

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL  
INSTITUTO DE FÍSICA  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM MICROELETRÔNICA

Bárbara Konrad

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE NANOESTRUTURAS DE Ag E Au  
SOB IRRADIAÇÃO DE ELÉTRONS**

Porto Alegre, RS

2019

**Bárbara Konrad**

**ESTUDO DA ESTABILIDADE DE NANOESTRUTURAS DE Ag E Au  
SOB IRRADIAÇÃO DE ELÉTRONS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do grau de **mestra em Microeletrônica**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Porto Alegre, RS  
2019

Bárbara Konrad

Estudo da Estabilidade de Nanoestruturas de Ag e Au sob Irradiação de Elétrons/  
Bárbara Konrad. – Porto Alegre, RS, 2019-  
76p. : il. (color.) ; 30 cm.

Orientador: Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Mestrado Acadêmico – Universidade Federal do Rio Grande do Sul  
Instituto de Física  
Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica, 2019.

1. Irradiação eletrônica. 2. Nanopartículas. 2. *Sputtering*. I. Paulo F. P. Fichtner.  
II. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. III. Instituto de Física. IV. Estudo da  
Estabilidade de Nanoestruturas de Ag e Au sob Irradiação de Elétrons.

**Bárbara Konrad**

**Estudo da Estabilidade de Nanoestruturas de Ag e Au Frente  
a Irradiação de Elétrons**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Microeletrônica da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do grau de **mestra em Microeletrônica**.

**Aprovado em 9 de maio de 2019.**



---

**Dr. Paulo F. P. Fichtner**

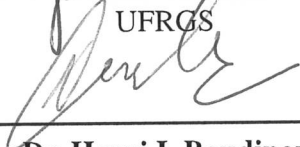
Orientador



---

**Dr. Gabriel Vieira Soares**

UFRGS



---

**Dr. Henri I. Boudinov**

UFRGS



---

**Dr. Lucio S. Dorneles**

UFSM

Porto Alegre, RS  
2019

*Àqueles que me ensinaram a trabalhar, meus pais.*

# AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de uma forma ou outra participaram da construção deste trabalho, afinal, "se eu vi mais longe, foi por estar sobre ombros de gigantes<sup>1</sup>". Agradeço, em particular:

- Ao meu orientador, prof. Paulo F. P Fichtner, pelas discussões e todo o conhecimento transmitido, paciência, incentivo, sugestões para execução dos experimentos e pelos esforços para encontrarmos respostas e compreendermos os resultados;
- À Mariana M. Timm por todos os ensinamentos desde a preparação de amostras até a análise dos resultados, pelas discussões e dicas, medidas de STEM-EDX em Montpellier e, sobretudo, pela amizade;
- Ao Zacarias E. Fabrim pela coorientação, pelas aulas de microscopia, dezenas de horas de irradiação e por todas as reuniões e discussões para encontrarmos respostas para este trabalho;
- Ao pessoal do Laboratório de Implantação Iônica, Agostinho, Leandro, Miro, Koválick e Eduardo pelas dicas, auxílios com as amostras e nos experimentos e pela solicitude/paciência com os meus tempos de máquina;
- Ao Centro de Microscopia e Microanálise, especialmente ao Rodolfo, Mateus, Ronei e Tao pelas ajudas e medidas com o MET200 e MEV Auriga, preparação de amostras e pelo bom convívio;
- Ao Laboratório de Conformação Nanométrica, especialmente ao Júlio e ao Teco pelas deposições;
- Ao Felipe F. Selau pela "mão" no RBS e pelas aulas de PowerMEIS;
- Ao prof. Johnny F. Dias e ao Deiverti Bauer pela ajuda com o micro-feixe/micro-RBS;
- Aos meus pais, Enei e Beatriz, pela compreensão e carinho, por permitir meus caminhos estranhos mesmo precisando assistir de longe; obrigada por me ensinarem sobre ter esforço e coragem; À Bety por escutar meus desesperos e à Manu pela solicitude;
- Aos meus colegas de grupo, Gabriel, Ju, Fran M., Fran T. e Ítalo pela sempre possibilidade de trocar de ideias e conhecimentos e pela amizade;
- Ao Gilmar e a Ana pela amizade e conselhos; também os colegas do mestrado e ao pessoal do prédio M2 pela amizade, companheirismo e café;
- A todos os professores com quem tive a oportunidade de aprender;
- À CAPES pelo apoio financeiro.<sup>2</sup>

---

<sup>1</sup> Issac Newton, 1675.

<sup>2</sup> O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

### ESTUDO DA ESTABILIDADE DE NANOESTRUTURAS DE Ag E Au SOB IRRADIAÇÃO DE ELÉTRONS

AUTORA: Bárbara Konrad

ORIENTADOR: Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

A formação e modificação de nanoestruturas têm atraído grande interesse acadêmico e tecnológico em função de suas possibilidades de aplicação e inovação. Portanto, técnicas que permitam produzir e trabalhar com essas estruturas são de grande importância para o desenvolvimento desta área de estudo e suas possíveis aplicações. A irradiação com feixes de elétrons oferece um meio para obter, modificar e manipular esses materiais, porém o uso da técnica, bem como o estudo e compreensão da interação dos elétrons com a matéria ainda precisam ser refinados. Este trabalho apresenta um estudo sobre a estabilidade e a formação de nanopartículas (NPs) de Au e Ag em substratos de  $Si_3N_4$  submetidos à irradiação com elétrons energéticos (120, 160 e 200 keV). As amostras, preparadas por implantação iônica e deposição catódica, foram caracterizadas por meio das técnicas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão. Os resultados mostram que a irradiação promove processos de nucleação, esferolização e crescimento de NPs de Au e apenas de esferolização e desbaste (*sputtering*) das NPs de Ag com dependência na energia do feixe de elétrons incidente. Os fenômenos observados são discutidos com base em efeitos de superfície e processos de *sputtering* induzidos pela irradiação eletrônica, bem como a influência das diferentes energias de irradiação em relação a seção de choque de deslocamento e na energia de ativação da difusão superficial dos elementos presentes nas amostras. Através de um modelo proposto para descrever a perda de material das NPs de Ag, foi estimada uma energia de deslocamento para este elemento:  $E_d^{Ag} = 3,25 \pm 0,28$  eV. Esta energia pode ser tratada como um parâmetro físico fundamental para NPs de Ag, pois, a partir de relações universais, outras quantidades físicas podem ser determinadas em função de  $E_d$ .

**Palavras-chave:** Irradiação eletrônica. Nanopartículas. *Sputtering*.

# ABSTRACT

## STUDY ON STABILITY OF Ag AND Au NANOSTRUCTURES UNDER ELECTRON IRRADIATION

AUTHOR: Bárbara Konrad

ADVISOR: Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

The formation and modification of nanostructures has been attracted remarkable academic and technological interest due to its possibilities of application and innovation. Therefore, techniques that allow to produce and manipulate these structures has great importance for the development of this area of study and possible applications. The electron beam irradiation provides a way to obtain, modify and manipulate these materials, but the use of this technique, as well the study and comprehension of the electron interactions with matter still needs to be refined. The present work is a study about the formation and stability of Au and Ag nanoparticles on samples of  $Si_3N_4$  submitted to energetic electron irradiation (120, 160 e 200 keV). The samples, prepared by ion implantation and sputtering, were characterized by Rutherford Backscatter Spectrometry (RBS) and Transmission Electronic Microscopy. The experimental results showed that the irradiation promotes processes of formation, spherolization and growth of Au nanoparticles (NPs) and processes of spherolization and sputtering of Ag NPs with dependence on the incident electron beam energy. The observed phenomena are discussed based on surface effects and sputtering processes induced by electron irradiation, as well as the influence of different irradiation energies on displacement cross sections and surface diffusion activation energy of the elements present in the samples. Through a proposed model to describe the Ag atoms loss from NPs, a displacement energy for this element was estimated:  $E_d^{Ag} = 3,25 \pm 0,28$  eV. This energy value can be treated as a fundamental physical parameter for Ag NPs, since, from universal relations, other physical quantities can be determined.

**Keywords:** Electron irradiation. Nanoparticles. Sputtering.



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Geometria de uma colisão clássica com transferência de energia entre um elétron acelerado e um núcleo atômico estático. . . . .	17
Figura 2.2 – Energia máxima ( $E_{max}$ ) transferida por espalhamento elástico de $180^\circ$ para vários elementos como função da energia do elétron incidente E (Adaptado de (EGERTON et al., 2010)). . . . .	18
Figura 2.3 – Geometria do espalhamento de uma partícula leve por um núcleo para (A) ângulo altos e (B) a $180^\circ$ (retroespalhamento). . . . .	20
Figura 2.4 – Comparativo entre as seções de choque de Rutherford (R) e McKinley–Feshbach–Mott (McF) calculadas para a Ag considerando os potenciais de deslocamento planar e esférico. . . . .	21
Figura 2.5 – Afinamento de uma amostra a partir da superfície de saída dos elétrons ( <i>sputtering</i> induzido pela irradiação). . . . .	22
Figura 3.1 – Membranas de $Si_3N_4$ de 100 nm (direita) e 50 nm (esquerda) de espessura. . . . .	23
Figura 3.2 – Espectros de micro-RBS de membranas com 200, 100 e 50 nm de $Si_3N_4$ e de membrana de 50 nm com 3 nm de Au depositado por <i>sputtering</i> . . . . .	24
Figura 3.3 – Micrografia de seção transversal ilustrando o filme de 100 nm de $Si_3N_4/Si$ . . . . .	25
Figura 3.4 – Vista transversal das distribuições de NPs de Ag produzidas por <i>sputtering</i> . a) Deposição de 1 nm e b) deposição de 3 nm. . . . .	27
Figura 3.5 – Vista planar das distribuições de NPs de Ag e Au produzidas por <i>sputtering</i> . a) Ag3nm e b) Au3nm. . . . .	27
Figura 3.6 – Perfil simulado via SRIM para implantação de Au (80 keV) em $Si_3N_4$ . . . . .	28
Figura 3.7 – Passos da preparação de amostras de seção transversal. . . . .	29
Figura 3.8 – Espectro de RBS obtido para amostra de $Si_3N_4/Si$ co-implantada com Au e Ag. . . . .	31
Figura 3.9 – Imagem esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão. . . . .	33
Figura 3.10–Representação esquemática de técnicas de contraste utilizadas nas observações no TEM. . . . .	35
Figura 3.11–Identificação em uma micrografia dos contrastes de imagem: elementos em foco, <i>underfocus</i> e franjas de Fresnel (borda esbranquiçada nas NPs em <i>underfocus</i> ). . . . .	35
Figura 3.12–Esquema para a irradiação de amostras em relação aos ecrãs do MET. . . . .	36
Figura 4.1 – Evolução observada da amostra Ag3nm irradiada com energia do feixe de 120 keV. . . . .	39
Figura 4.2 – Diâmetro médio das NPs da amostra Ag3nm sob irradiação de 120 keV. . . . .	39
Figura 4.3 – Número de NPs contabilizadas por imagem. . . . .	40
Figura 4.4 – Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (120 keV). . . . .	40

