

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS Ni:SiO₂ PROCESSADOS NA FORMA DE FILMES FINOS

Paulo Sérgio Gouveia, Marcia Tsujama Escote, Elson Longo, Edson R. Leite*

Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, CP-676, 13560-970 São Carlos - SP

Neftali L. V. Carreño

Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe, Av. Marechal Rondon, s/n, 49100-000 São Cristóvão - SE

Fabio C. Fonseca

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Av. Prof. Lineu Prestes, 2242, 05508-000 São Paulo - SP

Renato de F. Jardim

Departamento de Física dos Materiais e Mecânica, Instituto de Física, Universidade de São Paulo, CP 66318, 05315-970 São Paulo - SP

Recebido em 3/9/04; aceito em 20/1/05; publicado na web em 30/6/05

SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF Ni:SiO₂ NANOCOMPOSITES PROCESSED AS THIN FILMS. We have produced nanocomposite films of Ni:SiO₂ by an alternative polymeric precursor route. Films, with thickness of ~ 1000 nm, were characterized by several techniques including X-ray diffraction, scanning electron microscopy, atomic force microscopy, flame absorption atomic spectrometry, and dc magnetization. Results from the microstructural characterizations indicated that metallic Ni-nanoparticles with average diameter of ~ 3 nm are homogeneously distributed in an amorphous SiO₂ matrix. Magnetization measurements revealed a blocking temperature T_b ~ 7 K for the most diluted sample and the absence of an exchange bias suggesting that Ni nanoparticles are free from an oxide layer.

Keywords: polymeric precursor method; thin films; magnetic nanoparticles.

INTRODUÇÃO

O avanço tecnológico a partir dos anos 80 na área de ciência dos materiais¹ impulsionou a pesquisa e o desenvolvimento de uma nova categoria de materiais compostos de grãos com dimensões nanométricas²⁻⁵. O principal interesse em materiais nanoestruturados, com partículas essencialmente menores que 100 nm, deve-se ao fato de que suas propriedades físicas e químicas dependem fortemente da forma e do tamanho dos grãos⁶. Neste sentido, as propriedades gerais desses materiais podem ser otimizadas através da variação do tamanho dos grãos⁷, tornando-os elementos a serem aplicados tecnologicamente em dispositivos magnéticos^{8,9}, ópticos¹⁰ e como catalizadores¹¹.

Entre as propriedades de interesse observadas em compostos nanométricos destaca-se a magnetoresistência gigante em sistemas de multicamadas magnéticas de Fe-Cr¹², o efeito Hall gigante (GHE) em sistemas granulares de nanopartículas ferromagnéticas embebidas em matrizes diversas^{13,14} e o comportamento superparamagnético de nanopartículas magnéticas¹⁵. Em particular, grande atenção tem sido dada aos sistemas magnéticos nanoestruturados, visto que comportamentos magnéticos distintos são observados quando o tamanho das partículas é variado ou quando a matriz hospedeira é alterada¹⁶. Estes resultados estimularam o interesse nestes sistemas tanto do ponto de vista de ciência básica quanto de aplicações tecnológicas como, por ex., sistemas magnéticos de gravação, leitura e armazenamento de informação⁶.

Um exemplo da influência do tamanho de partículas nas propriedades magnéticas destes materiais é a ocorrência de superparamagnetismo (SPM), observado em nanopartículas ferromagnéticas de Fe, Ni e Co embebidas em uma matriz amorfa¹⁷.

Nos últimos anos, vários estudos têm abordado a produção de nanopartículas magnéticas na forma de filmes finos depositados sobre substratos de Si, visando principalmente uma possível aplicação tecnológica destes filmes¹⁸. Para isso, grande esforço tem sido feito no desenvolvimento de métodos para preparação destes filmes. Entre os processos de deposição destacam-se métodos físicos e químicos como "sputtering"^{19,20}, abrasão a laser pulsado²¹, evaporação²², eletrodeposição²³, "electroless"²⁴, nanolitografia^{25,26} e deposição por solução química^{27,28}. Nesse sentido, filmes finos de nanopartículas de Co embebidas em matriz de alumina Co:Al₂O₃ foram depositados por "sputtering"²⁹, resultando em partículas de Co com tamanho médio de ~ 7 nm. Entretanto, foi observado o fenômeno de "exchange bias", que ocorre devido à presença de uma fina camada de CoO envolvendo as partículas de Co²⁹. Um outro procedimento utilizado para a obtenção de nanopartículas é a deposição por "electroless"³⁰. Esta técnica permitiu a produção em grande escala de materiais nanométricos de Ni, mas as partículas metálicas obtidas apresentaram um diâmetro médio de 270 nm, o que é consideravelmente maior que as mesmas partículas produzidas por outros métodos³¹. Além disso, neste processo também foi verificada a formação de uma fina camada de SiO₂ (20 nm) entre a partícula de Ni e o substrato³⁰.

