

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

**Determinação Estrutural da Superfície de Materiais  
Cristalinos por meio da técnica MEIS**

Lais Gomes de Almeida

Porto Alegre, 12 de dezembro de 2014

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Instituto de Física

**Determinação Estrutural da Superfície de Materiais  
Cristalinos por meio da técnica MEIS**

Lais Gomes de Almeida

Trabalho de conclusão de curso  
realizado sob a orientação do  
Prof. Agenor Hentz da Silva Jr.,  
apresentado ao Instituto de Física  
da UFRGS em preenchimento parcial  
dos requisitos para a obtenção do  
grau de Bacharel em Física.

Porto alegre, novembro 2014

# Agradecimentos

Agradeço ao Laboratório de Implantação Iônica pelo suporte e estrutura oferecida, principalmente aos técnicos Borba, Miro e ao engenheiro Agostinho;

Ao Éder e à Michele, não só pela ajuda na preparação de amostra para microscopia, mas pelas inúmeras conversas, procrastinações e risadas;

Aos meus colegas e amigos que acompanharam a minha trajetória ao longo destes anos. Muito obrigada pelos momentos de descontração, pelas conversas sérias e engraçadas, pelo companheirismo e por terem me ajudado em todos os momentos que foi preciso;

Aos meus colegas de laboratório, pelos conselhos, suporte e ajuda para o desenvolvimento deste projeto;

Agradeço especialmente ao Prof. Agenor Hentz e ao Dr. Maurício Sortica, pela paciência, dedicação e confiança. Muito obrigada por tudo;

Aos meus pais e irmã, por acreditarem em mim.

## Resumo

O objetivo deste trabalho é caracterizar a estrutura interna dos nanocristais semicondutores *quantum dots*(QD) de CdSe/ZnS, de estrutura *core-shell*, modificados termicamente a uma temperatura de 400 °C, durante cinco minutos.

Para realizarmos a caracterização, utilizamos as técnicas de espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), espectroscopia de fotoluminescência (PL), microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e a técnica de espalhamento de íons (MEIS) aliada ao programa desenvolvido pelo Laboratório de Implantação Iônica, o PowerMeis. Este programa é voltado à análise de nanoestruturas, sendo capaz de determinar as características estruturais mais prováveis de uma amostra.

Cada técnica foi fundamental para o desenvolvimento do projeto. Através do RBS, podemos calcular as quantidades elementares perdidas após o processo de tratamento térmico. Tanto a técnica de PL e TEM, nos forneceu informação sobre o núcleo dos *quantum dots*. Com essas informações, utilizamos o PowerMeis para simular espectros para a nanoestrutura estudada, assim, podemos comparar com o espectro de MEIS.

Através desta metodologia, determinamos a modificação estrutural dos QDs após o tratamento térmico. Observamos uma redução no tamanho do núcleo cristalino dos QDs, bem como a redistribuição dos elementos que o compõem.

# Abstract

The purpose of this study is to characterize the internal structure of the semiconductor nanocrystal quantum dots of CdSe/ZnS, core-shell structure, thermally modified at a temperature of around 400 °C for five minutes.

To accomplish the characterization we use the techniques of Rutherford backscattering spectroscopy (RBS), photoluminescence spectroscopy (PL), transmission electron microscopy (TEM) and the technique of medium energy ion scattering (MEIS) combined with the software PowerMeis. This program is used to the analysis of nanostructures being able to determine the most likely structural characteristics of a given sample.

Each technique was fundamental to the development of the project. Through the RBS we can calculate the incremental quantities lost after the annealing treatment process. PL and TEM techniques provided us with information about the core of the *quantum dots*. With this information we used PowerMeis to simulate the spectra of the nanostructure studied so we could compare it with the experimental spectrum of MEIS.

Through this method we determined the structural modification of the QDs after annealing treatment. We observed a reduction in the size of the crystalline core of the QDs as well as the redistribution of the elements that compose it.

# Sumário

<b>1</b>	<b>Introdução</b>	<b>5</b>
<b>2</b>	<b>Motivação</b>	<b>7</b>
<b>3</b>	<b>Metodologia</b>	<b>8</b>
3.1	Preparação das amostras . . . . .	8
3.2	Análise por feixes de íons . . . . .	9
3.2.1	RBS . . . . .	11
3.2.2	MEIS . . . . .	12
3.3	TEM . . . . .	13
3.4	Espectroscopia de Fotoluminescência . . . . .	14
<b>4</b>	<b>Resultados</b>	<b>16</b>
4.1	RBS . . . . .	16
4.2	Núcleo CdSe . . . . .	17
4.2.1	Fotoluminescência . . . . .	18
4.2.2	TEM . . . . .	19
4.3	Caracterização Estrutural dos Quantum dots . . . . .	21
<b>5</b>	<b>Conclusão</b>	<b>28</b>

# 1 Introdução

Nos anos 80, houve um grande avanço tecnológico, principalmente com o aprimoramento dos materiais semicondutores. Um dos principais avanços foi através do surgimento de estruturas eletrônicas conhecidas como poços quânticos (*quantum wells*) [1]. Um poço quântico é composto de uma camada fina de um semicondutor com maior energia de banda de condução, a diferença dessa energia proporciona um confinamento de portadores de cargas na camada fina, ou seja, o movimento dos portadores de cargas é confinado em d-dimensões. Conseqüentemente, houve o desenvolvimento de estruturas quase-unidimensionais, como os fios quânticos (*quantum wires*) [2] e posteriormente, estruturas fortemente confinadas, os pontos quânticos (*quantum dots*) [3].

Por causa deste total confinamento, os *quantum dots* são manipuláveis, sendo possível ter o controle da forma e do tamanho deles, assim é possível modificar sua estrutura de níveis de energia e, conseqüentemente, suas propriedades ópticas. Estes sistemas têm sido utilizados para aplicações em dispositivos optoeletrônicos tais como lasers, detectores, fotodiodos, células solares, etc.

Porém, conforme a tecnologia foi avançando, os *quantum dots*, que antes apresentavam uma dimensão que variava de dezenas a centenas de nanômetros, nos dias de hoje podem chegar a dezenas de angstroms, ou seja, cada vez se torna mais difícil realizar a caracterização destes sistemas e compreender suas estruturas internas. Esta questão, para a análise de materiais, é um grande desafio, não obstante, existem algumas técnicas que são capazes de realizar a caracterização dos *quantum dots* como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM), microscopia eletrônica de varredura (STEM) associado com espectroscopia de perda de energia eletrônica (EELS), difração de raios X (XRD), espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS), espectroscopia Raman, espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios X (XPS) e, recentemente, espectroscopia de espalhamento de íons em energias intermediárias (MEIS).

A técnica de MEIS é uma técnica de análise de materiais por feixes de íons muito semelhante à técnica de retroespalhamento de Rutherford (RBS) [4]. Ambas podem ser utilizadas para a determinação de composição elementar, determinação quantitativa de concentrações elementares e espessuras de filmes finos. Porém, a técnica MEIS, devido à sua instrumentação, tem uma alta resolução de energia, proporcionando uma análise de camadas muito finas com uma alta resolução em energia e em uma larga faixa de ângulos de retroespalhamento de forma simultâneas. Esta técnica fornece informações do espectro de retroespalhamento que não podem ser resolvidas por detectores de estado sólido (usado no RBS).

Recentemente, a técnica MEIS passou a ser vista como uma ferramenta para caracterização de nanoestruturas, sendo aplicada para a caracterização da composição elementar na superfície de nanopartículas de platina-ródio e para determinação de seus tamanhos [5]. A grande característica da técnica está na capacidade de fazer perfilometria com resolução subatômica, possibilitando a determinação da distribuição espacial de elementos químicos

dentro das nanoestruturas, essa característica é difícil de encontrar em outras técnicas de análise.

Para aprimorar a técnica MEIS, em 2009 foi desenvolvido o programa PowerMeis[6]. Com ele, é possível analisar os espectros de MEIS para qualquer tipo de amostra nanoestruturada. Aliando a técnica de MEIS e o programa PowerMeis, foram desenvolvidos vários estudos na área de caracterização de nanoestruturas[7, 8, 9]. As informações da amostra a ser estudadas serão obtidas através da comparação do espectro experimental da técnica MEIS com o espectro simulado obtido pelo programa PowerMeis, que reproduz os processos físicos responsáveis pela obtenção do espectro de espalhamento de íons. Os parâmetros estruturais do material a ser analisado são variados na entrada do programa de simulação, até que seja obtido o melhor ajuste do espectro simulado em comparação com o espectro experimental.