Figura 4.5 – NPs selecionadas para 120 keV. . . . .	41
Figura 4.6 – Curvas de NPs de diâmetros grande e pequeno. . . . .	41
Figura 4.7 – Difrações da amostra antes e depois da irradiação. . . . .	42
Figura 4.8 – Evolução observada na amostra Ag3nm irradiada com energia do feixe de 160 keV. . . . .	43
Figura 4.9 – Diâmetro médio das NPs da amostra Ag3nm sob irradiação de 160 keV. . . . .	43
Figura 4.10–NPs selecionadas para 160 keV. . . . .	44
Figura 4.11–Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (160 keV). . . . .	44
Figura 4.12–Difração da região irradiada (120 min) e micrografia em magnificação de 300.000 X de região dos furos. . . . .	45
Figura 4.13–Evolução observada na amostra Ag3nm irradiada com energia do feixe de 200 keV. . . . .	45
Figura 4.14–Diâmetro médio em função da fluência para a amostra Au3nm (200 keV). . . . .	46
Figura 4.15–Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (200 keV). . . . .	46
Figura 4.16–NPs selecionadas para 200 keV. . . . .	47
Figura 4.17–Micrografias da amostra Ag1nm irradiada com elétrons de 200 keV. . . . .	47
Figura 4.18–Micrografias da amostra Au3nm irradiada com elétrons de 200 keV. . . . .	48
Figura 4.19–Diâmetro médio em função da fluência para a amostra Au3nm (200 keV). . . . .	48
Figura 4.20–Au3nm - NPs selecionadas para 200 keV. . . . .	49
Figura 4.21–Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (200 keV). . . . .	49
Figura 4.22–Perfil de concentração por profundidade da amostra Au01. . . . .	50
Figura 4.23–Micrografias da amostra Au01 irradiada com 200 keV. . . . .	50
Figura 4.24–Diâmetro médio das NPs da amostra Au01 sob irradiação em 200 keV. . . . .	51
Figura 4.25–Difrações da amostra Au01. . . . .	51
Figura 4.26–Perfil de concentração por profundidade da amostra Ag01. . . . .	52
Figura 4.27–Micrografias da amostra Ag01 irradiada com 200 keV. . . . .	52
Figura 4.28–Diâmetro médio das NPs da amostra Ag01 sob irradiação em 200 keV. . . . .	53
Figura 4.29–Perfil de concentração por profundidade da amostra Ag02. . . . .	53
Figura 4.30–Micrografias da amostra Ag02 irradiada com 120 keV. . . . .	54
Figura 4.31–Diâmetro médio das NPs da amostra Ag02 sob irradiação em 120 keV. . . . .	54
Figura 4.32–Perfil de concentração por profundidade da amostra Ag02. . . . .	55
Figura 4.33–Micrografias da amostra AA01 irradiada com 200 keV. . . . .	55
Figura 4.34–Diâmetro médio das NPs da amostra AA01 sob irradiação com elétrons de 200 keV. . . . .	56
Figura 4.35–Difrações da amostra AA01. . . . .	56
Figura 4.36–Alta resolução de NP da amostra AA01 irradiada com elétrons de 200 keV. . . . .	57
Figura 4.37–EDX de nanopartícula gerada pela irradiação (200 keV) na amostra AA01. . . . .	57
Figura 4.38–EDX do centro à borda da região irradiada da amostra AA01. . . . .	58
Figura 5.1 – Diâmetro médio das NPs observado nas amostras implantadas (200 keV). . . . .	59

Figura 5.2 – Geometria do desbaste na superfície de saída dos elétrons. Ilustração do comportamento de uma amostra com implantação de Au irradiada a 200 keV. . . . .	60
Figura 5.3 – Geometria do desbaste na superfície de saída dos elétrons. Ilustração do comportamento de um filme de Ag irradiado a 200 keV. . . . .	62
Figura 5.4 – Seções de choque de deslocamento para átomos de Ag calculadas nas energias do feixe incidente de 120, 160 e 200 keV em função da energia de deslocamento $E_d$ . A linha preta corresponde a $E_d = E_{sub}$ . . . . .	63
Figura 5.5 – Diâmetro médio em função da fluência para a amostra Au3nm (200 keV). . . . .	63
Figura 5.6 – Diâmetro médio em função da fluência para 120, 160 e 200 keV. . . . .	64
Figura 5.7 – Ajuste dos pontos experimentais para energia de 160 keV. . . . .	66
Figura 5.8 – Ajuste dos pontos experimentais para energia de 200 keV. . . . .	66
Figura 5.9 – Seção de choque de deslocamento para prata avaliadas nas energias de 120, 160 e 200 keV, $E_{sub}$ e $E_d$ estimado através dos dados experimentais. . . . .	68
Figura 5.10–Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (120 keV). . . . .	69

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros do <i>sputtering</i> . . . . .	26
Tabela 2 – Amostras com Implantações de Íons . . . . .	29
Tabela 3 – Amostras Preparas por Deposição Catódica . . . . .	38
Tabela 4 – Energia máxima ( $E_{max}$ ) transferida por um elétron acelerado a átomos de Ag ou de Au . . . . .	61
Tabela 5 – $E_d$ para NPs selecionadas - 200 e 160 keV . . . . .	67
Tabela 6 – $E_d$ considerando a geometria das NPs no cálculo da função $A(\phi)$ - 200 e 160 keV . . . . .	67

# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> . . . . .	<b>13</b>
<b>2</b>	<b>INTERAÇÃO DOS ELÉTRONS COM A MATÉRIA</b> . . . . .	<b>16</b>
<b>3</b>	<b>TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> . . . . .	<b>23</b>
<b>3.1</b>	<b>Confecção das Amostras</b> . . . . .	<b>23</b>
3.1.1	Deposição de Filmes Finos/Nanopartículas por Pulverização Catódica ( <i>Sputtering</i> ) . . . . .	25
3.1.2	Implantação Iônica . . . . .	26
3.1.3	Amostras de Seção Transversal ( <i>Cross-section</i> ) . . . . .	29
<b>3.2</b>	<b>Técnicas de Análise</b> . . . . .	<b>30</b>
3.2.1	Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS e Micro-RBS) . . . . .	30
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão . . . . .	32
3.2.2.1	Irradiação com Elétrons . . . . .	35
<b>4</b>	<b>RESULTADOS</b> . . . . .	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Amostras Preparadas por Deposição Catódica</b> . . . . .	<b>38</b>
4.1.1	Amostra Ag3nm: Irradiação à 120 keV . . . . .	38
4.1.2	Amostra Ag3nm: Irradiação à 160 keV . . . . .	42
4.1.3	Amostra Ag3nm: Irradiação à 200 keV . . . . .	45
4.1.4	Amostra Ag1nm: Irradiação à 200 keV . . . . .	47
4.1.5	Amostra Au3nm: Irradiação à 200 keV . . . . .	47
<b>4.2</b>	<b>Amostras Produzidas por Implantação Iônica</b> . . . . .	<b>49</b>
4.2.1	Amostra Au01: Irradiação à 200 keV . . . . .	49
4.2.2	Amostra Ag01: Irradiação à 200 keV . . . . .	51
4.2.3	Amostra Ag02: Irradiação à 120 keV . . . . .	53
4.2.4	Amostra AA01: Irradiação à 200 keV . . . . .	54
<b>5</b>	<b>DISCUSSÕES</b> . . . . .	<b>59</b>
<b>5.1</b>	<b>Amostras Implantadas</b> . . . . .	<b>59</b>
<b>5.2</b>	<b>Amostras Depositadas</b> . . . . .	<b>61</b>
<b>5.3</b>	<b>Amostra co-implantada com Au e Ag</b> . . . . .	<b>70</b>
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES</b> . . . . .	<b>71</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b> . . . . .	<b>73</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Nanopartículas (NPs) e nanoestruturas em geral têm despertado grande interesse acadêmico e tecnológico devido suas propriedades singulares e potenciais aplicações. De dimensões da ordem de comprimentos de onda de excitações coletivas de elétrons e fônons, sistemas de nano-objetos costumam manifestar propriedades diferentes dos respectivos materiais massivos. Muitas dessas propriedades são dependentes do tamanho das partículas e podem ser controladas pela sua estrutura, composição ou material hospedeiro (MIRZAEI et al., 2017). Por exemplo, a variação do tamanho pode induzir efeitos de confinamento quântico distintos, modificando o espaçamento de energia entre os orbitais HOMO-LUMO (CLAYBORNE et al., 2011), provocar mudanças em propriedades elétricas dos materiais (RUFFINO et al., 2006) e em frequências de ressonância de plásmons (KELLY et al., 2003) e a diminuição da temperatura de fusão (PARK; LEE, 2008). Outras quantidades físicas como a temperatura de evaporação, temperatura de Debye, energia de ativação para difusão, energia de ligação e a energia de coesão apresentam a mesma dependência. Estudos como o de Vanithakumari e Nanda (2008) indicam que existe uma relação universal entre essas quantidades, responsáveis pelas propriedades observadas, e o inverso do raio das partículas, demonstrando, por exemplo, que a energia de coesão e a energia de evaporação possuem uma relação universal. Desta forma, se uma dessas quantidades é conhecida, todas as outras podem ser determinadas.

Aplicações para essas estruturas são encontradas na biotecnologia (KALELE et al., 2005; PANG et al., 2015), sensores e dispositivos luminescentes (QIN et al., 2017; NIZAMOGLU et al., 2007) e tecnologias da informação e energia (HAN et al., 2011; HOU et al., 2017; ETGAR et al., 2013). Um exemplo muito interessante é o transistor de elétron único, dispositivo que pode funcionar em altíssima frequência (da ordem de THz) com baixo consumo de energia (MAEDA et al., 2012). Este dispositivo, no geral, se baseia no fenômeno de tunelamento de um elétron através de finas camadas de óxido que conectam o dreno e a fonte a uma NP metálica ou semicondutora central. A resposta deste dispositivo é quantizada e o mesmo é ativado quando diferenças de potencial dreno-fonte-gate modificam localmente (na NP) a altura do topo da banda de condução, permitindo ou não a passagem de corrente. Técnicas atuais permitem ainda produzir nanoestruturas com formatos especiais como prismas e NPs caraço-casca (XUE et al., 2007; GAWANDE et al., 2015). Com vistas na ampla aplicabilidade desses nano-objetos, faz-se fundamental conhecer e dominar suas propriedades, comportamento e técnicas de síntese e manipulação.

Devido à dependência das propriedades químicas e físicas com as dimensões das nanopartículas, torna-se evidente que a estabilidade em tamanho de um sistema nanoestruturado é uma questão fundamental. São conhecidas tanto rotas químicas (PANÁCEK et al., 2006) quanto rotas físicas (deposição e tratamentos térmicos) de produção de NPs. Em especial, nanoestruturas e aglomerados atômicos embebidos em substratos sólidos (MIRZAEI et al.,

2017; RUFFINO et al., 2009) costumam abordar a formação e modificação de nano-objetos em termos processos termodinâmicos ativados por tratamentos térmicos: difusão atômica seguida de reações de nucleação e crescimento de aglomerados, crescimento sustentado pelo campo de soluto e crescimento competitivo. Diferentemente dos processos térmicos, a irradiação por partículas energéticas (elétrons, íons ou nêutrons) pode produzir deslocamentos atômicos em temperaturas muito mais baixas (LI; ZHANG, 2010; PENNINKHOF et al., 2006; TIMM, 2015; FABRIM, 2018). Se o processo de irradiação não afeta significativamente os potenciais químicos da matriz alvo, as características termodinâmicas básicas podem não ser afetadas e, portanto, os deslocamentos atômicos induzidos por irradiação podem seguir o mesmo comportamento dos deslocamentos induzidos termicamente. Isso possibilita a exploração de novas rotas para sintetizar ou ajustar as propriedades dos sistemas de nano-objetos. Uma dessas rotas é a irradiação com elétrons.

Rotas químicas ativadas por irradiação de elétrons evidenciam ser possível produzir NPs de Ag, porém, contraintuitivamente, com o aumento da fluência as partículas sintetizadas passam a diminuir em vez de aumentar seu volume conforme seria esperado em rotas tradicionais, onde essa variável sempre aumenta no decorrer de um processo (BOGLE; DHOLE; BHORASKAR, 2006; LI; ZHANG, 2010). Técnicas como a microscopia eletrônica de transmissão permitem não apenas que se compreenda melhor os efeitos que a irradiação por elétrons pode causar em estruturas sólidas, mas também fornecem um meio de observar em tempo real os efeitos dessas irradiações. Experimentos como os de Timm et al. (2017) demonstraram que NPs de Au podem ser nucleadas e crescidas a partir de distribuições atômicas produzidas por implantação iônica em substratos sólidos submetidos à irradiação com o feixe de elétrons de um MET (energias de 80 a 300 keV). Cherns, Minter e Nelson (1976) mostraram que é possível investigar os processos de desbastamento (*sputtering*) de átomos superficiais de filmes finos de Au expostos a elétrons energéticos (0,4 - 1,5 MeV) de um MET. Chen et al. (2014), Zheng et al. (2012) e Evans et al. (2011) estudaram não apenas a formação como a dinâmica e a manipulação de NPs de Au e de PbS nucleadas em meio aquoso *in situ* em microscópios de transmissão. Klimenkov, Matz e Borany (2000), através do estudo de aglomerados de Ge embebidos em matrizes de sílica (SiO<sub>2</sub>) irradiados com elétrons de 200 e 300 keV, sugerem que as modificações observadas nas NPs estão diretamente relacionadas à densidade de corrente do feixe que incide na amostra.