Mais recentemente, foi relatada a fabricação de pós contendo nanopartículas de Ni homogeneamente dispersas em uma matriz amorfa de SiO₂, por meio do método dos precursores poliméricos³². O processo utilizado resulta na produção de uma resina polimérica contendo a matriz de sílica amorfa e uma determinada concentração de partículas de Ni metálico nanoestruturado com diâmetro médio de ~ 7 nm.

Nesse contexto, o presente trabalho apresenta a síntese de filmes finos nanocompósitos constituídos de nanopartículas de Ni dispersas em sílica amorfa a partir da deposição via "spin-coating"

*e-mail: derl@power.ufscar.br

de uma solução polimérica precursora. Estes filmes foram preparados com concentração de Ni variando de 0 a 6% em peso e foram depositados sobre substrato de Si orientados na direção (100). Após os tratamentos térmicos, as propriedades estruturais, morfológicas e magnéticas foram caracterizadas por meio de difração de raios-X, imagens em microscópios eletrônicos de varredura e de força atômica e medidas de magnetização como função da temperatura e do campo magnético.

PARTE EXPERIMENTAL

A síntese de filmes finos de nanopartículas de Ni embebidas em uma matriz amorfa de SiO₂ (Ni:SiO₂) foi feita a partir do método dos precursores poliméricos. Nesse caso, o precursor polimérico é obtido por meio da dissolução de ácido cítrico (Merck) em 20 mL de etanol (Synth). Após a completa dissolução do ácido cítrico, é adicionado à solução o tetraetilortosilicato (TEOS, Aldrich), seguido pela adição de nitrato de níquel hexa-hidratado (Merck), o qual é previamente dissolvido em 10 mL de etanol. Este citrato metálico é mantido sob agitação magnética por um intervalo de tempo de aproximadamente 120 min, para homogeneidade da solução. Em seguida, é adicionado etileno glicol (Aldrich) para promoção da polimerização do citrato metálico.

Seguindo o procedimento descrito acima, foram preparadas amostras com diferentes concentrações de Ni. Isso foi feito variando-se a estequiometria relativa entre TEOS e o nitrato de níquel hexahidratado. Conforme o percentual de Ni desejado, foram obtidas soluções com 0, 5 e 10% de Ni em peso. Os filmes finos sintetizados foram designados como X-Ni:SiO₂, onde X corresponde à quantidade de Ni presente nas amostras.

Deposição da resina

Após a obtenção das três resinas poliméricas, suas viscosidades são ajustadas em ~ 4,0 a 5,5 MPa para as soluções com 0, 5 e 10% em níquel. É importante ressaltar que os critérios de deposição envolvem a aderência do filme ao substrato, a homogeneidade e a microestrutura do filme³³.

Utilizando essas resinas, os filmes são depositados sobre substrato de Si orientado (100) utilizando um “spin-coater” (Chematech Technology, modelo KW-4B) com rotação ajustada em 5000 rpm por 20 s³⁴. Após cada camada depositada faz-se uma secagem a 45 °C em placa de aquecimento, para eliminação parcial do excesso de solvente. A espessura dos filmes é controlada por meio do número de camadas depositadas.

Tratamento térmico dos filmes

As amostras são tratadas termicamente em um forno elétrico tubular em atmosfera inerte de N₂. Os tratamentos térmicos são feitos à temperatura de 250 °C por 100 min e a 550 °C por 120 min, para eliminação da matéria orgânica presente no material. Com a finalidade de assegurar a completa redução do Ni, realiza-se um tratamento térmico adicional, sob fluxo de gás hidrogênio à temperatura de 500 °C por 60 min.

Caracterização dos filmes finos

O teor de Ni metálico nas amostras foi determinado por espectrometria de absorção atômica de chama (FAAS). Esta análise foi realizada em um equipamento Varian AA-800, utilizando lâmpada de cátodo oco e chama ar-acetileno em condição oxidante. Os filmes de X-Ni:SiO₂ (X = 0, 5 e 10%) foram caracterizados

também por difração de raios-X, utilizando um difratômetro Rigaku D/Max 2500 PC equipado com monocromador de grafite e radiação K_α do Cu. Os diagramas de raios-X foram tomados no intervalo angular de 5 ≤ 2θ ≤ 75°, com passo de 0,006° e tempo de exposição de 4 s.

As caracterizações microestruturais foram feitas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) ZEISS modelo DSN 940 A. As análises de rugosidade, morfologia e tamanho de grão das amostras foram realizadas utilizando microscópio de força atômica (MFA) da Digital Instruments modelo Nanoscope III-A e operando no modo contato. A rugosidade superficial (rms) foi calculada utilizando-se o software Nanoscope III-A Multimode fornecido pela Digital Instruments.