Sabendo que a técnica MEIS, junto com o programa PowerMeis, tem grande potencial para caracterização de nanoestruturas, em 2012 foi desenvolvido um estudo[10] que envolvia a caracterização da estrutura interna dos *quantum dots* de CdSe/ZnS de estrutura *core-shell*. Utilizando as técnicas de emissão de raios X induzida por prótons (PIXE, do inglês *proton induced X-ray emission*), fotoluminescência de emissão (PL), RBS e TEM foi possível obter as concentrações elementares, distribuições de tamanhos e formas, e, através da técnica MEIS e pelo programa PowerMeis, foi medido o diâmetro do núcleo, a espessura da casca e a distribuição dos elementos ao longo da nanoestrutura.

Tendo como referência este estudo, o objetivo deste projeto é determinar a estrutura interna e sua estabilidade dos mesmos *quantum dots* de CdSe/ZnS, porém, após sofrer tratamento térmico a uma temperatura de 400 °C, durante cinco minutos. Além disso, também estudamos como os elementos se redistribuem entre o núcleo e a casca. Há estudos semelhantes que focam a eficiência e estabilidade da fotoluminescência através do tratamento térmico[11, 12].

## 2 Motivação

Os pontos quânticos (QD, do inglês *quantum dot*) são nanocristais semicondutores com diâmetro de 1-10 nm. Foram primeiramente sintetizados em 1980 por Alexei Ekimov em uma matriz de vidro [13] e por Louis E. Brus em soluções coloidais [14].

Devido ao seu tamanho, os portadores de cargas sofrem confinamento nas três dimensões espaciais, proporcionando estados eletrônicos semelhantes aos dos átomos, com níveis de energia discretos. Por causa disso, os *quantum dots* também são conhecidos como átomos artificiais.

Este confinamento permite um controle maior sobre a nanopartícula, pois quanto maior for a redução de tamanho dos QDs, em cada uma das suas direções espaciais, maior será o confinamento quântico sofrido pelos portadores de cargas, causando um aumento no "gap" de energia (energia necessária para a retirada de um elétron da banda de valência para a banda de condução). Esta é a principal vantagem de trabalhar com os QDs, como suas propriedades dependem fortemente das suas dimensões, é possível manipular as propriedades ópticas e elétricas desejadas e ter controle sobre o tamanhos do nanocristais.

Para realizar este trabalho, utilizamos os *quantum dots* (QDs), de estrutura *core-shell* de CdSe/ZnS diluídos em tolueno, a uma concentração de 2,2  $\mu\text{g}/\text{mL}$ , comerciais da Evident Technologies, denominados EviDots ED-C11-TOL-0620, Maple Red-Orange [15].

Estes QDs apresentam, segundo o fabricante, núcleo de CdSe recobertos por uma camada de ZnS e são estabilizados pelo óxido de trioctilfosfina (TOPO), como mostra a figura 1.

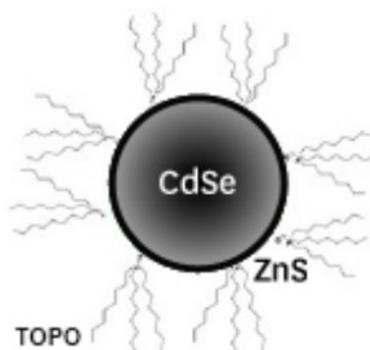


Figura 1: *Quantum dot* de CdSe recoberto por uma casca de ZnS e estabilizada pelo TOPO

A fórmula do topo é dada por  $\text{OP}(\text{C}_8\text{H}_{17})_3$ . É usado como estabilizante para nanopartículas diluídas em tolueno.

## 3 Metodologia

### 3.1 Preparação das amostras

Para realizarmos a análise de materiais por feixe de íons, as amostras devem ser sólidas e resistentes à pressão de vácuo. Então, a preparação de amostras consiste em apenas aplicar os QDs diluídos em tolueno em um substrato sólido.

Primeiramente, a solução original foi diluída em tolueno até uma concentração de, aproximadamente,  $3,82\mu\text{g/mL}$ . Em seguida, aplicamos algumas gotas da nova concentração sobre um substrato de silício (1 0 0), cobrindo toda a sua área. Como um dos objetivos é deixar as nanopartículas espalhadas sobre a superfície de Si, usamos um spinner durante 3 minutos, até que o tolueno evapore completamente. Este passo foi necessário pois não podemos deixar as nanopartículas muito próximas uma das outras, de forma que cada íon, idealmente, atravesse apenas uma nanopartícula antes de ser detectado. Caso vários íons atravessem QDs vizinhos, haverá um alargamento nos picos do espectro de MEIS e, conseqüentemente, será mais difícil identificar as informações relacionadas à estrutura interna dos QDs. Portanto, o ideal é que os QDs estejam distribuídos de forma homogênea sobre o Si, porém, com densidade de nanopartículas para que se tenha uma boa intensidade nos espectros de RBS e MEIS.

Após usar o spinner, a amostra foi dividida em duas. Uma delas foi usada para tratamento térmico e mantivemos a outra sem tratamento. Assim, pudemos comparar as modificações ocorridas nos QDs após o tratamento térmico, como a diminuição das quantidades elementares, a redução do tamanho do núcleo, etc.

A realização do tratamento térmico foi feito através de um forno elétrico da Quimis, modelo Q-318M24, de 3720 W de potência, disponível no Laboratório de Implantação Iônica.

Para aquecer a amostra, a colocamos em um tubo de quartzo e acoplamos em um sistema de vácuo, com uma pressão de  $3 \times 10^{-6}$  mbar. No momento em que o forno estabilizou sua temperatura em torno de  $400^\circ\text{C}$ , inserimos o tubo durante cinco minutos.

Antes de retirar a amostra, deixamos o tubo esfriar à temperatura ambiente, em seguida, desligamos o sistema de vácuo e retiramos a amostra do tubo.

Tanto na amostra tratada termicamente quanto na amostra não tratada, utilizamos as mesmas técnicas: RBS, MEIS, PL e TEM. Cada uma dessas técnicas foi fundamentada para compreendermos a modificação ocorrida na estrutura do *core-shell* das nanopartículas após o aquecimento realizado.

### 3.2 Análise por feixes de íons

Neste trabalho, utilizamos duas técnicas de análise de materiais por feixe de íons, a técnica RBS (do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*) e a técnica MEIS (do inglês *Medium Energy Ion Scattering*). Para determinar as quantidades elementares perdidas das amostras usamos o RBS e para realizar a caracterização dos QDs, usamos o MEIS. Ambas as técnicas têm o mesmo princípio físico [4]. Um feixe monoenergético de íons leves incide sobre o material, resultando em um número grande de produtos, entre eles o retroespalhamento do íon na direção de um detector, como mostra a imagem 2. Esse processo pode ser tratado como uma colisão entre duas partículas isoladas. Conforme o íon sofre espalhamento com o átomo alvo, ele muda de trajetória, transferindo parte de sua energia para esse átomo.

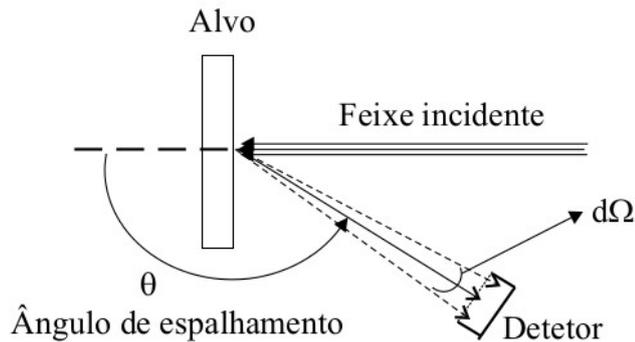


Figura 2: Esquema do arranjo experimental em uma análise geral por feixe de íons [16]

Os íons vão se espalhar em todas as direções, porém, apenas alguns serão coletados. Para isso, eles precisam estar no mesmo ângulo do detector, de forma que o espectro de espalhamento resultante seja um histograma da energia final dos íons espalhados com um determinado ângulo de espalhamento.

