

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO  
DE FILMES FINOS FERROMAGNÉTICOS  
DAS FASES  $Fe_{17}TR_2$ ,  
 $TR = Nd, Pr \text{ e } Sm$ .

Aluno: Alexandre Urbano  
Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

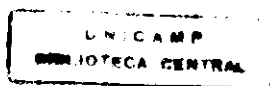
Este exemplar corresponde à versão final  
de tese defendida pelo Sr. Alexandre Urbano  
e aprovada pela comissão julgadora.

Campinas, 7/Ago/97



Universidade Estadual de Campinas - UNICAMP

Maio de 1997



Alexandre Urbano

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
FINOS FERROMAGNÉTICOS DAS FASES  $Fe_{17}TR_2$ ,  
 $TR = Nd, Pr \text{ e } Sm$ .

Orientador: Prof. Dr. Sergio Gama

Tese apresentada ao Instituto  
de Física "Gleb Wataghin" da  
Universidade Estadual de  
Campinas, para a obtenção do  
título de Mestre em Física.

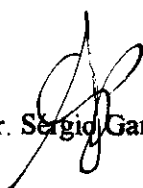
Campinas - SP

Maio de 1997

**PARECER DE APROVAÇÃO**  
**DEFESA DE TESE DE MESTRADO DE**  
**ALEXANDRE URBANO**

DATA : 06 / 06 / 97

BANCA EXAMINADORA:

  
- Prof. Dr. Sérgio Gama (Orientador do Candidato)

  
- Prof. Dr. Francisco de Assis Olímpio Cabral

  
- Prof. Dr. Mário Antonio Bica de Moraes

“Não há vento que sopra favorável quando não se sabe a direção do porto!”

À minha mãe Maria Helena, aos meus avós, Antonio e Maria, à minha irmã Nelci, por me ensinarem na prática o significado das palavras caráter, honestidade e amor. Pelo incentivo e confiança que sempre depositaram em mim.

Ao meu querido irmão Gerson, pelo companheirismo, pelo conforto em tantos momentos difíceis. Por sua existência.

Ao Genival, Lucila, Giana e Gilson, por me acolherem nas minhas idas e vindas de Campinas / Londrina.

À minha querida Gisele, que deu um toque de futuro nas minhas decisões, pelo apoio e muito amor dedicado em todos os momentos deste trabalho.

Agradeço

“Sonho que se sonha só, é só um sonho que se sonha só, mas sonho que se sonha junto é realidade” (Raul Seixas)

## AGRADECIMENTOS

Ao professor Sergio Gama, pela orientação, paciência e pelas muitas madrugadas de trabalho, onde se mostrou companheiro e amigo.

Aos companheiros, Adelino, Hoyos, Edival e Roberto, que contribuíram com inúmeras e variadas discussões para a minha formação como físico.

Ao companheiro Carlos Sales, pelas dicas na utilização de equipamentos, e por apresentar-me o filé a parmegiana com salada de rúcula do restaurante Solar dos Pampas.

Aos professores, Carlos Ribeiro, Francisco Cabral e Neusa Sanjurjo, que me auxiliaram nas interpretações de meus resultados.

À Cleusa e à Célia pela amizade e pelos cafés de primeiríssima qualidade, batendo em qualquer outro do laboratório.

À Carmem pela presteza e eficiência nas dúvidas burocráticas.

Ao Edson, Veríssimo, Oliveira, Zé e Delano, pelas descontraídas tardes no “bar das coxinhas”.

Aos companheiros Walter e Orival pelas dicas e eficiência no desenvolvimento de equipamentos.

Ao Departamento de Física da U.E.L. , na pessoa dos chefes de departamento, Klemensas Juraitis e Marcos C. Faleiros.

Ao professor Jair Scarminio, que me encaminhou na vida acadêmica, e sempre se mostrou companheiro e amigo.

Ao CNPq e à FAPESP, pela concessão da Bolsa de Estudos e pelo financiamento deste trabalho.

# Índice Analítico

<b>1. INTRODUÇÃO.....</b>	<b>1</b>
1.1 FILMES FINOS FERROMAGNÉTICOS.....	4
1.1.1 CICLO DE HISTERESE.....	6
1.1.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS FERROMAGNÉTICOS.....	8
1.2 COMPOSTOS $Fe_{17}TR_2$ .....	8
1.2.1 COMPOSTOS $Fe_{17}TR_2$ NA FORMA DE FILMES FINOS.....	10
<b>2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>13</b>
2.1 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS $Fe_{17}TR_2$ , COM $TR = Nd, E, Pr$ .....	13
2.1.1 TRATAMENTO TÉRMICO DOS COMPOSTOS $Fe_{17}TR_2$ .....	14
2.1.2 ANÁLISE METALOGRÁFICA.....	15
2.2 OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DOS COMPOSTOS $Fe_{17}TR_2$ , COM $TR = Nd, Pr$ E $Sm$ .....	16
2.2.1 MÉTODO DA EVAPORAÇÃO RESISTIVA.....	16
2.2.1.1 DISPOSITIVO “FLASH”.....	19
2.2.1.2 DEPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS $Fe_{17}TR_2$ , COM $TR = Nd, Pr, E Sm$ , POR EVAPORAÇÃO RELÂMPAGO.....	20
2.2.2 MÉTODO DA PULVERIZAÇÃO CATÓDICA.....	21
2.2.2.1 DEPOSIÇÃO DO COMPOSTO $Fe_{17}Sm_2$ POR “SPUTTERING”.....	22
2.3 PREPARAÇÃO DO PÓ PARA DEPOSIÇÃO “FLASH” E DO ALVO PARA O “SPUTTERING”.....	24
2.4 SUBSTRATOS E FONTES DE EVAPORAÇÃO.....	25
2.4.1 SUBSTRATOS.....	25
2.4.2 FONTES DE EVAPORAÇÃO.....	26
2.5 MEDIDA DE ESPESSURA DOS FILMES.....	28
2.6 TRATAMENTOS TÉRMICOS.....	30
2.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DOS FILMES DEPOSITADOS.....	32
2.7.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X.....	32
2.7.2 MICROANÁLISE ELETRÔNICA.....	33
2.8 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA.....	34
2.8.1 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE.....	34
2.8.2 ANALISADOR TERMOMAGNÉTICO.....	36
2.9 MÉTODO “SIEVERTS” DE INSERÇÃO CONTROLADA DE GÁS EM MATERIAIS.....	38
2.9.1 REATOR DE PRESSÃO VARIÁVEL.....	38
2.9.2 SISTEMA “SIEVERTS” PARA ABSORÇÃO DE GASES EM FILMES FINOS.....	44
2.9.2.1 CÂMARA DE ABSORÇÃO.....	46
2.9.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL.....	48
<b>3. RESULTADOS.....</b>	<b>49</b>

3.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DOS COMPOSTOS $Fe_{17}TR_2$ ( $TR=ND, PR$ E $SM$ ) .....	49
3.1.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE $Fe_{17}TR_2$ , COM $TR = ND, SM$ E $PR$ , PELO MÉTODO DA EVAPORAÇÃO RELÂMPAGO.....	49
3.1.1.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DA FASE $Fe_{17}ND_2$ COM BARCAS DE TÂNTALO .....	51
3.1.1.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES DOS COMPOSTOS $Fe_{17}ND_2$ , $Fe_{17}SM_2$ E $Fe_{17}PR_2$ COM BARCAS DE TUNGSTÊNIO. ....	59
3.1.1.2.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES DO COMPOSTO $Fe_{17}SM_2$ COM BARCAS DE TUNGSTÊNIO SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRO RECOBERTOS COM $CaF_2$ .....	60
3.1.1.2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE $Fe_{17}SM_2$ , $Fe_{17}ND_2$ E $Fe_{17}PR_2$ COM BARCAS DE TUNGSTÊNIO SOBRE SUBSTRATO DE COBRE LAMINADO.....	63
3.1.1.2.3 DEPOSIÇÃO DE $Fe_{17}SM_2$ SOBRE SUBSTRATO DE COBRE .....	65
3.1.1.2.4 DEPOSIÇÃO DE $Fe_{17}ND_2$ SOBRE SUBSTRATOS DE COBRE .....	66
3.1.1.2.5 DEPOSIÇÃO DE $Fe_{17}PR_2$ SOBRE SUBSTRATO DE COBRE .....	68
3.1.1.3 NITRETAÇÃO DAS AMOSTRAS DE $Fe_{17}TR_2$ .....	71
3.1.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE $Fe_{17}SM_2$ PELO MÉTODO DA EVAPORAÇÃO CATÓDICA .....	72
3.1.2.1 CURIOSIDADES DAS DEPOSIÇÕES POR “SPUTTERING” .....	76
4. CONCLUSÕES.....	77
4.1 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE PARA O TRABALHO.....	78
5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	80

# Índice de Figuras

FIGURA 1: DENSIDADE DE GRAVAÇÃO POR ÁREA PARA DIVERSAS TECNOLOGIAS, COMO FUNÇÃO DO TEMPO. ....	3
FIGURA 2: CAMPO DESMAGNETIZANTE DEVIDO À MAGNETIZAÇÃO NORMAL AO PLANO DA SUPERFÍCIE. ....	5
FIGURA 3: CONFIGURAÇÃO DOS MOMENTOS MAGNÉTICOS, NOS DOMÍNIOS MAGNÉTICOS, EM CADA PONTO DO CICLO DE HISTERESE. $B_R$ - MAGNETIZAÇÃO REMANENTE, $H$ - CAMPO MAGNÉTICO APLICADO, $H_{CI}$ - CAMPO COERCIVO. ....	7
FIGURA 4: ESTRUTURAS DE REDE DAS FASES $Fe_{17}TR_2$ , A) HEXAGONAL, B) ROMBOEDRAL. ....	10
FIGURA 5: FOTO METALOGRAFICA COM 500X DE AUMENTO DE UMA AMOSTRA COMO FUNDIDA DE $FeNd$ ....	16
FIGURA 6: ESQUEMA DE UM SISTEMA DE “EVAPORAÇÃO TÉRMICA”. ....	18
FIGURA 7: ESQUEMA DO DISPOSITIVO PARA DEPOSIÇÃO “FLASH”. (A) RESERVATÓRIO DO PÓ, (B) HASTE DE SUPORTE, (C) BARCA DE EVAPORAÇÃO, (D) FUNIL PARA GUIAR O PÓ, (E) ELETRODO DE ALTA CORRENTE. ....	20
FIGURA 8: ESQUEMA DE UM SISTEMA DE DEPOSIÇÃO POR “SPUTTERING” COM SISTEMA DE ALTO VÁCUO. ....	22
FIGURA 9: BARCAS DE EVAPORAÇÃO; (A) BARCA DE TÂNTALO, (B) BARCA DE TUNGSTÊNIO. ....	27
FIGURA 10: TÉCNICAS DE MEDIDA DE ESPESSURA; (A) MÉTODO INTERFEROMÉTRICO (TOLANSKY), (B) PERFILÔMETRO - ALPHA STEP 200. ....	29
FIGURA 11: ESQUEMA DA PRODUÇÃO DE UM DEGRAU NA AMOSTRA (A,B), E DA COBERTURA DE UM FILME REFLETOR DE ALUMÍNIO (C). ....	29
FIGURA 12: PADRÃO DE INTERFERÊNCIA OBSERVADO AO MICROSCÓPIO INTERFEROMÉTRICO. ....	30
FIGURA 13: PADRÃO PARA MICROANÁLISE ELETRÔNICA. ....	33
FIGURA 14: ESQUEMA DO MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE. ....	35
FIGURA 15: ESQUEMA DO ANALISADOR TERMO-MAGNÉTICO. ....	37
FIGURA 16: ESQUEMA DAS CÂMARAS DO SISTEMA “SIEVERTS” PARA CÁLCULO DOS VOLUMES CALIBRADOS. ....	39



FIGURA 17: ESQUEMA DO SISTEMA “SIEVERTS” .....	42
FIGURA 18: REATOR SIEVERTS PARA ABSORÇÃO DE GASES EM FILMES FINOS. ....	47
FIGURA 19: CURVAS DE DEGASEIFICAÇÃO DO SISTEMA DE ABSORÇÃO PARA FILMES FINOS. 1 - SEM AQUECIMENTO, BOMB. POR 12 H; 2 - 80°C EXTERNO E 130°C INTERNO, 4 H; 3 - 80°C EXT. E 130°C INT., 14 H; 4 - 80°C EXT. E 130°C INT., 23 H.....	48
FIGURA 20: CICLO DE HISTERESE DE UM FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ (2.000Å) DEPOSITADO SOBRE $\text{CaF}_2$ (500Å), SEM TRATAMENTO TÉRMICO. ....	50
FIGURA 21: ESPECTRO DE RAIOS-X DE UMA AMOSTRA EM PÓ DE $\text{CaF}_2$ , FUNDIDA EM FORNO A ARCO E PULVERIZADA PARA DIFRATOMETRIA DO PÓ. ....	52
FIGURA 22: ESPECTRO DE RAIOS-X DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , TRATADA A 300°C POR 30 MIN, SEM $\text{CaF}_2$ . ....	53
FIGURA 23: CURVA DE MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO DO FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ SEM $\text{CaF}_2$ , AMOSTRA #2.....	54
FIGURA 24: ESPECTRO DE RAIOS-X DE FILME DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , (300°C, 30 MIN).....	54
FIGURA 25: ESPECTRO DE RAIOS-X DE FILME DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , AMOSTRA #4 ( 400°C, 60 MIN) E #5 (500°C, 120 MIN), AMBAS COM $\text{CaF}_2$ . ....	55
FIGURA 26: CURVA DE MAGNETIZAÇÃO DE FILME DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , AMOSTRA #4. ....	56
FIGURA 27: CURVA DE MAGNETIZAÇÃO DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , COM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PERPENDICULARMENTE.....	57
FIGURA 28: ESPECTRO DE RAIOS-X TIRADO DA SUPERFÍCIE DE UMA BARCA DE TÂNTALO SOBRE A QUAL FOI EVAPORADO O COMPOSTO $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ . ....	59
FIGURA 29: ESPECTRO DE RAIOS-X DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ (500°C, 120 MIN). ....	61
FIGURA 30: FOTOS DA SUPERFÍCIE DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ . AUMENTO (A) 500X, (B) 100X, TRATADO TERMICAMENTE A 500°C POR 120MIN.....	62
FIGURA 31: ESPECTRO DE RAIOS-X DE FILME AMORFO DE $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ SOBRE SUBSTRATO DE COBRE LAMINADO.....	64
FIGURA 32: ESPECTRO DE RAIOS-X DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ , SOBRE COBRE LAMINADO. TRATADO A 700°C, 60 MIN.....	65
FIGURA 33: CICLO DE HISTERESE DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ , COM CAMPO MAGNÉTICO APLICADO PARALELAMENTE AO PLANO DO FILME.....	66
FIGURA 34: ESPECTRO DE RAIOS-X DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , DEPOSITADO COM BARCA DE TUNGSTÊNIO. TRATADO À 730°C, 60 MIN.....	67

FIGURA 35: CICLO DE HISTERESE DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ DEPOSITADO SOBRE COBRE LAMINADO.....	68
FIGURA 36: CICLO DE HISTERESE MAGNÉTICA DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ , SOBRE COBRE LAMINADO.....	69
FIGURA 37: CURVA DE TRANSIÇÃO MAGNÉTICA DA FASE 17-2 DO FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ , SOBRE COBRE LAMINADO.....	70
FIGURA 38: CURVA DE TRANSIÇÃO MAGNÉTICA DE UMA FASE METAESTÁVEL DO COMPOSTO $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ .....	71
FIGURA 39: ESPECTRO DE RAIOS-X DOS FILMES FINOS $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ (700°C, 60 MIN) E $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2\text{N}_x$ (NITRETADO À 400°C, 10 MIN).....	71
FIGURA 40: CICLO DE HISTERESE DA AMOSTRA $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2\text{N}_x$ .....	72
FIGURA 41: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DE UM FILME FINO DEPOSITADO POR “SPUTTERING” A PARTIR DE UM ALVO DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ SOBRE COBRE. TRATADO À 600°C POR 120 MIN E NITRETADO À 400°C POR 10 MIN.....	73
FIGURA 42: CICLO DE HISTERESE DE FILME FINO DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ DEPOSITADO SOBRE COBRE.....	74
FIGURA 43: DIFRATOGRAMA DE RAIOS-X DE UM FILME FINO DEPOSITADO POR “SPUTTERING” A PARTIR DE UM ALVO DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ SOBRE SUBSTRATO DE ALUMINA.....	75

## Índice de Tabelas

TABELA 1: TEMPERATURA DE CURIE E MAGNETIZAÇÃO DE SATURAÇÃO DOS COMPOSTOS $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , PUROS E NITRETADOS. ....	9
TABELA 2: TEMPERATURA DE EVAPORAÇÃO EM FUNÇÃO DA PRESSÃO, “PRESSÃO DE VAPOR” .....	17
TABELA 3: FILMES FINOS DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ DEPOSITADOS SOBRE $\text{CaF}_2$ .....	51
TABELA 4: RESULTADOS DA MICROANÁLISE ELETRÔNICA. ....	61

## RESUMO

Filmes finos das fases  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , TR = terras raras, são de muito interesse devido as boas propriedades magnéticas que estes materiais possuem na forma de "bulk". Na forma de filmes finos estas propriedades são mantidas, e filmes podem exibir anisotropia magnética perpendicular e altas coercividades.

Nossas amostras de  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , TR = Nd, Pr, e Sm, foram preparadas principalmente por "flash evaporation", sendo necessário para isto a preparação do material em "bulk". Os compostos contendo Pr e Nd foram preparados por fusão à arco, em atmosfera inerte de argônio, seguido de tratamento térmico a  $1000^\circ\text{C}$  por 10 dias. As amostras foram então trituradas e peneiradas até a espessura de 200 mesh. Para a terra rara Sm, utilizamos um composto já preparado conseguido junto a Goldschmidt Co, que foi peneirado até a mesma dimensão. Para Pr, Nd, e Sm, obtivemos filmes por "flash evaporation" em uma unidade de evaporação Balzers, usando Ta e W como fontes de evaporação. A pressão de deposição foi tipicamente de  $10^{-6}$  Torr. Para a terra rara samário filmes foram produzidos também por DC "sputtering", utilizando um alvo sinterizado com o material da Goldschmidt CO. Para ambas as técnicas de deposição vários substratos foram testados, como: vidro, vidro recoberto com  $\text{CaF}_2$  (500Å), alumina, tantaló e cobre laminado. A espessura dos nossos filmes foram de 3.000 à 5.000 Å, medidos por perfilometria e interferometria.

Após as deposições os filmes foram tratados termicamente em um forno de lâmpadas sob atmosfera inerte de argônio em temperaturas de  $300^\circ\text{C}$  a  $700^\circ\text{C}$ . O tempo de tratamento variou de 10 a 180 min. Depois do tratamento térmico a amostra era submetida a uma atmosfera de nitrogênio sob  $400^\circ\text{C}$ , por 10 min. Este procedimento de nitrogenação foi feita no forno de lâmpadas.

As amostras como depositadas e como tratadas termicamente foram analisadas por difratometria de raios-X, e uma Microanálise Eletrônica foi feita para assegurar a proporção dos elementos do composto. As propriedades magnéticas foram determinadas por um Magnetômetro de Amostra Vibrante, e um Analisador Termo-Magnético.

## ABSTRACT

Films of the  $\text{Fe}_{17}\text{R}_2\text{N}_x$  phases, R = rare-earths, are interesting because of the good magnetic and properties these materials have in bulk form, mainly for R from = Sm, that show axial magnetic anisotropy . In film form these good magnetic properties are maintained, and films can show perpendicular anisotropy high coercivities.

For Pr and Nd the bulk material was prepared by arc-melting the components in argon atmosphere, followed by heat treatment at  $1000^\circ\text{C}/10$  days. The samples were then crushed and sieved down to 200 mesh. For the Sm, we used powder obtained from Goldschmidt Co, sieved to the same size. For Pr, Nd and Sm, films were obtained by flash evaporation in a Balzers deposition unit, using Ta and W heated boats. Base pressure prior to deposition was typically  $10^{-6}$  torr. For the samarium case we used also a DC sputtering apparatus using a sintered target built with powder from Goldschmidt Co .For both deposition techniques, several substrate materials were attempted, as glass, glass covered with a  $\text{CaF}_2$  buffer layer of 500 Å, alumina, tantalum foil and laminated copper. Thicknesses were measure using a stillus perfilometer, and ranged from 3.000 to 5.000 Å.

After deposition, the films were heat-treated in a lamp furnace under high purity argon. Temperatures ranged from  $300^\circ\text{C}$  up to  $750^\circ\text{C}$ , by 10 until 180 min. After the heat-treatment we did nitrogenation of the films in the same lamp furnace, at  $400^\circ\text{C}$ , during 10 min, under an one atm high purity nitrogen atmosphere.

The as-prepared, heat-treated and nitrogenated samples were characterized by x-ray diffraction. Electron microprobe analysis was used to assure that the right proportion of the elements was in the samples. The magnetic properties were determined using a vibrating sample magnetometer (VSM) and an AC thermomagnetic analyser (TMA).

# 1. INTRODUÇÃO

Dos hieróglifos à revolução industrial, a necessidade do armazenamento de informações sempre desafiou o ser humano. Na indústria dos tecidos, os teares passaram a ter uma “memória” do trelaçamento, ou das estampas criadas a partir de cores diferentes das linhas utilizadas, com a ajuda de cartões perfurados que serviam de guia para as máquinas, resultando disso uma exatidão ou reprodutibilidade do tecido original. Quem nunca assistiu a um bom filme americano de “western” onde o “showman” dos “saloons” era um piano que tocava por si só ? Neste, um cilindro contendo pequenas agulhas dispostas numa linha fazia disparar uma determinada nota musical. No século XIX surge o gramofone, uma espécie de radiola que reproduzia sons, até humanos. Uma agulha transmitia o som, através de um megafone, quando “deslizava” sobre trilhas previamente esculpidas de um disco plástico. Este tipo de aparelho foi depois aprimorado nos toca-discos (vinil) que hoje conhecemos.

Em 1898 Poulsen [1] gravou pela primeira vez a voz humana num fio ferromagnético. Seu experimento, apesar de fisicamente correto, não satisfaz a si próprio pois a intensidade do sinal reproduzido era muito fraca. Com a invenção dos amplificadores este tipo de tecnologia de gravação teve um aumento gigantesco, já que o sinal de gravação e de reprodução se tornaram bem mais intensos. Este foi o primeiro passo para o armazenamento de dados num meio ferromagnético.

A gravação magnética foi, com o passar do tempo, ganhando a admiração dos pesquisadores devido às facilidades técnicas de se conseguir gravar e principalmente *regravar* o meio magnético. Houve desde então um enorme avanço científico nesta área, culminando hoje com meios de gravação magnética formados por camadas ferromagnéticas (particuladas ou contínuas) dos mais variados materiais, cada qual com sua característica própria.

Um dos materiais mais utilizados como meio de gravação magnética é o  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , conhecido como *magnetita*, que, não por mera coincidência, foi o

primeiro material natural conhecido pelo homem como imã permanente. Os filósofos gregos já mencionavam o poder atrativo desta pedra no período de 100 - 200 AC [2]. Atualmente os materiais de maior aplicabilidade como meios de gravação magnética em fitas ("tapes") e discos flexíveis ("floppy disks") são:  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , dióxido de cromo ( $\text{CrO}_2$ ) e ligas à base de CoCr [2]. Outro tipo de material aplicado à gravação magnética são as chamadas ferrites. As ferrites são destinadas, por possuírem maior *campo coercivo*, à gravação de cartões magnéticos personalizados, já que dificilmente serão regravados. Com a tecnologia digital outros meios de armazenamento de informação foram desenvolvidos, entre eles destacando-se os discos óticos e os magneto-óticos.

Os discos óticos comuns são trilhas previamente esculpidas sobre as quais são depositadas camadas de *filme fino* refletor, em geral alumínio, devido à alta refletividade e alta resistência à corrosão (capacidade ~640MGB). Os discos magneto-óticos são filmes finos ferromagnéticos que possuem alta refletividade e são gravados pela ação conjunta de campo magnético e luz de alta energia<sup>1</sup> e lidos por luz polarizada pelo chamado efeito Kerr [3]. Estes meios de gravação ótica possuem altíssimas densidades de gravação. Outro tipo de memória, que também é fabricada pela tecnologia de filmes finos, semicondutores, é a memória "RAM" ("random access memory"). Este tipo de memória é a de maior velocidade de acesso hoje conhecida, com a desvantagem que ela é eletrônica, ou seja, se perde ou se "esvazia" quando cessa o fornecimento de energia elétrica.