As medidas de magnetização M(T,H) foram feitas em um magnetômetro do tipo SQUID da Quantum Design. Nestes experimentos foram utilizados campos magnéticos entre 0 e 7 T no intervalo de temperatura entre 2 e 300 K. A dependência da magnetização como função da temperatura M(T) foi medida durante os processos “zero-field-cooling” (ZFC) e “field-cooling” (FC). O processo ZFC consiste no resfriamento da amostra até 2 K sem aplicação de campo magnético, na aplicação de um campo magnético arbitrário e conseqüente medida do momento magnético durante o aquecimento até 300 K. O processo FC consiste na medida do momento magnético durante o resfriamento do material de 300 K até 2 K sob campo magnético aplicado.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

O teor de Ni nas amostras foi avaliado via medidas de espectrometria de absorção atômica. Os resultados dos valores médios obtidos para os filmes de X-Ni:SiO₂ (X = 0, 5 e 10%) são mostrados na Tabela 1. As concentrações de Ni listados de 0, 3 e 6% são, na realidade, menores que as nominais adicionadas às resinas precursoras, que foram preparadas com composição nominal de 5 e 10%. Acredita-se que esta diferença pode estar relacionada a três fatores principais: (a) presença de uma certa quantidade de carbono amorfo nos filmes, que é remanescente da queima dos precursores; (b) evaporação do níquel na forma de carbonila de níquel durante o processo de calcinação e (c) perda de níquel durante o processo de preparação das amostras para as análises de FAAS^{35,36}.

Tabela 1. Valores para os filmes de X-Ni:SiO₂ do teor de Ni, da espessura t (MEV), da rugosidade média R (MFA), dos tamanhos médios dos grãos D (MFA), do tamanho de cristalitos D (DRX) e do diâmetro D_{TB} estimado a partir dos resultados das medidas de magnetização obtidos

% Ni	t _{MEV} (nm)	R _{MFA} (nm)	D _{MFA} (nm)	D _{DRX} (nm)	D _{TB} (nm)
0	550	23,92	52,0	-	-
3	1000	4,26	38,5	3,2	3,9
6	1100	8,20	47,4	5,6	4,6

As caracterizações por meio de difração de raios-X permitiram verificar as fases cristalográficas presentes nos filmes de Ni:SiO₂, como mostrado na Figura 1. Nos padrões de difração de raios-X dos filmes com adição do metal foram observados os picos de difração pertencentes ao Ni metálico, caracterizado pelas reflexões de Bragg que ocorrem em 2θ ~ 44,5° e 51,7°, que correspondem aos planos (111) e (200), respectivamente^{37,38}.

A Figura 1 também indica a presença de uma banda larga observada em 2θ ~ 22°, atribuída à matriz de SiO₂ amorfa³⁹ e um pico intenso em 2θ ~ 69° correspondente ao plano (400) do substrato de

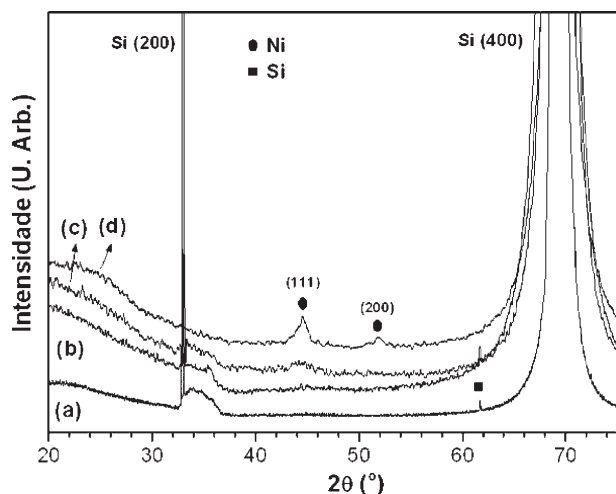


Figura 1. Padrões de difração de raios-X para as amostras: (a) substrato monocristalino de Si orientado (100) e filmes finos com (b) 0%-Ni:SiO₂; (c) 3%-Ni:SiO₂; e d) 6%-Ni:SiO₂

Si. Também são identificados dois picos de difração em $2\theta \sim 33^\circ$ e 62° , que são usualmente observados em substrato de Si monocristalino e associados à ocorrência de difrações múltiplas⁴⁰. Estudos anteriores indicam que a ocorrência de difrações múltiplas depende da geometria do cristal e do arranjo experimental utilizado⁴¹. Desta forma, foi realizado um estudo sistemático sobre as possíveis geometrias de difração, que indicou a presença de picos múltiplos do Si orientado na direção (100) nos difratogramas dos filmes mostrados na Figura 1 e que não são associados à difração de planos do filme depositado ou de compostos à base de silício-níquel^{42,43}. De fato, a presença dos picos oriundos de difração múltipla está preferivelmente relacionada à montagem experimental utilizada nas medidas de difração de raios-X. Além disso, é importante ressaltar que a contribuição do efeito de difração múltipla é ainda mais evidente no caso de filmes nanoestruturados, visto que estes sistemas apresentam reflexões de Bragg pouco intensas e largas.