Além dos trabalhos citados, são encontrados na literatura outros exemplos do uso de feixes de elétrons e de outras partículas como uma técnica bastante versátil para produzir, modificar e manipular nano-objetos. Contudo, os resultados desses estudos são bastante distintos, indicando que o conhecimento nesta área ainda não está bem estabelecido. Ainda não existem modelos gerais que consigam prever a evolução microestrutural dos sistemas submetidos à irradiação em função dos parâmetros da irradiação.

A irradiação de partículas carregadas também está presente em ambientes externos ao laboratório. Um caso é a própria atmosfera terrestre, onde partículas oriundas de erupções solares são confinadas e aceleradas no Cinturão de Van Allen (CHEN; REEVES; FRIEDEL, 2007).

Partículas aceleradas como prótons, nêutrons e núcleos atômicos, elétrons, pósitrons e fótons gamas de origem cósmica também podem interagir com elementos da atmosfera originando os "chuveiros de partículas", cujos produtos (e.g. elétrons e múons) podem alcançar a superfície da Terra (LATTES; OCCHIALINI; POWELL, 1947). Reações em reatores nucleares também geram íons, elétrons, prótons e fótons gama. Assim, a compreensão dos efeitos da irradiação com partículas energéticas pode ser de grande importância para a prevenção da degradação de sistemas nanoestruturados expostos à ambientes agressivos por irradiação.

O presente trabalho aborda o estudo dos processos de nucleação, crescimento, estabilidade e desbaste (*sputtering*) de sistemas de nanopartículas de Ag e Au em filmes finos de nitreto de silício ( $Si_3N_4$ ) submetidos à irradiação de elétrons. Contrastando com estudos recentes onde feixes de elétrons são utilizados para a síntese de NPs (ASSIS et al., 2019; BRUNOV et al., 2014), este trabalho explora tanto a dissolução de partículas como modificações de forma induzidas pela irradiação, tendo como objetivo identificar quais são os mecanismos atômicos ativados pela irradiação. Os experimentos de irradiação são realizados com elétrons energéticos acelerados a energias de 120, 160 e 200 keV. As amostras utilizadas, filmes finos e membranas autoportantes de  $Si_3N_4$ , foram preparadas por duas técnicas: i) deposição catódica e; ii) implantação iônica. A caracterização das amostras foi feita através de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e microscopia eletrônica de transmissão. As irradiações foram realizadas no mesmo microscópio eletrônico de transmissão (MET) utilizado para a caracterização, propiciando a observação em tempo real dos efeitos causados pela irradiação. Os resultados obtidos são discutidos considerando os processos de deslocamento atômico produzidos por interações elásticas entre os elétrons incidentes e os átomos do alvo. Nesses processos é incluído o desbaste de átomos da superfície. Este estudo introduz um modelo fenomenológico para o processo de desbaste que leva a diminuição de tamanho e a eventual dissolução de NPs. Com base neste modelo é possível estimar a energia transferida em processos de colisões elásticas que "arrancam" os átomos de superfície da NPs individuais e, assim, obter informações sobre sua coesão atômica.

A seguir, brevemente discute-se a física envolvida na interação dos elétrons com a matéria bem como as aproximações mais adequadas para tratar os resultados deste trabalho (Cap. 2). No Cap. 3 são apresentados os principais métodos e procedimentos experimentais empregados na elaboração deste estudo. O Cap. 4 apresenta e interpreta os resultados experimentais obtidos e enquanto o Cap. 5 discute esses resultados com base em um modelo fenomenológico e as principais conclusões e perspectivas deste trabalho.



## 2 INTERAÇÃO DOS ELÉTRONS COM A MATÉRIA

Elétrons acelerados em direção à uma matriz-alvo tendem a interagir eletrostaticamente com os átomos desse material através de forças descritas pela Lei de Coulomb. Essa interação pode ser tratada como uma colisão entre partículas baseada nos conceitos de conservação de energia e momento, ou então como espalhamento de ondas descrito pela mecânica quântica. Como os elétrons possuem velocidades muito altas, o estudo dessas colisões requer tratamento relativístico. Os átomos de um material exposto a um feixe de elétrons atuam como centros espalhadores: elétrons, com carga elementar  $-e$  e massa  $\sim 10^{-27}$  g, ou núcleos, de carga proporcional ao número atômico  $Z$  ( $Ze$ ) e massa significativamente maior que a do elétron ( $M_n \sim 10^{-22}$  g). Os elétrons incidentes perdem a maior parte de sua energia ao interagir com nuvens eletrônicas do material alvo, visto que existem muito mais elétrons do que núcleos.

As interações entre os elétrons incidentes e os elétrons ou núcleos do alvo originam fenômenos diferentes e independentes. Nas interações elétron-elétrons o espalhamento é inelástico e pode causar ionizações, excitações eletrônicas e de plásmons. Esse tipo de processo pode originar efeitos de radiólise, que causam instabilidades atômicas através da quebra de arranjos e ligações químicas. A radiólise é predominante em materiais isolantes e orgânicos. Em condutores e semicondutores a alta densidade e mobilidade dos elétrons suprime os efeitos dessas colisões entre elétrons. A probabilidade de que espalhamentos inelásticos ocorram (seção de choque inelástica) diminui com o aumento da energia do feixe de elétrons e aumenta com o aumento do número atômico do alvo.

Nas interações elétron-núcleo o espalhamento é elástico e pode provocar excitações de fônons, deslocamentos atômicos (*knock-on displacements*) e espalhamento em altos ângulos dos elétrons incidentes. Se a energia transferida na interação for suficientemente alta, pode ocorrer a remoção de um átomo de sua posição de equilíbrio, ou seja, desbastamento da superfície do material alvo (*sputtering*). O *sputtering* pode ocorrer tanto na superfície de entrada quanto na superfície de saída dos elétrons. Se altas densidades de corrente do feixe de elétrons forem atingidas, modificações microestruturais irreversíveis no material podem ser causadas pelos deslocamentos atômicos.

Um átomo só poderá ser deslocado de sua posição de equilíbrio se o elétron incidente penetrar suficientemente próximo ao núcleo e for desacelerado eletrostaticamente, transferindo certa quantidade de energia à este núcleo. Este processo conserva energia e momento e é chamado de colisão elástica incoerente. O elétron interage com um único núcleo atômico neste evento. Por outro lado, colisões elásticas coerentes (efeitos de difração) ocorrem quando a interação se dá com muitos átomos ao mesmo tempo e não há perda de energia.

Para determinar a energia transferida por um elétron energético a um núcleo, leva-se em conta a conservação de energia e momento e que, como a diferença de massa entre os dois é muito grande, a transferência de energia é pequena. Sendo assim, a transferência de momento

ocorre essencialmente devido à mudança de direção do elétron. As leis de conservação dizem que um elétron que é espalhado pelo campo de um núcleo atômico em um ângulo  $\theta$  de sua direção original deve transferir uma certa quantidade de energia  $E_n$  para o átomo. A Figura 2.1 ilustra classicamente a colisão onde essas quantidades são conservadas.

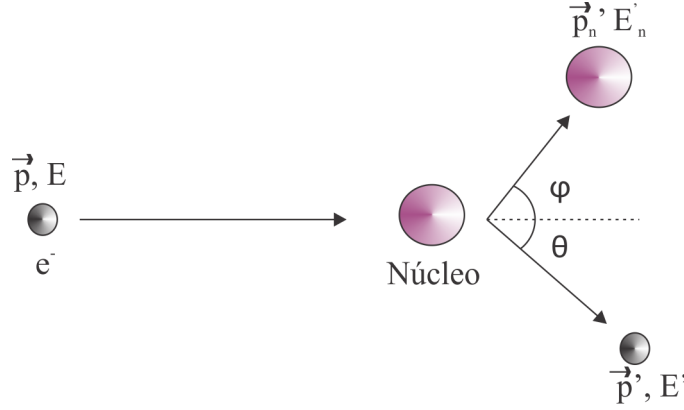


Figura 2.1 – Geometria de uma colisão clássica com transferência de energia entre um elétron acelerado e um núcleo atômico estático.

Sejam  $\vec{p}$  e  $E$  o momento e a energia iniciais do elétron incidente e  $\vec{p}'$  e  $E'$  seu momento e energia após a interação com um núcleo atômico em repouso. Se a energia transferida for suficiente para deslocar o átomo, este seguirá uma trajetória em um ângulo  $\varphi$  com energia  $E'_n$  e momento  $p'_n$ . Por conservação,

$$\vec{p} = \vec{p}' + \vec{p}'_n \quad (2.1)$$

$$E = E' + E'_n \quad (2.2)$$

Tomando o quadrado da Eq. 2.1 e resolvendo-a para  $p'^2_n$  obtém-se:

$$p'^2_n = p^2 + p'^2 - 2pp' \cos \theta. \quad (2.3)$$

Na coluna de um microscópio eletrônico de transmissão, um elétron pode chegar a velocidades da ordem de  $0,7c$ , onde  $c$  é a velocidade da luz. Desta forma, ele deve ser tratado como uma partícula relativística, para a qual o momento linear é descrito por

$$p = \sqrt{2m_0E(1 + E/2E_0)} = \frac{1}{c} \sqrt{2EE_0 + E^2} \quad (2.4)$$

onde  $E_0 = m_0c^2$  é a energia de repouso do elétron e  $m_0$  sua massa de repouso. O momento de um núcleo de massa  $M$  após a colisão pode ser descrito classicamente,

$$p'_n = \sqrt{2ME'_n}. \quad (2.5)$$

Reescrevendo a Eq. 2.2 para  $E'$  e sabendo que a energia transferida por um elétron para um núcleo é muito pequena se comparada à energia inicial do feixe de elétrons, pode-se fazer a seguinte aproximação:

$$E' = E - E'_n \approx E. \quad (2.6)$$

Substituindo (2.4) e (2.5) na expressão (2.3) e empregando a aproximação (2.6), encontra-se:

$$E'_n = \frac{2E}{Mc^2}(2E_0 + E) \sin^2\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (2.7)$$

Quando  $\theta = 180^\circ$ , a colisão é frontal, o elétron é retroespalhado e a energia transferida é máxima (CHERNS; MINTER; NELSON, 1976; EGERTON et al., 2010)):

$$E'_n = E_{max} = \frac{2E}{Mc^2}(2E_0 + E) \quad (2.8)$$

Nota-se que  $E_{max}$  aumenta se a energia inicial do elétron  $E$  aumentar, mas diminui caso a massa do átomo ( $M$ ) aumente. A Figura 2.2 mostra o gráfico de valores de  $E_{max}$  para diferentes elementos calculados utilizando a Eq. 2.8 com valores típicos de energia do feixe de elétrons.

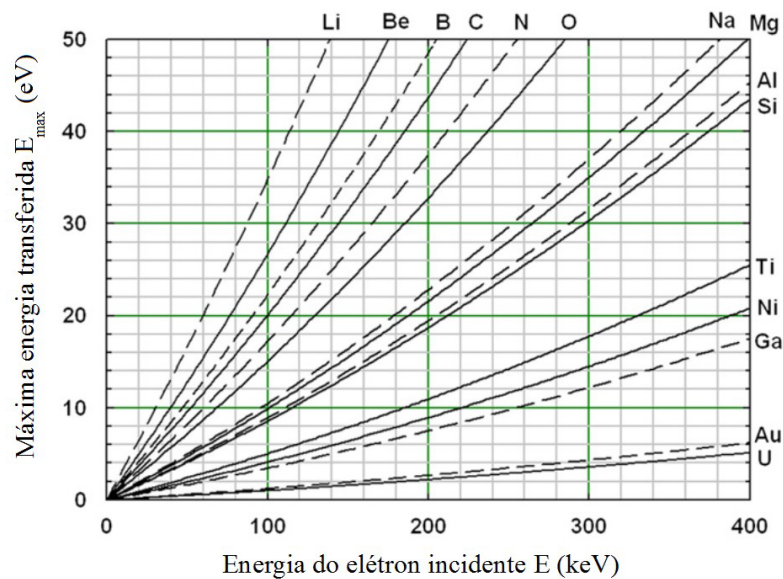


Figura 2.2 – Energia máxima transferida por espalhamento elástico de  $180^\circ$  para vários elementos como função da energia do elétron incidente  $E$  (Adaptado de Egerton et al. (2010)).

Para que um elétron remova permanentemente um átomo de sua posição de equilíbrio é necessário que a energia transferida na colisão seja maior ou igual a uma energia mínima, chamada de energia de deslocamento,  $E_d$  (*displacement energy*). Se a energia transferida durante a colisão ( $E'_n$ ) for menor que  $E_d$ , o átomo atingido irá apenas vibrar em torno sua posição de equilíbrio. Esta vibração atingirá os átomos vizinhos e energia em forma de calor será gerada.