Atualmente há um grande interesse em meios de gravação que possuam momentos magnéticos orientados perpendicularmente ao plano do filme. Estes materiais prometem aumentar a densidade de gravação por área em torno de 1.000 vezes. O laboratório Fujitsu [4] obteve, utilizando a tecnologia da gravação perpendicular, 3 Mbits/mm<sup>2</sup>, e estima que a densidade de gravação suba para 100 Mbits/mm<sup>2</sup> em pouco tempo. A figura 1 apresenta a evolução da densidade de gravação por unidade de área de vários meios de gravação magnética.

---

<sup>1</sup> Esta radiação de alta energia promove o desalinhamento dos momentos magnéticos, facilitando suas orientações.

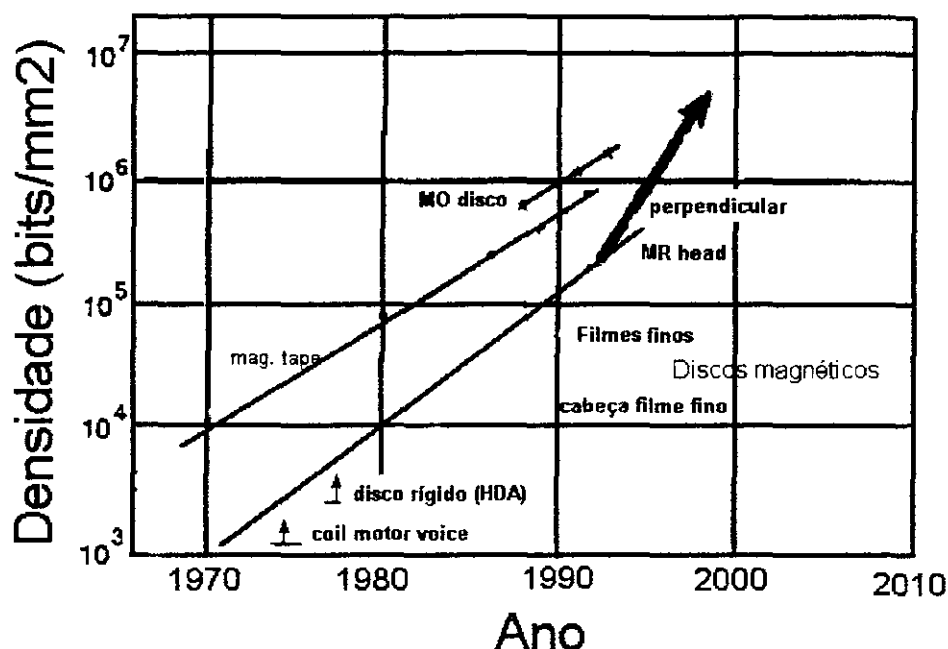


figura 1: Densidade de gravação por área para diversas tecnologias, como função do tempo.

Como podemos perceber, a tecnologia da gravação perpendicular tende a superar todas as outras formas de gravação magnética. Este tipo de gravação necessita que a cabeça gravadora/leitora sejam também reduzida à proporção da diminuição do "bit" gravado no meio magnético.

A tecnologia de filmes finos abrange hoje a formação de camadas ferromagnéticas como meio de gravação com orientação perpendicular, bem como a fabricação de cabeças gravadoras/leitoras [5,6].

Filmes finos à base de metais de transição (M) e terras raras (TR) são hoje um dos materiais mais pesquisados para utilização como meio de gravação perpendicular [7,8], juntamente com compostos de CoCr. A vantagem dos materiais M-TR é que possuem um ângulo de rotação Kerr pronunciado, o que possibilita serem aplicados como meios de gravação e leitura magneto-ópticos [9,10].



## 1.1 FILMES FINOS FERROMAGNÉTICOS

Hoje em dia filmes finos ferromagnéticos são empregados tecnologicamente quase exclusivamente como meio de gravação magnética. A evolução destes materiais segue a descoberta de novos materiais para imãs permanentes. Há algumas diferenças nas propriedades dos materiais ferromagnéticos quando em “bulk” ou quando na forma de filmes finos. A grande diferença de um material para outro é a forma geométrica. A matéria prima que dá origem aos imãs permanentes são na sua grande maioria materiais magnéticos na forma de pó. Este pó será posteriormente prensado sob ação de um campo magnético para formar um imã permanente. Já os filmes finos são uma camada homogênea de material e de espessura muito reduzida. A forma dos filmes ferromagnéticos será então igual à superfície onde for depositado, geralmente uma superfície plana.

Em qualquer material ferromagnético, quando um campo magnético externo é aplicado, há um alinhamento dos seus domínios magnéticos. Quando não existe qualquer material a influência de um campo magnético externo é dada pela expressão:

$$B = \mu_0 H \quad (1)$$

Na equação acima, B é o campo magnético interno do material, H é o campo magnético externo aplicado e  $\mu_0$  é a permissividade magnética no vácuo.

Quando um material ferromagnético está imerso em um campo magnético (mesmo filmes) há uma variação na orientação global dos seus domínios magnéticos que passam a orientar-se em uma direção preferencial. Quando isto acontece dizemos que o material está orientado e passa a adquirir um momento magnético total, podendo ser tratado pela relação:

$$B = \mu_0 (H + M) \quad (2)$$

Onde M é a magnetização por unidade de volume ou massa.

Todos os materiais obedecem a esta relação, seja em bulk ou em filme. Mas esta expressão necessita ser corrigida, devido à ação de um campo magnético interno que tende a desmagnetizar o material ferromagnético[11].

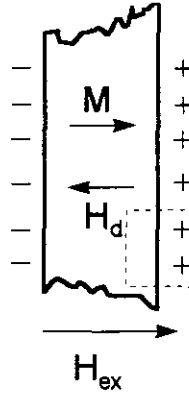


figura 2: Campo desmagnetizante devido à magnetização normal ao plano da superfície.

O campo efetivo, dentro do material, é sempre menor do que o campo aplicado, externo, devido ao campo desmagnetizante. Portanto temos:

$$H = B - H_d \quad (3)$$

Para objetos com forma regular o campo desmagnetizante é proporcional a magnetização, como segue:

$$H_d = \frac{N_d M}{\mu_o} \quad (4)$$

sendo:  $N_d$  - fator desmagnetizante

Para filmes finos  $N_d$  pode ser considerado aproximadamente igual a 0 (zero) quando o campo magnético é aplicado paralelamente ao plano do filme, já que pela razão da espessura pela área, vale a aproximação para um plano infinito. Quando o campo é aplicado perpendicularmente a correção a ser feita para cada campo aplicado é grande, pois o fator desmagnetizante nessa geometria é muito importante e é igual a 1 (um) (figura 2).

Para calcular o fator desmagnetizante aplica-se o teorema de Gauss numa região de polos livres do material, como mostrado na figura 2. Temos então:

$$\iint H_n dS = \frac{m}{\mu_o}$$

, sendo  $H_n$  o campo interno ( $H_d$ ), e  $m$  a magnetização:

$$H_d S = \frac{MS}{\mu_o} \Rightarrow H_d = \frac{M}{\mu_o}$$

Comparando este resultado com a equação 4, temos que  $N_d = 1$  para campos aplicados perpendicularmente ao plano de um filme fino por exemplo.

### 1.1.1 CICLO DE HISTERESE

Existem vários tipos de materiais na natureza com diferentes propriedades magnéticas, todos classificados segundo sua interação com um campo magnético aplicado. Quando um objeto é atraído por um ímã podemos dizer que este é composto por “material magnético”. Encontramos na tabela periodica três elementos que, a temperatura ambiente, são atraídos por ímãs, são eles o ferro, cobalto e níquel. Estes materiais são classificados como ferromagnéticos.

As características básicas de um material ferromagnético podem ser conseguidas analisando-se seu “ciclo de histerese”. O ciclo de histerese revela as características do material ferromagnético como: a magnetização de saturação ( $M_s$ ), a magnetização remanente ( $M_r$ ) o campo coercivo ( $H_c$ ), e sua susceptibilidade ( $\chi$ ). Na figura 3 é apresentado um ciclo de histerese típico, mostrando o comportamento dos momentos magnéticos dentro dos domínios magnéticos com relação à intensidade de campo magnético aplicado.

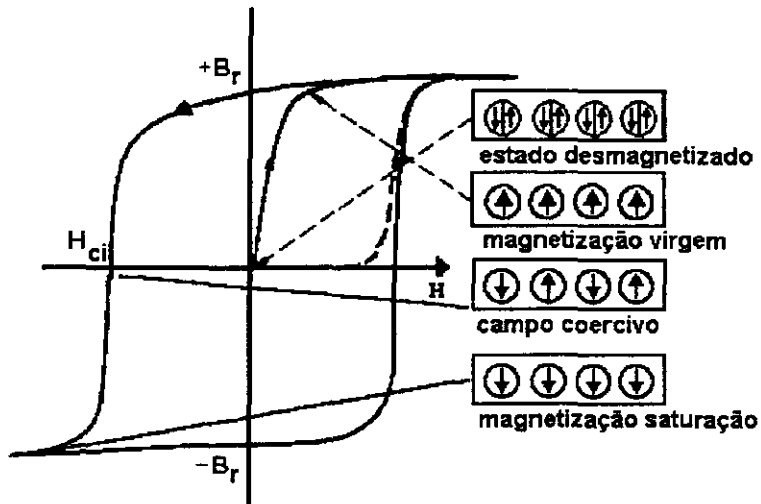


figura 3: Configuração dos momentos magnéticos, nos domínios magnéticos, em cada ponto do ciclo de histerese.  $B_r$  - magnetização remanente,  $H$  - campo magnético aplicado,  $H_{ci}$  - campo coercivo.

As relações matemáticas descritas no item anterior, que descrevem o comportamento de um material sob ação de um campo magnético, são complementadas a partir dos dados do ciclo de histerese.

Na tecnologia de armazenamento de dados é de fundamental importância o comportamento histerético do material. Materiais ferromagnéticos utilizados como meio de gravação necessitam possuir alta magnetização remanente e moderado campo coercivo, da ordem de 20-100 kA/m. Pelo ciclo de histerese fica claro que a magnetização remanente é a “memória” do último campo aplicado, sendo portanto “gravada” a informação. O campo coercivo também é uma variável importante, pois determina a grandeza do campo magnético a ser aplicado para reorientar os momentos magnéticos do filme numa posterior regravação. Como já citado, o meio magnético aplicado nos cartões de crédito possuem alta magnetização remanente e alto campo coercivo ( $>1.000$  Oe), devido aos inúmeros ímãs permanentes empregados na vida cotidiana, como alto falantes por exemplo, que poderiam facilmente desmagnetizar as informações se o campo coercivo do material fosse baixo.

Existem diversos equipamentos utilizados para a obtenção de um ciclo de histerese de um material ferromagnético, sendo o mais utilizado, para um

grande intervalo de temperaturas, o magnetômetro de amostra vibrante. Este equipamento será descrito em detalhes no item 2.8.1.

### 1.1.2 CARACTERÍSTICAS ESTRUTURAIS DOS FILMES FINOS FERROMAGNÉTICOS.

A estrutura de rede dos materiais ferromagnéticos na forma de filmes finos é igual à dos materiais de origem na forma "bulk". As técnicas convencionais de crescimento de filmes finos, "sputtering" e evaporação térmica, geram amostras com muitos defeitos na rede cristalina. Estes defeitos são vacâncias e falhas ao longo da rede, causando tensões internas nos filmes que podem causar uma deformação na rede do material, seja comprimindo-a ou distendendo-a, chegando no limite de destruir o filme.

A caracterização estrutural por difração de raios-X é aplicada aos filmes finos, já que espera-se a mesma estrutura de rede do material de origem, mas um deslocamento do pico de difração é esperado devido à deformação da rede. Quando a rede é distendida, de acordo com a lei de Bragg, o pico é deslocado para baixos ângulos, e quando a rede é comprimida o deslocamento se dá para altos ângulos [12].

## 1.2 COMPOSTOS $Fe_{17}Tr_2$

Desde o começo do século XX a evolução do máximo produto energia ( $BH_{máx}$ ) dos ímãs permanentes tem sido exponencial [13]. Na década de 60 surge o primeiro ímã fabricado a partir de metal de transição e terra rara, o  $SmCo_5$  ( $175 \text{ kJ/m}^3$ ), que até hoje é muito utilizado por possuir alta temperatura de Curie. Em 1983 outro composto é descoberto,  $Fe_{14}Nd_2B$ , elevando o  $BH_{máx}$  para  $240 \text{ kJ/m}^3$ . Apesar da elevação no produto energia, sua temperatura de

Curie é baixa (320 °C), o que impossibilita utilizá-lo em muitas aplicações tecnológicas.

Os compostos  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  são há muito conhecidos mas sem utilidade como ímã permanente por possuírem baixa temperatura de Curie e anisotropia magnetocristalina moderada [14]. Mas em 1990 Coey [15] e colaboradores reportaram a descoberta de um novo intersticial nas fases  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  que alterava drasticamente suas propriedades magnéticas. Com a adição de nitrogênio ( $\text{N}_2$ ) ocorre um significativo aumento na temperatura de Curie e na magnetização de saturação destes compostos (tabela 1) e, quando a terra rara é o samário, a anisotropia magnetocristalina passa de basal (eixos a e b) para uniaxial (eixo c).

Composto	$T_c$ (K)	$\sigma_s$ ( $\text{J T}^{-1} \text{Kg}^{-1}$ )
$\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$	290	82
$\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2\text{N}_{2.5}$	728	167
$\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$	330	77
$\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2\text{N}_{2.3}$	732	178
$\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$	389	100
$\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2\text{N}_{2.3}$	749	139

tabela 1: Temperatura de Curie e magnetização de saturação dos compostos  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , puros e nitretados.

A fase  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  é formada periteticamente em altas temperaturas e se cristaliza (para as terras raras leves) na forma romboedral. A célula unitária possui 57 átomos, sendo 51 de ferro e 6 de terra rara. Na figura 4 vemos a estrutura cristalina deste composto.

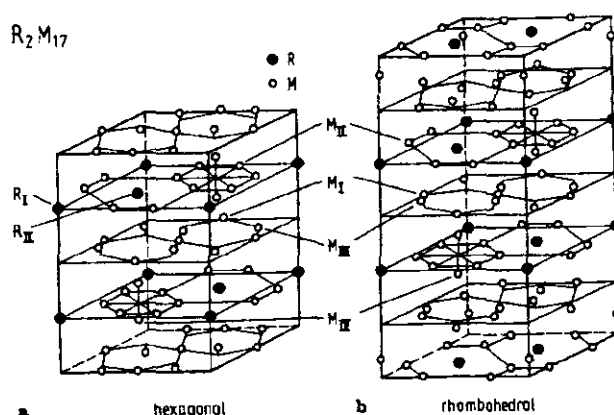


figura 4: Estruturas de rede das fases  $Fe_{17}TR_2$ , a) hexagonal, b) romboedral.

O composto  $Fe_{17}Sm_2N_{2,3}$ , por possuir anisotropia magnetocristalina uniaxial e o campo de anisotropia ( $B_a$ ) ser da ordem de 14 T, tornou-se promissor para a obtenção de um imã permanente mais poderoso que todos os outros já conhecidos. O máximo produto energia esperado[16] é de 470 kJ/m<sup>3</sup> (59 MGOe). Sua temperatura de Curie é superior à da fase FeNdB, 476 °C.

## 1.2.1 COMPOSTOS $Fe_{17}TR_2$ NA FORMA DE FILMES FINOS.

O desenvolvimento de materiais magnéticos na forma de "bulk" é sempre acompanhado por investigações destes materiais na forma de filmes finos. Depois da descoberta do composto  $SmCo_5$ , filmes finos foram depositados por "sputtering" apresentando valores de campo coercivo em torno de 40 kOe e produto de máxima energia de 4 MGOe [17]. O composto  $Fe_{14}Nd_2B$  também produzido na forma de filme [18] por "sputtering" apresentou anisotropia magnética perpendicular com campo coercivo de 14,8 kOe. Os compostos  $Fe_{17}TR_2$  tem sido investigados na forma de filmes finos por questões acadêmicas, como o comportamento da difusibilidade de intersticiais

(N<sub>2</sub>) na rede cristalina do material, e pela possibilidade da substituição de compostos contendo cobalto, material este que é mundialmente estratégico.

O composto FeTR tem sido produzido na forma de filmes finos principalmente por "sputtering". Esta técnica é largamente empregada para produção de filmes finos que se compõem de dois ou mais elementos, como é o caso das fases 17-2.

J. Cadieu [19,20] reportou a obtenção de filmes finos de compostos de FeSm depositados por "sputtering". Seus filmes foram depositados sobre substratos de alumina, possuindo espessura em torno de 5-6  $\mu\text{m}$ . Pelo ciclo de histerese apresentado nesses trabalhos vê-se que o filme possui características de ferromagneto duro, com alta magnetização de saturação e alto campo coercivo da ordem de 22,7 kOe.

D. Wang [21,22] também mostrou resultados interessantes em seus trabalhos na tentativa da obtenção do composto FeSm na forma de filmes finos. Wang mostra que o campo coercivo do filme aumenta drasticamente quando o mesmo é depositado sobre um filme de cromo. A estequiometria citada neste trabalho é de SmFe<sub>12</sub>, conforme estrutura ThMn<sub>12</sub>. O campo coercivo obtido aproxima-se de 5 kOe, a temperatura ambiente.

A grande dificuldade na obtenção deste material é seu padrão de formação peritético a altas temperaturas, sendo, portanto, necessário a utilização de substratos especiais que suportem altas temperaturas de ~1.000°C. A deposição dos filmes, citados acima, é feita por "sputtering RF", e o alvo é composto por uma matriz de ferro com "ilhas" de samário. Este alvo possui razão Fe/Sm adequada para se obter uma estequiometria no filme da ordem desejada. A facilidade na deposição por este método é que o "yield"<sup>i</sup> do ferro e do samário são muito próximos, conseguindo-se com isto uma deposição uniforme. Isto já não se verifica quando o samário é trocado por outra terra rara, como o neodímio, que possui "yield" muito diferente do ferro.

---

<sup>i</sup> O "yield" é o número de átomos que são arrancados de um alvo de "sputtering" vs. o número e a energia dos íons que nele incidem.



O presente trabalho visa a obtenção e caracterização de filmes finos de  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , (TR = Nd, Pr e Sm). O método de deposição empregado é a deposição relâmpago, indicada para a deposição de ligas e compostos [23]. As amostras foram caracterizadas estruturalmente, por difração de raios-X, e magneticamente, utilizando-se magnetômetro de amostra vibrante. Algumas observações metalográficas também foram feitas.

Tentamos inserir nitrogênio na rede cristalina do filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  controladamente, através de um sistema do tipo Sieverts. Discute-se também a obtenção das estimativas da quantidade de gás a ser absorvido pela amostra.

Toda a metodologia empregada desde a produção do material em pó até sua produção na forma de filmes será descrita no **capítulo 2**.

Os resultados obtidos das caracterizações das amostras são tratados no **capítulo 3**, sendo o **capítulo 4** as conclusões do trabalho.

## 2. METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo descreveremos a metodologia experimental empregada na preparação e caracterização das amostras de  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , em “bulk” e em filme, bem como nas caracterizações estruturais e magnéticas realizadas com as mesmas.

### 2.1 PREPARAÇÃO DOS COMPOSTOS $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , COM TR = Nd, e, Pr

Os compostos  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  e  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$  foram preparados baseados em seus respectivos diagramas de fases [24]. Observa-se que os diagramas de fase possuem mais de uma fase estável, mas como já discutido, a fase de interesse é a rica em ferro.

Os compostos foram preparados com estequiometria 17-2, tomando-se por base as quantidades em peso por cento. A pesagem dos elementos puros, Fe (99,98%)<sup>i</sup> e TR (99,9%)<sup>ii</sup>, foi feita em uma balança digital com precisão milesimal, para massa em gramas. Depois da pesagem os materiais eram misturados e levados à câmara de fusão.

A amostra foi fundida em um forno a arco. Este forno possui um cadinho de cobre refrigerado a água, o anodo, onde é colocado o material já misturado. Uma ponta de tungstênio, também refrigerada, é o catodo. A atmosfera dentro da câmara de fusão é de argônio de alta pureza (5.0, White Martins). Com o auxílio de uma bomba primária de vácuo fez-se, antes de cada fusão, uma purga com argônio para que uma atmosfera pura fosse conseguida. A amostra

---

<sup>i</sup> Johnson Matthey Co., 99,98%

<sup>ii</sup> Aldrich, 99,9%

foi virada e refundida várias vezes, para a homogeneização da liga, sendo este processo repetido pelo menos quatro vezes.

O padrão de formação na estequiometria 17-2 é peritético [24] para as terras raras leves, não se apresentando monofásica, após fundida. Para a homogeneização do composto faz-se necessário posteriores tratamentos térmicos.

Devido à volatilidade das terras raras e daí prevendo uma possível perda por evaporação, foi adicionado na pesagem da liga, um excesso de 2% em massa de terra rara, para mantê-la na estequiometria correta durante a fusão e nos posteriores tratamentos térmicos.

### **2.1.1 TRATAMENTO TÉRMICO DOS COMPOSTOS $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$**

As amostras fundidas foram enroladas em folhas de tântalo e encapsuladas em tubos de quartzo. O tântalo impede qualquer tipo de reação amostra / tubo de quartzo. O tubo possui uma das extremidades previamente fechada, e o encapsulamento é feito pela extremidade aberta, que é conectada a uma mangueira que, por sua vez, é conectada a um conjunto de válvulas que interliga um sistema de vácuo primário e um cilindro de argônio ultra puro. O tubo é então purgado, depois de uma pressão de  $10^{-2}$  Torr ter sido atingida, três vezes. A pressão final dentro do tubo é de algumas centenas de Torr, já que a alta temperatura à qual será submetido igualará a pressão final em torno da pressão atmosférica, não havendo uma força excessiva sobre o tubo, estando pronto para ser selado com um maçarico de oxi-acetileno.

O tubo contendo a amostra é então levado a um forno resistivo de temperatura máxima de 1.200 °C. A temperatura do forno é controlada por um controlador de temperatura da marca Robertshaw, conectado a um módulo de potência. Neste sistema foi usado um termopar de cromel-alumel (tipo K).

Os tratamentos térmicos usados para a estabilização da fase 17-2 foram de 1.000 °C por 7 dias. Decidimos por esta temperatura e tempo de tratamentos analisando o diagrama de fases correspondente para cada

composto, e pela experiência adquirida em trabalhos anteriores no mesmo laboratório.

## **2.1.2 ANÁLISE METALGRÁFICA**

Foram feitas metalografias para amostras antes (como fundidas) e depois do tratamento térmico (como tratadas). As amostras como fundidas foram analisadas para se verificar possíveis alterações na estequiometria da liga e possíveis contaminações, causadas, por exemplo, por resíduos de oxigênio dentro da câmara de fusão. As como tratadas foram analisadas para verificação de possíveis contaminações e para se assegurar a obtenção da fase desejada.

Os métodos de corte, polimento e análise microscópica foram exatamente iguais para as amostras como fundidas e como tratadas.

Um pequeno pedaço da amostra foi cortado em uma serra de diamante, marca Isomet, sendo o local do corte refrigerado por um fluxo contínuo de óleo. O pedaço de amostra foi então colocado no centro do êmbolo de uma embutidora Tempopress, e sobre ela foi colocado resina acrílica, iniciando-se o processo de embutimento a 280 °C e pressão de 120 bar por 8 min.

As amostras foram lixadas até grana 800 e depois foram polidas com pasta de diamante até grana 1  $\mu\text{m}$ . Todas as observações microscópicas foram feitas em um banco metalográfico da marca Carl Zeiss Jena, modelo Neophot 32, e os aumentos utilizados não ultrapassaram 500 vezes.

Na figura 5 vemos uma foto metalográfica de uma amostra de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  como fundida, mostrando claramente o padrão de formação peritético. As “ilhas” claras são o ferro, as escuras, pretas, corresponde ao eutético de baixa temperatura rico em Nd, e a região amarelada corresponde à fase 17-2 formada periteticamente.