A partir dos difratogramas de raios-X (Figura 1), estimou-se o tamanho médio de cristalito do Ni nas amostras 3%-Ni:SiO₂ e 6%-Ni:SiO₂ por meio da Equação de Scherrer^{44,45}:

$$D_{sch} = K\lambda / \{[(\beta_{hkl})^2 - (\beta_{padrão})^2]^{1/2} \cos\theta_{hkl}\} \quad (1)$$

onde, K é uma constante, λ , o comprimento de onda da radiação incidente, β_{hkl} a largura a meia altura do pico em $2\theta \sim 44,5^\circ$, pertencente ao plano (111) do Ni e $\beta_{padrão}$ é a largura a meia altura do padrão de Si. Esta análise indica que os filmes finos obtidos por método químico apresentam nanopartículas de Ni com tamanho médio de $\sim 3,2$ e $5,6$ nm para as amostras com 3 e 6% de Ni, respectivamente. É interessante ressaltar que nos resultados mostrados na Figura 1 a forma larga e pouco intensa das reflexões pertencentes ao Ni sugere a presença de partículas de Ni em escala nanométrica⁴⁶.

Caracterização microestrutural

A Figura 2a apresenta a micrografia eletrônica de varredura (MEV) da seção transversal da amostra 0%-Ni:SiO₂. Esta imagem mostra uma superfície rugosa e porosa, indicando que o filme em questão apresenta uma baixa densidade. Estas características são geralmente observadas em materiais amorfos³⁹, como a matriz de SiO₂ dos filmes estudados. Esta imagem também permite esti-

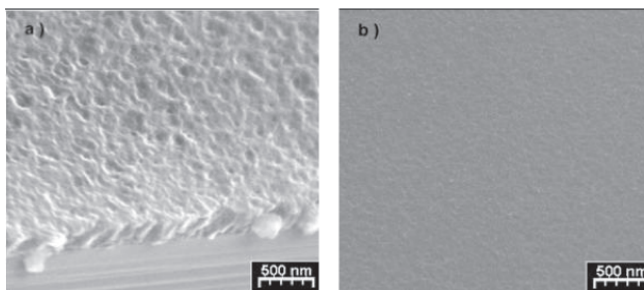


Figura 2. (a) Imagem de MEV da seção transversal da amostra 0%-Ni:SiO₂ com aumento de 20000 vezes e (b) imagem de MEV da superfície da amostra 6%-Ni:SiO₂ com aumento de 20000

mar a espessura média do filme como sendo de ~ 550 nm. No caso da amostra 6%-Ni:SiO₂, a imagem da superfície via MEV mostra uma superfície lisa e homogênea, sem presença de trincas e de poros, como pode ser inferido na Figura 2b. Isto indica que os filmes contendo Ni são mais densos e que, provavelmente, a presença das nanopartículas de Ni promove a densificação dos filmes.

As espessuras médias medidas por meio das imagens de MEV das seções transversais dos filmes são listadas na Tabela 1. A diferença entre os valores das espessuras dos filmes de 3 e 6% de Ni com relação ao filme de SiO₂ amorfa pode estar associada à diferença nos valores de viscosidade relativa das resinas precursoras utilizadas na deposição dos filmes.

As microestruturas dos filmes também foram analisadas por meio de microscopia de força atômica (MFA). A Figura 3a mostra uma imagem de MFA da amostra 0%-Ni:SiO₂. Dois pontos de interesse podem ser exaltados: a presença de regiões escuras que, em geral, são associadas a poros e regiões mais claras, que são relacionadas a uma topografia mais alta de “clusters” na superfície do filme. Estas variações de topografia e a presença de poros refletem-se diretamente nos valores da média da rugosidade superficial R dos filmes, que foram estimados por meio de análises das imagens de MFA utilizando o programa Nanoscope. No presente caso, elas revelam tamanho médio de “clusters” da ordem de 52 nm e $R \sim 23,9$ nm para o filme de 0%-Ni:SiO₂. Por outro lado, as imagens de MFA da amostra 6%-Ni:SiO₂ indicam um tamanho médio de “clusters” da ordem de 47,4 nm e $R \sim 8,2$ nm (Figura 3b), sendo esta última menor que a rugosidade observada na Figura 3a. De fato, uma análise da imagem obtida para o filme 6%-Ni:SiO₂ sugere que os “clusters” têm forma arredondada e verifica-se uma topografia uniforme, indicando a presença de uma superfície com “clusters” mais compactos. Este conjunto de resultados está em