A energia de deslocamento possui dependência com potencial a que os átomos da amostra estão submetidos, como o estado químico (ligações) que esses átomos se encontram, e com a direção da colisão entre as partículas. Estima-se na literatura que o valor de  $E_d$  seja, inicialmente, igual a energia de sublimação ( $E_s$ ) para átomos na superfície. Para a maioria dos metais isto representa algo em torno de 3 a 9 eV (WAS, 2007). Átomos no interior de um material possuem o dobro de ligações químicas, logo seria necessário no mínimo o dobro desta energia para deslocá-los.

Se a energia máxima  $E_{max}$  exceder a energia de deslocamento  $E_d$  de um material, espalhamentos de alto ângulo poderão deslocar átomos de suas posições de equilíbrio ou mesmo arrancá-los da superfície do material. A energia mínima  $E_{min}^{th}$  (*threshold energy*) que um elétron precisa ter para provocar esses deslocamentos é encontrada quando  $E_{max} = E_d$ . Levando  $E_d$  para a Eq. 2.8 obtém-se:

$$E_d = \frac{2E_{min}^{th}}{Mc^2}(2E_0 + E_{min}^{th}). \quad (2.9)$$

$$\Rightarrow E_{min}^{th} = E_0 \left[ \left( 1 + \frac{M}{2m_0} \frac{E_d}{E_0} \right)^{1/2} - 1 \right] \quad (2.10)$$

Sabe-se que  $E_0 = m_0c^2 = 511 \text{ keV}$  e que  $M/(2m_0^2c^2) = A/(561 \text{ eV})$ , com A o número de massa. Logo,

$$E_{min}^{th} = (511 \text{ keV}) \left[ \left( 1 + \frac{AE_d}{(561 \text{ keV})} \right)^{1/2} - 1 \right]. \quad (2.11)$$

Conhecidas as energias máxima e mínima, pode-se determinar a probabilidade de que um evento de colisão seguido de deslocamento atômico aconteça. Essa probabilidade é descrita pela seção de choque de deslocamento  $\sigma_d$  (*displacement crosssection*) para um elemento. Pensando na estrutura de um átomo, em uma colisão elástica o elétron incidente pode ser defletido pela nuvem eletrônica e espalhado em baixos ângulos. Se um elétron atravessar a nuvem eletrônica e aproximar-se do núcleo, ele será atraído pelo núcleo e poderá ser defletido em ângulos maiores (Fig. 2.3 - "A") ou mesmo ser retroespalhado (Fig. 2.3 - "B").

Neste trabalho apenas o espalhamento de elétrons pelos núcleos atômicos será considerado, ou seja, serão tratados apenas espalhamentos em altos ângulos. A seção de choque para estes eventos pode ser obtida a partir de um analogia com o experimento de espalhamento de partículas  $\alpha$  por uma folha fina de ouro de Ernest Rutherford. A expressão para a seção de choque diferencial de um espalhamento de alto ângulo causado por um núcleo obtida por Rutherford é dada por:

$$\left( \frac{d\sigma}{d\theta} \right)_R = \frac{Z^2 r_0^2}{4} \left[ \frac{2\pi \sin \theta}{\sin^4 \theta/2} \right] \quad (2.12)$$

onde  $r_0 = (4\pi\epsilon_0)^{-1}(e^2/m_0c^2) = 2,81794 \text{ fm}$  é o "raio clássico" do elétron (EGERTON et al., 2010). Esta expressão desconsidera a blindagem que a nuvem eletrônica produz em torno

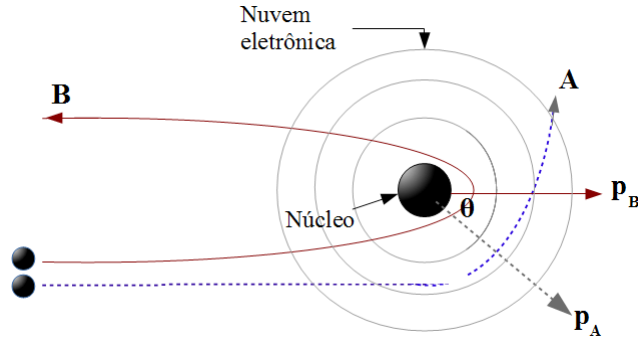


Figura 2.3 – Geometria do espalhamento de uma partícula leve por um núcleo para (A) ângulo altos e (B) a  $180^\circ$  (retroespalhamento).

do núcleo. A presença da blindagem implica em um núcleo menos positivo para a partícula incidente e em uma seção de choque diferencial menor, o que acarreta em menos espalhamentos. Esse efeito de blindagem é importante quando a partícula passa longe do núcleo, ou seja, o caso dos espalhamentos de baixo ângulo.

Para elétrons relativísticos, a seção de choque diferencial de Rutherford (Eq. 2.12) recebe o fator de correção  $F$  (com  $v$  a velocidade dos elétrons):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\theta}\right)_R = F \frac{Z^2 r_0^2}{4} \left[ \frac{2\pi \sin \theta}{\sin^4 \theta/2} \right], \quad (2.13)$$

$$F = \left( \frac{1 - v^2/c^2}{v^4/c^4} \right) = \left( \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} \right).$$

Integrando esta expressão para valores de perda de energia entre uma energia mínima transferida,  $E_{min}$ , e  $E_{max}$  (ou sobre o ângulo de espalhamento  $\theta$ ), chega-se a uma estimativa da equação para a seção de choque de deslocamento:

$$\sigma_d = \pi F Z^2 r_0^2 \left[ \frac{E_{max}}{E_{min}} - 1 \right] \quad (2.14)$$

Para elementos leves,  $Z < 28$ , pode-se usar a representação de Mott para a seção de choque, que inclui os efeitos do momentum magnético do elétron (spin), aliada a aproximação de McKinley–Feshbach (EGERTON, 2011). Já para elementos pesados ( $Z > 28$ ) a própria seção de choque não blindada de Rutherford fornece a aproximação mais adequada. Apenas a seção de choque não blindada de Rutherford será utilizada neste trabalho ( $Z_{Ag} = 47$  e  $Z_{Au} = 79$ ), portanto a expressão para a seção de McKinley–Feshbach-Mott não será apresentada.

Para determinar  $\sigma_d$  deve-se levar em conta dois tipos de potenciais que prendem um átomo a uma matriz: i) se a energia mínima  $E_{min}$  para promover o *sputtering* de um átomo da superfície for tomada igual a energia de deslocamento,  $E_{min} = E_d$ , assume-se que os átomos da vizinhança podem refletir qualquer componente paralela a superfície do momento transferido. Logo o potencial de escape em torno do átomo é esférico e seu deslocamento depende apenas da energia transferida, não do ângulo de incidência dos elétrons; ii) se o potencial de escape for

tratado como um degrau de energia na superfície a ser ultrapassado, então apenas a componente do momento  $\sqrt{2ME_n'} \cos \varphi$  perpendicular a superfície será utilizada para ultrapassar a barreira de potencial ( $E_{min}^{th}$  passa a depender do ângulo de incidência). Para um átomo ser arrancado de uma superfície neste potencial planar, será necessária uma energia mínima de  $E_{min} = \sqrt{E_d E_{max}}$  (EGERTON et al., 2010).

A Figura 2.4 mostra um comparativo entre as seções de choque de Rutherford (R) e McKinley–Feshbach–Mott (McF) calculadas para o elemento Ag, considerando ambos os potenciais de escape aplicados na Eq. 2.14,  $E_{min} = E_d$  (esférico) e  $E_{min} = \sqrt{E_d E_{max}}$  (planar). Segundo Egerton et al. (2010), o potencial esférico oferece boa aproximação para o *sputtering* de átomos na superfície de entrada dos elétrons e para átomos adsorvidos uma superfície e o potencial planar descreve bem o *sputtering* de átomos embebidos na superfície de saída dos elétrons. Através do gráfico nota-se que o potencial planar diminui as seções de choque. A Fig. 2.5 ilustra o processo de afinamento de uma amostra ocasionado pelo *sputtering* induzido pela irradiação de elétrons.

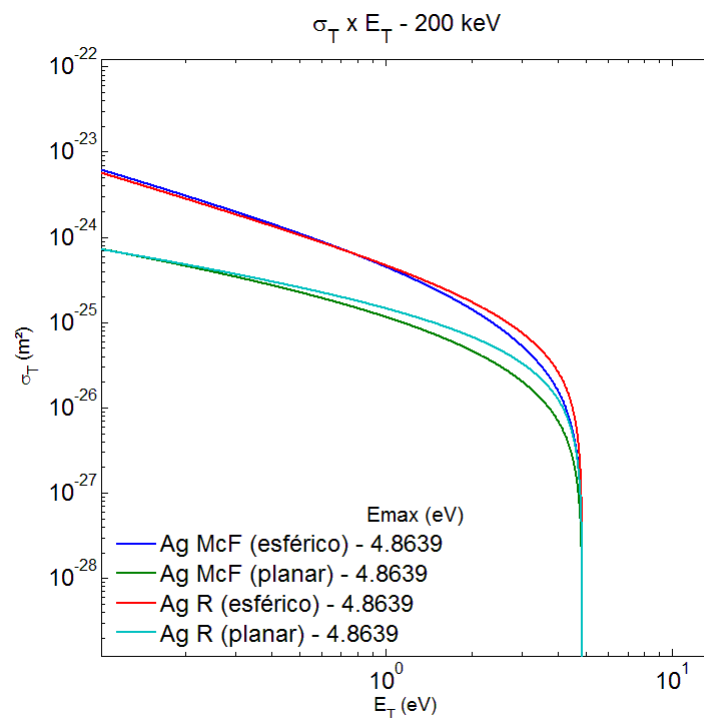


Figura 2.4 – Comparativo entre as seções de choque de Rutherford (R) e McKinley–Feshbach–Mott (McF) calculadas para a Ag considerando os potenciais de deslocamento planar e esférico.

Outros processos também podem provocar o deslocamento de átomos da superfície de um material. Um deles ocorre com energia menor que a energia mínima de deslocamento devido a presença de impurezas mais leves que o material da matriz alvo. Por exemplo, se um átomo como o H for a impureza, ele pode receber uma quantidade grande de energia de um elétron incidente e, ao ser deslocado e colidir com outro átomo da matriz, provocar o deslocamento do átomo na sequência. Outro processo é a difusão induzida por radiação (*radiation-induced*

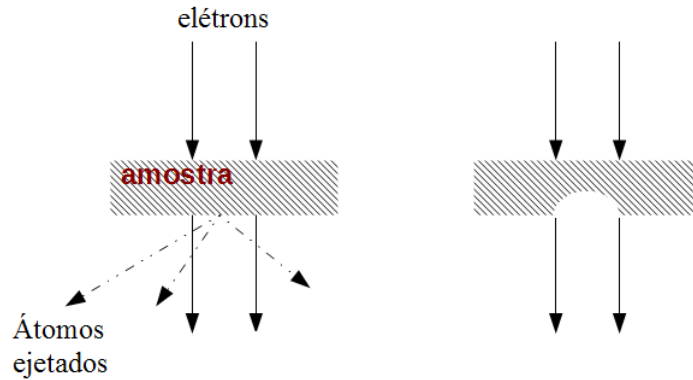


Figura 2.5 – Afinamento de uma amostra a partir da superfície de saída dos elétrons (*sputtering* induzido pela irradiação).

*diffusion*) (BANHART, 1999), que possui efeitos análogos aos da difusão térmica e pode levar à difusão dos átomos do material mesmo se energias menores do que a mínima forem transferidas.

A radiólise também pode causar deslocamentos atômicos, porém como um processo secundário. As excitações causadas pelas colisões inelásticas elétron-elétron podem ser convertidas em momento ao promover a quebra de uma ligação, formando radicais ou íons. Para que esses produtos da radiólise provoquem deslocamentos atômicos é necessário que a energia depositada no processo de colisão seja tão grande quanto a energia necessária para deslocar um átomo. A seção de choque de radiólise para elétrons relativísticos capazes de provocar deslocamentos é dada por (CSENCISITS; GRONSKY, 1987):

$$\sigma_R = \frac{8\pi a_0^2 U_R^2}{E_0} \frac{Z}{E_d \beta^2} \zeta \quad (2.15)$$

onde  $U_R$  é a constante de Rydberg,  $a_0$  é o raio de Bohr e  $\zeta$  (fator de eficiência) denota a probabilidade de que ocorra rearranjo estrutural para cada evento de ionização. A seção de choque de radiólise diminui com o aumento da energia do feixe por ser inversamente proporcional ao quadrado da velocidade do elétron incidente, através do termo de velocidade relativística  $\beta$ . Portanto, este é um processo dominante em irradiações de baixa energia.