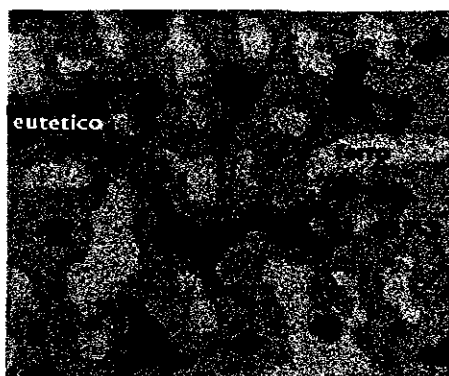


figura 5: Foto metalográfica com 500x de aumento de uma amostra como fundida de FeNd

## 2.2 OBTENÇÃO DE FILMES FINOS DOS COMPOSTOS $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , COM $\text{TR} = \text{Nd}$ , $\text{Pr}$ e $\text{Sm}$

Existem vários métodos de deposição de filmes finos de compostos e ligas, e entre eles destacam-se: evaporação catódica ("sputtering"), evaporação relâmpago ("flash evaporation"), ablação à laser ("laser ablation") e evaporação por feixe de elétrons ("electron beam"), e outros [25,26] Utilizamos em nossos experimentos dois métodos de deposição, a evaporação relâmpago e a catódica.

### 2.2.1 MÉTODO DA EVAPORAÇÃO RESISTIVA

Se aquecermos um material até sua temperatura de evaporação, ele naturalmente evapora. Quando os átomos que estão na fase vapor colidem com uma superfície que se encontra a uma temperatura mais baixa, perdem energia térmica e, conseqüentemente, condensam. Este condensado é chamado, quando sua espessura não ultrapassa os 10.000Å, de filme fino. Como os materiais, principalmente os metálicos, são muito reativos quando na forma de vapor, sua evaporação para a formação do filme é feita em câmaras

de alto vácuo, ou ultra alto vácuo. Com o alto vácuo diminui-se a quantidade relativa de outros átomos dentro da câmara, como O<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, que podem reagir com os átomos do material evaporado. Outro fator de muita importância para a utilização de alto vácuo para a evaporação de materiais é a chamada pressão de vapor. Pressão de vapor é a pressão onde, no equilíbrio, coexistem as fases sólido (líquido) e vapor. Quando a temperatura é aumentada, a pressão de vapor é diminuída, ou seja, o ferro, submetido a uma temperatura de 3.200°C, possui pressão de vapor em torno dos 760 Torr, enquanto a 1.300°C sua pressão de vapor baixa para 10<sup>-6</sup> Torr. Na tabela 2 encontramos valores para a temperatura de evaporação dos elementos em função da pressão.

elemento	pressão (Torr)		
	10 <sup>-1</sup>	10 <sup>-3</sup>	10 <sup>-6</sup>
ferro (Fe)	1920	1615	1305
Neodímio (Nd)	1770	1440	1135
Praseodímeo (Pr)	1890	1550	1220
Samário (Sm)	1120	926	738

tabela 2: Temperatura de evaporação em função da pressão, “pressão de vapor”.

A evaporação térmica para a deposição de um filme é feita então dentro de uma câmara de vácuo, onde o elemento que se deseja evaporar é colocado em contato com uma fonte de evaporação (figura 6). Fonte de evaporação é o nome dado ao elemento resistivo que é aquecido para evaporar o material. O vapor formado, a partir do ponto de evaporação, distribui-se esfericamente. Substratos são então colocados de modo a tangenciarem esta esfera, para que o filme formado tenha uma espessura uniforme.

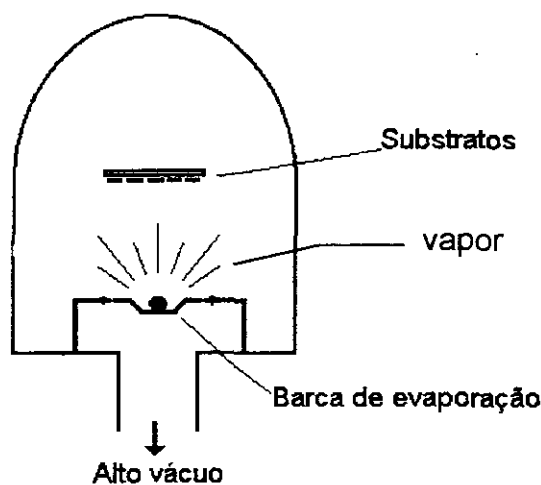
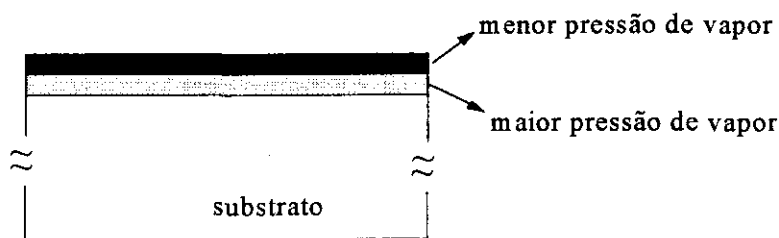


figura 6: Esquema de um sistema de “Evaporação Térmica”.

O método descrito funciona muito bem quando se deseja depositar um filme de apenas um elemento, ou multi-camadas de elementos distintos, quando da deposição alternada de dois ou mais elementos. Quando se deseja um filme de um material que é uma liga, ou um composto, alguns artifícios têm que ser utilizados, já que no processo de evaporação há uma dissociação do composto ou da liga, sendo que o filme pode se formar em diferentes estequiometrias, ou, devido à dissociação da molécula, se formar como multi-camadas, já que o material de maior pressão de vapor se evaporará primeiro.



O método mais utilizado para deposição de ligas e compostos por evaporação resistiva é a chamada evaporação relâmpago. Neste método de deposição pequenas quantidades de pó de um composto são lançadas sobre uma barca aquecida na temperatura de evaporação do elemento de menor pressão de vapor. Quando o pó entra em contato com a barca de evaporação,

previamente aquecida, é dissociado nos elementos puros do qual é formado<sup>i</sup> e que se evaporam quase instantaneamente. O pó é lançado continuamente sobre a barca, e um filme de estequiometria definida vai se formando. Existem vários dispositivos para a deposição relâmpago, sendo que daqui por diante o trataremos por deposição “flash” (ou dispositivo “flash”), e o que foi por nós utilizado será descrito a seguir.

### 2.2.1.1 DISPOSITIVO “FLASH”

O sistema “flash” utilizado é da marca Balzers modelo BEF101. Este dispositivo é cilíndrico, e em sua parte interna existe uma rosca plana por onde o pó é feito subir devido a uma vibração. Esta vibração se deve a um núcleo de transformador cortado, sendo a intensidade de vibração controlada externamente à câmara de vácuo por um controlador de tensão. Neste controlador ajusta-se a taxa com que o pó é lançado sobre a barca. Ao sair do dispositivo “flash” o pó cai em um funil de quartzo que o transporta e o direciona para o centro da fonte de evaporação (figura 7).

Depois que todo o pó foi evaporado, era esperado que todos os componentes internos do sistema esfriassem e que a câmara esquentasse, fazendo por ela circular água à temperatura ambiente, para que a mesma fosse aberta e os substratos com o depósito retirados para que fosse feita sua caracterização.

---

<sup>i</sup> No caso dos fluoretos, sulfetos e outros, isto não se verifica, havendo evaporação molecular em vez de atômica.



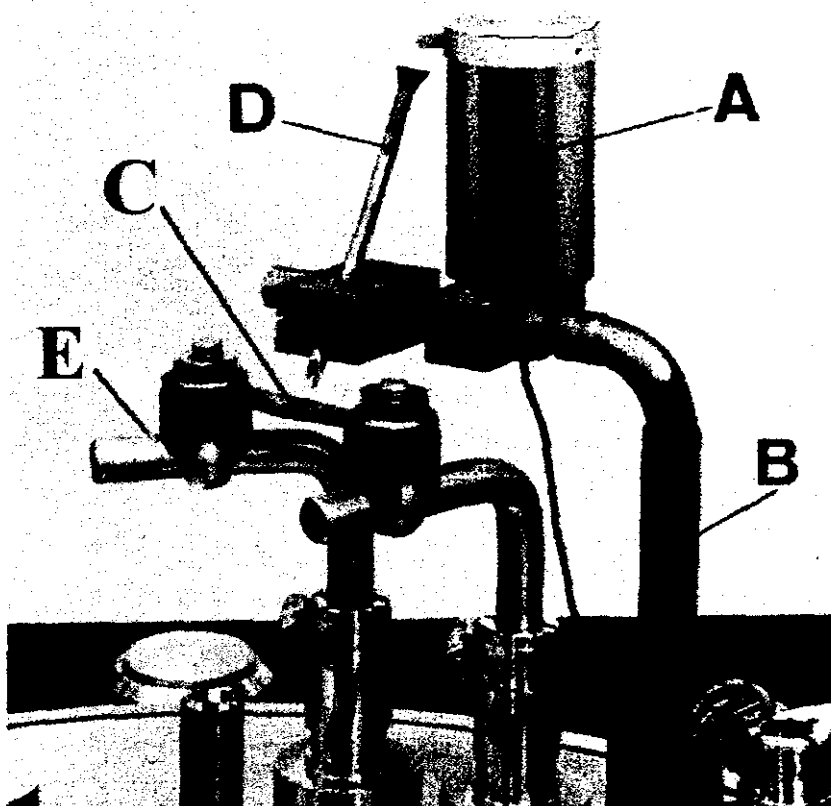


figura 7: Esquema do dispositivo para deposição "flash". (A) reservatório do pó, (B) Haste de suporte, (C) barca de evaporação, (D) funil para guiar o pó, (E) eletrodo de alta corrente.

As espessuras dos filmes giraram ao redor de  $3.000\text{\AA}$ , sendo que 0,7g de pó lançados sobre a barca garantiam esta espessura.

### **2.2.1.2 DEPOSIÇÃO DOS COMPOSTOS $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , COM $\text{TR} = \text{ND}$ , $\text{PR}$ , E $\text{SM}$ , POR EVAPORAÇÃO RELÂMPAGO**

Nossos filmes foram depositados, a partir do pó já na estequiometria 17-2, em uma evaporadora resistiva da marca Balzers, modelo BA510A. O sistema de vácuo deste equipamento consiste de bomba de vácuo primária em série com bomba de vácuo difusora e de uma armadilha de nitrogênio líquido.

A câmara de deposição pode ainda ser refrigerada, por possuir paredes duplas, para que a taxa de degaseificação da mesma seja reduzida. A menor pressão conseguida é de  $10^{-6}$  Torr, permanecendo assim todo o tempo da deposição. A pressão é monitorada por sensores de alto e baixo vácuo (tipo "Penning" e "Pirani", respectivamente) do próprio sistema, estando conectado a um dispositivo de segurança que fecha automaticamente as válvulas solenóides pneumáticas, quando algum problema é detectado.

A barca de evaporação é conectada, nos seus extremos, a dois eletrodos de cobre refrigerados. A temperatura da barca foi monitorada por um pirômetro ótico LEEDS & NORTHRUP. Devido ao composto possuir, como elemento de menor pressão de vapor o ferro, mantivemos, durante a evaporação, a temperatura da barca em torno dos  $1.500^{\circ}\text{C}$ .

Os substratos foram colocados num suporte apropriado, fixo a 25 cm da fonte de evaporação. Depois de conectados ao suporte estes recebiam um jato de ar quente de um soprador térmico com temperatura do ar em torno dos  $300^{\circ}\text{C}$ . Este processo foi repetido em todas as deposições, e tem como objetivo limpar os substratos de poeira e aquecê-los para que haja uma degaseificação, principalmente de água, de sua superfície. Nenhum aquecimento externo foi aplicado aos substratos durante todas as evaporações.

## 2.2.2 MÉTODO DA PULVERIZAÇÃO CATÓDICA

O sistema de pulverização catódica ("sputtering") consiste de duas placas paralelas que são submetidas a altas tensões (DC). Entre as placas, (eletrodos), faz-se circular um gás inerte ultra puro, que, pela ação do campo elétrico gerado pelos eletrodos, se ioniza positivamente, acelerando na direção do catodo (-). Entre os eletrodos forma-se então um plasma carregado de íons positivos ( $\text{Ar}^+$ ), elétrons, e átomos neutros [27]. No catodo coloca-se o material que se deseja obter na forma de filme de modo que seja bombardeado pelos

íons acelerados. Na colisão iônica com o alvo há uma transferência de momento para os átomos de sua superfície. Devido à esta transferência de momento os átomos do alvo são deslocados de suas posições originais, e, dependendo da energia iônica, podem ser ejetados do próprio material. Os átomos que são ejetados vão se depositar em substratos que são colocados sobre o anodo, distando do catodo geralmente entre 3 e 10 cm, dependendo da configuração de cada sistema. Uma ilustração do processo de deposição por “sputtering” é mostrado na figura 8.

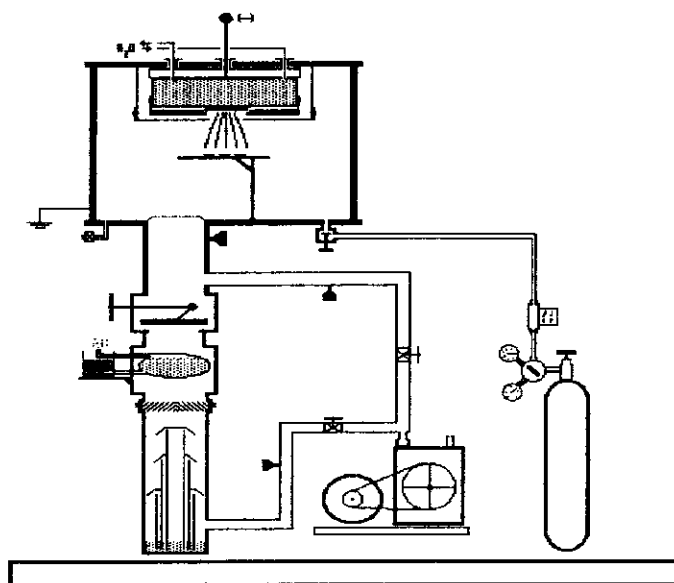


figura 8: Esquema de um sistema de deposição por “sputtering” com sistema de alto vácuo.

### 2.2.2.1 DEPOSIÇÃO DO COMPOSTO $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ POR “SPUTTERING”

As deposições por “sputtering” foram feitas apenas para o composto  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ . A terra rara samário é muito volátil, sendo difícil a obtenção de um filme composto contendo este elemento, por métodos resistivos.

A deposição do composto  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  foi feita em um sistema da marca Varian, modelo NRC 3317 (1973), que possibilita a deposição por “sputtering”-DC com o auxílio de uma fonte de alta tensão que alcança até 5 kV.

A câmara de deposição é bombeada por um sistema de vácuo consistindo de bomba mecânica em série com bomba difusora, o qual possui sobre si uma armadilha criogênica de nitrogênio líquido. O vácuo máximo alcançado é de  $10^{-6}$  Torr, monitorado por sensores tipo “Penning” para alto vácuo e “Pirani” para baixo vácuo, ambos da marca Edwards. As válvulas do sistema de vácuo são todas solenóide pneumáticas, e são controladas manualmente num painel de controle. As pressões de trabalho ficaram entre 8 e  $2 \times 10^{-2}$  Torr, elevadas até este valor pela introdução de argônio ultra puro. A admissão de gás no sistema se faz por meio de uma válvula agulha, marca Edwards, modelo LV10K.

O catodo é refrigerado à água, e permite que se trabalhe com um alvo de diâmetro máximo de aproximadamente 20 cm. O sistema possui ainda um obturador que é utilizado quando se deseja fazer um pré bombardeamento na superfície do alvo, sem que seja depositado qualquer elemento na superfície do substrato. Os substratos são colocados num suporte aterrado, como todo o resto da câmara, e distaram do catodo de 3 a 4 cm.

Os substratos permaneceram à temperatura ambiente em todas as deposições, e antes que a câmara fosse fechada era feito um jateamento de ar quente, a  $300^\circ\text{C}$ , para que fossem limpos de poeira e degaseificassem água.

Várias deposições foram feitas no sentido de se otimizar os parâmetros de deposição. A pressão de operação da evaporação foi varrida de  $4 \times 10^{-1}$  até  $10^{-2}$  Torr. As tensões experimentadas foram de 5, 4, 3.5 e 3 kV, e as distâncias alvo-substrato testadas foram de 2 a 5 cm. Não foi feita a combinação de todos estes parâmetros, sendo os valores cruzados de maneira a cobrir o maior número de valores possíveis.

O alvo utilizado possui diâmetro de 5.5 cm, e foi blindado concentricamente, no catodo, por um disco de alumínio com furo central de diâmetro igual a 4.9 cm. Esta blindagem protege o restante do catodo, que é feito de aço-inoxidável, de qualquer bombardeamento, por estar aterrado. Esta blindagem impede também que o filme seja contaminado por outros elementos

que não os do composto do alvo. Com esta blindagem o diâmetro do alvo que fica “exposto” ao bombardeamento iônico fica reduzido a apenas 4 cm. A quantidade de substratos utilizada é pequena, por ser a região de depósito uniforme muito pequena. Para se obter um filme de espessura de 2.000Å, eram necessários 15h de deposição, com 3,5 kV de tensão,  $2 \times 10^{-2}$  Torr de pressão e 3,5 cm de distância alvo / substrato.

## **2.3 PREPARAÇÃO DO PÓ PARA DEPOSIÇÃO “FLASH” E DO ALVO PARA O “SPUTTERING”**

Depois de preparado o composto  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  para Nd e Pr, como descrito no item 2.1, e de posse do composto  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ , adquirido junto à firma Goldschmidt Co. (alemã), preparamos o pó destes materiais para a deposição “flash” e para a confecção de um alvo para deposição por “sputtering”.

As amostras de  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$  e  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  foram trituradas individualmente em almofariz de aço, sendo peneiradas até a dimensão de grão entre 100 e 200 mesh, para a deposição “flash”. Para a confecção do alvo de “sputtering” utilizamos o composto  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  que já se encontrava na forma de pó, sendo apenas peneirado até o diâmetro de grão de 30 mesh.

Para a construção do alvo para a deposição por “sputtering” o pó foi compactado em uma matriz de aço de 5 cm de diâmetro com o auxílio de uma prensa hidráulica uniaxial, com 13 ton de força. Em seguida foi feita a sinterização da mesma em um forno resistivo a 900 °C sob uma atmosfera inerte de argônio de 1 atm por 12 horas.

## 2.4 SUBSTRATOS E FONTES DE EVAPORAÇÃO

### 2.4.1 SUBSTRATOS

Em nossos experimentos foram utilizados substratos de vidro, vidro recoberto com  $\text{CaF}_2$ , cobre laminado e alumina.

Os substratos de vidro são do tipo lamínula, com 0,15 mm de espessura, 20 mm de comprimento e 10 mm de largura, da marca Assistent, alemã.

Os de cobre foram conseguidos laminando uma barra de cobre puro até a espessura de 0,10 mm.

O substrato de alumina possui as dimensões de 20 mm de comprimento, 10 mm de largura e 0,5 mm de espessura. É um material de alta densidade e foi adquirido junto à Coors Co. de Rio Claro (S.P.).

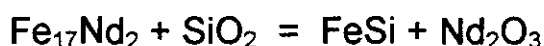
Todos os substratos são policristalinos, com exceção do vidro que é amorfo.

Para a deposição dos filmes é necessário que a superfície do substrato esteja livre de gordura, poeira, água e partículas em geral. Para isto seguiu-se o seguinte procedimento: inicialmente os substratos foram limpos com água e detergente, esfregando suas superfícies com os próprios dedos. Numa segunda etapa os substratos foram imersos em solventes e levados a uma cuba de ultra-som por alguns minutos, sendo a ordem dos produtos químicos utilizados a que segue: éter de petróleo, acetona, álcool isopropílico.

A seqüência éter - acetona é muito eficiente para retirada de gorduras, mas, como tratam-se de solventes muito voláteis, fazem condensar água na superfície dos substratos quando estes são expostos ao ar. Para isso mergulhamos os mesmos em álcool isopropílico, que é menos volátil do que os solventes anteriores. A retirada deste último solvente da superfície foi feita no forno de lâmpadas, sob aproximadamente  $150^\circ\text{C}$  e pressão de  $10^{-2}$  Torr. Este processo, além de retirar extraordinariamente bem o solvente, impede que o substrato fique manchado e que água fique condensada no mesmo.

Esta sequência foi utilizada para todos os substratos. No caso do substrato de cobre a temperatura de aquecimento para a degaseificação de água foi bastante elevada,  $\sim 700^{\circ}\text{C}$ , para que também fossem relaxadas as tensões impostas na laminação.

Começamos nosso trabalho utilizando como substrato a lamínula de vidro. Percebemos, após deposição e tratamento térmico, que uma reação do tipo



poderia estar ocorrendo, devido à alta reatividade da terra rara com o oxigênio e do ferro com o silício. Para se evitar esta reação foi depositado, in-situ, uma “buffer layer”, ou uma camada protetora, de  $\text{CaF}_2$ . Trabalhos anteriores, neste mesmo laboratório, mostram que este fluoreto não possui qualquer tipo de reação com o composto  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ . Para a deposição de  $\text{CaF}_2$  foi fundida uma pastilha compactada a partir do pó deste composto. O resultado da fusão é uma amostra vítrea e quebradiça. Quando a deposição “flash” é preparada, pedaços de  $\text{CaF}_2$  são colocados diretamente em contato com a barca de evaporação e só depois que este é evaporado é que inicia-se a deposição do composto de Fe e TR. Mesmo sendo o  $\text{CaF}_2$  uma liga, a evaporação direta é permitida, por ser o material muito estável. A espessura desta camada ficou em torno de 500 Å, controlada pela massa de  $\text{CaF}_2$  colocada sobre a barca. A temperatura de evaporação deste composto a  $10^{-6}$  Torr é de  $\sim 1550^{\circ}\text{C}$ .

## 2.4.2 FONTES DE EVAPORAÇÃO

Fonte de evaporação é o nome dado ao material que aquece e evapora os elementos dentro da câmara de deposição. As fontes são fabricadas a partir de materiais refratários, já que estes possuem baixíssimas pressões de vapor e altas temperaturas de fusão. Exemplos de materiais que são utilizados como fontes são: tungstênio, tântalo, molibdênio, e outros. A variação na utilização destes elementos está relacionada com o material que se deseja evaporar, ou seja, uma análise do diagrama de fase do material a se evaporar e o elemento

que compõe a barca, ajuda a prever algum tipo de reação entre os dois. Com isso preserva-se uma possível estequiometria e evita-se uma contaminação do filme, já que o elemento da barca pode roubar uma porcentagem de material do composto ou ser também evaporado. Mesmo havendo entre o ferro e o tântalo um eutético em torno de  $1.500^{\circ}\text{C}$ , utilizamos barcas de tântalo para a deposição do filme por ser a estequiometria do composto FeTa rica em ferro<sup>i</sup>.

Utilizamos em nossos experimentos fontes de evaporação do tipo “barca” (figura 9). Estas fontes são adequadas para deposição “flash” por possuírem em seu centro uma grande área que permite que o pó, lançado pelo dispositivo “flash”, acerte sempre o centro da barca. As deposições foram realizadas sobre barcas de tântalo e tungstênio, sendo as de tântalo confeccionadas no próprio laboratório (figura 9a), e as de tungstênio importadas junto à Dennex, representante da Balzers austríaca (figura 9b). As barcas de tântalo foram obtidas a partir de uma folha de espessura 1 mm, sendo seu desenho copiado de um padrão de barcas da marca Balzers, modelo BD482004. As barcas de tungstênio são da Balzers, modelo BD482009.