Rubin[17] demonstrou que através da análise de partículas retroespalhadas por superfícies, é possível a identificação da composição química do material analisado. Também foi observado que os picos nos espectros em energia dos íons retroespalhados seriam consistentes com o espalhamento elástico de núcleos atômicos. Portanto, é possível comparar as intensidades dos picos medidos com os valores da seção de choque nuclear e poder de freamento para determinar a composição em função da profundidade de uma amostra. Tanto a técnica de RBS quanto a técnica de MEIS, dependem dos mesmos processos físicos para a análise de seus espectros:

- Fator Cinemático (K): É definido como a razão entre a energia após o espalhamento ( $E_2$ ) e a energia anterior ao espalhamento ( $E_1$ )

$$K = \frac{E_2}{E_1}, \quad (1)$$

tratando o espalhamento como uma colisão elástica entre duas massas, pela conservação de energia e momento, pode-se obter  $K$ . O fator cinemático é o processo responsável pela identificação dos elementos que compõem o material a ser analisado. 1

- Seção de choque de espalhamento ( $\sigma$ ): Esse processo é dado pela probabilidade de que ocorra um evento de uma colisão, possibilitando a capacidade de analisar quantitativamente a composição atômica do alvo.

Vamos supor uma condição experimental na qual um feixe uniforme de íons incidente na direção normal à superfície de uma amostra qualquer, cujas dimensões laterais sejam maiores que as dimensões do feixe, o número  $A$  de partículas detectadas pode ser expresso da seguinte forma:

$$A = \frac{d\sigma}{d\Omega} \Omega Q N t, \quad (2)$$

$\Omega$  é o ângulo sólido do detector,  $Q$  é o número total de partículas incidentes,  $N$  é a densidade volumétrica e  $t$  é a espessura da amostra. Com isso, quando  $\Omega$  e  $\sigma$  são conhecidos e os números de partículas incidentes e contabilizadas, podemos determinar o número de átomos por área  $Nt$  do material a ser analisado. Considerando um modelo simples, onde a força de repulsão entre o projétil incidente e o núcleo do átomo alvo seja totalmente colombiana, a seção de choque pode ser atribuída da seguinte forma:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1 \sin^2(\frac{\theta}{2})} \right]^2 \frac{4}{\sin^4 \theta} \frac{[\sqrt{1 - (\frac{M_1}{M_2} \sin \theta)^2} + \cos \theta]^2}{\sqrt{1 - (\frac{M_1}{M_2} \sin \theta)^2}}, \quad (3)$$

onde temos que  $Z_1$  é o número atômico do projétil,  $Z_2$  é o número atômico do alvo e  $e$  é a carga do elétron,  $\theta$  é o ângulo de espalhamento e  $E$  é a energia do projétil antes da colisão. Na aproximação  $M_1 \leq M_2$ , a seção de choque de Rutherford (equação 3) pode ser reescrita da seguinte maneira:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left[ \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E_1} \right]^2 \quad (4)$$

Da equação 4, podemos obter as seguintes conclusões:

- a seção de choque é proporcional à  $Z_1^2$ , ou seja, a sensibilidade da técnica aumenta com o aumento do número atômico dos átomos do feixe;
- a seção de choque é proporcional à  $Z_2^2$ , mostrando que a sensibilidade da técnica será maior para elementos de alvos mais pesados;
- a seção de choque é inversamente proporcional ao quadrado da energia do feixe. Portanto, a sensibilidade diminui quando se aumenta a energia do feixe;
- a seção de choque decresce rapidamente com o aumento do ângulo  $\theta$ .

Levando em conta que a área dos picos do espectro de RBS é proporcional à seção de choque, podemos calcular as concentrações elementares através da equação 4:

$$\frac{n_i}{n_o} = \frac{A_i Z_o^2}{A_o Z_i^2}, \quad (5)$$

onde o  $A_i$  é referente à área do elemento  $i$  e  $n_i$  é a concentração do elemento.

- Perda de energia por caminho percorrido ( $\frac{dE}{dx}$ ): Quando um feixe de íons incide sobre um alvo sólido, ocorre uma grande variedade de processos tais como a ejeção de íons e elétrons, cascatas de colisões, deslocamento de átomos no interior do material e emissão de raios-X devido à excitações eletrônicas. Desta forma, o íon incidente gera danos e perde energia à medida que atravessa o alvo. Define-se então uma taxa de perda de energia do íon incidente por unidade de distância percorrida no interior do alvo sólido ( $\frac{dE}{dx}$ ), denominada de perda de energia por caminho percorrido. É através deste fator que obtemos a informação de espessura a partir dos espectros de retroespalhamento.
- *Straggling* ( $\frac{dW^2}{dx}$ ): Os processos responsáveis pela perda de energia do íon ao atravessar a amostra estão sujeitos a flutuações estatísticas. A perda de energia  $\Delta E_p$  para dois íons com mesma energia percorrendo uma mesma distância  $\Delta x$ , não é, necessariamente, a mesma. O mesmo acontece para a perda de energia do espalhamento. Esse fator impõem limitações na resolução em massa e profundidade para as técnicas de espectrometria por espalhamento de íons e é caracterizado por um alargamento na distribuição de energia que o feixe incidente sofre ao passar pelo alvo.

Entretanto, apesar das técnicas de RBS e de MEIS terem o mesmo princípio físico, cada uma apresenta suas vantagens e desvantagens. A principal diferença entre elas é que o sistema do MEIS apresenta um detector do tipo eletrostático, permitindo uma maior resolução em energia, além da coleta de íons por uma região de ângulos muito maior do que aquela do RBS, assunto que será explorado na próxima sessão.

### 3.2.1 RBS

No processo de análise por espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS), tipicamente emprega-se um feixe de íons ( $H^+$  ou  $He^{++}$ ) com energia da ordem de 1 a 3 MeV e, para a detecção, é usado um detector semiconductor de estado sólido com uma resolução típica de 15 keV, produzindo um sinal de tensão analógico proporcional à energia da partícula detectada. O resultado obtido pela técnica é um espectro de contagens em função de canais, os quais estão diretamente relacionados à energia das partículas espalhadas. Portanto, conhecendo-se a massa do íon e a energia do feixe incidente, é possível determinar não só quais elementos constituem o alvo, mas como também suas correspondentes concentrações em função da profundidade da matriz, como já foi discutido.

Apesar de ter uma resolução de energia menor em relação ao MEIS (da ordem de keV), uma das vantagens de termos utilizado essa técnica é que conseguimos obter um espectro rapidamente em comparação com o MEIS.

Como consequência, podemos avaliar a densidade de nanopartículas presente na amostra. Como um dos objetivos é a análise da estrutura interna dos *quantum dots*, é necessário que eles não estejam aglomerados, de forma que cada íon incidente atravessasse apenas um QD antes de ser detectado. Com o espectro obtido, também calculamos quantidade de perda elementar dos QDs antes e depois do tratamento térmico.

### 3.2.2 MEIS

A técnica MEIS combina as qualidades do RBS (determinação composicional e perfilometria de impurezas) com uma alta resolução em energia (10-250 keV em RBS para 120 eV em MEIS, correspondendo a uma resolução máxima de profundidade de 3-4 Å). Devido aos altos valores do poder de freamento para grande parte dos materiais nessa faixa de energia de íons leves empregada, a resolução em profundidade do MEIS pode ser subnanométrica, o que torna esta técnica ideal para uma caracterização detalhada de nanoestruturas.

Para obter o espectro de MEIS, íons leves ( $H^+$  ou  $He^{++}$ ) com energia de aproximadamente 40 a 400 keV incidem sobre a superfície de um sólido, e os íons retroespalhados são analisados em termos de energia sobre uma região angular de  $30^\circ$  com o uso de um analisador toroidal eletrostático. O espectro gerado é um espectro 2D de contagens (escala de cores) por ângulo de espalhamento (eixo horizontal) e energia (eixo vertical). Deste espectro, é possível analisar a dependência do perfil de intensidade de íons detectados em função da energia para diferentes ângulos de espalhamento, pode-se, portanto, determinar a forma geométrica das nanoestruturas presentes no material.

Como exemplo, a figura 3 representa um espectro de MEIS para um cristal de Si (1 0 0) contendo uma fina camada de óxido de silício, crescido com  $^{18}O$  na superfície. Nesse espectro, pode-se diferenciar o sinal referente aos dois isótopos de oxigênio presentes na amostra.

Dois tipos de espectros podem ser gerados a partir destes dados: um espectro de energia e um espectro angular. O espectro de energia é construído a partir da soma dos dados de uma estreita faixa angular. Com esse espectro, podemos extrair informações a respeito da massa dos átomos do alvo no qual o íon incidente foi retroespalhado a um determinado ângulo. O espectro de contagens por ângulo de espalhamento é equivalente ao do RBS e também é usado para determinação de composição elementar, estequiometrias e perfil de concentração elementos.