### 3 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste trabalho foram empregadas diferentes técnicas e procedimentos experimentais para produzir e analisar as amostras. Para a confecção das amostras foram utilizadas técnicas de deposição catódica, implantação iônica e os procedimentos para confecção de amostras de seção transversal. Para as análises foram utilizadas as técnicas de Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão.

#### 3.1 CONFEÇÃO DAS AMOSTRAS

Membranas autoportantes de Nitreto de Silício com espessuras de 50 e 100 nm (Figura 3.1) constituíram o material de base para a confecção das amostras levadas às irradiações com feixe de elétrons. Filmes de  $Si_3N_4$  (100 nm) depositado sobre silício (*wafer*) também foram usados como um material robusto para técnicas como RBS e para a preparação de amostras de seção transversal.

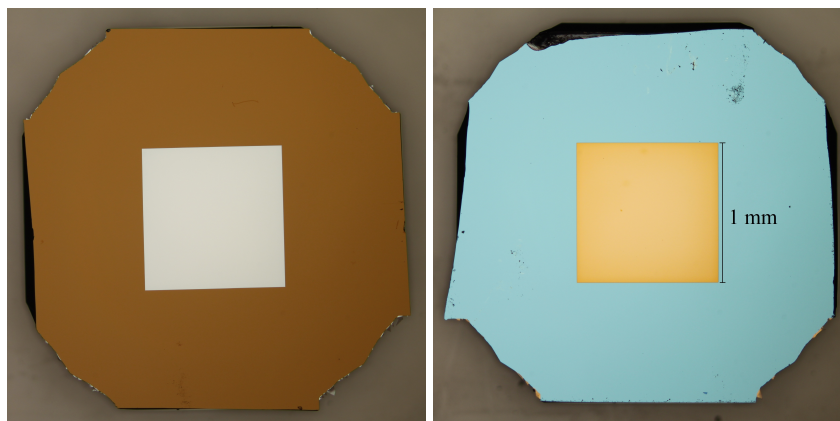


Figura 3.1 – Microscopia óptica das membranas de  $Si_3N_4$  de 50 nm (esquerda) e 100 nm (direita) de espessura. Aumento: 5X.

Tanto as membranas de 100 quanto as de 50 nm possuem  $1\text{ mm}^2$  de área e são suportadas por molduras de silício de  $2,65\text{ mm} \times 2,65\text{ mm}$  com espessura de  $200\text{ }\mu\text{m}$ . Estas amostras são produzidas pela Silson com dimensões específicas para microscopia de transmissão (SILSON, 2018).

Medidas de micro-RBS de membranas com 200, 100 e 50 nm de espessura do mesmo lote mostraram que a composição das mesmas obedece a relação  $Si_3N_4$ . Experimentalmente foi obtida uma razão estequiométrica de  $1,31 \pm 0,12$ , sendo o valor nominal 1,334. A Figura 3.2 mostra os espectros experimentais das amostras avaliadas.

Estas medidas de micro-RBS foram feitas prendendo as janelas sobre furos passantes do porta amostras da linha de micro-feixe do acelerador Tandetron (3MeV) do Laboratório



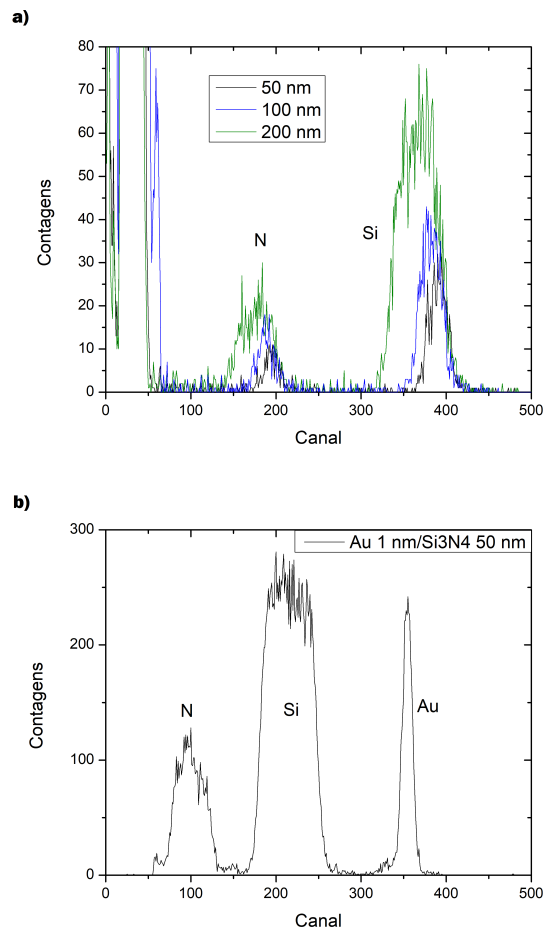


Figura 3.2 – Espectros de micro-RBS de membranas com 200, 100 e 50 nm de  $Si_3N_4$  e de membrana de 50 nm com 1 nm de Au depositado por *sputtering*. O primeiro gráfico (a) apresenta ruído eletrônico nos primeiros 70 canais e os picos do N e do Si na sequência. Já no segundo (b) o ruído foi suprimido e são mostrados os picos do N, Si e Au, respectivamente.

de Implantação Iônica (LII) - UFRGS. Com as janelas sobre os furos, foi possível obter os espectros puramente dos picos do Nitrogênio e do Silício sem o *background* de outros elementos. Ressalta-se que esta é uma medida atípica, não há o *background* de Si típico em filmes finos. Para o espectro (a) da Figura 3.2 foi utilizado um feixe de  $He^+$ , 1,8 MeV e para o (b) partículas  $\alpha$  de 1,2 MeV. Feixes de  $0,2 \text{ mm}^2$  interagiram somente com a parte interior das membranas e os íons retroespalhados foram captados pelo detector posicionado a  $165^\circ$  em relação ao feixe transmitido, dando origem, assim, às contagens apresentadas nos espectros.

A razão estequiométrica, importante para os cálculos da seção de choque e energia de deslocamento, foi obtida sabendo que as áreas dos picos dos espectros experimentais, seções de choque e número de átomos dos elementos se relacionam por:

$$\frac{A_N \sigma_{Si}}{A_{Si} \sigma_N} = \frac{N_N}{N_{Si}} = \frac{4}{3} \quad (3.1)$$

onde  $A_N$  é a área do pico do Nitrogênio,  $\sigma_{Si}$  é a seção de choque do Silício ( $1,0147 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ ),  $A_{Si}$  é a área do pico do Si,  $\sigma_N$  é a seção de choque do N ( $0,2239 \times 10^{-28} \text{ m}^2$ ),  $N_N$  e  $N_{Si}$  são os respectivos números de átomos (CHU, 1978).

Os filmes de controle possuem  $100 \text{ nm} \pm 7\%$  e a espessura total do *wafer* de  $Si_3N_4/Si$  é  $\sim 0,5 \text{ mm}$ . A Figura 3.3 mostra a seção transversal de um destes filmes através da microscopia de transmissão de uma amostra implantada com Au.

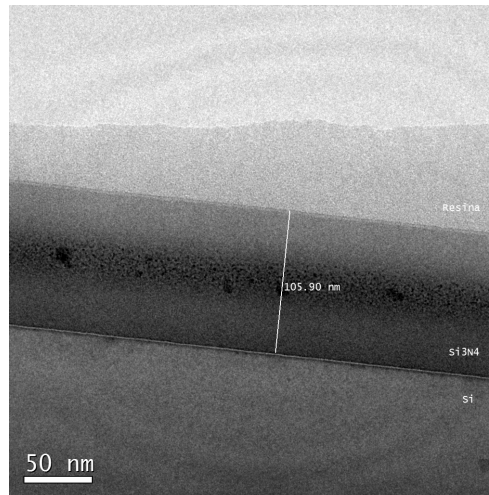


Figura 3.3 – Micrografia de seção transversal ilustrando o filme de 100 nm de  $Si_3N_4/Si$ .

### 3.1.1 Deposição de Filmes Finos/Nanopartículas por Pulverização Catódica (*Sputtering*)

Os sistemas de nanopartículas de Au e Ag utilizados neste trabalho foram produzidos pela técnica de deposição física de vapor (PVD - *Physical Vapor Deposition*) por pulverização catódica ou *sputtering*. Para impedir a oxidação e/ou perda destas estruturas, uma camada de  $Si_3N_4$  foi depositada sobre a distribuição metálica.

Essas deposições foram realizadas no *magnetron sputtering* AJA ATC Orion-8 UHV instalado no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) do Instituto de Física da UFRGS. Como os materiais almejados eram de naturezas diferentes - metais e cerâmica - duas técnicas foram empregadas, corrente contínua (DC) e rádio frequência (RF).

Para os elementos metálicos basicamente o substrato (amostras) e o material alvo (Ag ou Au) são dispostos em uma estrutura na forma de diodo, na qual é estabelecido um campo elétrico constante (DC). No alvo é mantido o polo negativo, enquanto que no substrato fica o polo positivo. Dentro deste sistema é injetado gás inerte de argônio que colide com os elétrons do campo originando íons positivos. Acelerados na direção do polo negativo, esses íons colidem com o material alvo removendo átomos. Esses átomos removidos vão assim sendo depositados sobre a superfície do substrato formando o filme ou estrutura desejada. Para que a taxa de

remoção seja alta, um campo magnético próximo ao alvo confina elétrons, produzindo, assim, um número grande de átomos de Ar ionizados ou região de plasma.

Se o material do alvo é isolante (como o  $Si_3N_4$ ) há uma tendência para o acúmulo de cargas positivas na superfície do mesmo. Para impedir esse acúmulo de cargas e consequente perda da taxa de pulverização, é aplicada uma fonte RF que inverte os polos e controla a distribuição de cargas no processo, permitindo, desta forma, que esse tipo de material seja pulverizado.

Com esta técnica foram produzidos três tipos de amostras, denominadas Ag3nm, Ag1nm e Au3nm, cujos parâmetros de pulverização e respectivas características são apresentadas na Tabela 1. Em todos os procedimentos os substratos foram mantidos na rotação máxima com fluxo de Ar de 20 sccm. As potências nos alvos de Ag e Au foram de 30 W e no alvo de  $Si_3N_4$  de 150 W. Estas deposições foram feitas em temperatura ambiente, resultando na formação das nanopartículas.

Tabela 1 – Parâmetros do *sputtering*

Parâmetro	Amostra		
	Ag3nm	Ag1nm	Au3nm
Espessura nominal Ag (nm)	3	1	-
Espessura nominal Au (nm)	-	-	3
Espessura nominal $Si_3N_4$ (nm)	10	10	10
Espessura real - metal (nm)	$6,399 \pm 0,862$	$3,021 \pm 0,459$	-
Espessura real - $Si_3N_4$ (nm)	$17,375 \pm 0,869$	$15,82 \pm 0,696$	-
Temperatura (°C)	21	21	21
Pressão de base (Torr)	$3,5 \times 10^{-8}$	$3,7 \times 10^{-8}$	$2,5 \times 10^{-8}$
Taxa de deposição - metal (Å/s)	1,2	1,2	0,93
Tempo de exposição - metal (s)	25	8	32
Taxa de deposição - $Si_3N_4$ (Å/s)	$\sim 0,12$	$\sim 0,12$	$\sim 0,12$
Tempo de exposição - $Si_3N_4$ (s)	833	833	833

A Figura 3.4 mostra imagens de seção transversal das distribuições de NPs de Ag e filmes de  $Si_3N_4$ . Através destas imagens foram estimadas as espessuras reais listadas na tabela (média e dispersão em um grupo de 30 medidas das espessuras de cada filme presente nas micrografias). A Figura 3.5(a, b) mostra a vista planar das amostras Ag3nm e Au3nm.

### 3.1.2 Implantação Iônica

Além da formação de partículas via deposição de material metálico, um conjunto de membranas e filmes também foi submetido à implantação de íons de Au e Ag.