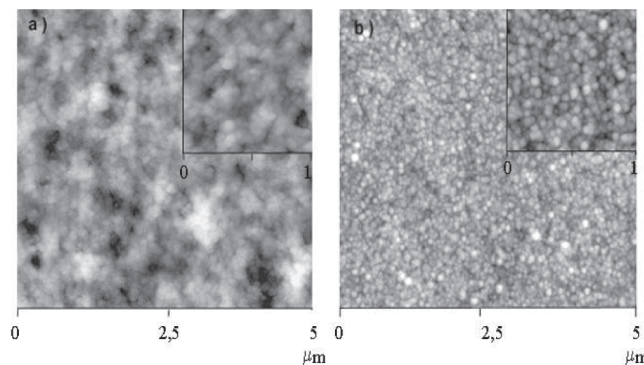


Figura 3. Imagem de MFA da amostra: (a) 0%-Ni:SiO₂ com baixo aumento $5 \times 5 \mu\text{m}$. No detalhe é ilustrada a imagem de alto aumento $1 \times 1 \mu\text{m}$ e (b) 6%-Ni:SiO₂ com baixo aumento $5 \times 5 \mu\text{m}$. No detalhe é ilustrada a imagem de alto aumento $1 \times 1 \mu\text{m}$

boa concordância com as imagens de MEV discutidas acima. Além disso, um estudo preliminar feito em amostras de Ni:SiO₂ na forma de pó indicou que a introdução de Ni na matriz de SiO₂ promoveu um maior preenchimento dos poros, o que resultou em uma maior densificação no sistema composto Ni:SiO₂⁴⁷. Sendo assim, acredita-se que as imagens de MEV e de MFA indicam que a presença de Ni na solução promoveu uma maior densificação dos filmes nanocompósitos de Ni:SiO₂.

Medidas magnéticas

O estudo das propriedades magnéticas dos filmes de Ni:SiO₂ foi realizado por meio de medidas de magnetização dc em função da temperatura e do campo magnético M(H,T) durante os processos ZFC e FC. Deve-se destacar que tais medidas magnéticas podem fornecer informações importantes acerca das características nanoestruturais das amostras estudadas. Isto pode ser afirmado devido ao efeito do tamanho nanométrico das partículas, que se comportam como monodomínios magnéticos abaixo de uma dada temperatura T_B, chamada de temperatura de bloqueio. Acima desta temperatura, o sistema apresenta comportamento superparamagnético (SPM), onde as curvas de M(T) exibem características de sistemas paramagnéticos com valores de momento magnético excessivamente altos. Em um estudo anterior, medidas de M(H,T) em nanocompósitos de Ni:SiO₂ preparados pela mesma técnica, mas na forma de pó, revelaram a ocorrência de comportamento SPM acima de T_B ~ 20 K⁴⁸. Além disso, a análise dos dados de M(H,T) permitiu uma estimativa do diâmetro médio de grãos de Ni como sendo de ~ 7,0 nm^{48,49}. Este valor de diâmetro médio foi confirmado através de análises de difratometria de raios-X e de microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução^{48,49}. O valor de T_B está relacionado com a distribuição de tamanhos de partículas e, de forma geral, quanto maior o tamanho médio das partículas maior é o valor de T_B. No presente trabalho, o valor de T_B ~ 7 K (Figura 4) sugere que o tamanho médio das partículas de Ni dos filmes de 3%-Ni:SiO₂ é consideravelmente menor que os estimados para os nanocompósitos na forma de pó citados.

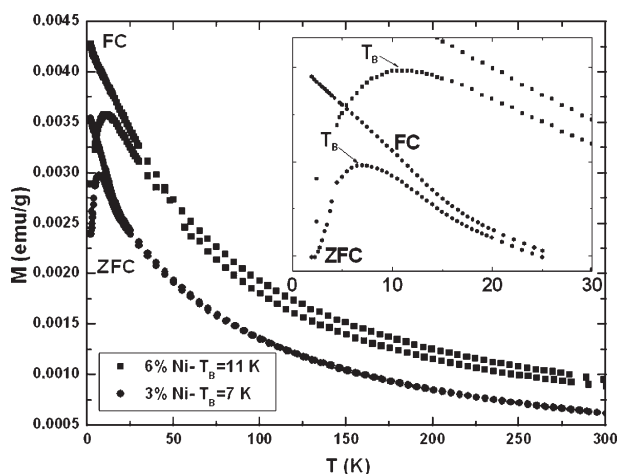


Figura 4. Medidas de magnetização como função da temperatura obtidas para as amostras de 3%-Ni:SiO₂ e 6%-Ni:SiO₂. As curvas foram tomadas durante os processos ZFC e FC. No detalhe são apresentados os máximos das curvas ZFC na região da temperatura de bloqueio (T_B)

A Figura 4 mostra as curvas de M(T) obtidas para os filmes de 3 e 6% de Ni com campo magnético H aplicado de 500 Oe. Estas curvas apresentam comportamento típico de sistemas SPM onde são verificados um máximo arredondado na curva ZFC em

T_B ~ 10 K, definido como a temperatura de máximo e indicando um processo de bloqueio das partículas de volumes diminutos e, na região de temperatura acima de T_B, a curva apresenta um comportamento SPM com M(T) crescendo monotonicamente com o decréscimo de T.