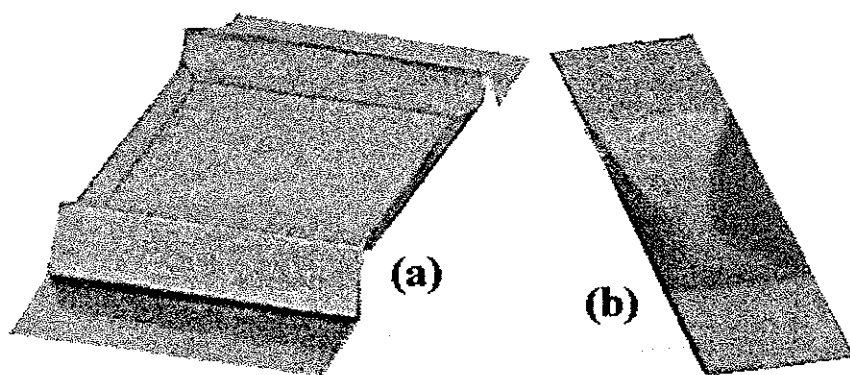


figura 9: Barcas de evaporação; (a) barca de tântalo, (b) barca de tungstênio.

---

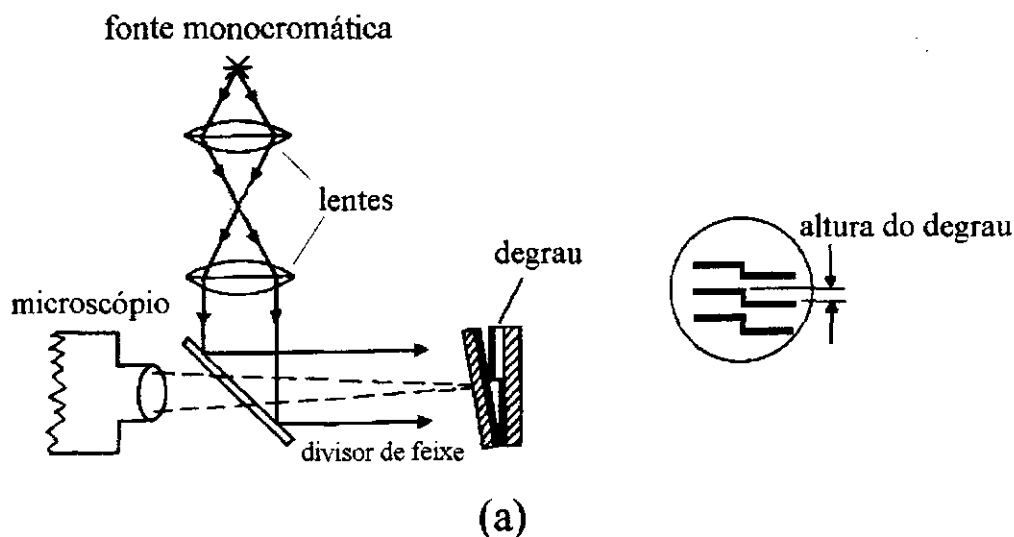
<sup>i</sup> Como os grãos que são lançados sobre a barca são muito pequenos, subestimamos que esta reação ocorresse!



A temperatura das barcas ficou em torno de  $1500^{\circ}\text{C}$ , em todas as deposições, devido às pressões de vapor dos elementos a se evaporar. O controle de sua temperatura é feito externamente à câmara de deposição por um "variac" que controla a entrada de tensão em um transformador de alta corrente que alimenta os contatos elétricos da barca. O monitoramento desta temperatura foi feito com um pirômetro ótico, como já citado.

## 2.5 MEDIDA DE ESPESSURA DOS FILMES

A medida da espessura dos filmes foi realizada após as deposições por dois métodos, o interferométrico e o perfilométrico (figura 10a e b). Estas duas técnicas de medida de espessura necessitam que no filme seja feito um degrau (figura 11). No interferômetro a espessura é verificada pela diferença de caminho ótico percorrido pela luz ( $\lambda_{\text{Na}}$ ) ao refletir no filme o qual foi depositado sobre o degrau. Um padrão de interferência é observado no microscópio interferométrico, permitindo a medida de espessura do filme (figura 12). Na perfilometria, uma ponta muito fina é feita deslizar sobre o substrato até encontrar o filme, onde sobe o degrau.



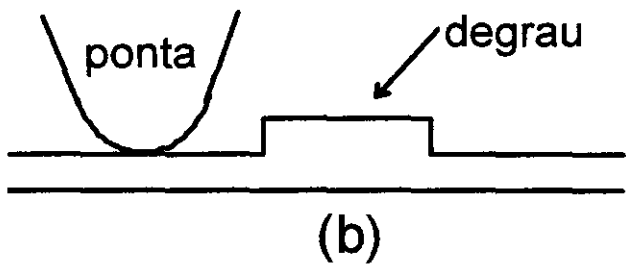


figura 10: Técnicas de medida de espessura; (a) método interferométrico (Tolansky), (b) perfilômetro - Alpha Step 200.

O interferômetro (Varian A-Scope), possui precisão em torno de 100Å. Para a utilização deste aparelho faz-se necessário que os dois lados do substrato, acima e abaixo do degrau, sejam superfícies refletoras. Conseguimos isto depositando sobre o degrau um filme de alumínio (figura 11c). A observação da espessura é feita na ocular do microscópio, onde se localiza um micrômetro, que faz deslocar um guia que serve para determinar a distância entre as franjas de interferência (figura 12).

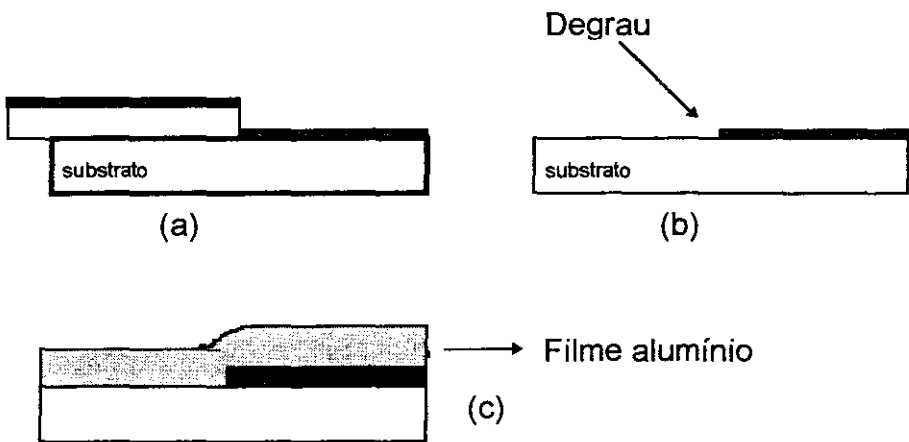
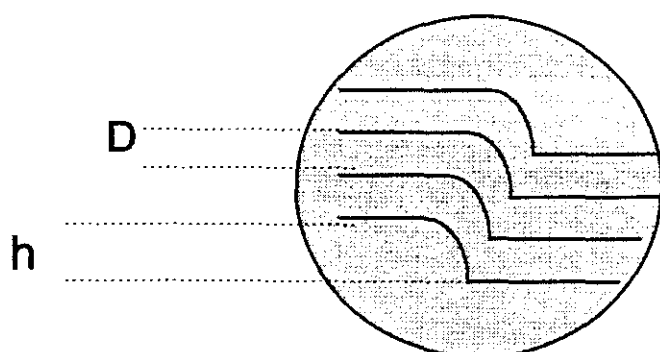


figura 11: Esquema da produção de um degrau na amostra (a,b), e da cobertura de um filme refletor de alumínio (c).

$$\frac{d}{h} = \frac{\lambda}{2} \frac{1}{D}$$



d - espessura do filme

h - distância entre franjas não consecutivas

D - distância entre franjas consecutivas amplificada no microscópio

$\lambda$  - comprimento de onda da luz monocromática

figura 12: Padrão de interferência observado ao microscópio interferométrico

O perfilômetro (Tencor  $\alpha$ -step 2000), tem precisão de 50Å. Neste equipamento nenhum filme de cobertura é necessário para a verificação da espessura, sendo a medida apresentada numa tela, onde os dados são tratados digitalmente.

A espessura dos filmes depositados por “flash” era previamente estimada pela quantidade de massa a se evaporar, fixando a distância fonte de evaporação/substrato. Na deposição por “sputtering” foram fixados alguns parâmetros como tensão, distância alvo/substrato e pressão de deposição. O tempo de deposição é o fator de proporcionalidade com a espessura.

O degrau, nos dois métodos de deposição, foi conseguido colocando sobre a metade de um substrato uma lamínula de vidro.

## 2.6 TRATAMENTOS TÉRMICOS

Os tratamentos térmicos realizados nos filmes para a estabilização do composto seguiram um padrão levando-se em conta a degaseificação da superfície da amostra e a obtenção de uma atmosfera ultra pura de argônio. O tratamento se deu em um forno de lâmpadas. Este forno é especial por possuir inércia térmica muito pequena, tanto na subida como na descida da

temperatura. O forno é composto por 6 lâmpadas de halogênio hexagonalmente dispostas nos focos de espelhos elípticos cilíndricos. O filme é introduzido no forno sobre um porta-amostra de tântalo no qual é soldado um termopar de cromel alumel, para monitoramento da temperatura. O tubo de quartzo, que é a câmara de tratamento, é bombeado por uma bomba de vácuo mecânica da marca Edwards, modelo E2M8, que produz uma pressão final em torno de  $10^{-2}$  Torr, e é monitorado por um sensor do tipo Piranni da marca Sensum. A válvula que interliga a câmara e a bomba é do tipo solenóide pneumática e é fechada quando a baixa pressão se estabiliza, e através de uma válvula agulha introduz-se argônio ultra puro (5.0 White Martins) na câmara. Este processo é repetido por 4 vezes, para assegurar uma atmosfera de argônio ultra puro. Quando esta purga era finalizada aumentávamos a pressão e abríamos uma segunda válvula que ligava a câmara a uma mangueira que estava imersa em um vidro contendo água, sendo a pressão final igual à atmosférica. Este sistema leva o nome de borbulhador e permite que se verifique durante todo o tratamento a existência de um fluxo contínuo de argônio.

O controle da temperatura é feito por um controlador da marca ECI, modelo uCP 115, interligado a um módulo de potência que mantém a temperatura da amostra com uma variação de temperatura de apenas  $0.5^{\circ}\text{C}$ . O controlador está conectado também a um microcomputador que recebe os sinais de temperatura vs. tempo e traça o gráfico em tempo real de experimento, permitindo um acompanhamento na tela do tratamento térmico.

## **2.7 CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E COMPOSICIONAL DOS FILMES DEPOSITADOS.**

### **2.7.1 DIFRATOMETRIA DE RAIOS-X**

As caracterizações cristalográficas dos nossos filmes foram feitas em um difratômetro de raios-X da marca Philips modelo PW 1830 . Este equipamento está interfaciado com um microcomputador que controla eletronicamente todas as suas funções, por meio de um software chamado "Analysys Powder Diffraction" (APD), desde o intervalo de ângulos a ser varrido até a procura automática e identificação dos picos, dando a distância interplanar e as intensidades relativas de cada pico. O método de análise utilizado para os filmes policristalinos foi o da difratometria de pó. Os difratogramas foram realizados após a deposição do filme, e após os tratamentos térmicos, para verificarmos a evolução da cristalização, e para caracterizarmos os parâmetros de rede de cada pico encontrado. O filme foi colocado no suporte do difratômetro em contato com uma lâmina de microscópio, para dar apoio e resistência mecânica à deformação aos substratos finos e delicados, já que a presilha é uma mola de constante elástica alta. A lâmina de microscópio era cortada de modo que ficasse totalmente encoberta pelo substrato, para que nenhuma interferência da mesma, no sinal coletado, fosse verificada.

Como os picos mais intensos dos difratogramas dos compostos  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  em pó estão entre 40 e 60 graus, ( $2\theta$ ) (radiação  $\text{Fe } K\alpha$ ), os filmes foram analisados de 20 a 70 graus, prevendo possíveis texturas no crescimento da rede cristalina e deslocamentos de posição dos picos devido ao alto grau de tensão mecânica que é gerada no filme.

## 2.7.2 MICROANÁLISE ELETRÔNICA

A análise composicional foi feita em uma microsonda eletrônica Cameca, pelo método “Wavelength Dispersion Spectroscopy” (WDS). Os filmes foram analisados logo ao serem retirados da câmara, ou seja, como depositados, e depois de terem sido tratados termicamente, como tratados.

Para as análises foi construído um padrão de referências dos elementos que compõe os filmes. O padrão foi conseguido embutindo-se pedaços de Fe, Nd, Pr e Sm em resina de cobre condutora, e polidos metalograficamente. O uso da resina de cobre destina-se a evitar o acúmulo de cargas elétricas na superfície do padrão no momento da análise. Na figura 13 vemos um esquema do padrão.

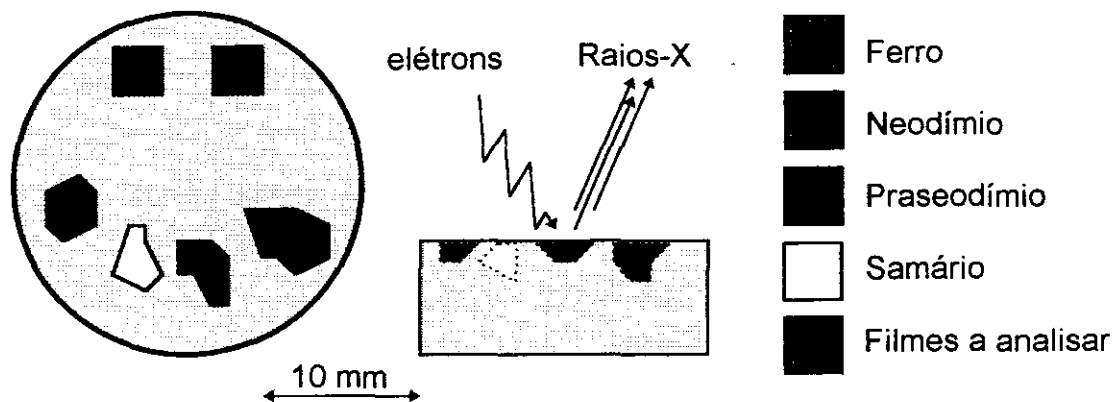


figura 13: Padrão para microanálise eletrônica

A quantidade de cada elemento do filme é verificada comparando-se as intensidades relativas de raios-X produzidos pelo padrão com as produzidas pela amostra filme. A radiação de raios-X é produzida incidindo-se sobre os materiais um feixe de elétrons com determinada energia. O comprimento de onda de raios-X excitados é característico de cada elemento, e são selecionados por meio de um monocromador. A determinação da quantidade de um certo elemento dentro do filme é feita comparando-se, em determinada unidade de tempo e área, a intensidade de raios-X produzida pelo elemento padrão, o qual resultará em 100%, e a intensidade do feixe produzida no filme. Esta última intensidade é proporcional à quantidade de átomos do elemento

em dada unidade de área. Esta informação é coletada no mesmo intervalo de tempo ao qual foi submetida a amostra padrão.

## **2.8 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO MAGNÉTICA**

Toda amostra ferromagnética exhibe duas características típicas que as diferenciam magneticamente de outros materiais; possuem uma temperatura crítica ( $T_c$ ) na qual passam a se comportar como um material paramagnético e possuem uma magnetização de saturação (que é função da temperatura). Além disso usualmente mostram um ciclo de histerese.

Estas duas propriedades dos materiais ferromagnéticos não são as únicas, mas são de muito interesse por permitirem obter-se informações fundamentais sobre estes materiais. O ciclo de histerese permite obter-se a magnetização de saturação, a magnetização remanente e o campo coercivo. Medidas destas grandezas nos permitem analisar a qualidade do ferromagneto para utilização desde como ímãs permanentes até meios de gravação magnética, além de permitir caracterizá-lo com relação à sua micro-estrutura, já que cada elemento ou composto ferromagnético possui seu ciclo de histerese que é dependente fortemente do seu processamento e portanto, da microestrutura.

Um dos modos de se conseguir o ciclo de histerese de uma amostra é utilizando um “magnetômetro de amostra vibrante” (MAV), e a temperatura de transição do ferromagneto pode ser obtida com um “analisador termomagnético” (ATM). Estes dois equipamentos serão descritos em detalhes a seguir.

### **2.8.1 MAGNETÔMETRO DE AMOSTRA VIBRANTE**

Este equipamento é composto de duas partes distintas, um eletroímã e um magnetômetro. O eletroímã gera o campo magnético atuante na amostra, e o magnetômetro coleta a resposta magnética da mesma. A característica

principal do eletroímã é possuir um campo magnético uniforme variável até alguns milhares de Oersted (Oe), que permite o alinhamento dos momentos magnéticos da amostra até à saturação. O esquema do aparelho é mostrado na figura 14.

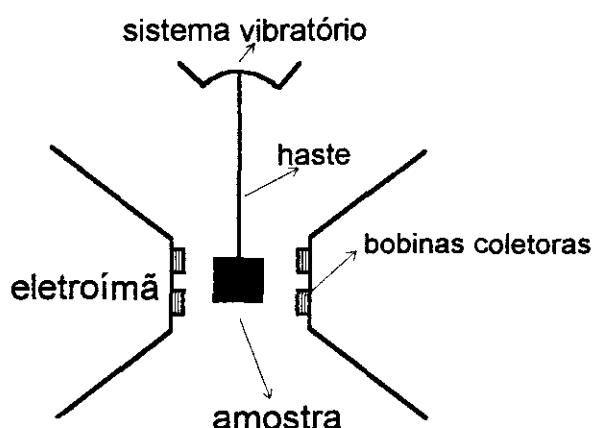


figura 14: Esquema do Magnetômetro de Amostra Vibrante.

O processo de aquisição do ciclo de histerese é muito simples. A amostra é colocada na região de campo magnético uniforme e centrada entre quatro bobinas, chamadas coletoras, como mostrado na figura 14. A amostra é feita vibrar verticalmente numa frequência de 83 Hz para que haja uma variação no fluxo de campo magnético, gerado pelo momento magnético induzido na amostra, através das espiras e consequentemente, uma força eletromotriz seja induzida nas bobinas coletoras. O valor da magnetização da amostra é obtida através da f.e.m. medida. O campo magnético é aumentado lentamente, ponto a ponto, e a medida da magnetização é registrada para cada valor de campo magnético.

Nossos experimentos foram feitos utilizando-se um MAV da marca PAR (Princeton Applied Reserch) modelo 155, que permite um campo magnético de até 14 kOe com segurança, e uma uniformidade de campo entre as bobinas coletoras de aproximadamente  $20 \text{ cm}^2$ . As amostras são planas, o que permitiu a tomada da magnetização nas orientações perpendicular e paralela ao campo magnético. Na tomada do ciclo com a amostra colocada perpendicularmente



ao campo magnético, levou-se em conta efeitos de demagnetização (campo demagnetizante -  $H_d$ ), que são intensos neste tipo de configuração [11]. Com a amostra colocada paralelamente ao campo estes efeitos são desprezíveis, devido à relação - espessura vs. área -, e a amostra pode ser considerada aproximadamente um plano infinito [11].

A fixação das amostras no suporte vibratório, que é uma haste em cuja ponta existe uma superfície plana, foi feita com uma pequena quantidade de graxa de silicone, colocada no lado sem filme, sempre tomando cuidado para não danificar a superfície do mesmo. As dimensões das amostras são de aproximadamente 1x2 cm, o que permite estarem mergulhadas na região de campo magnético uniforme e centradas a meio caminho do centro das bobinas coletoras. Este procedimento foi utilizado para todos os tipos de substratos empregados na deposição dos filmes.

## **2.8.2 ANALISADOR TERMOMAGNÉTICO**

Todo material ferromagnético perde o ordenamento de longo alcance de seus momentos magnéticos quando uma certa temperatura é alcançada, podendo-se dizer que a magnetização espontânea do material se anula. A energia de troca ("exchange energy") que mantém os momentos magnéticos atômicos alinhados dentro de um material ferromagnético, é superada quando uma certa energia térmica,  $kT$ , é atingida. A dependência do alinhamento ferromagnético com  $kT$  é característico de cada elemento, ou seja, cada elemento, ou composto, possui uma temperatura crítica, chamada temperatura de Curie, onde passam a se comportar, do ponto de vista magnético, como materiais paramagnéticos (susceptibilidade magnética baixa).

A verificação experimental do valor desta temperatura é conseguida com um analisador termomagnético, ATM. Este equipamento foi construído no Laboratório de Materiais e Baixas Temperaturas, e possui sensibilidade suficiente para detectar variações na susceptibilidade magnética de amostras

de milésimos de gramas. Os filmes analisados possuem massa da ordem de  $7 \times 10^{-4}$  gramas, sendo o processo de medida semelhante ao utilizado para analisar amostras em "bulk" [28].

O equipamento consiste de duas bobinas coletoras, enroladas em contra fase, que são excitadas com um campo magnético senoidal aplicado à bobina primária excitadora. Um amplificador "lock-in" é usado para medir o sinal gerado pelo desbalanceamento na indutância das bobinas coletoras produzido pela presença da amostra ferromagnética. Um porta amostra de quartzo, enrolado bifilarmente com um fio resistivo de tungstênio, é utilizado como microforno para aquecimento da amostra. Este conjunto (porta-amostra/forno) é colocado no interior de uma das bobinas coletoras e a temperatura é monitorada com um termopar de Pt-PtRh 13%. O aquecimento e o resfriamento são controlados por um controlador programador de temperatura da Oxford tipo ITC-4. Todas as análises são feitas sob atmosfera inerte de argônio e o esquema do equipamento é mostrado na figura 15.

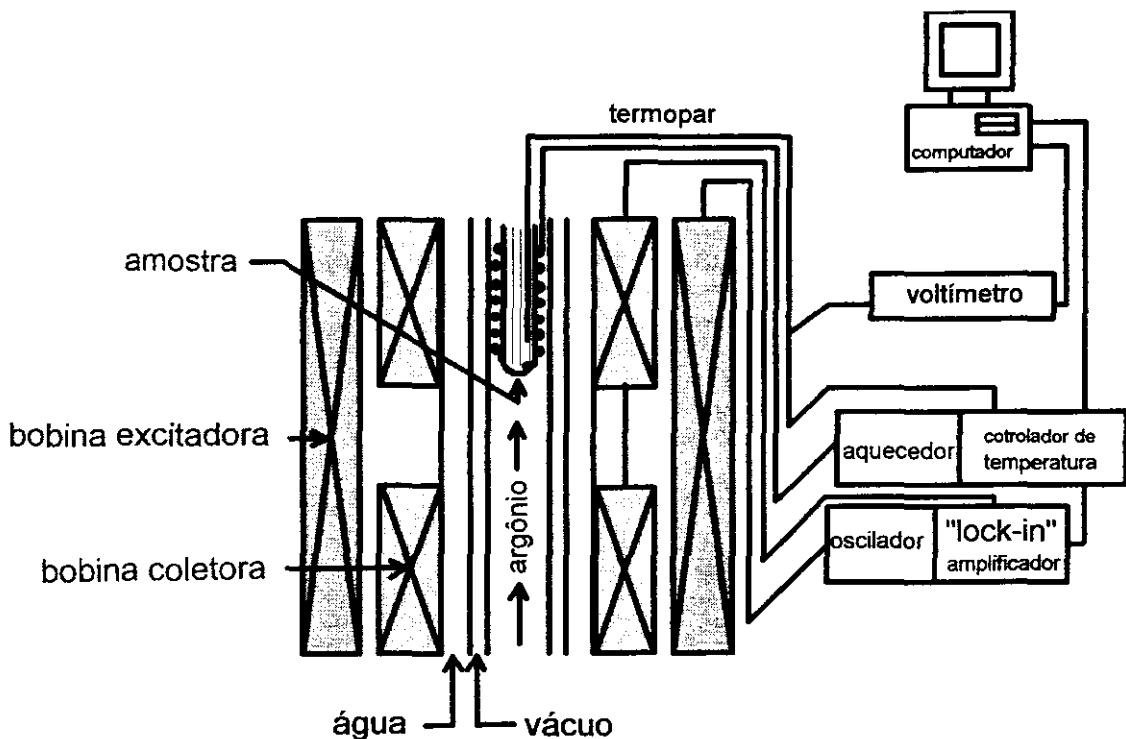


figura 15: Esquema do Analisador Termo-Magnético.

Como o suporte de amostras deste equipamento foi projetado para comportar amostras sólidas na forma de pó, uma adaptação teve que ser realizada para a análise dos filmes. O suporte possui a forma cilíndrica de comprimento 5 cm e diâmetro 0,2 cm. Os filmes colocados neste suporte foram depositados sobre substratos previamente manufaturados nas dimensões adequadas ao suporte. Como a intensidade do sinal ferromagnético depende da massa da amostra, várias lâminas foram introduzidas no suporte para que houvesse um ganho no sinal.