O sistema experimental do MEIS consiste em uma câmara de análise em UHV (*ultra high vacuum*). Esta condição é importante porque a técnica de MEIS é sensível às primeiras camadas atômicas, o que torna importante que a superfície do material a ser estudado esteja completamente limpa. Acoplado à câmara principal existe uma pré-câmara. O goniômetro é onde a amostra é fixada na câmara principal, permitindo posicionar a amostra em relação ao feixe incidente. O detector, composto pelo analisador toroidal eletrostático (TEA), por um conjunto de placas de microcanais (MCP) e por um detector sensível à posição (PSD), é capaz de identificar a energia e o ângulo por íon detectado.

A pré-câmara possui um mecanismo do tipo carrossel, suportando até sete amostras e uma haste para inserir na câmara principal a amostra a ser medida. O sistema MEIS está

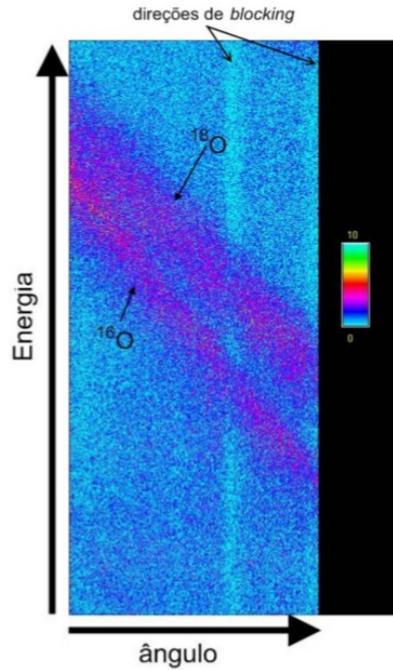


Figura 3: Espectro 2D de um filme fino de SiO/Si-c obtido por incidência de íons  $H^+$  em direção paralela a um dos eixos cristalinos do Si-c, em um experimento de MEIS.

acoplado ao acelerador eletrostático de 500keV do Laboratório de Implantação Iônica do IF-UFRGS.

### 3.3 TEM

Microscopia eletrônica de transmissão (TEM, do inglês *transmission electron microscopy*) é uma técnica de imagem por transmissão de feixe de elétrons. Para o estudo de nanomateriais, esta técnica é frequentemente utilizada na determinação de características microestruturais como distribuição de tamanhos, densidade de número e forma geométrica, sendo que consegue-se observar um detalhamento com resolução subnanométrica, tornando TEM uma ferramenta muito poderosa na caracterização desse tipo de sistemas. Entretanto, a área inspecionada de uma amostra por TEM é da ordem de vários  $\mu\text{m}^2$  de modo que não é possível caracterizar com boa estatística a distribuição em tamanho de nanoestruturas dispersas numa matriz. Por isso, é conveniente combinar as observações por TEM com outras técnicas. O equipamento é constituído por uma fonte de elétrons que são acelerados com energia tipicamente entre 80 e 300 keV, ao longo de uma coluna composta de lentes eletromagnéticas e aberturas. Essas lentes definem o caminho, intensidade, colimação de feixe eletrônico antes e depois de cruzar a amostra, até atingir a tela de observação. Conforme a configuração de lentes utilizada, obtém-se uma imagem da amostra no espaço direto (modo imagem) ou no espaço recíproco (modo difração), de acordo com a figura 4.

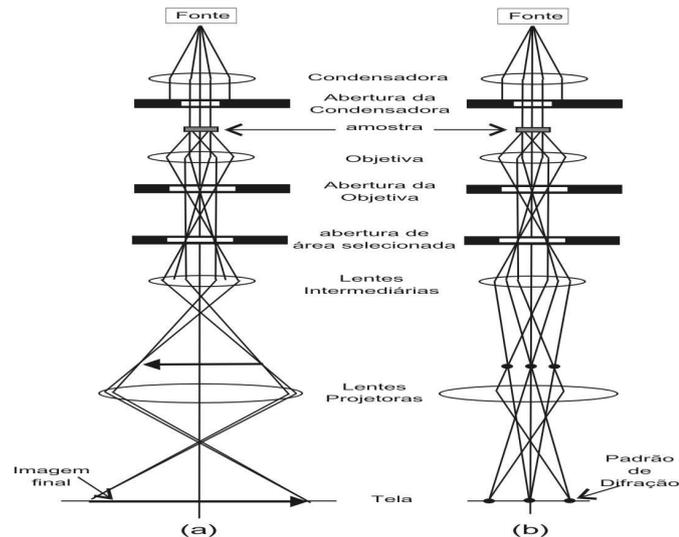


Figura 4: Esquema do microscópio eletrônico de transmissão

As informações obtidas pelo TEM são resultantes dos processos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons do feixe do microscópio transpõem a amostra. Por causa disso, as amostras devem ser muito finas, da ordem de 100nm de espessura. Para obter esse tamanho, a amostra é afinada através de vários processos de polimentos mecânicos e iônicos, sem perder as características originais. As amostras desse trabalho foram da forma *cross section*. Neste trabalho, utilizamos o microscópio JEM2010 de 200keV da Jeol, do Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS.

### 3.4 Espectroscopia de Fotoluminescência

Os QDs têm o espectro de emissão relacionado com o diâmetro dos seus núcleos, por este motivo, optamos por utilizar a técnica de PL. O fenômeno de fotoluminescência se refere à emissão de luz por uma amostra (ou sistema) após ser excitada por uma fonte luminosa. Essa luz emitida está relacionada com a diferença de energia entre os dois estados eletrônicos envolvidos na transição, ou seja, é quando os elétrons retornam para o seu estado de equilíbrio, liberando o excesso de energia. Com essa técnica, é possível obter informações sobre os estados eletrônicos envolvidos na transição e, indiretamente, se obtêm informações sobre o tamanho das nanopartículas.

Na figura 5, temos um diagrama do arranjo experimental da espectroscopia de fotoluminescência (PL). Nesse trabalho, utilizamos o sistema de fotoluminescência do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS um laser CW de 266 nm, com 1 mW de potência, para excitar a amostra utilizamos um filtro de 290nm na entrada do monocromador. O equipamento consiste em um laser de argônio Melles Griot 35 IMA 410-120, emitindo 488nm, um laser CW de 266nm FQCW 266-10 da Crysia, um monocromador e um sistema eletrônico que

conecta o monocromador a um computador. a fotoluminescencia é coletada por um CCD PIXIS 256BR UV, conectado ao computador.

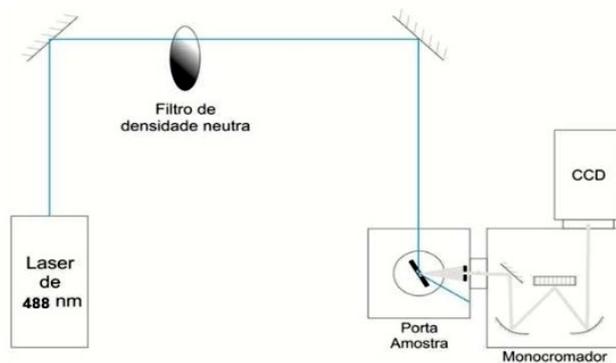


Figura 5: Diagrama do arranjo experimental para as medidas de PL.

Primeiro, o feixe passa por um filtro de densidade neutra (controlador da potência do laser na amostra). Em seguida, o feixe incide na amostra fazendo um ângulo de  $60^\circ$  com a normal, evitando com que o feixe direto incida no monocromador.

## 4 Resultados

Nesta sessão, mostraremos resultados obtidos através das técnicas utilizadas na seção anterior. Primeiro vamos fazer uma análise sobre a perda ocorrida nas quantidades de cada elemento após o tratamento térmico, para tal, utilizamos a técnica de RBS. Em seguida, com o TEM e PL, analisamos as modificações ocorridas no núcleo de CdSe, tendo em vista QDs não modificados termicamente.

Por fim, com essas informações, usamos o MEIS e o programa PowerMeis para realizar a caracterização estrutural das nanopartículas até chegar num modelo consistente, sempre comparando o espectro simulado com o espectro experimental.

### 4.1 RBS

Através do espectro de RBS, calculamos a quantidade relativa que cada elemento perdeu após o tratamento térmico. Para realizar esta medida, usamos um feixe de  $\text{He}^+$ , a uma energia de 2 MeV.