A implantação iônica é uma técnica que permite introduzir impurezas em matrizes sólidas. Em princípio, qualquer elemento químico pode ser ionizado e, portanto, pode ser implantado ionicamente. Conforme um íon acelerado atravessa a superfície e penetra em um

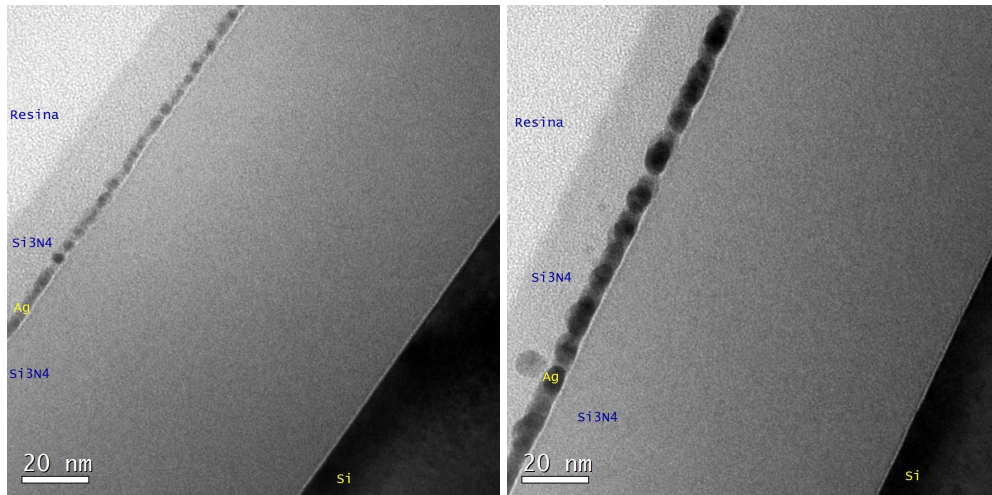


Figura 3.4 – Vista transversal das distribuições de NPs de Ag produzidas por *sputtering*. a) Deposição de 1 nm e b) deposição de 3 nm.

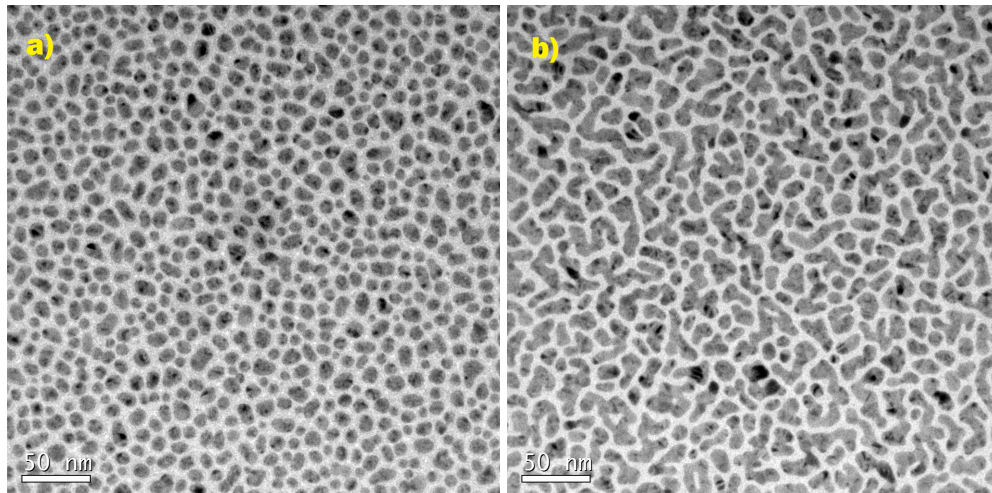


Figura 3.5 – Vista planar das distribuições de NPs de Ag e Au produzidas por *sputtering*. a) Ag3nm e b) Au3nm.

material alvo, ele interage com elétrons e colide com os átomos da rede. Cada interação eletrônica ou nuclear reduz a energia do íon até que ele pare dentro do alvo (JAEGER, 2002).

Essa interação com a matriz é um processo estatístico e o perfil de concentração por profundidade ( $C(x)$ ) gerado pela implantação pode ser aproximado por uma distribuição Gaussiana:

$$C(x) = \frac{\Phi}{\sqrt{2\pi}\Delta R_p} \exp\left(-\frac{(x - R_p)^2}{2\Delta R_p^2}\right) \quad (3.2)$$

onde  $\Phi$  é a fluência de implantação ( $\text{at}/\text{cm}^2$ ),  $x$  é a profundidade em relação à superfície,  $R_p$  é o alcance projetado ou distância média que os átomos percorrem antes de atingir o repouso na matriz e  $\Delta R_p$  é a dispersão em torno de  $R_p$ .

O programa de simulações via método de Monte Carlo SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter*), permite estimar o alcance projetado bem como a dispersão, tendo como dados de entrada o material do alvo e o elemento e energia do feixe de íons (ZIEGLER, 2004). Estes parâmetros são ajustados conforme a profundidade que se deseja a implantação na amostra real. A Figura 3.6 mostra um exemplo do perfil simulado para uma implantação de Au em  $Si_3N_4$  (100 nm) com energia de 80 keV.

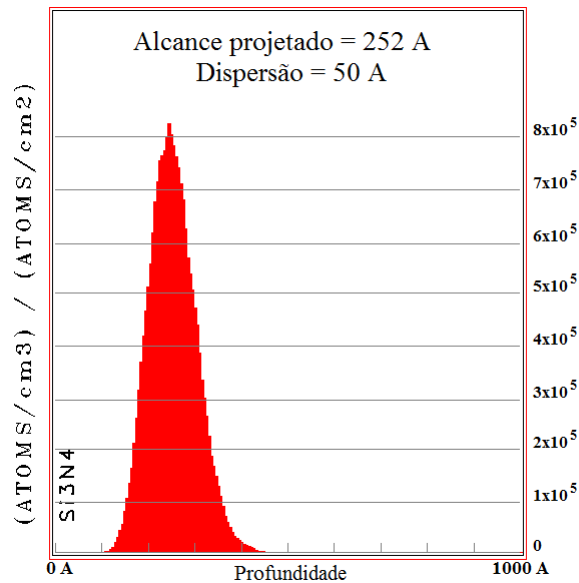


Figura 3.6 – Perfil simulado via SRIM para implantação de Au (80 keV) em  $Si_3N_4$ .

Com o alcance projetado e dispersão dados pelo SRIM e porcentagem de material desejada é possível obter a fluência pela simulação da Equação (3.2). Fluência e energia do feixe de íons são os parâmetros necessários para realizar uma implantação iônica.

As implantações são feitas em um acelerador de íons. Primeiramente, o elemento a ser implantado é introduzido na forma de gás ou evaporado termicamente. Há também a possibilidade de pulverização no caso de elementos sólidos. O vapor produzido é bombardeado por elétrons, gerando íons positivos que são acelerados na direção de um separador magnético. Através da razão entre a carga e a massa é possível selecionar apenas os íons do elemento desejado, que passam então para o estágio de aceleração. Neste estágio os íons são submetidos a potenciais que ajustam a energia do feixe à energia projetada. Por fim, os íons passam por um sistema de lentes que focaliza o feixe e faz a varredura da amostra.

As implantações deste trabalho foram realizadas no acelerador HVEE500 (500 keV) do LII - UFRGS, todas em temperatura ambiente e em matrizes de 100 nm de  $Si_3N_4$ . A Tabela 2 apresenta a relação das amostras produzidas e respectivos parâmetros de implantação utilizados.

Tabela 2 – Amostras com Implantações de Íons

Amostra	Energia (keV)	Fluência (atm/cm <sup>2</sup> )	Íon
Au01	80	8E15	Au
Ag01	70	8E15	Ag
Ag02	70	8E15	Ag
AA01	80	8E15	Au
	70	8E15	Ag

### 3.1.3 Amostras de Seção Transversal (*Cross-section*)

As membranas autoportantes oferecem um meio prático para este estudo *in situ* em microscópio de transmissão não apenas por serem "translúcidas" aos elétrons, mas também por não necessitarem de um tratamento especial além de deposições e implantações. Contudo, esse tipo de amostra não fornece informações acerca das características microestruturais em função da profundidade. Amostras de seção transversal (*cross-section*), nas quais o feixe de elétrons incide paralelamente à superfície, provêm este tipo de dado. Em função de sua geometria, também são chamadas de "amostras de interfaces".

As microscopias apresentadas nas Figuras 3.3 e 3.4 são de amostras *cross-section* cujos passos da preparação são esquematizados na Figura 3.7. Primeiramente, filmes de controle de  $Si_3N_4/Si$  já com implantações ou deposições são colados de modo que as regiões de interesse fiquem no centro. Este "sanduíche" é então cortado em fatias com espessura de aproximadamente 500  $\mu m$  com um disco de diamante (Fig. 3.7b), que na sequência são cortadas com ultrassom em discos de 3 mm de diâmetro - tamanho típico de uma amostra de MET (Fig. 3.7c).

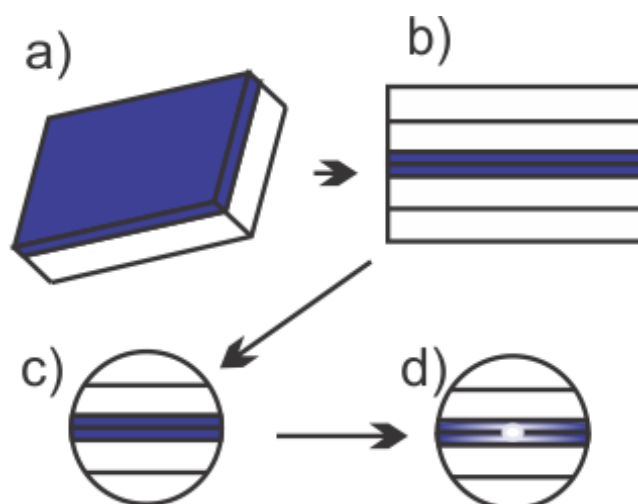


Figura 3.7 – Passos da preparação de amostras de seção transversal. As áreas em azul denotam a região de interesse, neste caso o filme de 100 nm de  $Si_3N_4$ : a) Fragmento de *wafers* de  $Si_3N_4/Si$ ; b) "sanduíche" de fragmentos de Si e  $Si_3N_4/Si$  colados de forma que a superfície de interesse fique na região central; c) corte nas dimensões típicas de amostras para TEM; d) desbaste da região e interesse até o aparecimento de um furo.

Esse disco passa então por uma série de polimentos com lixas e pastas diamantadas com o objetivo de baixar sua espessura até cerca de 100  $\mu\text{m}$ . Com um *Dimple Grinder* é feito um desbaste em forma de cova até que a espessura da parte central atinja  $\sim 10 \mu\text{m}$ . Por fim, essa amostra é levada para o polimento iônico em um *Ion Milling* onde, através do bombardeamento com íons de Ar, a amostra é afinada até o aparecimento de um pequeno furo (Fig. 3.7d). Retirada desde equipamento, a amostra possuirá nas bordas do furo uma região de espessura ótima para ser observada no MET.

## 3.2 TÉCNICAS DE ANÁLISE

### 3.2.1 Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS e Micro-RBS)

A Espectroscopia de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) é uma técnica de análise que permite traçar perfis de concentração por profundidade e distribuições de espécies atômicas presentes em uma amostra. A medida consiste em incidir sobre a amostra um feixe colimado de partículas aceleradas (em geral  $\text{He}^+$  ou partículas  $\alpha$ ) e avaliar os produtos de retorno da interação. Na energia apropriada, algumas partículas do feixe incidente irão interagir com átomos da amostra e serão defletidas da sua trajetória inicial em altos ângulos (maiores que  $90^\circ$ ), sofrendo um retroespalhamento e conseqüente perda de uma parcela de sua energia inicial através da interação com os átomos em diferentes profundidades. A energia das partículas retroespalhadas pode ser coletada por um detector e, através de um aparato eletrônico e de um analisador multicanal, dar origem a espectros de contagens por canal ou contagens por energia.

A técnica de micro-RBS possui os mesmos fundamentos, porém o feixe de  $\text{He}^+$  ou partículas  $\alpha$  é produzido e colimado de forma a atingir um diâmetro da ordem de dezenas de microns. Em medidas simples de RBS o diâmetro do feixe costuma variar entre 1 mm e 2 cm, dependendo das dimensões da amostra.