O substrato utilizado foi de cobre laminado de espessura 0,07 mm e o processo de relaxação das tensões e de limpeza da superfície são iguais aos descritos no item 2.4.1. As lâminas foram cortadas com tesoura comum e a planicidade da superfície foi conseguida, antes da limpeza e tratamento térmico, com auxílio de um tubo cilíndrico de vidro que era passado nas lâminas. As dimensões das lâminas são de 2x35 mm, que permite uma centralização das mesmas na região de campo magnético uniforme e no volume envolvido por uma das bobinas coletoras.

Foram analisadas amostras como depositadas e tratadas termicamente na temperatura de cristalização da fase 17-2.

## **2.9 MÉTODO “SIEVERTS” DE INSERÇÃO CONTROLADA DE GÁS EM MATERIAIS**

### **2.9.1 REATOR DE PRESSÃO VARIÁVEL**

Este método é indicado quando se deseja colocar controladamente uma determinada quantidade de átomos de um gás intersticialmente na estrutura cristalina de um material, através da difusão térmica dos átomos do gás. O equipamento é um reator composto por duas câmaras, uma contendo a amostra (câmara de absorção), e outra sendo um volume calibrado do gás a ser utilizado (antecâmara).

Na câmara da amostra existe um sistema de aquecimento que permite aquecer a amostra até a temperatura de absorção, a qual é determinada previamente por análises termogravimétricas.

O cálculo do número de átomos absorvidos pela amostra é feito utilizando-se a equação dos gases ideais. Com os volumes,  $V_a$  e  $V_c$ , respectivamente, da ante-câmara e da câmara de absorção, devidamente calibrados, e expandindo-se o gás da antecâmara para a câmara de absorção, consegue-se determinar a quantidade de átomos absorvidos pela variação da pressão após essa expansão.

Os cálculos para determinação dos volumes calibrados da antecâmara e da câmara são feitos utilizando-se um volume aferido  $V_o$  da maneira que segue:

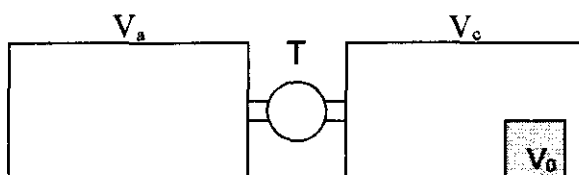


figura 16: Esquema das câmaras do sistema "Sieverts" para cálculo dos volumes calibrados

$V_c$  - volume da câmara

$V_a$  - volume da ante-câmara

$V_o$  - volume calibrado

$V_T$  - volume total

Faz-se vácuo em todo o sistema ( $V_a$  e  $V_c$ ). Isola-se as câmaras por meio da válvula  $T$  e isola-se o bombeamento.

1 - Introduz-se  $N_2$  na ante-câmara:

( eq. 1)  $V_a, T, P_a^1$

na câmara temos:

$$(eq. 2) \quad V_c, T, P_c$$

a pressão  $P_c$  é baixa, sendo por isto considerada zero!  $P_c = 0$ !

2 - Expande-se o gás da ante-câmara para a câmara:

$$(eq. 3) \quad V_a + V_c, T, P_1^t$$

Insere-se agora o volume calibrado  $V_o$  na câmara e repete-se o procedimento anterior obtendo-se:

1ª - na ante-câmara:

$$(eq. 4) \quad V_a, T, P_2^a$$

na câmara:

$$(eq. 5) \quad V_a - V_o, T, P_c=0!$$

2a - expandindo o gás teremos:

$$(eq. 6) \quad V_a + V_c - V_o, T, P_2^t$$

Como as expansões se processam isotermicamente temos:

$$P_1 V_1 = P_2 V_2, \text{ portanto:}$$

Para o primeiro processo, eq. 1 e eq. 2 :

$$(eq. 7) \quad P_1^a V_a = P_1^t (V_a + V_c)$$

Para o segundo processo, contendo o volume aferido:

$$(eq. 8) \quad P_2^a V_a = P_2^t (V_a + V_c - V_o)$$

Da ( eq. 7 temos:

$$P_1^a V_a = P_1' (V_a + V_c)$$

$$P_1' V_c = V_a (P_1^a - P_1')$$

$$(eq. 9) \quad V_c = \frac{V_a (P_1^a - P_1')}{P_1'}$$

Da (eq. 8):

$$P_2^a V_a = P_2' V_a + P_2' V_c - P_2' V_0$$

$$(eq. 10) \quad V_a = \frac{P_2' P_1' V_0}{P_2' P_1^a - P_1' P_2^a}$$

Substituindo a eq. 9 e eq. 10 teremos:

$$V_c = \frac{V_0 P_2' (P_1^a - P_1')}{P_2' P_1^a - P_1' P_2^a}$$

O procedimento padrão para se processar a absorção gasosa é:

- 1 - faz-se vácuo em todo sistema, volume  $V_T$ : isto é feito com um sistema de alto vácuo;
- 2 - fecha-se a válvula  $T_1$  para o sistema de vácuo;
- 3 - fecha-se a válvula de admissão  $T_2$  para a câmara de absorção;
- 4- Com auxílio de uma válvula agulha  $T_3$  admite-se gás na ante-câmara até uma pressão  $P_1$ ;
- 5 - abre-se a válvula  $T_2$  expandindo o gás para o reator: neste momento a pressão medida  $P_2$  será a do volume  $V_3$ , e diminui à medida que a amostra começa a absorver o gás.

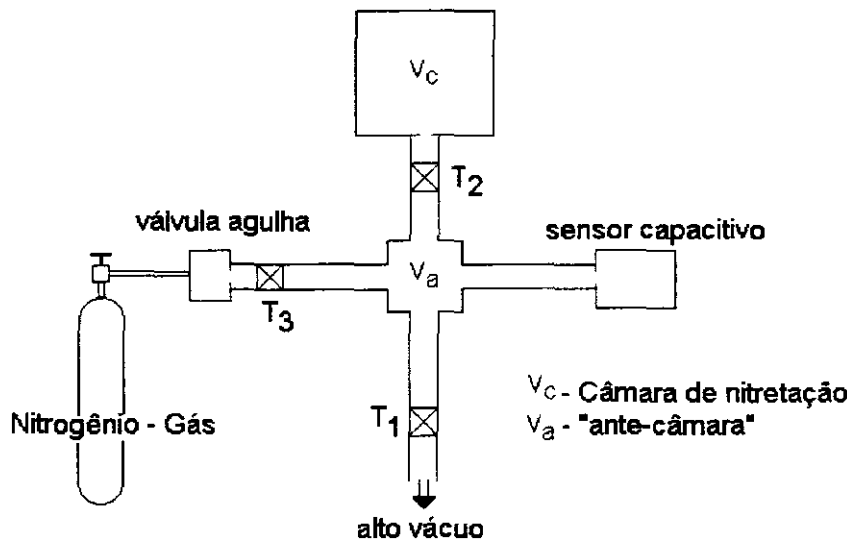


figura 17: Esquema do sistema “Sieverts”

O cálculo da quantidade de átomos absorvidos pela amostra levando-se em conta a variação da pressão depois da expansão do gás é:  
(supondo que  $V_0$  da figura 16 é agora a amostra a qual absorverá o gás e que seu volume é praticamente desprezível)

O número de moles existentes na ante-câmara e na câmara de absorção, quando na ante-câmara foi intruduzido gás e a câmara se encontra numa pressão muito baixa (equivalente ao passo número 4 acima), é:

O número de moles de gás  $N_2$  na ante-câmara após ser admitida uma certa quantidade é:

( eq. 11) 
$$P_a V_a = n_a^i R T_a \qquad n_a^i = \frac{P_a V_a}{R T_a}$$

e o número de moles de  $N_2$  na câmara de absorção é:

( eq. 12) 
$$P_c V_c = n_c^i R T_c \qquad n_c^i = \frac{P_c V_c}{R T_c}$$

O número total de moles de  $N_2$  inicialmente presente no sistema total é:

$$(eq. 13) \quad n_t^i = n_a^i + n_c^i$$

Os super e sub-índices significam:

- $a$  - ante-câmara
- $c$  - câmara
- $t$  - total
- $i$  - estado inicial
- $f$  - estado final

O número de moles no sistema depois da expansão do gás para a câmara de absorção e consequente absorção de gás pela amostra é a soma do número de moles final da ante-câmara e da câmara:

O número de moles de  $N_2$  na ante-câmara:

$$(eq. 14) \quad P_t V_a = n_a^f RT_a \quad n_a^f = \frac{P_t V_a}{RT_a}$$

O número de moles de  $N_2$  na câmara:

$$(eq. 15) \quad P_t V_c = n_c^f RT_c \quad n_c^f = \frac{P_t V_c}{RT_c}$$

a pressão  $P_t$  se refere à pressão final nos volumes da ante-câmara e da câmara.

O número de moles final no sistema é:

$$(eq. 16) \quad n_f = n_a^f + n_c^f$$

A quantidade total de moles  $N_2$  absorvidos pela amostra é:

$$(eq. 17) \quad \Delta n_{N_2} = n_i - n_f$$



$$(eq. 18) \quad \Delta n_{N_2} = \frac{P_a V_a}{RT_a} + \frac{P_c V_c}{RT_c} - \frac{P_t V_a}{RT_a} - \frac{P_t V_c}{RT_c}$$

Como a absorção é atômica, e estamos tratando com uma molécula diatômica, o número de átomos, manipulando a equação acima, será:

$$(eq. 19) \quad \Delta n_N = 2\Delta n_{N_2} = \frac{2V_a(P_a - P_t)}{RT_a} + \frac{2V_c(P_c - P_t)}{RT_c}$$

Como a absorção se processa em altas temperaturas, uma correção precisa ser feita no cálculo do volume da câmara  $V_c$  para cada temperatura de absorção utilizada. Esta correção é feita expandindo-se o gás da ante-câmara para a câmara sem que nenhuma amostra esteja presente estando a câmara na temperatura em que se deseja nitretar a amostra. Como isto teremos na (eq. 19) que

$$(eq. 20) \quad \Delta n_{N_2} = 0$$

Portanto,  $V_c$  será:

$$(eq. 21) \quad V_c = \frac{V_a(P_c - P_t)T_a}{(P_a - P_t)T_c}$$

## 2.9.2 SISTEMA “SIEVERTS” PARA ABSORÇÃO DE GASES EM FILMES FINOS

Com o propósito de inserirmos intersticialmente nitrogênio na rede cristalina dos filmes de  $Fe_{17}TR_2$ , construímos em nosso laboratório um sistema de absorção de gases do tipo “Sieverts”. A estimativa da quantidade de átomos a serem absorvidos pela rede cristalina de um filme de espessura média em torno dos 3.000Å e área de 2 cm<sup>2</sup> será descrita abaixo.

Para cada 17 átomos de ferro e 2 de terra-rara da rede cristalina entram 3 átomos de nitrogênio.

$$m = \rho \cdot V \quad \therefore \quad m = 4.6 \times 10^{-4} \text{ g} \quad (\rho = 7.8 \text{ g/cm}^3)$$

número de moles correspondente a esta massa é:

$$n = \frac{m}{M}$$

$$m = 4.6 \times 10^{-4} \text{ g}$$

$$M = M_{Fe} + M_{Sm} = (17 \times 55.8) + (2 \times 150) = 1.248,6 \text{ g/mol}$$

$$n = 4.07 \times 10^{-7} \text{ moles}$$

número de átomos correspondente a este número de moles é:

$$\text{número de átomos} = 6.02 \times 10^{23} \times 4.07 \times 10^{-7} = 2.45 \times 10^{17} \text{ átomos}$$

Desta quantidade 89,47% é de ferro, enquanto o restante é da terra-rara samário:

$$2,19 \times 10^{17} \text{ átomos de ferro}$$

Como para cada 17 átomos de ferro são absorvidos 3 átomos de nitrogênio, chegamos ao número total de átomos a serem absorvidos:

$$n^\circ \text{ de átomos absorvidos} = 3,5 \times 10^{16}$$

O volume da câmara de absorção é de  $\sim 40 \text{ cm}^3$ , a  $10^{-2}$  Torr, (supondo uma atmosfera pura de nitrogênio), portanto teremos dentro da câmara de absorção:

$$n = 2,11 \times 10^{-8} \text{ moles ou } 1,2 \times 10^{16} \text{ átomos}$$

Subtraindo agora o número de átomos dentro de todo o volume do número de átomos a serem absorvidos pela amostra teremos:

$$1,2 \times 10^{16} - 3,5 \times 10^{16}$$

que neste caso é um número negativo e indica que a absorção será mensurável. O intervalo ideal de trabalho fica então em torno ou abaixo de  $10^{-2}$  Torr, ficando imperceptível a variação de pressão para valores acima de  $10^{-1}$  Torr.

### **2.9.2.1 CÂMARA DE ABSORÇÃO**

A câmara de absorção foi confeccionada em aço inox e possui um sistema de refrigeração na flange que suporta o sistema de aquecimento. O sistema de aquecimento fica dentro câmara de absorção, e possui uma forma retangular (Figura 18).

O aquecimento é feito com uma resistência de tungstênio de 0,01 mm de diâmetro dentro de uma cerâmica de 4mm de diâmetro e 12 furos radialmente distribuídos com 0,5 mm de diâmetro. A resistência total do circuito é de 30 ohms. Uma tensão controlada por um “variac” é fornecida através de passantes de corrente adequados para sistemas de vácuo, para o resistor de aquecimento. Os filmes são planos e por isso são colocados em contato térmico com o dispositivo de aquecimento, que monitorado por um termopar do tipo K (cromel-alumel) permite um fino controle da temperatura em que se encontra a amostra. A ponta sensora do termopar é conectada internamente ao bloco de aquecimento, e, para melhor precisão na leitura da temperatura, este foi colocado dentro do sistema através de um passante furado que posteriormente foi preenchido com cola “Torr-seal” da Edwards, própria para vedar sistemas de alto vácuo. Isto foi feito para que os terminais do termopar, consequentemente sua referência, ficassem à temperatura ambiente, o que acarreta uma variação na temperatura medida de apenas 1 mV ( $\sim 25^{\circ}\text{C}$ ).

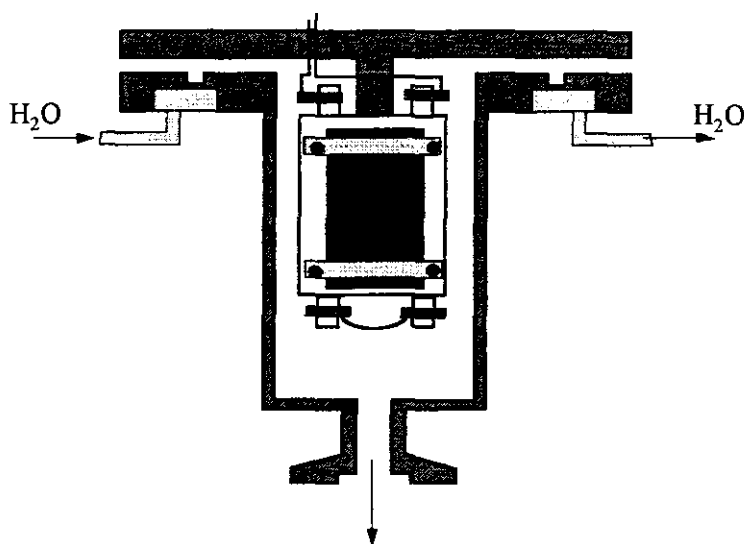


Figura 18: Reator Sieverts para absorção de gases em filmes finos.

O sistema de alto vácuo utilizado é composto por uma bomba mecânica em série com uma bomba difusora, contendo uma armadilha criogênica de nitrogênio líquido.

As medidas de pressão são feitas com um medidor de vácuo do tipo capacitivo Baratron da MKS, com fundo de escala de 1 Torr, que permite leitura com precisão até a quarta casa decimal. O sensor é conectado à antecâmara para permitir a leitura da pressão antes e depois da expansão gasosa.

As válvulas T1, T2 e T3 são muito precisas, com especial atenção à válvula T3, que é uma válvula agulha da Edwards modelo LB2B, que permite um alto controle do fluxo e da quantidade de gás admitido para a antecâmara.

## 2.9.2.2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Antes de se iniciar o processo de absorção várias etapas têm que ser cumpridas para que o sistema esteja o mais livre possível de impurezas. A amostra é colocada no suporte e com o sistema devidamente fechado e vedado o procedimento padrão é o que segue: primeiro evacua-se o sistema até a pressão de  $10^{-5}$  Torr, procedendo-se uma purga com o gás que se deseja implantar; a seguir aquece-se, com ajuda de uma cinta térmica, todo o sistema até uma temperatura de aproximadamente  $60^{\circ}\text{C}$ , para a dessorção de moléculas de gases das paredes do reator. Esta degaseificação das paredes permite que, com a válvula  $T_1$  (figura 17), a taxa de elevação da pressão caia de  $5 \times 10^{-3}$  Torr/min para  $2 \times 10^{-5}$  Torr/min (figura 19); terceiro, resfria-se a câmara de absorção com água gelada ( $\sim 7^{\circ}\text{C}$ ) por meio de uma serpentina de cobre, permanecendo assim todo o tempo da absorção. Este resfriamento é feito para que cesse processo de dessorção de moléculas das paredes para o meio, e também para que as paredes não aqueçam, por irradiação do porta-amostra, e aumentem a dessorção molecular.

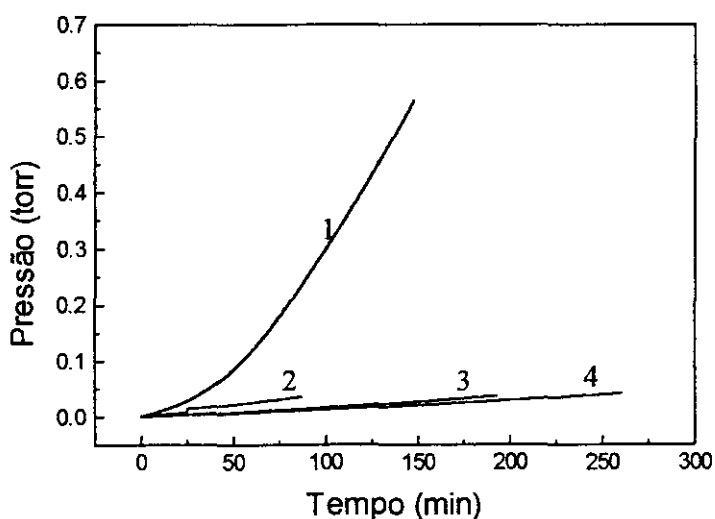


figura 19: Curvas de degaseificação do sistema de absorção para filmes finos.

1 - sem aquecimento, bomb. por 12 h; 2 -  $80^{\circ}\text{C}$  externo e  $130^{\circ}\text{C}$  interno, 4 h; 3 -  $80^{\circ}\text{C}$  ext. e  $130^{\circ}\text{C}$  int., 14 h; 4 -  $80^{\circ}\text{C}$  ext. e  $130^{\circ}\text{C}$  int., 23 h.

### **3. RESULTADOS**

#### **3.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DOS COMPOSTOS $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ (TR=ND, PR E SM)**

Filmes finos dos compostos  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , com TR = Nd, Sm e Pr, foram depositados pelo método da evaporação relâmpago e, no caso da terra-rara samário, também pelo método da evaporação catódica. Todas as características da deposição resistiva, como pressão de trabalho, temperatura da barca de evaporação, distância fonte-substrato, são descritas no item 2.2.1.2. As características da deposição catódica são descritas no item 2.2.2.1.

Os substratos utilizados nos nossos experimentos foram vidro recoberto com  $\text{CaF}_2$ , cobre laminado e alumina. Descreveremos neste capítulo os resultados das deposições, tanto pelo método da evaporação resistiva quanto pela evaporação catódica, utilizando estes substratos.

##### **3.1.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES FINOS DE $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , COM TR = ND, SM E PR, PELO MÉTODO DA EVAPORAÇÃO RELÂMPAGO.**

Todas as deposições dos filmes de  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ , com TR = Nd, Sm e Pr, foram feitas sob idênticas condições de pressão e de distância fonte de evaporação/substratos. Logo após serem retirados da câmara de deposição os filmes foram caracterizados estruturalmente por difração de raios-X e magneticamente por medidas da sua histerese magnética. Todos os filmes

como depositados apresentaram-se amorfos, com características magnéticas de um ferromagneto doce, observado pela histerese magnética, (figura 20).

Para a estabilização da fase 17-2 os filmes foram submetidos a tratamentos térmicos por tempos e temperaturas variados. A cada tratamento os filmes eram analisados por difração de raios-X para um acompanhamento na evolução da cristalização. Os tratamentos se sucederam a 300, 400, 500, 600 e 700°C, por tempos que variaram de 10 a 180 min. A caracterização magnética dos filmes tratados termicamente, foi ou não feita, dependendo exclusivamente do resultado obtido com a caracterização estrutural. As amostras foram então analisadas magneticamente quando algum pico de difração aparecia, mesmo sendo apenas ferro puro.

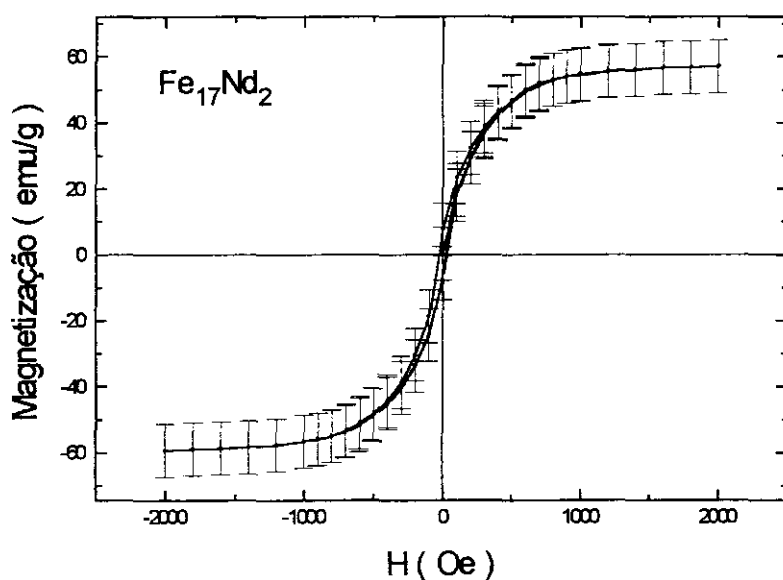


figura 20: Ciclo de histerese de um filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  (2.000Å) depositado sobre  $\text{CaF}_2$  (500Å), sem tratamento térmico.

Nas deposições resistivas utilizamos como fontes de evaporação os materiais refratários tântalo e tungstênio. A descrição destas barras foi feita no item 2.4.2. Dividiremos então basicamente a deposição resistiva em duas

partes, uma com a utilização de fontes de evaporação de tântalo e outra com fontes de tungstênio.

### 3.1.1.1 DEPOSIÇÃO DOS FILMES DA FASE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ COM BARCAS DE TÂNTALO

Numa primeira etapa nossos filmes foram depositados pelo método da evaporação relâmpago utilizando-se barcas de tântalo. Com este tipo de barca depositamos filmes de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  a partir do pó da sua fase cristalina e estequiométrica, sobre substratos de vidro recoberto com uma camada protetora de  $\text{CaF}_2$ . Os filmes assim depositados apresentam-se amorfos após a deposição e as curvas de histerese magnética caracterizam-nos como ferromagnetos doces, que é característica dos materiais amorfos.

Estas amostras foram submetidas a tratamentos térmicos para a cristalização da fase 17-2 em temperaturas que variaram de 300 a 500°C, e por tempos não superiores a 120 min. A tabela 3 mostra os tratamentos térmicos realizados e a estrutura cristalina das amostras.

amostra	temperatura (°C)	tempo de tratamento (min)	espessura (Å)	camada protetora	estrutura do filme
#1	25	-	1.700	X	amorfo
#2	300	30	2.000		$\alpha$ -Fe
#3	300	30	1.700	X	$\alpha$ -Fe
#4	400	60	2.000	X	$\alpha$ -Fe + (300)
#5	500	120	2.000	X	$\alpha$ -Fe + (300)

tabela 3: Filmes finos de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  depositados sobre  $\text{CaF}_2$



Na amostra #1, sem tratamento, os únicos picos encontrados nos difratogramas de raios-X são referentes à camada protetora de  $\text{CaF}_2$ , que, devido à sua alta estabilidade, apresenta-se policristalino mesmo como depositado. O espectro de raios-X desta amostra coincide com os picos observados na amostra em "bulk", em ângulo e intensidade relativa. A figura 21 mostra um espectro de raios-X de uma amostra de  $\text{CaF}_2$  na forma de "bulk", e serve de referência para a verificação da evolução da cristalização do filme depois do tratamento térmico.