A imagem 6, indica que o sinal de Si é parecido para as duas amostras.

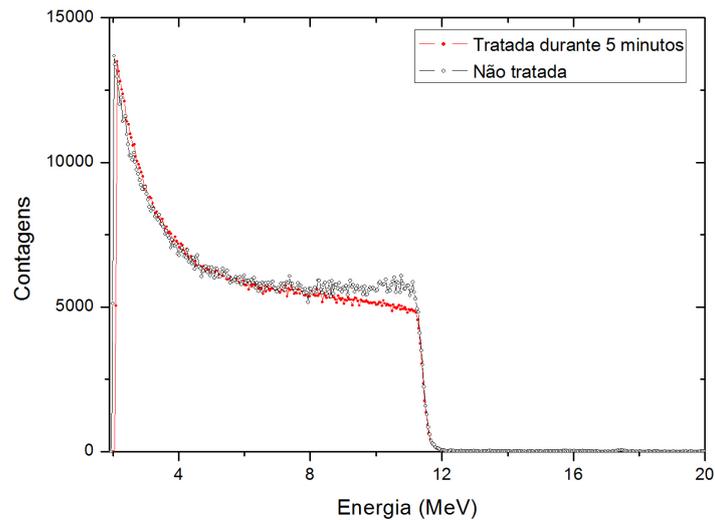


Figura 6: Comparação do sinal de Si do espectro de RBS da amostra tratada termicamente e da não tratada

Logo, podemos relacionar diretamente as áreas de cada elemento antes e depois do tratamento térmico, como mostra a imagem 7.

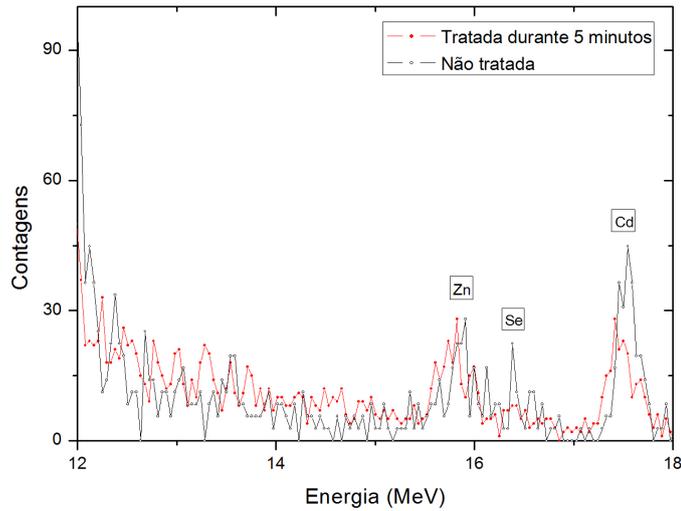


Figura 7: Espectro de RBS da amostra antes e depois do tratamento térmico.

Calculando a área de cada elemento antes e depois do tratamento, podemos estimar o quanto foi perdido de cada elemento. A relação se encontra na tabela 1.

Elemento	Área antes do tratamento	Área do tratamento	Perda(%)
Cd	249,4	172,4	30,9
Se	31,8	29,2	8,4
Zn	149,3	144,6	3,2

Tabela 1: Calculo das quantidades elementares perdidas depois do tratamento térmico.

Nos espectros de RBS e MEIS o pico de enxofre não é distinguível do pico do fósforo, o pico formado será resultado de uma contagem de espalhamento somada dos dois elementos. Portanto, para fazer a caracterização dos QDs modificados termicamente, não conseguimos calcular suas perdas na quantidade elementar.

## 4.2 Núcleo CdSe

Nesta seção, será discutido a modificação estrutural do núcleo de CdSe antes e depois do tratamento térmico. Para realizarmos esse procedimento, foram necessárias as técnicas de MEIS, PL e TEM em conjunto.

### 4.2.1 Fotoluminescência

Os QDs possuem uma relação entre os comprimentos de onda e a posição do pico de emissão óptica. Os diâmetros dos núcleos e a posição do primeiro pico de absorção foi estimado pelo fabricante de acordo com a tabela 2.

$\lambda$ (nm)	Diâmetro (nm)
490	1,9
520	2,1
540	2,4
560	2,6
580	3,2
600	4,0
620	5,2

Tabela 2: Diâmetro por posição do pico de emissão dos QDs EviDots *core-shell* de CdSe/ZnS [1]

Realizamos a medida de fotoluminescência excitando a amostra com um laser de 266 nm e o espectro resultante está mostrado na figura abaixo. A posição do pico de emissão da amostra não tratada está em torno de 612nm, como mostra a figura 8 e está de acordo com que foi informado pelo fabricante, correspondendo ao núcleo de CdSe de  $5.16 \pm 0.89$  nm de diâmetro.

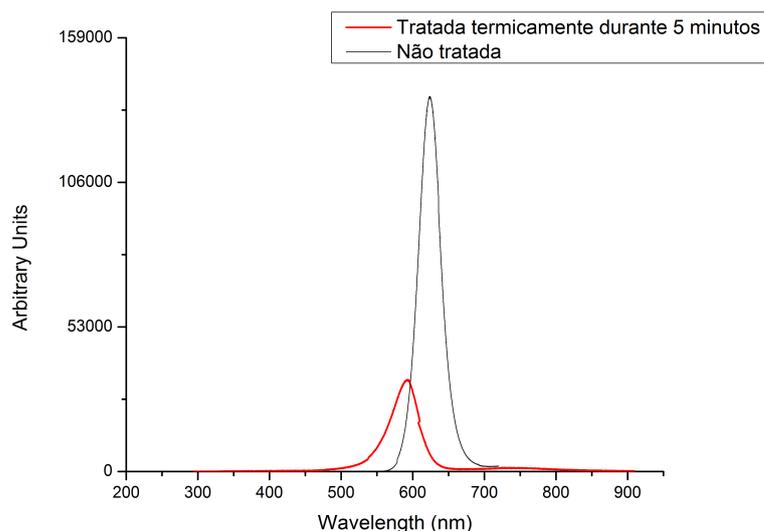


Figura 8: Espectro de emissão de fotoluminescência da amostra não tratada e tratada. O pico de emissão da não tratada se encontra em 612 nm e a da tratada em torno de 583 nm.

Após o tratamento térmico, o pico de emissão está em torno de 583 nm. É de se esperar que a causa desse deslocamento seja devido à diminuição do núcleo de CdSe, mudando a energia de confinamento quântico. De acordo com a tabela 2, estima-se que o diâmetro esteja em torno de 3.2 nm.

Com essa informação, já temos uma possível ideia de como pode estar o núcleo para começar a fazer a caracterização. Não obstante, é necessário termos mais informações para dar sustentabilidade ao modelo. O próximo passo foi fazer as imagens de TEM e tentar medir o tamanho do núcleo.

#### 4.2.2 TEM

As imagens de TEM foram necessárias para analisar os QDs em alta resolução. Porém, não podemos observar a estrutura *core-shell*, somente a estrutura cristalina do núcleo. Isso acontece devido ao contraste de difração, ocasionado por causa do espalhamento elástico dos elétrons do feixe do microscópio. Os ângulos de espalhamento são bem específicos, ocorrendo interferência construtiva (determinados pela condição de Bragg). Graças a esse contraste, foi possível ter uma estimativa do tamanho do núcleo dos QDs.

Primeiro, obtemos a imagem para a amostra não tratada (figura 9). A partir de imagens de várias regiões da amostra, obtivemos a distribuição de diâmetros dos núcleos de QDs medindo o diâmetro visível de cada um.