Os valores estimados de T_B são ~ 7 e 11 K para as amostras com 3 e 6% Ni, respectivamente. A temperatura de bloqueio de um sistema de partículas orientadas randomicamente e não interagentes pode ser estimada através da relação T_B = K <V> / 25 k_B, onde K é a constante de anisotropia do Ni, <V> é o volume médio das partículas e k_B a constante de Boltzmann⁵⁰. Portanto, usando os valores de T_B, os diâmetros D_{TB} de partículas supostamente esféricas foram estimados e são apresentados na Tabela 1. Estes valores estão em bom acordo com os valores obtidos através das análises de DRX, principalmente para a amostra mais diluída. Na amostra com 6% Ni, o desvio observado entre os valores do diâmetro das partículas de Ni estimados pelas duas técnicas está provavelmente relacionado com possíveis interações dipolares entre as partículas^{48,49}. De fato, já foi sugerido que o limite de concentração de partículas metálicas para se considerar um sistema não interagente deve ser de ~ 2% em massa⁴⁸.

A Figura 5 mostra curvas típicas de M(H,T) para amostras de 3% Ni. Nesta figura verifica-se a histerese ferromagnética para temperaturas abaixo de T_B. Observa-se também que o campo coercivo (H_c) diminui com o aumento da temperatura e que, para temperaturas acima de T_B, H_c é essencialmente nulo. Além disso, deve ser observado que a diferença entre o módulo dos valores do campo magnético coercivo H_{c-} e H_{c+}, medidos com campos magnéticos negativos e positivos, respectivamente, é próxima de zero na resolução das medidas. Este resultado experimental sugere que as curvas de MxH são simétricas em relação ao campo magnético aplicado. Por meio dos resultados apresentados na Figura 5 pode-se investigar a possível presença de NiO nos filmes estudados. Abaixo de T_B, compósitos NiO/Ni exibem um fenômeno conhecido como “exchange bias”, que ocorre devido à interação magnética entre o Ni ferromagnético e o NiO antiferromagnético, assumindo-se que as partículas de Ni são envolvidas por uma camada fina de NiO. Esta interação é observada através de uma assimetria nas curvas MxH⁵¹. A interação de “exchange bias” é observada em partículas com morfologia do tipo “shell-core”, na qual uma camada de NiO envolve as partículas de Ni, ou em sistemas metálicos contendo partículas de NiO. De fato, para a curva de histerese

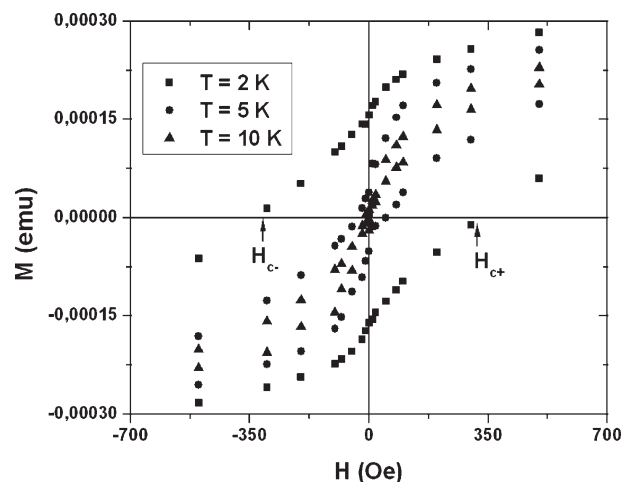


Figura 5. Curvas de magnetização como função do campo magnético H da amostra 3%-Ni:SiO₂ tomadas nas temperaturas de 2, 5 e 10 K. H_{c-} e H_{c+} indicam os campos coercivos nos ramos negativo e positivo, respectivamente

magnética do filme de 3%-Ni:SiO₂, medida à temperatura de 2 K, verificou-se que os valores de H_C e H_{C*} são ~ -340 e 343 Oe, respectivamente. Considerando-se a precisão destas medidas, é possível assumir que |H_C| ~ |H_{C*}| e que os filmes de 3%-Ni:SiO₂ não exibem o fenômeno de “exchange bias”. Vale ressaltar que resultados similares foram obtidos para as amostras de 6% de Ni. Portanto, estes resultados sugerem fortemente que a rota de síntese utilizada para a produção de filmes finos de nanopartículas de Ni na matriz de SiO₂ previne a oxidação das partículas metálicas de Ni. Este resultado suporta os dados de difração de raios-X mostrados e discutidos acima e é similar ao obtido em compósitos de Ni:SiO₂ preparados na forma de pó⁴⁹.

