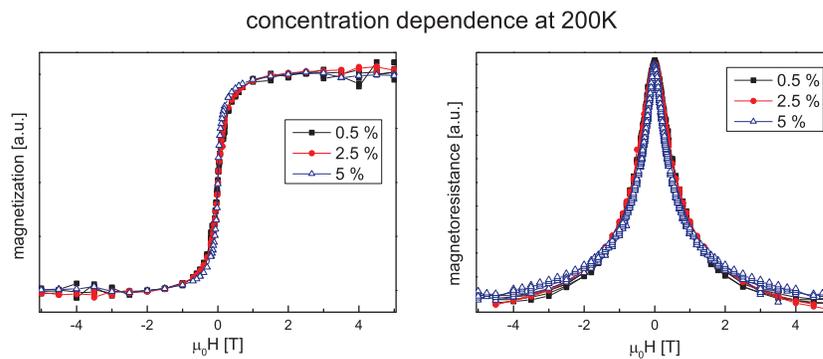


FIG. 5: Supplementary material: The high temperature $m(H)$ and $R(H)$ curves for the two samples overlap nicely.

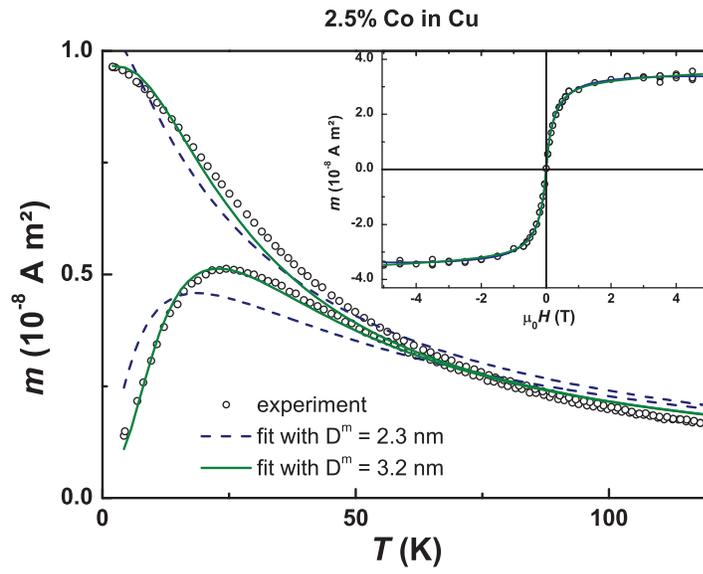


FIG. 6: Supplementary material: ZFC/FC curves taken at 5 mT and magnetization curves at 300 K of the more concentrated sample with 2.5at.% Co clusters embedded in copper.

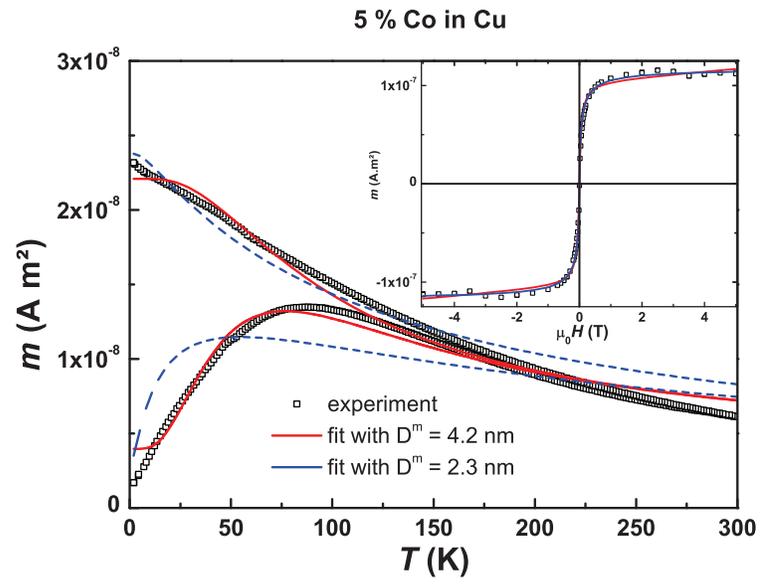


FIG. 7: Supplementary material: ZFC/FC curves taken at 5 mT and magnetization curves at 300 K of the most concentrated sample with 5at.% Co clusters embedded in copper.