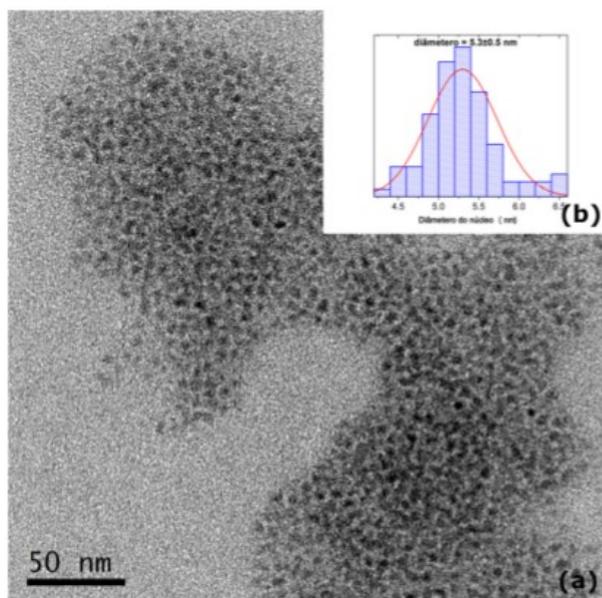


Figura 9: Imagem de TEM dos QDs de CdSe/ZnS. (a) Imagem usada para determinação da distribuição de diâmetros dos núcleos de QDs. (b) Histograma dos diâmetros

De acordo com a imagem de TEM, temos que o diâmetro apresenta uma média de  $5,3 \pm 0,5$  nm. O mesmo procedimento foi feito para a amostra tratada termicamente. Porém, não achamos uma região com grande densidade de nanopartículas e como o núcleo está menor, a resolução não ficou tão boa quanto a imagem dos QDs não tratados, como mostra a figura 10.

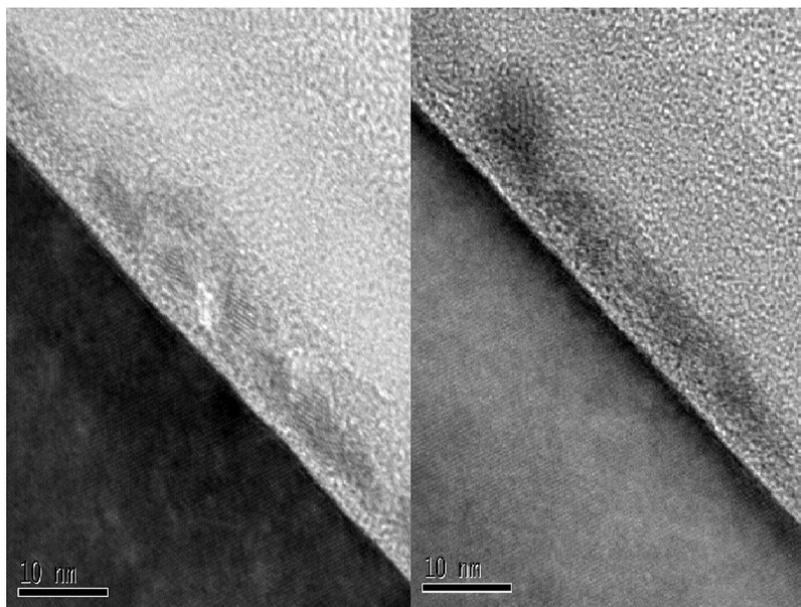


Figura 10: Imagem de TEM dos QDs de CdSe/ZnS depois do tratamento térmico

Apesar de termos uma quantidade muito baixa de QDs, fizemos a média do tamanho do diâmetro de cada QDs. O resultado foi em torno de 4.2 nm, entrando em desacordo com o valor obtido na fotoluminescência.

### 4.3 Caracterização Estrutural dos Quantum dots

Encontrado o diâmetro dos QDs e as quantidades elementares perdidas, partimos para a modelagem dos mesmos, utilizando o espectro experimental fornecido pelo MEIS junto com o programa PowerMeis. Para isso, realizamos um processo manual de otimização dos valores dos diâmetros nas simulações, através da criação de diferentes modelos, sempre visando encontrar os parâmetros da estrutura interna das nanopartículas, até obtermos o melhor ajuste entre os espectros resultantes de simulação e experimentais.

O primeiro passo, é passar o espectro 2D para o espectro de contagens por energia para um determinado ângulo fazendo uma soma dos espectros de uma região pequena de canais em ângulo em torno do ângulo desejado para obtermos uma boa estatística. A soma foi feita em 15 canais, o que corresponde a um intervalo de, aproximadamente, 0,8 graus.

Os experimentos de MEIS foram feitos com um feixe de  $\text{He}^+$  com 200 keV de energia, incidentes na direção normal à superfície da amostra.

Na análise, usamos dois ângulos diferentes ( $120^\circ$  e  $128^\circ$ ). Quando criamos um modelo, verificamos o ajuste entre experimento e simulação nos dois ângulos concomitantemente.

Para começar a fazer a caracterização dos QDs modificados termicamente, fizemos uma comparação entre o espectro experimental dos mesmos e o espectro simulado dos QDs não modificados termicamente.

O modelo obtido pelo PowerMeis para os QDs não modificados é consistente com as informações obtidas pelo fabricante. Através da figura 11, vemos que o espectro experimental das nanopartículas não tratadas termicamente e o modelo se ajustam perfeitamente.

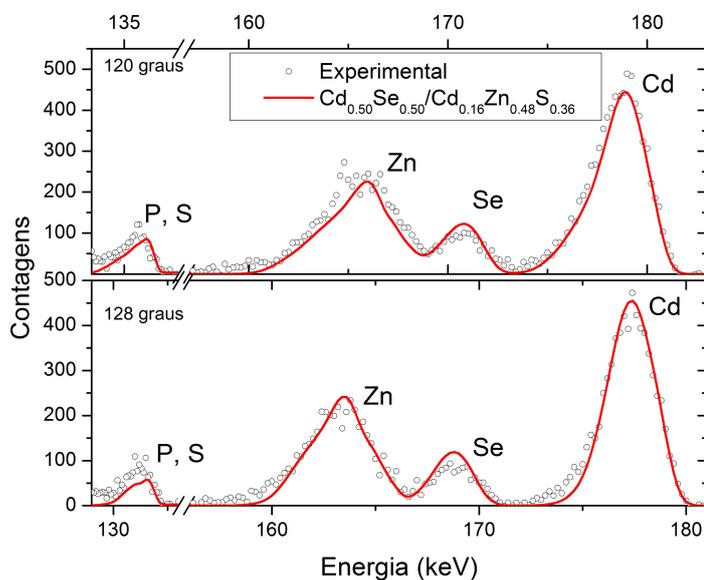


Figura 11: Espectro experimental e espectro obtido pelo programa PowerMeis dos QDs não modificados termicamente

De acordo com as informações obtidas pelo fabricante e com o que já foi discutido nas sessões 2 e 3, estas nanopartículas apresentam um núcleo com diâmetro de 5,2 nm composta por CdSe e uma casca de ZnS.

Na figura 12, apresentamos o modelo resultado pelo programa PowerMeis. O núcleo tem um diâmetro de 5,2 nm, composto por CdSe e uma casca composta por CdZnS, com um diâmetro de 1,5 nm.

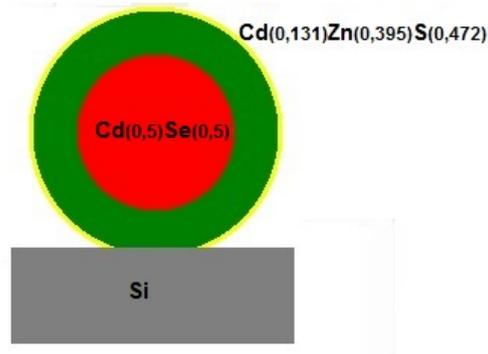


Figura 12: Modelo utilizado no PowerMeis para caracterizar as amostras de QD antes do tratamento térmico.

Pelo modelo obtido pelo PowerMeis, as concentrações encontradas estão na tabela 3.

Elemento	Concentração Elementar
Cd (núcleo)	0,5
Se (núcleo)	0,5
Cd (casca)	0,16
Zn (casca)	0,48
S (casca)	0,36

Tabela 3: Concentração elementar dos QD

Com o modelo dos QDs não tratados termicamente, comparamos com o espectro experimental dos QDs tratados, mudando apenas as concentrações (tabela 3) em relação às quantidades elementares perdidas (tabela 1). A figura 13 mostra a comparação feita.

É notável perceber a diferença entre os espectros. Todos os picos do espectro simulado estão deslocados para energias mais altas em relação ao experimental. Isso significa que os íons perdem energia antes de chegar na região onde o respectivo elemento está localizado, ou seja, o elemento está localizado em uma camada mais interna da estrutura.

Portanto, podemos dizer que houve uma diminuição no tamanho das nanopartículas. Também houve alteração na altura de todos os picos, indicando alteração nas concentrações elementares. Mesmo alterando o tamanho do núcleo e da casca, não conseguimos obter um bom ajuste, sendo necessário obter um novo modelo.

Ainda observando a figura 13, há deslocamento em todos os picos, porém, notamos que no pico do Zn, o deslocamento é bem menor em relação aos outros, indicando que o elemento Zn não está em uma camada mais interna da estrutura, em comparação com o espectro experimental.