CONCLUSÃO

Os resultados experimentais obtidos neste trabalho permitem concluir que o método dos precursores poliméricos é viável para a produção de filmes finos de nanopartículas de Ni embebidas em matriz de sílica Ni:SiO₂. Filmes de Ni:SiO₂ com concentrações de Ni de 0, 3 e 6% foram depositadas por “spin-coating” sobre substrato de Si orientado (100). As caracterizações por meio de difração de raios-X revelaram a presença do Ni metálico com tamanho médio de cristalito da ordem de 3 e 6 nm para os filmes com 3 e 6% de Ni, respectivamente. As imagens de MEV e MFA indicam que a adição de Ni na matriz de SiO₂ promove a densificação destes filmes finos. As características nanométricas das partículas de Ni foram inferidas por meio do comportamento superparamagnético e da temperatura de bloqueio T_B ~ 10 K observados nas curvas de magnetização dc. Por meio destas curvas estimou-se também que os filmes com 3 e 6% de Ni apresentam partículas com diâmetro médio da ordem de 4 e 5 nm, respectivamente, resultado em acordo com os dados de difração de raios-X. Além disso, as curvas de M(H) tomadas em temperaturas abaixo de T_B apresentam histerese ferromagnética e indicam a ausência de partículas de NiO ou a formação de uma camada de óxido sobre as partículas metálicas nos filmes estudados.

AGRADECIMENTOS

Ao apoio financeiro das agências de fomento FAPESP/CEPID, CNPq/PRONEX e CAPES. R. F. Jardim agradece suporte do CNPq sob o contrato 304647/90-0.