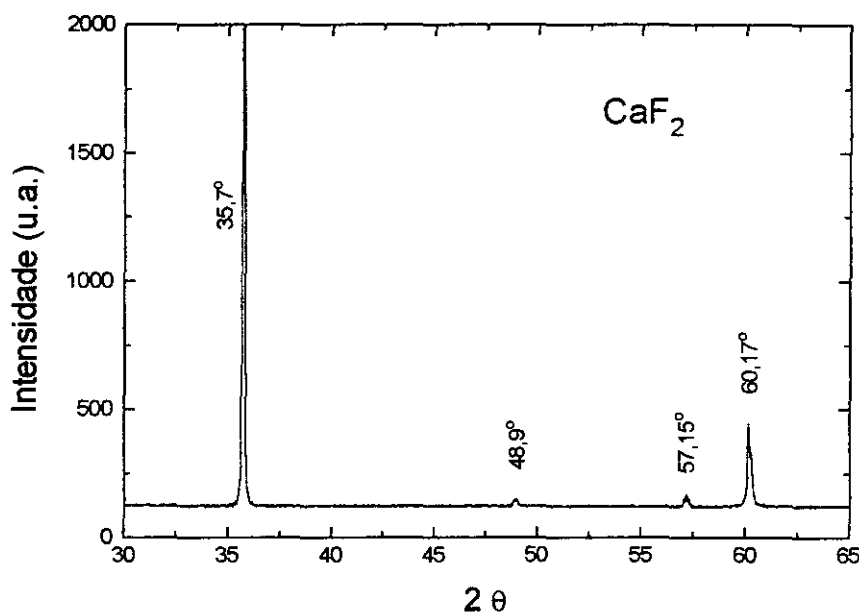


figura 21: Espectro de raios-X de uma amostra em pó de  $\text{CaF}_2$ , fundida em forno a arco e pulverizada para difratometria do pó.

A amostra #2 foi depositada sem a proteção da camada de fluoreto de cálcio, estando portanto sujeita à reação descrita no item 2.4.1. Observamos no difratograma de raios-X (obtido com radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$ ) um único pico em  $2\theta = 45^\circ$ , que corresponde à fase  $\alpha$ -ferro, com uma distância interplanar de  $2,04 \text{ \AA}$  (figura 22). Na figura 23 vemos a medida da magnetização de saturação deste filme. Podemos observar que a saturação acontece em altos campos, da ordem de  $2.500 \text{ Oe}$ . O valor da magnetização, considerando a densidade do material como  $7,8 \text{ g/cm}^3$ , é de aproximadamente

100 emu/g. As medidas de espessura dos filmes possuem um erro da ordem de 10 %, e, como a medida da magnetização é diretamente proporcional à espessura, montamos a curva com auxílio de barras de erros.

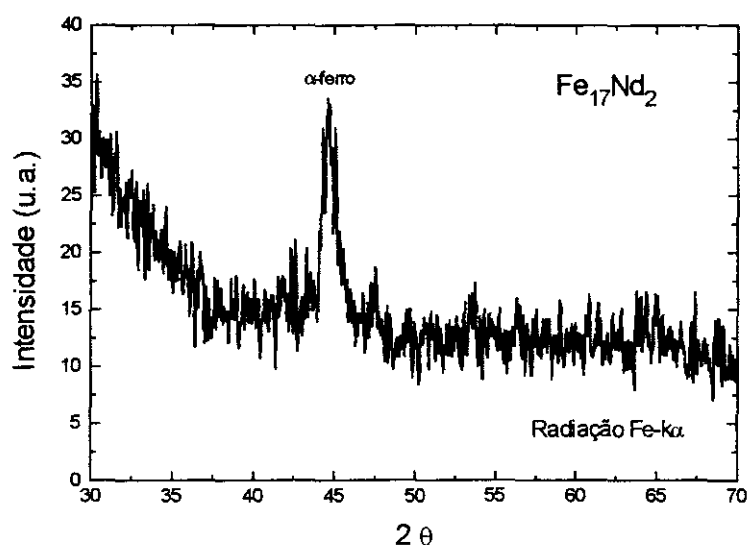


figura 22: Espectro de raios-X de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , tratada a 300°C por 30 min, sem  $\text{CaF}_2$ .

Na amostra #3 observamos pelo difratograma de raios-X ( $\text{FeK}\alpha$ ), (figura 24) , picos referentes à camada protetora de  $\text{CaF}_2$  e um pico em  $2\theta = 57^\circ$  correspondente a  $\alpha$ -ferro. Nenhuma variação perceptível é verificada neste difratograma com relação à amostra sem  $\text{CaF}_2$ , onde apenas um pico de ferro aparece.

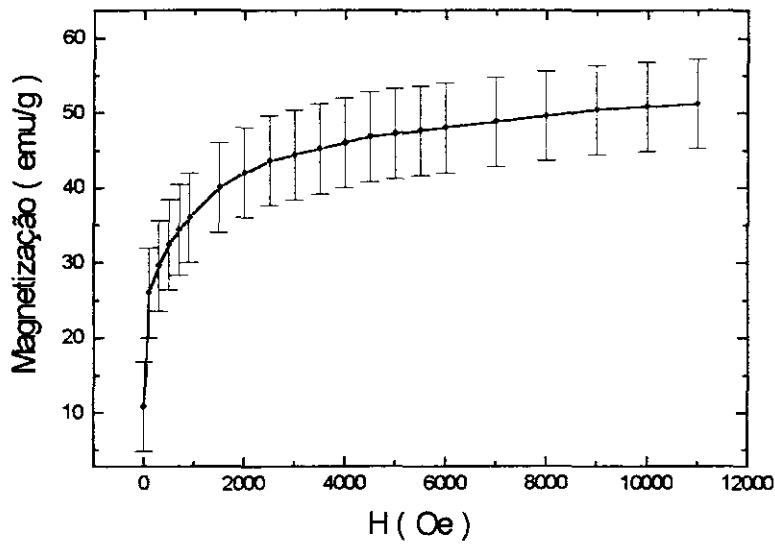


figura 23: Curva de magnetização de saturação do filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  sem  $\text{CaF}_2$ , amostra #2.

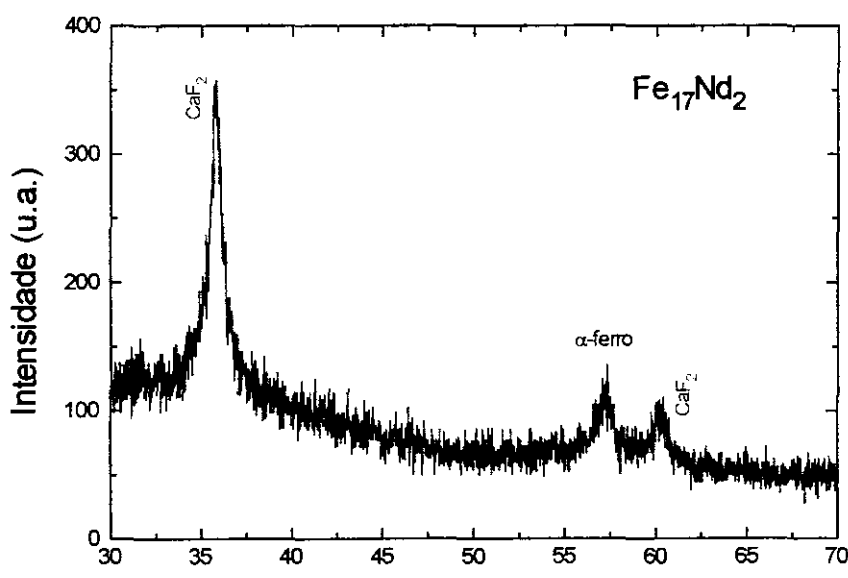


figura 24: Espectro de raios-X de filme de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , (300°C, 30 min).

As amostras #4 e #5 apresentam as mesmas características estruturais, como pode ser visto na figura 25, sendo que para a amostra #5 fica evidente a evolução de um pico em  $2\theta = 45^\circ$ , que corresponde a orientação (300) do composto  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  [29]. É interessante notar que ao cristalizar a fase 17-2, os picos referentes ao ferro e também ao  $\text{CaF}_2$  se alargam e, relativamente, diminuem de intensidade.

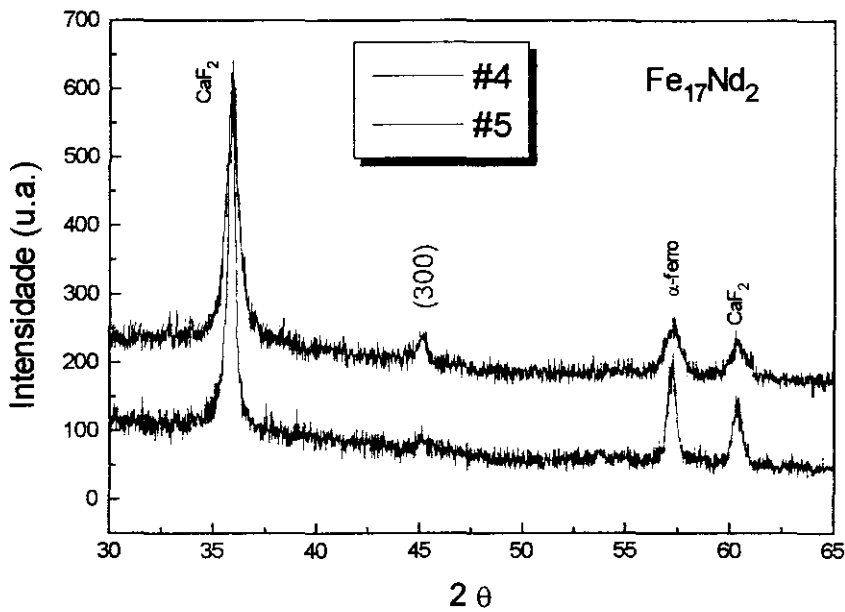


figura 25: Espectro de raios-X de filme de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , amostra #4 ( 400°C, 60 min) e #5 (500°C, 120 min), ambas com  $\text{CaF}_2$ .

Tempos maiores de tratamento térmico não apresentaram melhoras significativas nos difratogramas, tanto na intensidade relativa como na largura dos picos encontrados.

As curvas da magnetização destas amostras são muito semelhantes, sendo apenas aumentado o campo coercivo das mesmas para ~60 Oe. Na figura 26 vemos a curva de magnetização referente à amostra 4, onde observamos que a saturação ocorre para baixos campos magnéticos, ~200 Oe.

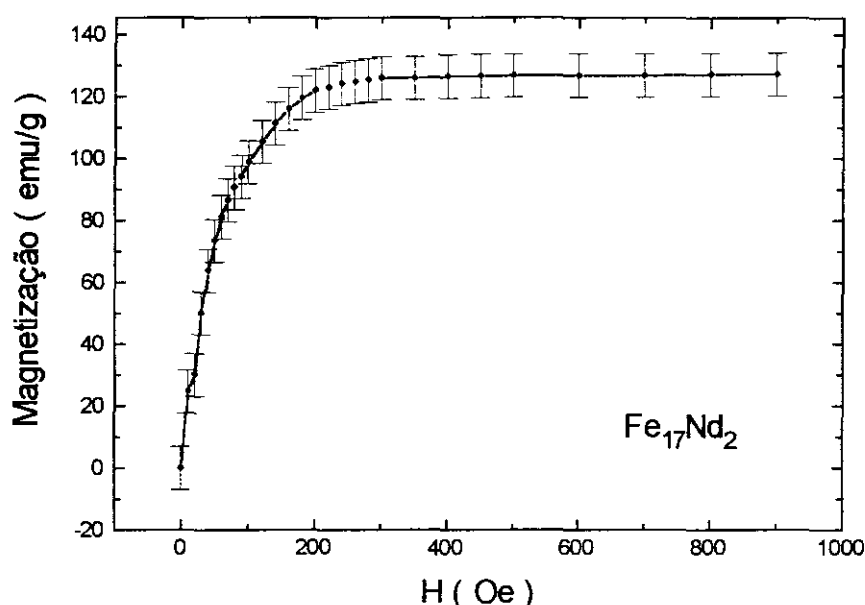


figura 26: Curva de magnetização de filme de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , amostra #4.

Observa-se que a amostra sem tratamento possui características de ferromagneto doce, apresentando magnetização remanente e campo coercivo muito baixos. A amostra depositada sobre vidro, sem a proteção da camada de  $\text{CaF}_2$ , apresenta magnetização remanente e campo coercivo também baixos, mas o campo magnético necessário para que a saturação ocorra aumenta significativamente,  $\sim 5.000$  Oe. As amostras #4 e #5 se assemelham às anteriores com relação à remanência e à coercividade, mas o campo de saturação diminui consideravelmente,  $\sim 200$  Oe.

Devido ao campo desmagnetizante, as amostras foram caracterizadas, magneticamente, colocadas paralelamente ao campo magnético aplicado. Isto porque na configuração perpendicular é necessário que o valor do campo aplicado seja muito alto para que a amostra sature, como pode ser visto na figura 27.

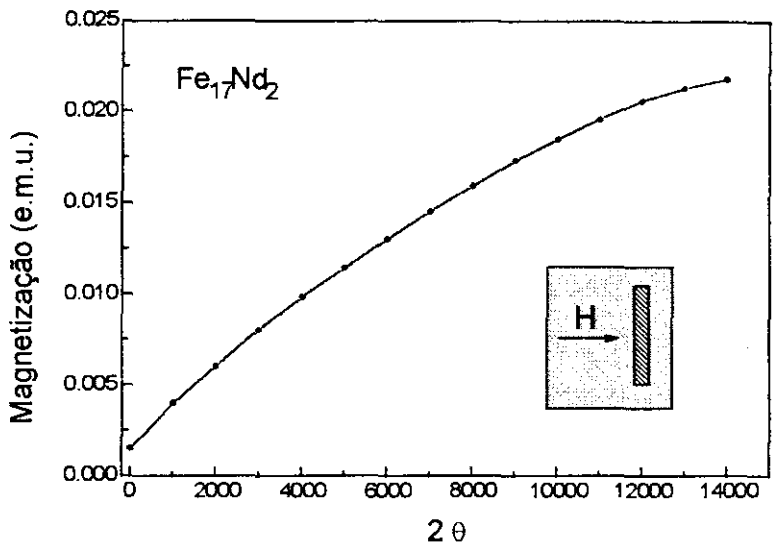


figura 27: Curva de magnetização de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , com campo magnético aplicado perpendicularmente.

Para a verificação da composição química dos filmes, estes foram caracterizados com a ajuda de uma microsonda eletrônica. A microanálise revelou existir, por volume, uma proporção tal de ferro para neodímio que se aproxima, com uma margem de erro da ordem de 1 %, da estequiometria 17-2, ou seja, 89,47 átomos de ferro para aproximadamente 10,57 átomos de neodímio.

Estes resultados foram os mesmos para todas as amostras depositadas sobre substrato de vidro +  $\text{CaF}_2$ , com pequenas variações no resultado da microanálise, que se deve ao fato do pó reagir superficialmente com a barca, consumindo uma pequena quantidade de ferro. O tratamento térmico das amostras atingiu o valor máximo de  $500^\circ\text{C}$ , devido ao vidro não suportar temperaturas mais elevadas, e notamos que tempos superiores a 120 min não modificam a estrutura do filme bem como a intensidade relativa do pico de ferro encontrado.

O consumo de ferro pela barca de evaporação possivelmente está deslocando, no diagrama de fases, a composição do composto  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , indo para estequiometrias não estáveis e estequiometrias como a da fase 2:1.

Nossos filmes possuem espessuras da ordem de 2.000 Å, medidos por perfilometria, e uma vez que o substrato de vidro proporciona um ruído muito intenso na linha base do espectro, ficam então mascaradas pequenas mudanças no difratograma de raios-X do filme como depositado para o filme como tratado.

A espessura dos nossos filmes foi controlada proporcionalmente com a massa de pó despejado sobre a barca de evaporação. Foi utilizado, em média, em todas as deposições de FeNd, 0,7 g de pó do composto. A limitação da quantidade de pó a ser despejado na barca está vinculada ao fato de ocorrer a reação pó/barca, que acaba por romper a mesma durante a deposição. Quanto maior o tamanho de grão do pó a ser evaporado, mais pronunciado é o efeito da reação na barca. Com tamanho de grão em torno de 150 mesh o valor limitante para que não ocorra o rompimento da barca é a massa de 0,5 g. Mesmo assim, a barca, que inicialmente possuía superfície lisa, apresenta, após a deposição, marcas muito pronunciadas, com aparência de pequenas crateras, causadas pelo pó. Por outro lado, a velocidade ou “taxa de despejo” do pó na barca também é um fator relevante para a preservação da mesma. Quanto maior a taxa de despejo, maior é a reação pó/barca, sendo de 0,03 g/min uma taxa de despejo que preserva a barca por várias deposições. A quantificação exata do valor desta taxa, para que a reação se minimize, é problemática devido ao dispositivo “flash” utilizado não permitir uma distribuição uniforme dos grãos em seu interior, ocasionando uma flutuação na taxa de despejo. O controle desta flutuação era feito manualmente pelo controlador vibratório do sistema observando a queda do pó a olho nú.

Pelas microanálises eletrônicas não se verifica a existência de tântalo no filme, mas um espectro de raios-X tirado da barca após a deposição deixa claro que há um consumo de ferro pela mesma, confirmando o aparecimento de uma fase intermetálica de estequiometria  $\text{Fe}_2\text{Ta}$ . (figura 28).

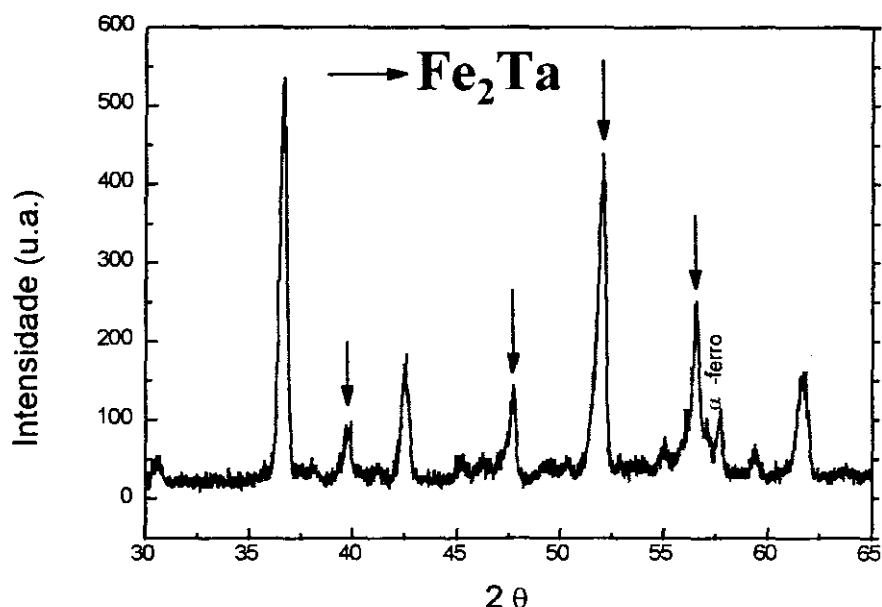


figura 28: Espectro de raios-X tirado da superfície de uma barca de tântalo sobre a qual foi evaporado o composto  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ .

### 3.1.1.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES DOS COMPOSTOS $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ E $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ COM BARCAS DE TUNGSTÊNIO.

A segunda etapa das deposições dos filmes de  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  pelo método da evaporação relâmpago se deu com o auxílio de barcas de tungstênio. A metodologia empregada na produção destes filmes foi a mesma das deposições com barcas de tântalo. Foram utilizados dois tipos de substratos para a deposição dos filmes com esta barca, vidro recoberto com  $\text{CaF}_2$  e cobre laminado. Este tópico será dividido segundo a natureza destes substratos.

A barca de tungstênio apresenta, após a deposição, uma pequena mancha central, devido ao despejo do pó do composto. Contudo, não verificamos qualquer tipo de reação entre o pó e a barca, a menos de um



acúmulo de grãos nas partes da barca onde a temperatura era inferior à do centro da mesma. Isto acontece porque o suporte da barca (eletrodo) é de cobre, que dissipa grande quantidade de calor. A barca fica então com uma região de alta temperatura, de  $\sim 1.500\text{ }^{\circ}\text{C}$  e nas extremidades uma temperatura tal ( $\sim 500^{\circ}\text{C}$ ) que não é perceptível ao pirômetro ótico. A forma da barca é o fator responsável por esta desuniformidade de temperatura, já que esta não é a mais indicada para deposição “flash”.

Com a barca de tungstênio conseguimos depositar filmes finos de espessuras em torno dos  $3.000\text{ \AA}$ , já que ela não se degrada no decorrer das deposições. Em todas as deposições foram evaporados  $0,7\text{ g}$  de pó dos compostos  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ ,  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$  e  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ .

### **3.1.1.2.1 DEPOSIÇÃO DE FILMES DO COMPOSTO $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ COM BARCAS DE TUNGSTÊNIO SOBRE SUBSTRATOS DE VIDRO RECOBERTOS COM $\text{CaF}_2$ .**

Os filmes do composto  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  apresentam-se amorfos como depositados, devido aos substratos permanecerem à temperatura ambiente durante a deposição. Depois de tratados termicamente no forno de lâmpadas a  $500^{\circ}\text{C}$  por 120 e 180 min, foram feitas caracterizações estrutural e magnética dos mesmos. Das amostras depositadas com barcas de tântalo já sabíamos que temperaturas menores que esta não cristalizavam por completo o filme, nem se tratando de ferro puro.

Os filmes tratados a  $500\text{ }^{\circ}\text{C}$  por 120 min apresentaram um pico de difração, figura 29, no ângulo correspondente à  $2\theta = 54^{\circ}$  (radiação  $\text{FeK}\alpha$ ), que representa o pico 033 da fase  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  de intensidade relativa, em “bulk”, 100%. A distância interplanar, pela Lei de Bragg, é de  $2,14\text{ \AA}$ . O ruído no espectro vem do substrato de vidro.

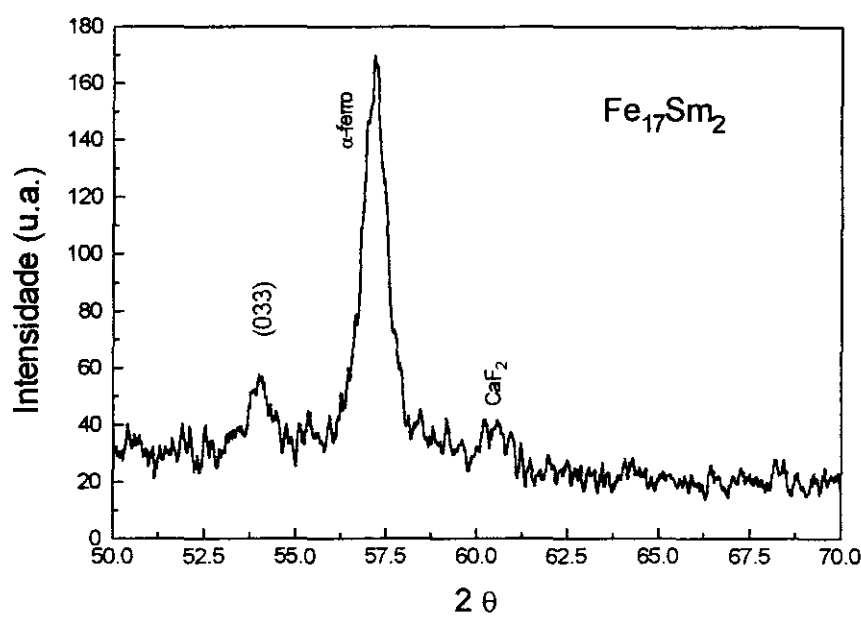


figura 29: Espectro de raios-X de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  (500°C, 120 min).