Durante o processo de medida, a distância entre os íons do feixe e os núcleos dos átomos da amostra é maior que a dimensão atômica ( $10^{-15}$  m), mas menor que o raio de Bohr ( $5 \text{ \AA}$ ). Desta forma, considera-se que não ocorrem reações nucleares, ocorrem apenas colisões elásticas de acordo com a Lei de Coulomb. Pode-se relacionar a perda de energia do íon após as colisões com sua energia inicial definindo-se o fator cinemático  $K$  (CHU, 1978),

$$K(\theta) \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad (3.3)$$

onde  $E_1$  é a energia de espalhamento e  $E_0$  é a energia inicial do feixe.  $K$  é função do ângulo de espalhamento  $\theta$  e da relação entre as massas dos átomos do projétil  $M_1$  e do alvo  $M_2$ ,

$$K(\theta, M_1, M_2) = \left[ \frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{1/2} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 \quad (3.4)$$

Percebe-se que quanto maior a massa do alvo, maior será a energia da partícula partícula retroespalhada, ou seja, menos energia é perdida durante a colisão. A figura 3.8 mostra um espectro de RBS de contagens em função da energia de um filme de  $Si_3N_4(100nm)/Si$  co-implantado com Au e Ag. Vê-se que o Au é o átomo mais pesado da amostra ( $A_{Au} = 196,96$  e  $A_{Ag} = 107,87$ ), aparecendo na região de maior energia, à frente dos sinais da Ag, do Si e do N.

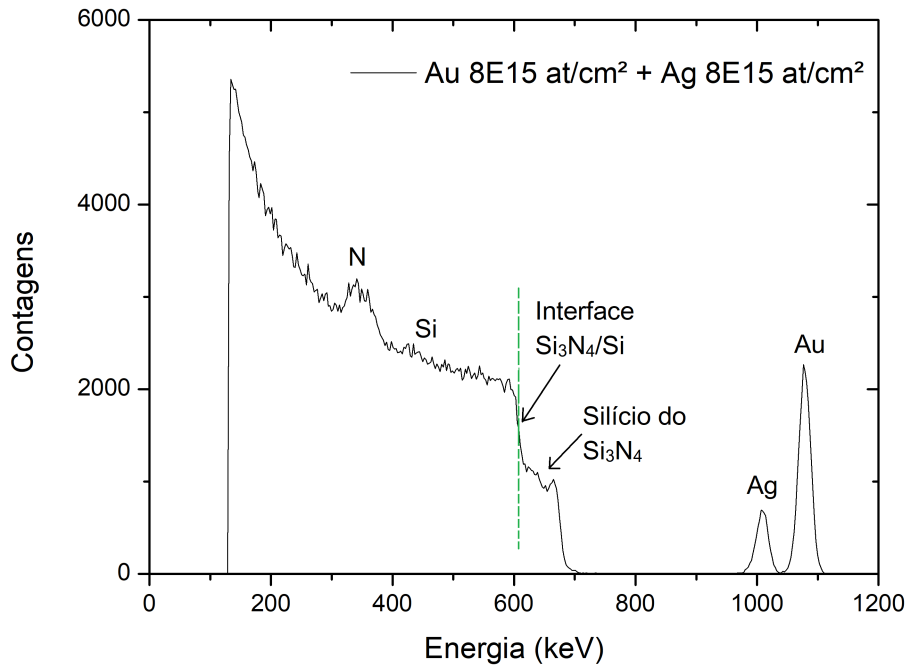


Figura 3.8 – Espectro de RBS obtido para amostra de  $Si_3N_4/Si$  co-implantada com Au e Ag. As localizações dos elementos da amostra são identificadas no espectro.

Em termos do fator cinemático, pode-se dizer que a energia perdida para os átomos de Au é de  $E_1^{Au} = K_{Au}E_0$ . O sinal do Si do composto  $Si_3N_4$  pode ser diferenciado do Si do substrato a partir da diferença de concentração entre eles (ver linha pontilhada indicando a interface na Fig. 3.8). Esses espectros podem ser transformados em gráficos de Concentração (at.%) X Profundidade (nm) considerando-se a aproximação de superfície (CHU, 1978):

$$\Delta E = KE_0 - E = x[S_0] \quad (3.5)$$

onde  $E$  é a energia do íon retroespalhado,  $x$  é a profundidade da amostra e  $S_0$  é o fator de perda de energia. O fator  $S_0$ , que considera as interações eletrônicas (com elétrons do alvo) e nucleares (com os núcleos do alvo) que fazem os íons incidentes perder energia durante sua trajetória dentro da amostra, é dado por:

$$[S_0] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left( \frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad (3.6)$$



com  $\theta_1$  o ângulo de incidência do feixe em relação à normal da amostra ( $0^\circ$ ),  $\theta_2$  o ângulo entre o feixe incidente e o detector e  $(dE/dx)$  a perda de energia do íon ao longo de sua trajetória. Determinada a conversão de energia para profundidade ( $x$ ) através do fator de perda de energia (Eq. 3.5), pode-se também obter a concentração de elementos detectados a partir da expressão:

$$\frac{N_M}{M_{Si}} = \frac{H_M \sigma_{Si}(E) [S_0]_M^{Si_3N_4}}{H_{Si,N} \sigma_M(E) [S_0]_{Si}^{Si_3N_4}} \quad (3.7)$$

Onde  $H_M$  e  $H_{Si,N}$  são, respectivamente, as alturas do espectro do metal implantado (canais) e do Si do  $Si_3N_4$ , e  $\sigma_i$  são as seções de choque de espalhamento dos elementos. Como  $\sigma_{Au} > \sigma_{Ag}$ , vê-se o pico do Au na Fig. 3.8 maior que o pico do Ag (as fluências de implantação são iguais). Mais detalhes sobre a técnica são encontrados na referência [Chu \(1978\)](#).

### 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica utilizada para a análise e caracterização da morfologia e da microestrutura de materiais. As informações obtidas com esta técnica são coletadas na forma de imagens e são oriundas da interação dos elétrons do feixe do microscópio com os átomos da amostra analisada. A análise em um Microscópio Eletrônico de Transmissão (MET) basicamente consiste em incidir elétrons acelerados sobre uma amostra e avaliar sua interação com a matéria através da energia dos elétrons transmitidos, defletidos e retroespalhados. Para tal análise, as amostras devem ser suficientemente finas,  $\sim 100$  nm, para que os elétrons possam atravessá-las e revelar características estruturais.

A tensão de trabalho que acelera os elétrons em um MET geralmente varia entre 80 e 300 kV e seu funcionamento consiste, primeiramente, na emissão de elétrons por um canhão, fonte por emissão termiônica ou fonte por emissão de efeito de campo. Esses elétrons são acelerados pela diferença de potencial formando um feixe, o qual passa por uma abertura (anodo) que o deixa mais coerente, isto é, que diminui a diferença entre trajetórias percorridas pelos elétrons do feixe (coerência espacial). Esse feixe é então encaminhado para o primeiro conjunto de lentes magnéticas que um MET possui, as lentes "condensadoras" que, através de um campo magnético, controlam a área de iluminação e o ângulo com o qual o feixe incidirá na amostra.

A amostra ficará localizada entre as condensadoras e a próxima lente, chamada "objetiva". A objetiva fará a focalização dos elétrons em pontos específicos localizados no ponto focal inferior (PFI), permitindo a formação de uma imagem intermediária logo abaixo deste ponto. Na sequência, o conjunto de lentes "intermediárias" selecionará a informação gerada no plano focal inferior (difração) ou a informação contida no ponto de formação da imagem da lente objetiva. A imagem formada nas "intermediárias" será, por fim ampliada pelo conjunto de lentes "projetoras", as quais possibilitam a visualização da imagem em uma tela fluorescente de ZnS ou em uma câmera CCD ([WILLIAMS; CARTER, 2009](#)). O esquema da Fig. 3.9 ilustra os componentes de um MET.

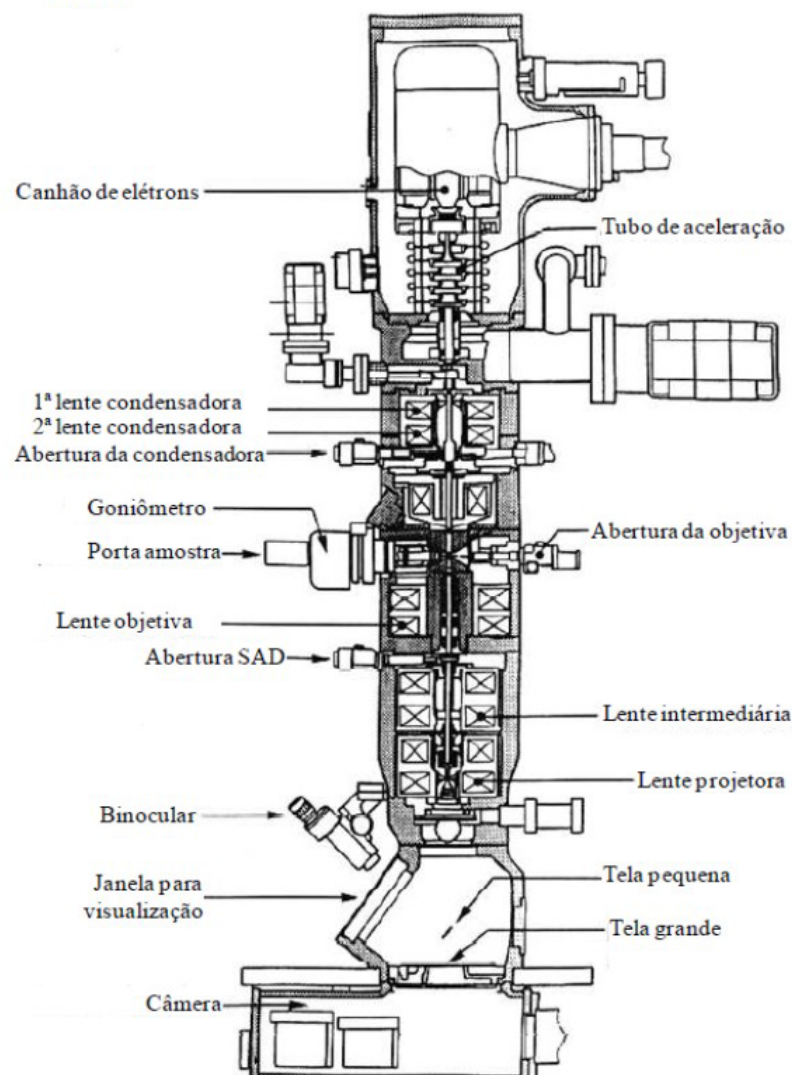


Figura 3.9 – Imagem esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.

Dois processos de espalhamento dos elétrons produzem informação sobre a amostra analisada: espalhamento inelástico e espalhamento elástico. No espalhamento inelástico, os elétrons do feixe interagem com os elétrons da amostra, com consequente perda de energia e deflexão a ângulos baixos. A técnica de espectroscopia de raios-X por dispersão em energia (*Energy-dispersive X-ray Spectroscopy* - EDS) fundamenta-se neste tipo de espalhamento. No espalhamento elástico, a trajetória dos elétrons é perturbada por forças de Coulomb devidas ao potencial efetivo nos núcleos atômicos da amostra. Este é um espalhamento que ocorre, em princípio, sem perdas de energia.

Diz-se que o espalhamento elástico é incoerente quando um elétron interage com um único átomo da amostra e é defletido sem carregar informação estrutural, e que o espalhamento é coerente (ou de alto ângulo) quando um elétron interage com vários átomos carregando informações estruturais ao sair da amostra. Espalhamentos coerentes resultam no fenômeno da difração, descrito pela lei de Bragg. As características do padrão de difração produzido por uma

amostra fornecem informações cristalográficas.