REFERÊNCIAS

- Martí, O.; Binnig, G.; Rohrer, H.; Salemink, H.; *Surf. Sci.* **1987**, *181*, 230.
- Batson, P. E.; Dellby, N.; Krivanek, O. L.; *Nature* **2002**, *418*, 617.
- Poncharal, P.; Wang, Z. L.; Ugarte, D.; de Heer, W. A.; *Science* **1999**, *283*, 1513.
- Bonard, J. M.; Forró, L.; Ugarte, D.; de Herr, W. A.; Châtelain, A.; *Eur. Chem. Chron.* **1998**, *3*, 9.
- Maciel, A. P.; Longo, E.; Leite, E. R.; *Quim. Nova* **2003**, *26*, 855.
- Knobel, M.; *Rev. Bras. Ens. Fis.* **2000**, *22*, 3.
- Knobel, M.; Denardin, J. C.; Brandl, A. L.; Cezar, J. C.; Panissod, P.; *III Escola Brasileira de Magnetismo Jorge André Swieca*, Porto Alegre, Brasil, 2001.
- García-Otero, J.; Porto, M.; Rivas, J.; Bunde, A.; *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84*, 167.
- Jamet, M.; Wernsdorfer, W.; Thirion, C.; Maily, D.; Dupuis, V.; Mélinon, P.; Pérez, A.; *Phys. Rev. Lett.* **2001**, *86*, 4676.
- Lee, M.; Kim, T. S.; Choi, Y. S.; *J. Non-Cryst. Solids* **1997**, *211*, 143.
- Valentini, A.; Carreño, N. L. V.; Leite, E. R.; Probst, L. F. D.; Lisboa-Filho, P. N.; Schreiner, W. H.; Leite, E. R.; Longo, E.; *Appl. Catal., A* **2003**, *255*, 211.
- Baibich, M. N.; Broto, J. M.; Fert, A.; Nguyen, V. D.; Petroff, F.; Eitenne, P.; Creuzet, G.; Friederich, A.; Chazelas, J.; *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *61*, 2742.
- Pakhomov, A. B.; Yan, X.; Zhao, B.; *Appl. Phys. Lett.* **1995**, *67*, 3497.
- Denardin, J. C.; Pakhomov, A. B.; Knobel, M.; Liu, H.; Zhang, X. X.; *J. Phys.: Condens. Matter* **2000**, *12*, 3397.
- Gittleman, J. I.; Goldstein, Y.; Bozowski, S.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **1972**, *5*, 3609.
- Guimarães, A. P.; *Rev. Bras. Ens. Fis.* **2000**, *22*, 382.
- Chien, C. L.; *J. Appl. Phys.* **1991**, *69*, 5268.
- Munford, M. L.; Seligman, L.; Sartorelli, M. L.; Voltolini, E.; Martins, L. F. O.; Schwarzacher, W.; Pasa, A. A.; *J. Magn. Magn. Mater.* **2001**, *226-230*, 1613.
- Hahn, H.; Averback, R. S.; *J. Appl. Phys.* **1990**, *67*, 1113.
- Chiriac, H.; Rusu, F.; Urse, M.; *Sens. Actuators, A* **1997**, *62*, 687.
- Dureuil, V.; Ricolleau, C.; Gandais, M.; Grigis, C.; Lacharme, J.P.; Naudon, A.; *J. Cryst. Growth* **2001**, *233*, 737.
- Frydman, A.; Kirk, T. L.; Dynes, R. C.; *Solid State Commun.* **2000**, *114*, 481.
- Osaka, T.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3311.
- Takano, N.; Niwa, D.; Yamada, T.; Osaka, T.; *Electrochim. Acta* **2000**, *45*, 3263.
- Liu, X.; Fu, L.; Hong, S.; Dravid, V. P.; Mirkin, C. A.; *Adv. Mater.* **2004**, *14*, 231.
- Hong, S.; Mirkin, C. A.; *Science* **2000**, *288*, 1808.
- Ameida, R. M.; Marques, A. C.; *J. Sol-Gel Sci. Technol.* **2003**, *26*, 891.
- Panda, S. K.; Chakrabarti, S.; Satpati, B.; Satyam, P. V.; Chaudhuri, S.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2004**, *37*, 628.
- Kodama, R. H.; Edelstein, A. S.; *J. Appl. Phys.* **1999**, *85*, 4316.
- Takano, N.; Hosodo, N.; Yamada, T.; Osaka, T.; *J. Electrochem. Soc.* **1999**, *146*, 1407.
- Estournés, C.; Lutz, T.; Happich, J.; Quaranta, T.; Wissler, P.; Guille, J. L.; *J. Magn. Magn. Mater.* **1997**, *173*, 83.
- Leite, E. R.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2002**, *2*, 89.
- Zanetti, S. M.; Leite, E. R.; Longo, E.; Varela, J. A.; *Appl. Organomet. Chem.* **1999**, *13*, 373.
- Rangel, J. H.; Carreño, N. L. V.; Leite, E. R.; Longo, E.; Campos, C. E. M.; Jr. Lanciotti, F.; Pizani, P. S.; Varela, J. A.; *J. Lumin.* **2002**, *99*, 85.
- Leite, E. R.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Pontes, F. M.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Maniette, Y.; Varela, J. A.; *Chem. Mater.* **2002**, *14*, 3722.
- Zych, D.; Patwa, A.; Kher, S. S.; Spencer, J. T.; Kushneir, J.; Goodby, A. J.; Boag, N. M.; Dowben, P. A.; *J. Appl. Phys.* **1994**, *76*, 3684.
- Carreño, N. L. V.; Leite, E. R.; Santos, L. P. S.; Lisboa-Filho, P. N.; Longo, E.; Araújo, G. C. L.; Barison, A.; Ferreira, A. G.; Valentini, A.; Probst, L. F. D.; *Quim. Nova* **2002**, *25*, 935.
- Lee, J. S.; Kim, B. S.; *Mater. Trans.* **2001**, *42*, 1607.
- Wu, X.; Ossadnik, C.; Eggs, C.; Veprek, S.; Philipp, F.; *J. Vac. Sci. Technol., B* **2002**, *20*, 1638.
- Hwang, B. H.; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **2001**, *34*, 2469.
- Chang, S. L.; *Multiple Diffraction of X-Rays in Crystals*, Springer-Verlag: Berlin, 1984.
- Wu, M. F.; De Wachter, J.; van Bavel, A. M.; Moons, R.; Vantomme, A.; Pattyn, H.; Langouche, G.; Bender, H.; Vanhellefont, J.; Temst, K.; Bruynseraede, Y.; *J. Appl. Phys.* **1995**, *78*, 1707.
- Yang, H.; Pinizzotto, R. F.; Luo, L.; Namavar, F.; *Appl. Phys. Lett.* **1993**, *62*, 2694.
- Klug, H.; Alexander, L.; *X-Ray Diffraction Procedures*, John Wiley and Sons: New York, 1954.
- Nuffield, E. W.; *X-Ray Diffraction Methods*, John Wiley and Sons: New York, 1986.
- Palosz, B.; Grzanka, E.; Gierlotka, S.; Stel'makh, S.; Pielaszek, R.; Bismayer, U.; Neuefeind, J.; Weber, H. P.; Proffen, T.; Von Dreele, R.; Palosz, W.; *Z. Kristallogr.* **2002**, *217*, 497.
- Carreño, N. L. V.; *Tese de Doutorado*, Universidade Federal de São Carlos, Brasil, 2002.
- Fonseca, F. C.; Goya, G. F.; Jardim, R. F.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Leite, E. R.; Muccillo, R.; *Appl. Phys. A: Mater. Sci. Process.* **2003**, *76*, 621.
- Fonseca, F. C.; Goya, G. F.; Jardim, R. F.; Muccillo, R.; Carreño, N. L. V.; Longo, E.; Leite, E. R.; *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2002**, *66*, 104406.
- Stoner, E. C.; Wohlfarth, E. P.; *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A* **1948**, *240*, 599.
- Cullity, J. B. D.; *Introduction to Magnetic Materials*, Addison-Wesley, Reading, Mass., 1972.