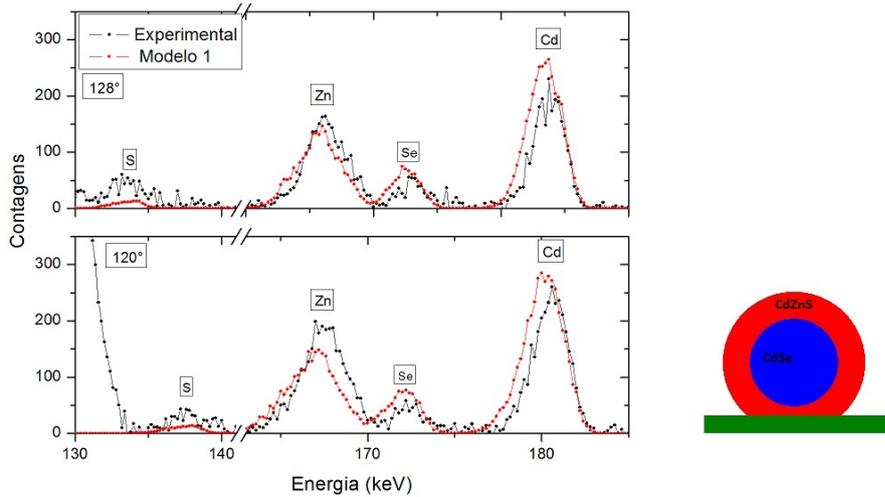


Figura 13: Modelagem dos *Quantum dots* na simulação do espectro de MEIS. O modelo é uma estrutura *core-shell*, com núcleo estequiométrico de CdSe e casca de CdZnS

Por causa desse detalhe, criamos um novo modelo onde haveria um núcleo estequiométrico de ZnS em torno da casca. Através da figura 14, notamos que o ajuste ficou melhor, porém, ainda seria necessário fazer alguma modificação. Nesse ajuste, ainda permanecemos com um núcleo de CdSe estequiométrico, com um diâmetro de 4,5 nm, e a casca de CdZnS, encontramos uma concentração de 0,2 para o cádmio, 0,35 para o zinco e 0,45 para o enxofre, com um diâmetro de 1,5nm.

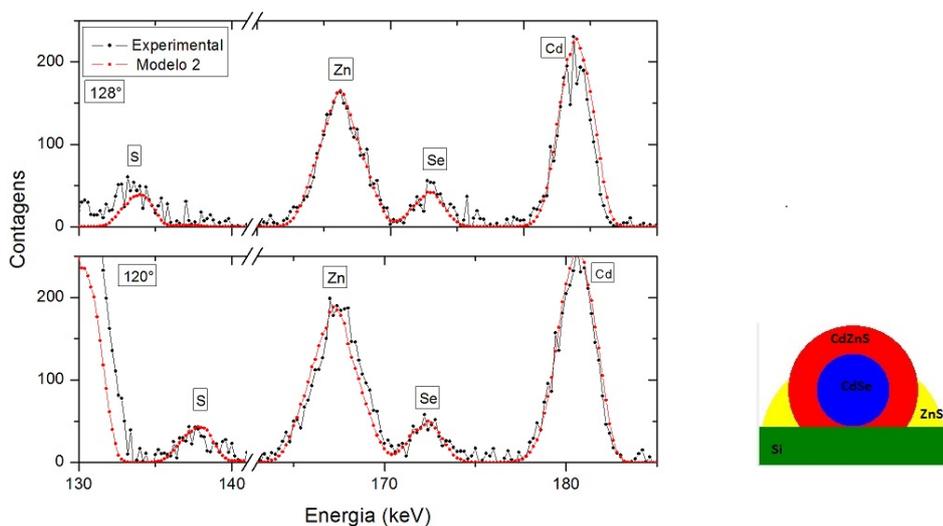


Figura 14: Espectro experimental e espectro simulado do modelo 2. Inserimos um núcleo esférico de ZnS em torno da casca.

Analisando a figura 14, vemos que o pico de Zn ainda apresenta um deslocamento. Resolvemos o problema modificando a forma do núcleo de ZnS ao redor da casca, deixando ele com a forma geométrica cilíndrica, tanto as concentrações e os diâmetros foram mantidos, de acordo com o modelo 2.

A figura 15 mostra que a pequena alteração na geometria do núcleo de ZnS resulta em um espectro diferente, principalmente para o ângulo menos rasante, o de  $128^\circ$ . Isso já era de esperar porque, de acordo com a simulação, os íons perderiam mais energia ao interagir com o núcleo de forma geométrica cilíndrica.

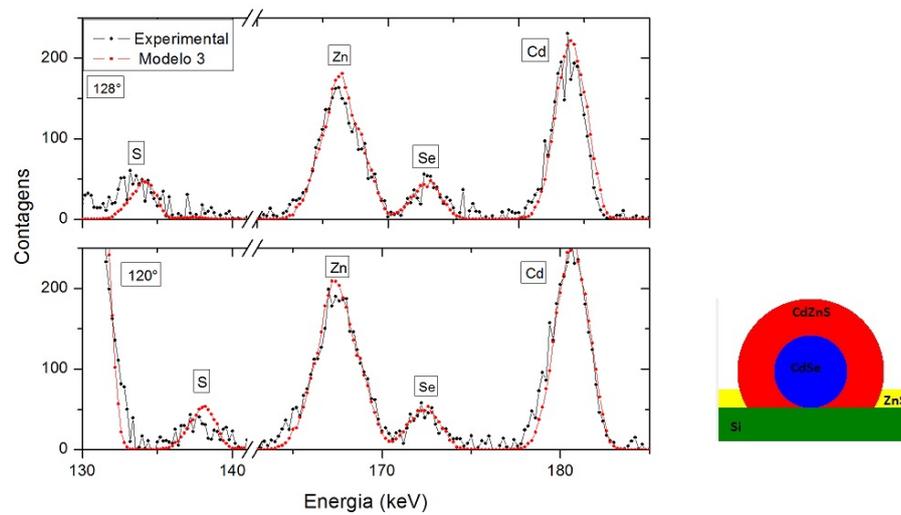


Figura 15: Espectro experimental e espectro simulado do modelo 3. Houve alteração apenas na forma geométrica do núcleo de ZnS, que agora apresenta uma forma cilíndrica.

O modelo 3 apresenta um melhor ajuste em relação aos outros modelos, porém, ainda é necessário fazer algumas modificações para que o ajuste fique ideal. É preciso levar em conta que há um deslocamento tanto no pico do zinco quanto no pico do cádmio.

Um novo modelo está em desenvolvimento. Até o momento, o modelo indica que houve uma redução do núcleo (que ainda permanece estequiométrico) para 4,2 nm. A casca de CdZnS manteve o mesmo diâmetro da não tratada, porém, com as concentrações menores, para o cádmio, a concentração foi de 0,2, o zinco obteve uma concentração de 0,35 e o enxofre de 0,45. O espectro gerado está na figura 16.

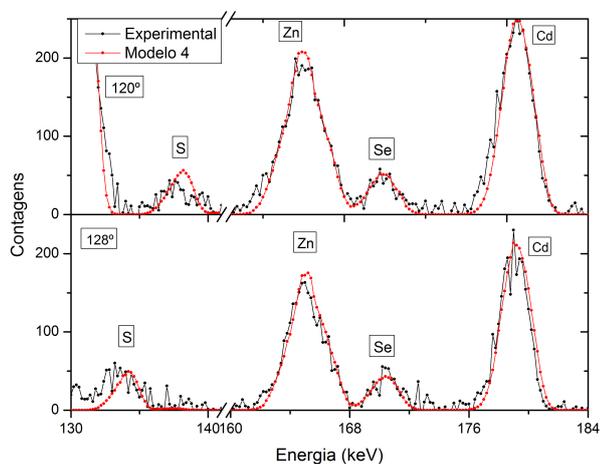


Figura 16: Espectro experimental e espectro simulado do modelo 4. Apenas modificamos as concentrações elementares e adicionamos uma núcleo de S em torno do núcleo de CdSe.