Foi feita uma metalografia ótica na amostra após o tratamento térmico, e o que se verificou foram “ilhas” de formação do composto 17-2. Na figura 30 é apresentado este tipo de formação, sendo que a microanálise eletrônica revelou, como pode ser visto na tabela 4, uma proporção tal de Fe para TR que muito se aproxima da estequiometria 17-2 em todas as regiões. A região 1 possui, segundo a microanálise, exatamente 89.5% de ferro para 10.5% de samário. Este resultado está de acordo com o difratograma da figura 29, que mostra a evolução da cristalização da fase 17-2.

região	Fe (%)	Sm (%)
1	89,47	10,53
2	90,7	9,3
3	87,66	12,3

tabela 4: Resultados da microanálise eletrônica.

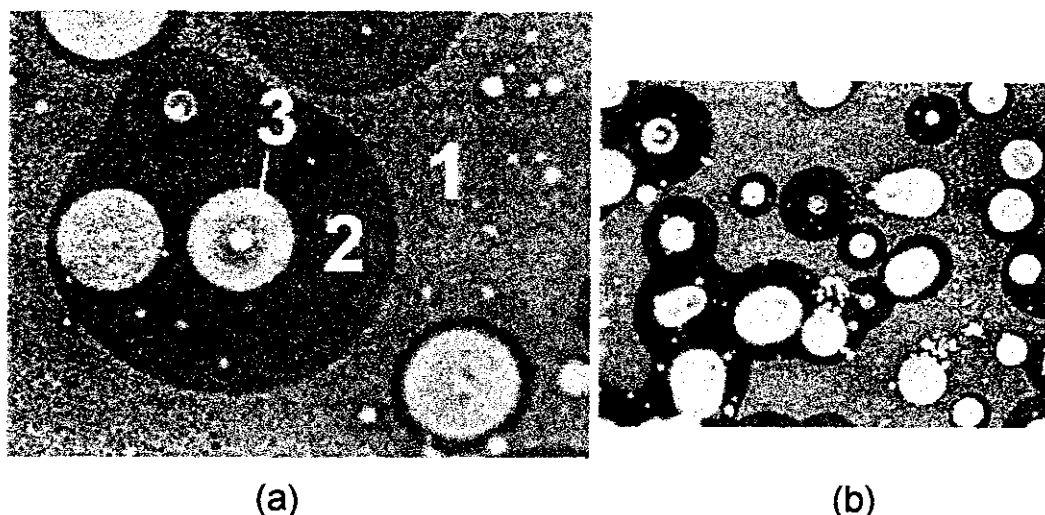


figura 30: Fotos da superfície de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ . Aumento (a) 500x, (b) 100x, tratado termicamente a  $500^\circ\text{C}$  por 120min.

As características do pico da fase 17-2 encontrado nesta amostra, muito largo e pouco intenso, demonstram que no filme existem cristais de tamanho de grão em torno de  $50 \text{ \AA}$ , medido pela meia altura e meia largura do pico, pelo método de Scherrer [30].

$$G = \frac{0,9 \lambda}{\beta \cos \theta}$$

sendo que:

G - tamanho de grão

$\lambda$  - comprimento de onda de raios-X

$\theta$  - ângulo de Bragg

$\beta$  - largura a meia altura do pico

Devido ao pico da fase 17-2 se apresentar pouco intenso e ao aparecimento do pico de ferro puro no difratograma, decidimos aumentar a temperatura de tratamento térmico para além de  $500^\circ\text{C}$ , já que tempos de tratamentos térmicos maiores não promoveram melhoras significativas na cristalização do filme. Para isto faz-se necessário a utilização de um outro tipo de substrato, já que o vidro cede com temperaturas superiores a  $500^\circ\text{C}$ .

Utilizamos então, para a substituição do vidro, um substrato de cobre laminado. A obtenção deste substrato foi descrita no item 2.4.1. A seguir

descreveremos os resultados experimentais dos filmes depositados por evaporação relâmpago sobre este substrato.

### **3.1.1.2.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ , $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ E $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ COM BARCAS DE TUNGSTÊNIO SOBRE SUBSTRATO DE COBRE LAMINADO.**

O substrato de cobre utilizado se mostrou adequado tanto para a deposição dos filmes, refletido na adesão do mesmo ao substrato, como para os tratamentos térmicos posteriores à deposição. Este substrato não interfere nas medidas magnéticas do filme por se tratar de um material diamagnético, com susceptibilidade magnética relativa muito baixa (os diamagnéticos possuem susceptibilidade negativa). Na caracterização estrutural dos filmes por difração de raios-X ficam claros os picos referentes ao substrato de cobre, que é policristalino. A localização destes picos, em ângulo ( $2\theta$ ), não coincidem com os picos da fase 17-2, o que propicia uma melhor verificação da evolução da cristalização do composto. Pelo método de produção deste substrato não foi possível obtê-lo com reflexão especular de sua superfície, o que muito ajudaria em análises metalográficas.

As deposições destes três compostos seguiram os mesmos parâmetros utilizados para as deposições anteriores em substratos de vidro.

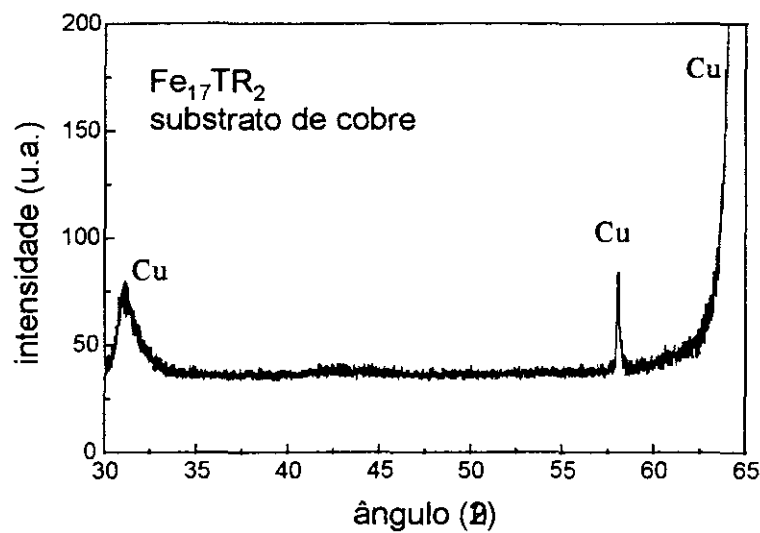


figura 31: Espectro de raios-X de filme amorfo de  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  sobre substrato de cobre laminado

Na figura 31 vemos um difratograma de um filme fino do composto  $\text{FeTR}$ , depositado sobre um substrato de cobre laminado, sem tratamento térmico. Nele podemos observar que apenas picos referentes ao substrato de cobre aparecem. Este difratograma serve de base para a verificação da evolução da cristalização de qualquer fase que venha a aparecer no filme após os tratamentos térmicos, já que as deposições pelo método “flash” utilizaram os mesmos tipos de substratos.

### 3.1.1.2.3 DEPOSIÇÃO DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ SOBRE SUBSTRATO DE COBRE

O composto  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  foi tratado termicamente no forno de lâmpadas a  $700^\circ\text{C}$  por 60 min. Estes foram os melhores parâmetros encontrados para a cristalização da fase 17-2, sendo que tempos de tratamento maiores não acentuaram os picos de difração encontrados. Na figura 32 observamos um difratograma de raios-X de um filme de  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  tratado termicamente. Os picos encontrados em  $2\theta = 53,7^\circ$  e  $57^\circ$  são correspondentes à fase 17-2 (033 em "bulk", 100%) e à fase  $\alpha$ -ferro, respectivamente. É interessante notar que continua a existir ferro puro na amostra, mesmo com a elevação da temperatura de tratamento térmico.

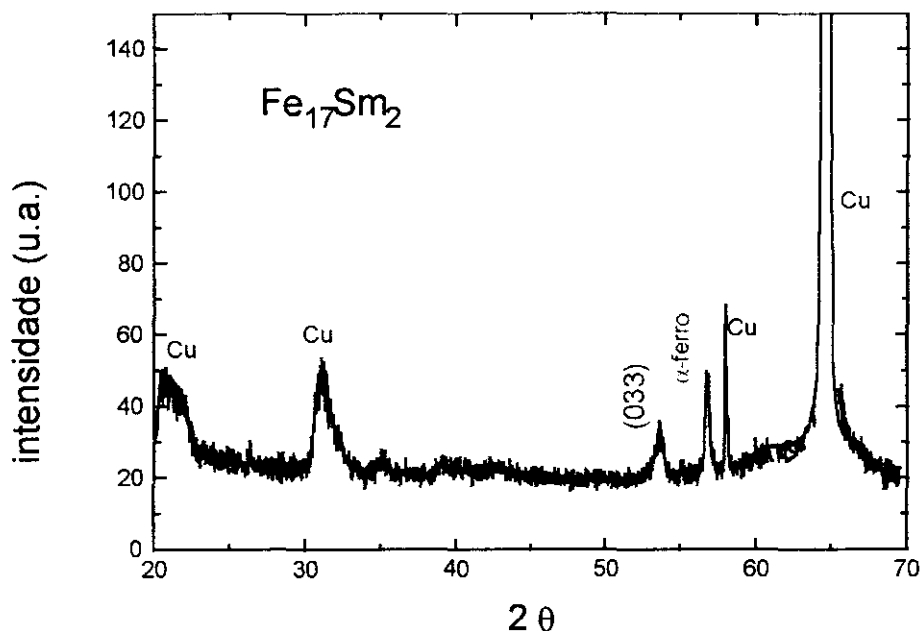


figura 32: Espectro de raios-X de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ , sobre cobre laminado. Tratado a  $700^\circ\text{C}$ , 60 min.

Na figura 33 vemos o ciclo de histerese desta amostra. Nota-se claramente que a magnetização de saturação flutua em torno de um valor que é aproximado ao da fase 17-2 em "bulk". A coercividade deste filme aumentou

significativamente em comparação com os filmes depositados com barcas de tântalo e sobre vidro. A magnetização de saturação gira em torno de 80 emu/g, enquanto a coercividade fica em torno de 200 Oe.

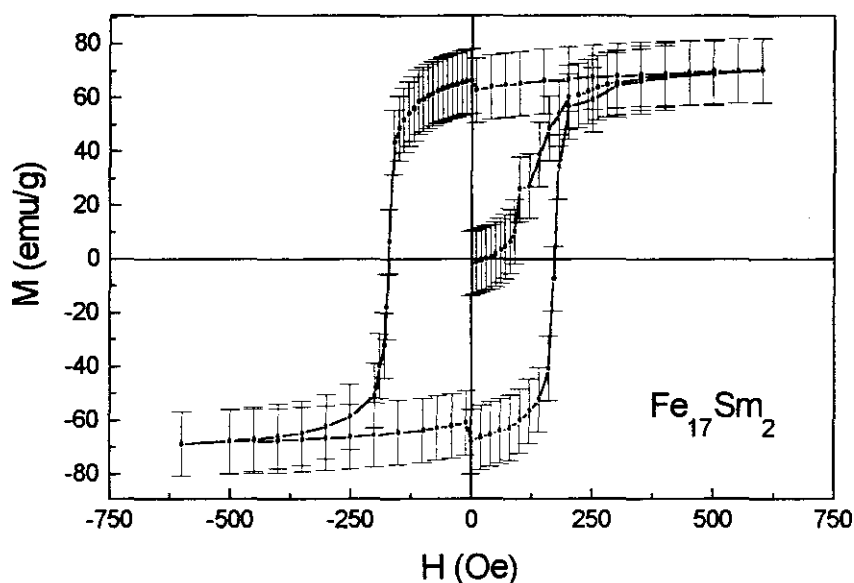


figura 33: Ciclo de histerese de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ , com campo magnético aplicado paralelamente ao plano do filme.

### 3.1.1.2.4 DEPOSIÇÃO DE $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ SOBRE SUBSTRATOS DE COBRE

Os filmes de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  depositados sobre substratos de cobre foram tratados termicamente a 730°C por 60 min. Esta amostra apresenta 4 picos de difração correspondentes à fase 17-2. Percebe-se na figura 34 que a intensidade relativa dos picos não coincide com as intensidades encontradas para as amostras em "bulk". O pico correspondente a 100% da fase 17-2 em "bulk" aparece em  $2\theta = 53^\circ$  (033), e três outros picos da fase 17-2 aparecem no difratograma e são indexados na própria figura. Em  $2\theta = 57^\circ$  novamente encontramos um pico que corresponde ao ferro puro.

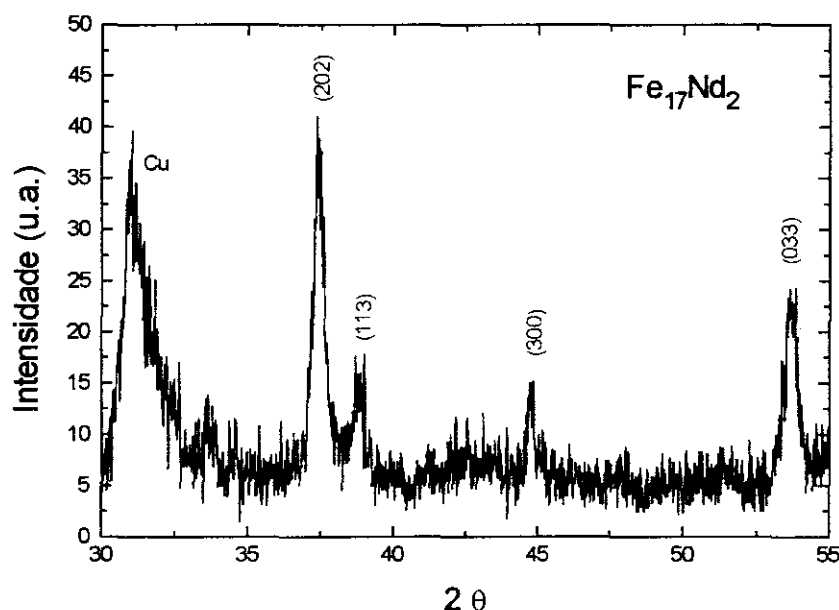


figura 34: Espectro de raios-X de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$ , depositado com barca de tungstênio. Tratado à  $730^\circ\text{C}$ , 60 min.

O ciclo de histerese desta amostra é mostrado na figura 35. Nele observamos que a magnetização de saturação está em torno de 110 emu/g, valor este que se aproxima do valor encontrado para amostras em "bulk". Há nesta medida uma influência no sinal magnético do ferro puro que se encontra na amostra. Esta segunda fase ferromagnética desloca o valor da magnetização de saturação do filme comparado com a magnetização de saturação de amostras em "bulk". (isto se verifica para todos os três compostos depositados).



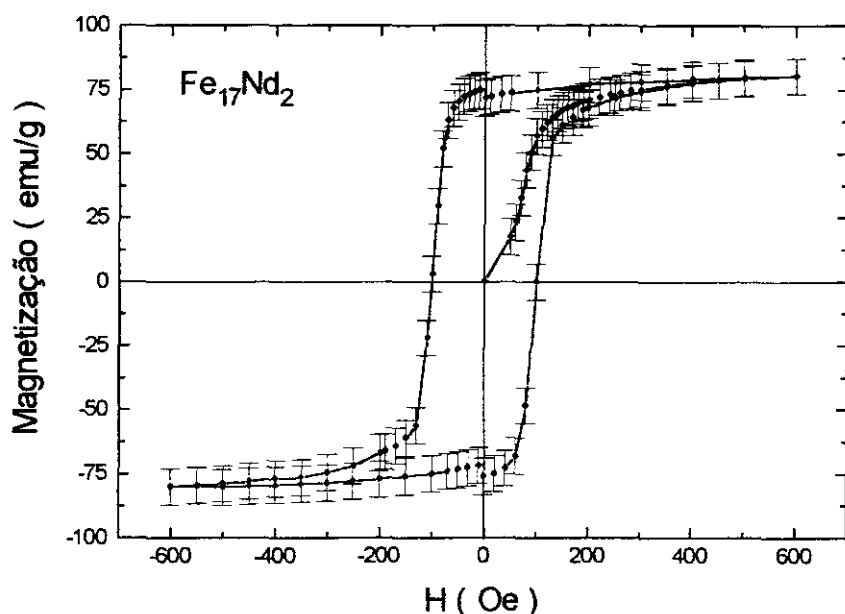


figura 35: Ciclo de histerese de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Nd}_2$  depositado sobre cobre laminado.

### 3.1.1.2.5 DEPOSIÇÃO DE $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ SOBRE SUBSTRATO DE COBRE

O composto  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$  foi depositado sobre substratos de cobre, 2x1 cm, e também sobre tiras de cobre (3x0,1 cm) para ser analisado termomagneticamente (item 2.8.2). Os filmes foram tratados termicamente a 700°C por 60 min, e nitretados a 400°C sob atmosfera saturada de nitrogênio.

A aparência do difratograma encontrado para esta amostra é muito semelhante às amostras de  $\text{FeSm}$  e  $\text{FeNd}$ . Observamos, pela figura 39, o aparecimento de um pico da fase 17-2 em  $2\theta = 54^\circ$ .

O ciclo de histerese, visto na figura 36, apresenta, como para os outros filmes, um aumento no campo coercivo e um valor da magnetização de saturação próximo ao valor em “bulk”; esses valores são aproximadamente 200 Oe e 95 emu/g, respectivamente.

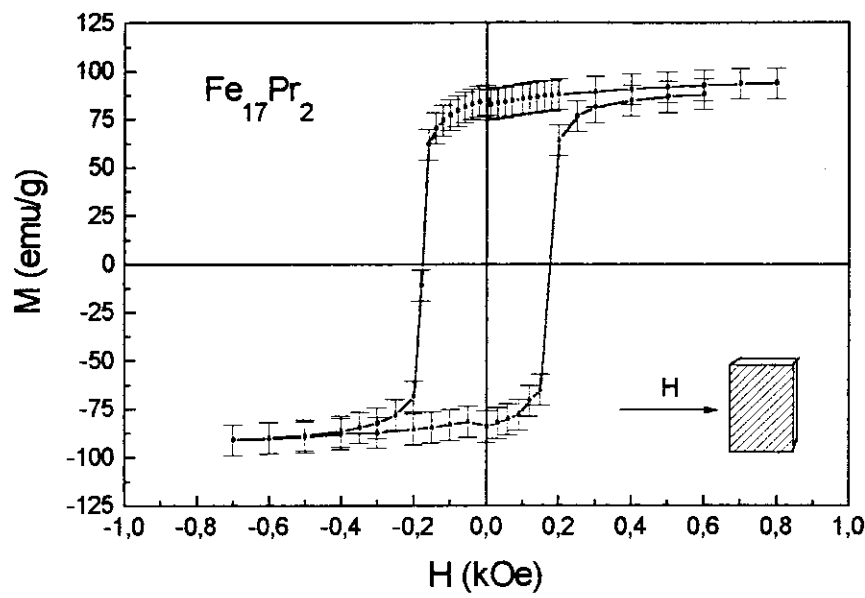


figura 36: Ciclo de histerese magnética de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ , sobre cobre laminado.

Esta amostra em especial foi depositada sobre tiras de cobre para análises termomagnéticas. Na figura 37 vemos um gráfico da susceptibilidade magnética em função da temperatura da amostra. Fica evidente a existência de uma transição magnética na região de 5°C a 20°C, correspondente à fase  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$  pura, ou seja, sem intersticiais.

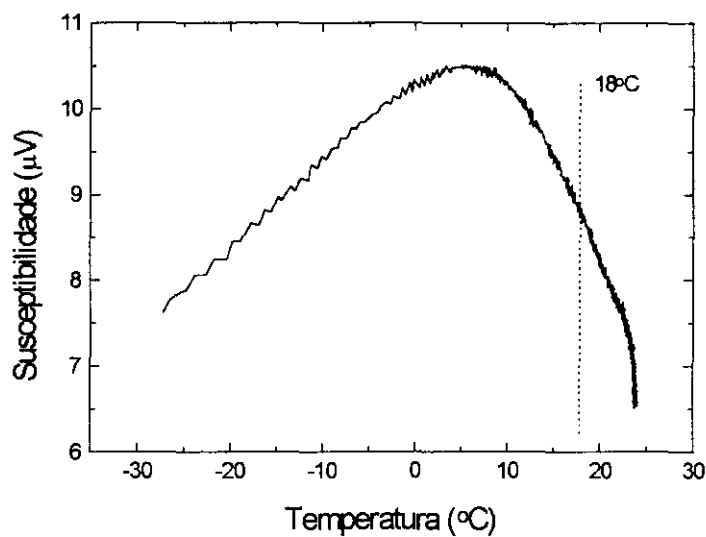


figura 37: Curva de transição magnética da fase 17-2 do filme fino de  $Fe_{17}Pr_2$ , sobre cobre laminado.

A análise termomagnética do filme de  $Fe_{17}Pr_2$  apresentou também uma transição de fase ferromagnética em torno dos 212 $^{\circ}C$ , que possivelmente corresponde a uma fase metaestável deste composto [31]. Este gráfico é mostrado na figura 38.

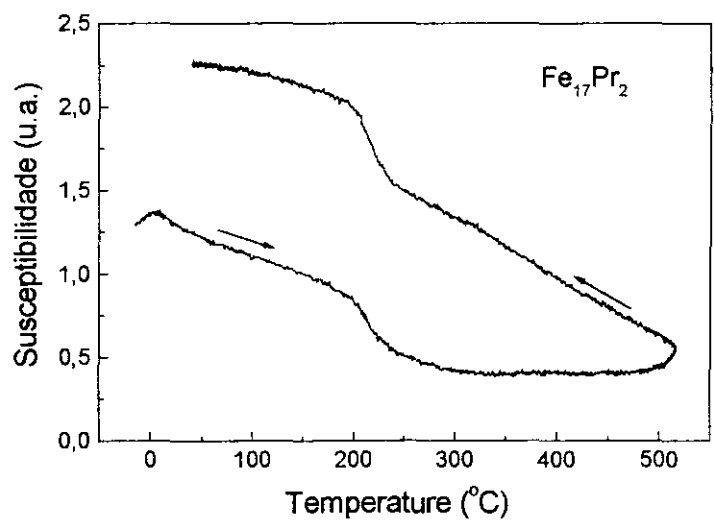


figura 38: Curva de transição magnética de uma fase metaestável do composto  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ .

### 3.1.1.3 NITRETAÇÃO DAS AMOSTRAS DE $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$

Todas as amostras foram submetidas a nitretação, mas a única que apresentou algum sinal de que isto tenha ocorrido foi o composto  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ . A figura 39 mostra a comparação entre os difratogramas de um filme apenas tratado termicamente e outro tratado e nitretado. A nitretação ocorreu sob uma atmosfera pura de nitrogênio, quando esta se encontrava a  $400^\circ\text{C}$ , por 10 min. A interrupção do processo foi feita bombeando-se a câmara de nitretação, que rapidamente atingiu pressões da ordem de  $10^{-5}$  Torr. A amostra permaneceu assim aquecida por mais 30 min para que houvesse uma melhor difusão do nitrogênio. O deslocamento observado nos picos do difratograma corresponde ao aumento do parâmetro de rede do composto quando da absorção do gás (não quantificado). Os picos de difração do substrato de cobre e do ferro puro servem de base para um alinhamento do espectro.

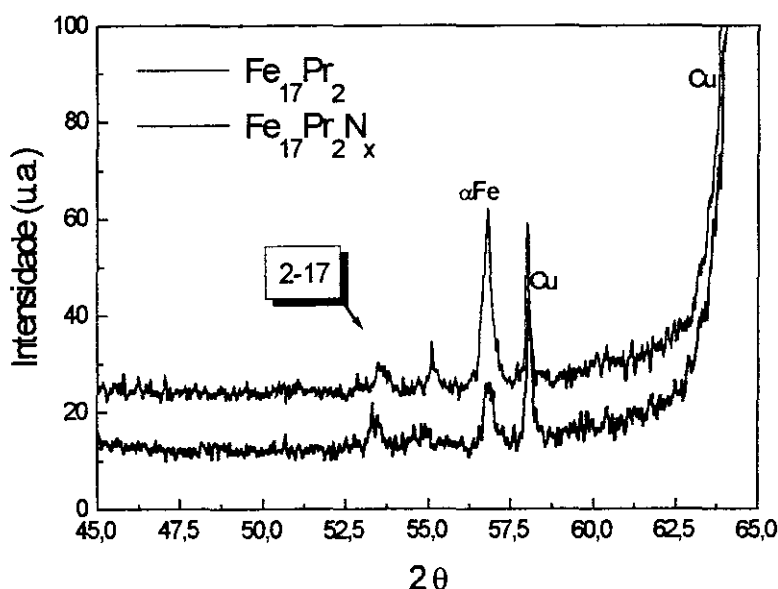


figura 39: Espectro de raios-X dos filmes finos  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$  ( $700^\circ\text{C}$ , 60 min) e  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2\text{N}_x$  (nitretado à  $400^\circ\text{C}$ , 10 min).