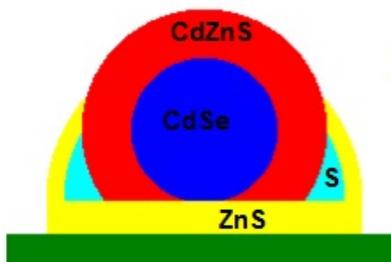


Figura 17: Modelo 4. Melhor modelo obtido pelo programa PowerMeis. O núcleo de CdSe permanece estequiométrico de CdSe, porém, houve redução nas concentrações de todos os elementos, houve uma adição de uma camada de enxofre em torno do núcleo.

Também incluímos um novo núcleo de enxofre, para tentar ajustar o pico do mesmo.

Apesar de não termos conseguido calcular a quantidade elementar dele, levamos em conta a redução de todas as concentrações elementares em relação à original. A figura 17 é o resultado do modelo gerado pelo PowerMeis.

## 5 Conclusão

No presente trabalho, discutimos a modificação estrutural e elemental dos QDs de CdSe/ZnS depois de tratados termicamente durante cinco minutos, a temperatura de 400°. Para compreender e analisar as modificações ocorridas, realizamos uma comparação com os mesmos QDs não tratados. Depois de termos obtido todas as informações necessárias, realizamos a caracterização estrutural dessas nanopartículas através da técnica MEIS e do programa PowerMeis.

A primeira técnica realizada foi a de RBS, já indicando a modificação na quantidade elemental. Esta redução de todos os elementos é notável apenas observando o espectro. O elemento que mais perdeu parte de sua quantidade foi o cádmio, podemos deduzir este fato comparando as áreas dos picos do espectro experimental antes e depois do tratamento térmico. Através do espectro simulado de MEIS obtido pelo programa PowerMeis, podemos constatar que houve uma redução maior de concentração de cádmio na casca.

Como o objetivo maior era entender o que havia ocorrido com o núcleo dos QDs, as técnicas de PL e TEM foram importantes para fazer solidificar a caracterização feita pelo MEIS e pelo programa PowerMeis. Através da técnica de PL, constatamos que houve uma redução no tamanho do núcleo pelo deslocamento do pico de emissão, de 612nm para 583nm. Como as nanopartículas são comercializadas, foi possível deduzir o tamanho do núcleo apenas usando uma tabela do fabricante, podemos constatar que o núcleo reduziu 2 nm do seu tamanho. Entretanto, pelas imagens obtidas pelo TEM, podemos notar que a modificação do núcleo foi de 1 nm.

O problema encontrado nesta última técnica é que não foi possível encontrar uma região com alta densidade de nanopartículas, apenas regiões com alguns aglomerados de nanopartículas. Mesmo tendo uma pequena quantidade de QDs presentes nas imagens, fizemos uma média com os núcleos visíveis na amostra (por causa da difração).

Ainda sobre a técnica de TEM, notamos que a imagem dos QDs não tratados termicamente apresentam uma forma esférica, como era de se esperar. Porém, nos QDs tratados termicamente, há uma modificação na estrutura nucleicas, é possível que em regiões onde os QDs estavam muito próximos uns dos outros, eles tenham se sobreposto durante o tratamento térmico, mas na imagem podemos ver que mesmo nessas regiões, os núcleos continuam independentes e apresentam um diâmetro menor que o original, em torno de 4,2 nm.

As técnicas de TEM e PL serviriam para dar sustentabilidade ao modelo obtido pelo PowerMeis, porém, há uma diferença no tamanho do núcleo obtido nas duas técnicas. Para tentar solucionar esse problema, serão realizadas novas medidas de PL para tentar entender se houve algum erro experimental na hora de obter o espectro de fotoluminescência.

Por fim, pela comparação dos espectros de MEIS, entre o experimento e um modelo computacional, é possível obter a informação da redistribuição dos elementos dentro dos *quantum dots*. Isso é feito variando no modelo teórico parâmetros como diâmetros, espessuras e estequiometrias até obter o melhor ajuste para mais de um ângulo de espalhamento. Encontramos um núcleo de CdSe com um diâmetro de 4,2 nm, esse valor coincide com

o obtido pela técnica de TEM. A casca de CdZnS manteve o mesmo diâmetro de 1,5 nm, porém, houve redução de todos os elementos presentes, principalmente do cádmio. Incluímos também um núcleo de enxofre em torno do núcleo de CdSe e uma camada de ZnS ao redor da base. Isso mostra que, além de ter ocorrido uma redução no tamanho do núcleo, a casca não permaneceu estável.

Neste trabalho, foi possível quantificar o núcleo, quanto à estequiometria e diâmetro e ainda foi possível observar uma redistribuição dos elementos ao redor do QD. Mostramos que, para conseguir realizar a caracterização da estrutura interna de nanoestruturas, é de suma importância associar a técnica MEIS com outras técnicas. Porém, a técnica tem suas limitações, uma delas é que, para fazer a caracterização, os elementos devem possuir picos bem separados no espectro de MEIS e que sejam mais pesados que os elementos que compõem o substrato. Logo, a técnica não é aplicável para qualquer tipo de nanoestrutura.

## Referências

- [1] LL Chang, Leo Esaki, and R Tsu. Resonant tunneling in semiconductor double barriers. *Applied Physics Letters*, 24(12):593–595, 1974.
- [2] N Akopian, U Perinetti, L Wang, A Rastelli, OG Schmidt, and V Zwiller. Tuning single gaas quantum dots in resonance with a rubidium vapor. *Applied Physics Letters*, 97(8):082103, 2010.
- [3] MA Reed, RT Bate, K Bradshaw, WM Duncan, WR Frensley, JW Lee, and HD Shih. Spatial quantization in gaas–algaas multiple quantum dots. *Journal of Vacuum Science & Technology B*, 4(1):358–360, 1986.
- [4] Wei-Kan Chu. *Backscattering spectrometry*. Elsevier, 2012.
- [5] I Konomi, S Hyodo, and T Motohiro. Simulation of meis spectra for quantitative understanding of average size, composition, and size distribution of pt–rh alloy nanoparticles. *Journal of Catalysis*, 192(1):11–17, 2000.
- [6] PL Grande, A Hentz, RP Pezzi, IJR Baumvol, and G Schiwietz. An analytical energy-loss line shape for high depth resolution in ion-beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 256(1):92–96, 2007.
- [7] H Matsumoto, K Mitsuhashi, A Visikovskiy, T Akita, N Toshima, and Y Kido. Au (core)/pd (shell) structures analyzed by high-resolution medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, 268(13):2281–2284, 2010.
- [8] Andrew R Haire, Johan Gustafson, Aoife G Trant, Timothy E Jones, Timothy CQ Noakes, Paul Bailey, and Christopher J Baddeley. Influence of preparation conditions on the depth-dependent composition of aupd nanoparticles grown on planar oxide surfaces. *Surface Science*, 605(1):214–219, 2011.
- [9] Johan Gustafson, Andrew R Haire, and Christopher J Baddeley. Depth-profiling the composition of bimetallic nanoparticles using medium energy ion scattering. *Surface Science*, 605(1):220–224, 2011.
- [10] MA Sortica, PL Grande, C Radtke, LG Almeida, R Debastiani, JF Dias, and A Hentz. Structural characterization of cdse/zns quantum dots using medium energy ion scattering. *Applied Physics Letters*, 101(2):023110, 2012.
- [11] Leonardo Mortati, Ivana Miletto, Gabriele Alberto, Giuseppe Caputo, and Maria Paola Sassi. Behaviour of fluorescence emission of cyanine dyes, cyanine based fluorescent nanoparticles and cdse/zns quantum dots in water solution upon specific thermal treatments. *Journal of fluorescence*, 21(3):929–936, 2011.

- [12] Jaehwan Chun, Wanyoun Yang, and Jong Sung Kim. Thermal stability of cdse/zns quantum dot-based optical fiber temperature sensor. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 538(1):333–340, 2011.
- [13] AI Ekimov, Al L Efros, and AA Onushchenko. Quantum size effect in semiconductor microcrystals. *Solid State Communications*, 56(11):921–924, 1985.
- [14] PM Petroff, AC Gossard, RA Logan, and W Wiegmann. Toward quantum well wires: Fabrication and optical properties. *Applied Physics Letters*, 41(7):635–638, 1982.
- [15] Evident Technologies. Quantum dot nanomaterials for research specification sheet, 2006. [Online; accessed 10-Novembro-2014].
- [16] Marcio José Mörschbacher. Estudo do crescimento de filmes de carbono sobre silício devido à irradiação com feixes de h e he. 2001.
- [17] Sylvan Rubin. Surface analysis by charged particle spectroscopy. *Nuclear Instruments and Methods*, 5(3):177–183, 1959.