O ciclo de histerese da amostra nitretada é mostrado na figura 40. Este ciclo não apresenta mudanças significativas com relação à amostra apenas tratada, a menos de uma elevação no campo coercivo para ~230 Oe.

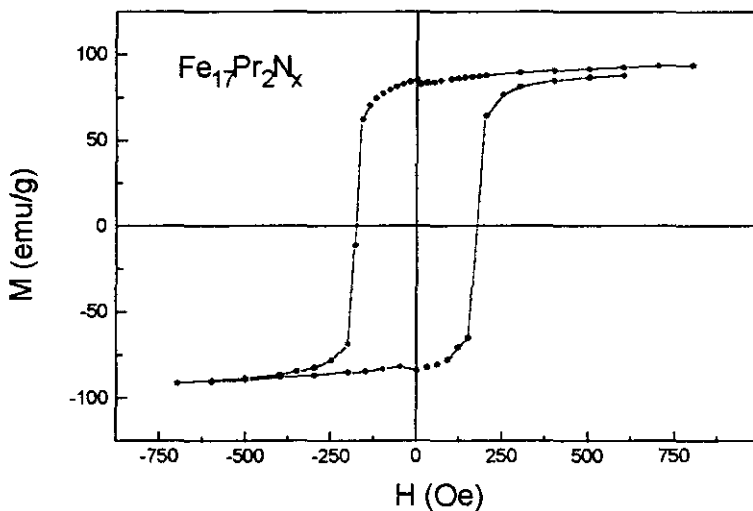


figura 40: Ciclo de histerese da amostra  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2\text{N}_x$

Os difratogramas de raios-X das três amostras depositadas sobre substrato de cobre, e a análise termomagnética, (no caso do  $\text{Fe}_{17}\text{Pr}_2$ ), confirmam a formação do composto  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ .

### 3.1.2 DEPOSIÇÃO DE FILMES FINOS DE $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ PELO MÉTODO DA EVAPORAÇÃO CATÓDICA.

O filme fino do composto  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  tem especial interesse, pois quando esta fase é nitretada sua anisotropia magnetocristalina muda de basal para axial, como descrito no item 1.2. Devido a isto, e, levando em conta que a temperatura de evaporação do samário e do ferro são muito diferentes (veja

tabela de pressão de vapor item 2.2.1), fizemos alguns experimentos na tentativa de obter o composto  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  na forma de filme fino utilizando o método da evaporação catódica.

A pressão atingida na câmara, antes da deposição, foi de  $2 \times 10^{-6}$  Torr, e a pressão de trabalho, com admissão de argônio ultra puro, foi de  $2 \times 10^{-2}$  Torr.

Foram utilizados dois tipos de substratos nas deposições, de cobre e de alumina. Ambos os substratos se mostraram adequados para deposição dos filmes, já que nenhum tipo de reação substrato/filme foi observado. O cobre, assim como a alumina, são materiais policristalinos, não induzindo nenhum tipo de textura no filme.

Os filmes como depositados apresentam alguns picos de difração, sendo referentes ao substrato, de cobre (e de alumina), e algumas deformações (característica de material amorfizado) devidas ao filme.

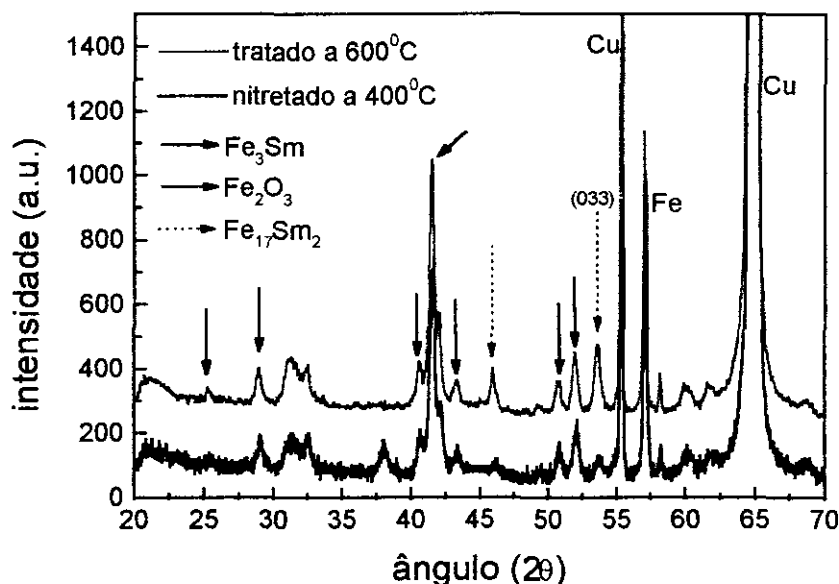


figura41: Difratoograma de raios-X de um filme fino depositado por "sputtering" a partir de um alvo de  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  sobre cobre. Tratado à 600°C por 120 min e nitretado à 400°C por 10 min.

As amostras depositadas sobre cobre foram tratadas a 600°C por 120 min, apresentando após este tratamento uma evolução significativa na cristalização do filme. Pelo difratograma fica claro que alguns picos referentes à fase 17-2 estão presentes, mas acompanhados de vários outros picos. Em  $2\theta = 42^\circ$  (100%),  $28^\circ$  e  $49^\circ$ , encontramos picos de difração referentes à fase

$\text{Fe}_2\text{O}_3$ , e a fase  $\text{Fe}_3\text{Sm}$  também está presente, como é mostrado na figura 41 pelas setas coloridas. Esta fase foi indexada segundo o composto  $\text{Be}_3\text{Nb}$ . O restante dos picos, como em  $2\theta = 54^\circ$ , pertencem à fase  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$ , os quais concordam com os picos encontrados nos filmes depositados por evaporação relâmpago, sendo largo e pouco intenso.

Esta amostra foi nitretada a  $400^\circ\text{C}$  por 10 min e o que se verificou foi que os únicos picos que sofreram deformação foram os indexados como pertencentes à fase 17-2, como pode ser visto na figura 41.

A histerese magnética deste filme revelou um ferromagneto doce, com baixo campo remanente e campo coercivo quase nulo (figura 42).

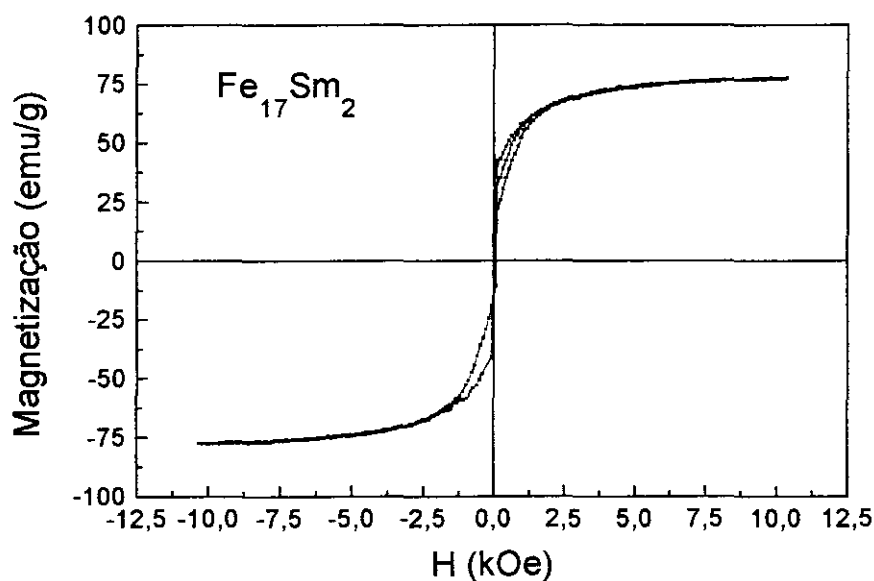


figura 42: Ciclo de histerese de filme fino de  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  depositado sobre cobre.

Os filmes depositados sobre alumina foram também tratados a  $600^\circ\text{C}$  por 120 min, e pela figura 43 pode-se notar o mesmo padrão de formação do filme em substrato de cobre. A fase  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  de novo aparece em  $54^\circ$ , mas acompanhada da fase  $\text{Fe}_3\text{Sm}$  além da fase  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

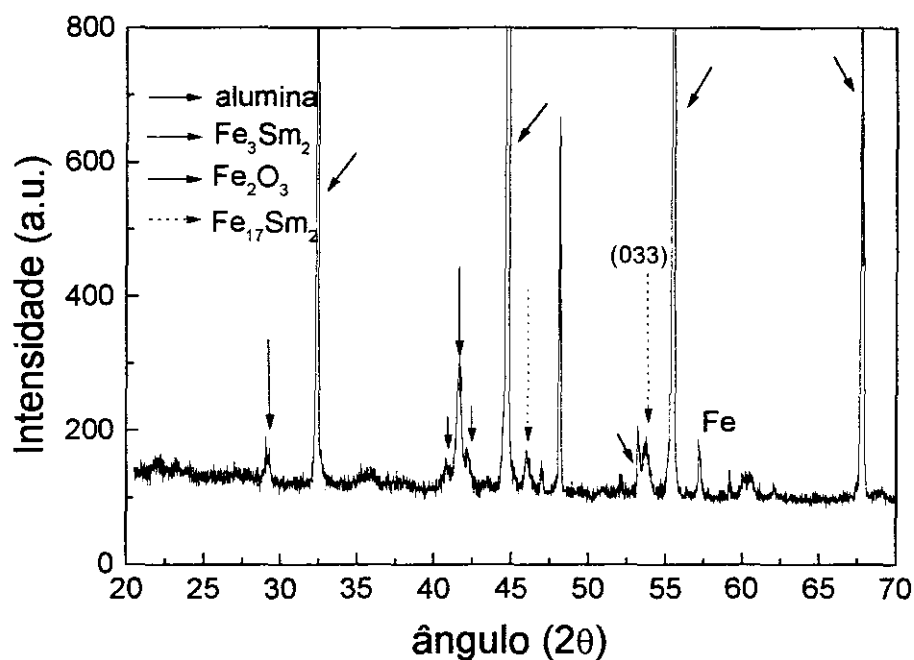


figura 43: Difratoograma de raios-X de um filme fino depositado por "sputtering" a partir de um alvo de  $\text{Fe}_{17}\text{Sm}_2$  sobre substrato de alumina.

A espessura destes filmes girou em torno dos 2.000Å, sendo necessário para se atingir esta espessura 15 horas de deposição. Isto se deve à pequena área do alvo que é bombardeada pelos íons acelerados da descarga luminescente.



### 3.1.2.1 CURIOSIDADES DAS DEPOSIÇÕES POR “SPUTTERING”.

Todo equipamento que é auto-controlável se torna cobiçado por várias pessoas. O sistema de “sputtering”, principalmente os bombeados por difusora mais mecânica, oferecem um alto grau de dedicação do operante. A dificuldade básica, manter a pressão estável, está intimamente ligada à variável taxa de deposição. Quando a pressão varia, varia também a configuração da descarga luminescente. A variação da descarga é ocasionada tanto pela elevação como pelo decréscimo da pressão, ou seja, pelo acréscimo ou decréscimo da quantidade relativa de átomos argônio dentro da câmara de deposição. Isto é devido ao aumento da temperatura das partes que ficam em contato com a descarga. Como a descarga luminescente irradia principalmente no visível, azul-violeta, a oscilação da mesma é rapidamente perceptível visualmente, o que não se verifica na pressão medida por sensores do tipo “Pirani” por serem, além de lentos na resposta da variação de pressão como no intervalo de trabalho,  $2 \times 10^{-2}$ , este tipo de sensor possui um erro de medida muito grande. O controle das deposições foi feito observando-se, de instantes em instantes, a configuração da descarga luminescente. O medidor ideal para esta aplicação seria do tipo capacitivo de membrana, que não perde sensibilidade nesta faixa de medida e não depende do gás que se trabalha. A admissão ou não de argônio, para estabilização da descarga, foi feita manualmente pela válvula agulha já citada.

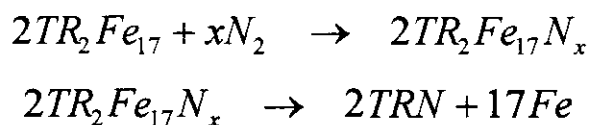
Quando a deposição ocorreu sobre substratos de alumina, isolantes elétricos, uma descarga secundária era observada entre o substrato e o suporte aterrado. Esta descarga vem do acúmulo de elétrons, provindos do catodo, na superfície do substrato. Este acúmulo de cargas não seria prejudicial se não existissem os íons positivos de argônio na descarga, que aceleram na direção também do substrato. Em geral tensões elevadas (5kV) causavam este fenômeno.

## 4. CONCLUSÕES

Filmes finos da fase  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$ ,  $\text{TR}=\text{Nd}$ ,  $\text{Pr}$ , e  $\text{Sm}$ , foram obtidos pelo método da evaporação relâmpago. As análises de difratometria de raios-X confirmam este resultado. Os filmes depositados sobre substratos de cobre, cuja fonte de evaporação era de tungstênio, foram os que apresentaram os melhores resultados. A temperatura de tratamento térmico destes filmes foi de aproximadamente  $700^\circ\text{C}$ , por 60 min, parâmetros estes que estabilizam a evolução da intensidade do pico de difração, significando isto que nem tempos nem temperaturas maiores de tratamento aumentaram a intensidade relativa do pico de difração da fase 17-2. A caracterização magnética pelo ciclo de histerese revela um aumento no campo coercivo ( $\sim 250$  Oe) destes filmes comparados aos filmes depositados sobre outros substratos. Em todas as amostras há a presença da fase  $\alpha$ -ferro.

Os filmes depositados por "sputtering" também formaram a fase 17-2, mas com campo coercivo muito baixo ( $\sim 10$  Oe). Nestes filmes outras fases estão presentes, como  $\text{Fe}_3\text{Sm}$  e  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ .

A dificuldade da obtenção de filmes finos dos compostos  $\text{Fe}_{17}\text{TR}_2$  sem impurezas, ou outras fases, reside no fato de estes materiais se formarem periteticamente sob altas temperaturas, causando uma segregação de ferro puro. A alta reatividade dos componentes do material, principalmente com o oxigênio, é outro fator complicador para a obtenção da fase 17-2 pura. Em todos os difratogramas de raios-X fica claro a presença da fase  $\alpha$ -ferro. Acreditamos que esta fase se forma devido à contaminação do filme, quando retirado da câmara de deposição, pelos gases circundantes,  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , e outros. Quando a amostra é submetida a tratamentos térmicos ocorre uma difusão destes elementos na matriz do composto, que por sua vez nem possui, até este momento, uma estrutura de rede definida. Além da difusão destes elementos, a partir de  $400^\circ\text{C}$  começa a haver uma degradação do composto 17-2 pelos contaminantes segundo a reação:



Concluimos então que a fase  $\alpha$ -ferro encontrada nos difratogramas vêm da contaminação superficial do filme.

R. Rani [32] cita em seu trabalho que um “etching” deve ser feito na superfície de seus filmes, para que o pico de difração correspondente a  $\alpha$ -ferro desapareça.

As caracterizações magnéticas nos revelaram ferromagnetos moles, ou seja, com baixo valor de campo coercivo. A medida magnética sofre influência da existência de duas fases ferromagnéticas,  $\alpha$ -ferro e  $Fe_{17}TR_2$ , no caso das deposições por “flash evaporation”, não sendo possível traçar qualquer analogia com os valores encontrados para os materiais em “bulk”.

A inserção de gás na rede cristalina do filme não pôde ser realizada controladamente pelas dificuldades citadas no item 2.9.2.1, ficando em aberto a descoberta de alguma técnica que possa fornecer este resultado.

A tecnologia de filmes finos exige muito cuidado na preparação das amostras. A limpeza é um fator determinante para a obtenção de um filme de qualidade.

## 4.1 SUGESTÕES DE CONTINUIDADE PARA O TRABALHO.

As técnicas utilizadas neste trabalho para a deposição dos filmes possuem diferenças básicas no seu processo físico, sendo portanto mais seguro separar em dois trabalhos distintos.

Para a deposição relâmpago o pó de material produzido é de fundamental importância para que um filme de qualidade seja obtido. A distância fonte de evaporação / substratos tem que ser diminuída apenas para formar amostras mais espessas. Os tratamentos térmicos para a estabilização da fase 17-2 devem continuar sendo feitos após retirada do filme da câmara de

deposição, mas avanços tem que ser feitos para que este tratamento seja feito in-situ. A taxa de deposição necessita ser constante, para que não haja flutuação repentina de temperatura na fonte de deposição. Fontes de evaporação de tungstênio são indispensáveis para uma boa deposição. Substratos, que suportem altas temperaturas devido aos tratamentos térmicos, devem ser cuidadosamente limpos, para baixar o número de contaminantes do filme e propiciar uma boa aderência ao substrato. O manuseio com luvas, máscara e pinças limpas, são elementos básicos para um trabalho confiável.

A pressão de trabalho para a deposição destes filmes não deve ser superior a  $4 \times 10^{-6}$  Torr. O tratamento térmico para a estabilização da fase começa quando termina a deposição. A partir dos dados obtidos neste trabalho sugiro tratamentos térmicos sob as temperaturas de 400 a 1.000°C por tempos que variam de 1 a 10h. Estes resultados podem ser cruzados, mas para que o número de amostragem diminua, recomendo, após algumas informações já obtidas, a aplicação de um planejamento estatístico de 3 variáveis, temperatura de tratamento, tempo de tratamento e espessura.

Uma tentativa para os tratamentos realizados fora da câmara de deposição é a deposição de uma camada sobre o filme de 17-2 de um material que não seja suscetível principalmente à água, como por exemplo 200Å de cobre. Este material é resistente à corrosão, e não interfere na caracterização magnética do filme 17-2.

A deposição por "sputtering" depende de ser construído um bom alvo. A deposição segue três variáveis: distância alvo/substratos, tensão no catodo, pressão de trabalho. Um planejamento estatístico neste caso também será de muita ajuda. A partir daí os problemas encontrados com as amostras são os mesmos da deposição relâmpago.

## 5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Poulsen, V. (c. 1899) Danish patent No. 2653; (1905) US patent No. 789,336.
- [2] David Jiles, **"Introduction to Magnetism and Magnetic Materials"**, 1991, Chapman and Hall.
- [3] Cullity B. D., **"Introduction to Magnetic Materials"** Addison - Wesley Publishing Company, 1972.
- [4] Mirua Yoshimasa, **"Advances in Magnetic Disk Storage Technology"** Journal of Magnetism and Magnetic Material, 134, (1994) 209-216.
- [5] Yoshimizu H., et al, **"Thin Film Magnetic Film Head Composed of Inorganic Materials"** IEEE Transactions on Magnetics, 28, 5, (1992), 2112-2114.
- [6] Zieren V., et al, **"Design and Fabrication of Thin Film Heads for the Digital Compact Cassette Audio System"** IEEE Transactions on Magnetics, 29, 6, (1993), 3064-3068.
- [7] Miyazaki T. et al, **"Magnetic Properties of Evaporated Fe-(Pr, Nd, Sm) Amorphous Alloys"** Journal of Magnetism and Magnetic Materials, 71, (1987), 83-89.
- [8] Cadieu F. J., et al, **"High  $\mu_0 H_c$  Perpendicular Anisotropy Nd-Fe-B Sputtered Films"** IEEE Transactions on Magnetics, 22, 5, (1986), 752-754.
- [9] Maeda M., et al, **"Study on Readout Stability of TbFeCo Magneto-Optical Disks"** IEEE Transactions on Magnetics, 25, 5, (1989), 3539-3541.
- [10] Cadieu F. J., Navarathna A., Rani R. and Hegde H. **"Magneto-Optical Studies of  $\text{Sm}(\text{Fe}, \text{Ti})_{12}$  Perpendicular Textured Sputtered Films"**, J. Appl. Phys., 73, (10), 1993, 6124-6126.
- [11] Physics of Magnetism, S. Chikazumi, John Wiley & Sons, New York, 1959.
- [12] Thin Ferromagnetic Films, M. Prutton, London, 1964.
- [13] Fruchart D., Miraglia S. **"Hydrogenated Hard Magnetic Alloys From Fundamental to Applications (invited)."** J. Appl. Phys. 69 (8), 1991.

- [14] Katter M., et al, **"Magnetocrystalline Anisotropy of  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_2$ "** Journal of Magnetism and Magnetic Material, 92, (1990), 14-18.
- [15] Coey J. M. D., Sun H., **"Improved Magnetic Properties By Teratment of Iron-Based Earth Intermetallic Compounds in Ammonia"**, Journal of Magnetism and Magnetic Material, 87, (1990), L251-L254.
- [16] Otani Y., Hong S., Coey J. M. D., **"Magnetic Properties of a New family of Ternary Rare-Earth Iron Nitrides  $\text{R}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_{3-5}$ "**, J. Appl. Phys. 69 (8), 1991
- [17] Cadieu F. J., et al, **"Magnetic Properties of Sm-Ti-Fe and Sm-Co Based Films"**, J. Appl. Phys., 57 (1) (1985), 4161-4163.
- [18] Cadieu F. J., et al, **"High  $H_c$  Perpendicular Anisotropy Nd-Fe-B Sputtered Films"**, IEEE Trans. of Magnetics, 22, 5 (1986).
- [19] Rani, H. Hegde, F. J. Cadieu, **"Synthesis and Properties of Magnetically Hard Two Element  $\text{Sm}_5\text{Fe}_{17}$  Phase in Sputtered Films"** INTERMAG-92 Paper FP-02
- [20] Rani R., Hegde H., Navarathna A. and Cadieu F. J., **"High Coercivity  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  and related phases in sputtered film samples"**, J. Appl. Phys., 73 (10), 1993, p 6023-6025.
- [21] Wang, S. H. Liou, P. He. **" $\text{SmFe}_{12}$  and  $\text{SmFe}_{12}\text{N}_x$  films fabricated by sputtering"**, J.M.M.M., 124 (1993) 62-68.
- [22] D Wang, W. D. Doyle, **"High Coercivity FeSmN thin films for longitudinal magnetic recording media"** IEEE Transaction on Magnets, 30, 6 (1994), 4032-4034.
- [23] Miyazaki, et al, **" Magnetic properties of evaprated Fe-(Pr, Nd, Sm) amorphous alloys"** J.M.M.M. 71 (1987), 83-89.
- [24] Ortrud Kubaschewski, **Iron - Binary Phase Diagrams**
- [25] Cherief, D. Givord, A. Liénard, et al, **"Laser Ablation deposition and magnetic characterization of metallic thin films based on rare earth and transition metals"** J. Magnetism and Magnetic Materials, 121, 1993, 94-101.
- [26] Wei-Der Chang, Ming-Cheng Deng, Tsung-Shune Chin, **"Magnetic properties of magnetite films by spray-pyrolysis"** J. Magnetism and Magnetic Materials, 136, 1994, 158-162.
- [27] Leon Maissel, **"Handbook of Thin Film Technology"** 1970.

- [28] E. Moraes, S. Gama, A. Urbano, F. Cabral, **"Microfurnace Thermomagnetic Analyser for the -30° to 1000°C Temperature Range"** aceito para publicação na Intermag Review em maio de 1996.
- [29] Philips Electronics Instruments, card 19-612
- [30] Cullity, **"Elements of X-Ray Diffraction"**, Addison Wesley Publ. Co., 1978.
- [31] Francisco A. O. Cabral, **Tese de Doutorado**, IFGW - Unicamp, 1989.
- [32] Rani, H. Hedge, A. Navarathna, and F. J. Cadieu, **"High coercivity  $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}_x$  and related phases in sputtered film samples"** J. Appl. Phys., vol 73, 10, 1993.