Certas condições de contraste reproduzem as informações sobre as amostras nas imagens geradas pelo MET. Os principais contrastes empregados neste trabalho são descritos abaixo:

- 1 **Contraste de massa-espessura:** depende dos diferentes números atômicos de elementos presentes na amostra ou da combinação entre densidade e variação de espessura. Quanto maior a densidade de centros espalhadores, maior a quantidade de elétrons espalhados inelasticamente (maior seção de choque  $\sigma$  de espalhamento). Ao introduzir um abertura da objetiva, pode-se selecionar apenas os elétrons transmitidos, resultando em imagens que terão regiões mais escuras onde mais elétrons forem espalhados. Assim, a imagem final representará a distribuição espacial de regiões com maior densidade de massa ou de maior espessura da amostra;
- 2 **Contraste de difração:** ocorre devido ao espalhamento elástico dos elétrons do feixe que interagem como uma onda espalhada simultaneamente por diversos átomos. Ocorre em ângulos específicos determinados pela Lei de Bragg. Neste contraste a abertura da objetiva pode ser utilizada para barrar o feixe transmitido ou o feixe difratado, originando imagens de campo escuro (DF – *dark field*) ou de campo claro (BF – *bright field*), respectivamente. Neste modo de operação pode-se diferenciar regiões que apresentem defeitos ou algum tipo de estrutura cristalina e/ou parâmetro de rede (*Selected Area Diffraction - SAD*);
- 3 **Contraste de fase - franjas de Fresnel:** este contraste resulta da interferência entre ondas espalhadas pelo potencial interno médio da amostra ou pelos átomos individuais. A diferença de fase pode ocorrer quando a onda atravessa regiões que possuem diferentes densidades ou espessura como, por exemplo, no entorno de objetos densos, interfaces, cavidades ou furos. As franjas de Fresnel são observadas apenas quando a lente objetiva está fora de foco. Quando a imagem está sub-focada (*underfocus*), os furos aparecem circundados por um anel mais claro (interferências construtivas ou franjas de Fresnel). Quando a imagem está sobre-focada (*overfocus*), os furos aparecem circundados por um anel mais escuro;
- 4 **Contraste de fase - alta resolução:** o feixe de elétrons é ajustado de tal maneira que incide alinhado com um eixo cristalino da amostra, gerando diversos *spots* de difração típicos de uma estrutura cristalina. A diferença de caminho óptico entre os feixes difratado e transmitido e as imperfeições da lente objetiva, promovem uma diferença de fases, resultando em uma imagem que reflete a periodicidade dos planos cristalinos que estão difratando, permitindo, assim, o imageamento de uma rede cristalina (no espaço recíproco).

A Figura 3.10 representa esquematicamente como são obtidas as imagens em diferentes contrastes no MET e a Fig. 3.11 exemplifica em uma micrografia elementos em foco, *underfocus* e franjas de Fresnel (borda esbranquiçada nas NPs em *underfocus*).

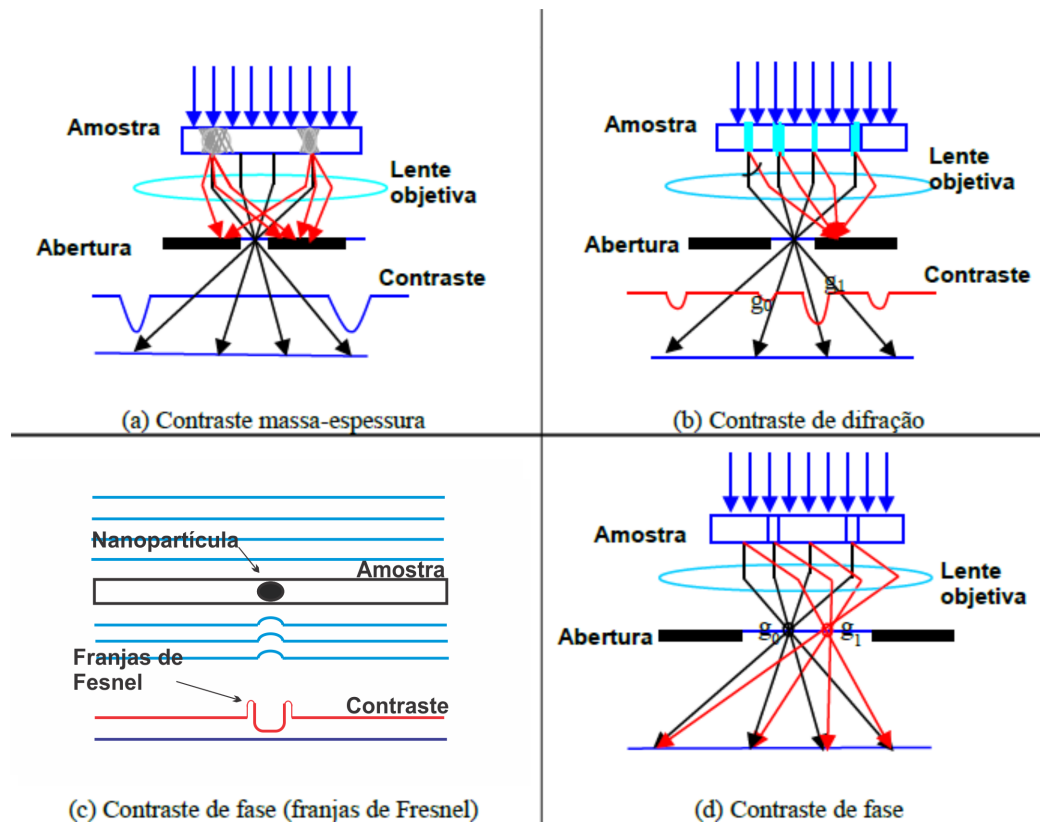


Figura 3.10 – Representação esquemática de técnicas de contraste utilizadas nas observações no TEM.

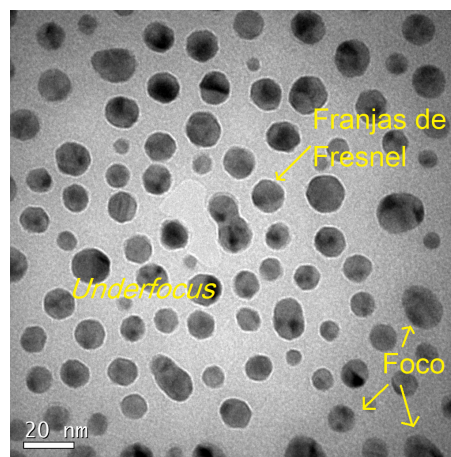


Figura 3.11 – Identificação em uma micrografia dos contrastes de imagem: elementos em foco, *underfocus* e franjas de Fresnel (borda esbranquiçada nas NPs em *underfocus*). As NPs escuras sobre o fundo mais claro ainda indicam a presença do contraste de massa-espessura (NPs de Ag sobre  $Si_3N_4$ ).

### 3.2.2.1 Irradiação com Elétrons

Além de realizar as imagens dos experimentos, neste trabalho o feixe de elétrons do MET foi utilizado como fonte para irradiação eletrônica. Essa metodologia tem sido amplamente empregada na literatura (EVANS et al., 2011; ZHENG et al., 2012; RUFFINO et al., 2009; KIM

et al., 2007), pois além de permitir o estudo e a observação *in situ* dos efeitos da irradiação com elétrons, as amostras de trabalho serão mantidas em alto vácuo e diferentes tipos de porta-amostras podem introduzir novas variáveis (e.g. temperatura e corrente).

Em cada procedimento de irradiação, um ponto de uma amostra era escolhido e mantido estático através de sua imagem apreciada nos écrans. A magnificação era ajustada em 600.000 X e o feixe convergido até que seu pico de densidade de elétrons ficasse contido no écran maior do MET - em função do formato gaussiano do feixe, a borda do écran torna-se levemente escurecida.

Valores típicos de densidade de corrente medidas nos ecrãs eram mantidos durante as irradiações: 200 keV - écran grande = 140 pA/cm<sup>2</sup> e écran pequeno = 180 pA/cm<sup>2</sup>; 160 keV - écran grande = 72 pA/cm<sup>2</sup> e écran pequeno = 120 pA/cm<sup>2</sup>; e 120 keV - écran grande = 50 pA/cm<sup>2</sup>, écran pequeno = 120 pA/cm<sup>2</sup>. Para obter imagens das amostras era necessário sair da condição de irradiação. Para isso, rapidamente a corrente e a magnificação eram baixadas. Esses experimentos precisam ser cronometrados a fim de integrar a corrente recebida pela amostra no tempo (*t*). A contabilização do tempo deve ser feita apenas quando a amostra está submetida à condição de irradiação. A Figura 3.12 esquematiza esses experimentos.

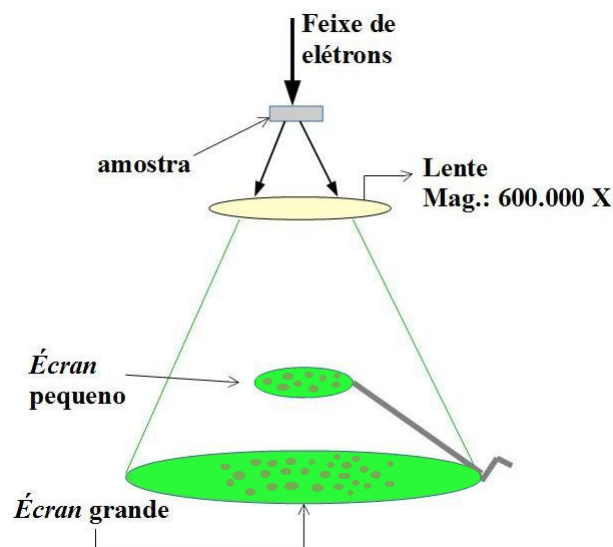


Figura 3.12 – Esquema para a irradiação de amostras em relação aos ecrãs do MET. Imagem adaptada de Timm (2015).

Para obter a densidade de corrente total que incide sobre a região escolhida parte-se do cálculo da corrente que chega no écran grande,

$$I_G = j_G A_G \quad (3.8)$$

onde  $j_G$  é a densidade de corrente conhecida e  $A_G$  é a área do écran (raio = 8 cm). Em função da geometria da irradiação, a projeção do écran grande nas amostras pode ser medida. Ao final das irradiações, o formato de feixe fica bem marcado em uma região circular de contraste

claro. Medindo esta região, obtém-se uma estimativa do raio projetado na amostra,  $r_G$ . Assim, a densidade de corrente na região irradiada será:

$$j_G^A = \frac{I_G}{\pi r_G^2} \quad (3.9)$$

e a fluência [ $C/cm^2$ ],

$$\phi = \Delta t \frac{I_G}{\pi r_G^2}. \quad (3.10)$$

## 4 RESULTADOS

As amostras descritas no capítulo anterior foram levadas para a irradiação *in situ* no microscópio eletrônico de transmissão Jeol JEM-2010 do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. Todas as membranas foram montadas no porta-amostras de modo que a região depositada ou implantada ficasse próxima à superfície de saída dos elétrons. Essas irradiações foram realizadas com energias do feixe de elétrons de 120, 160 e 200 keV.

As irradiações foram conduzidas em magnificação de 600.000 X com a abertura da condensadora de 120  $\mu\text{m}$ . Para a obtenção das imagens, rapidamente a magnificação e a densidade de corrente eram baixadas e a contagem de tempo parada. Ao retornar para as condições de irradiação após o imageamento, o cronômetro era novamente disparado para contabilizar a carga conforme detalhado na Seção 3.1.2.1 Irradiação com Elétrons.

A caracterização das NPs foi realizada com imagens em magnificação de 100.000 X mantendo centralizadas as regiões de irradiação. Nanopartículas cortadas pelas bordas das imagens foram desconsideradas.

As caracterizações dos filmes via espectroscopia de retroespalhamento de Rutherford (RBS) foi realizada no LII - UFRGS com o acelerador Tandetron. Para essas medidas foi utilizado um feixe de He<sup>+</sup> com 1,2 MeV de energia e ângulo de detecção de 165°.

### 4.1 AMOSTRAS PREPARADAS POR DEPOSIÇÃO CATÓDICA

A Tabela 1 apresenta a denominação das amostras e parâmetros utilizados na deposição catódica, bem como medidas de espessura das camadas produzidas. As amostras Ag1nm/Ag3nm e Au3nm contêm, respectivamente, distribuições de NPs de prata e de ouro. Para facilitar a leitura do capítulo, a Tabela 3 resume as características destas amostras.

Tabela 3 – Amostras Preparas por Deposição Catódica

Parâmetro	Amostra		
	Ag3nm	Ag1nm	Au3nm
Espessura nominal Ag (nm)	3	1	-
Espessura nominal Au (nm)	-	-	3
Espessura nominal do $Si_3N_4$ depositado (nm)	10	10	10
Espessura do $Si_3N_4$ da membrana (nm)	50	50	50

#### 4.1.1 Amostra Ag3nm: Irradiação à 120 keV

A irradiação da amostra Ag3nm com energia de 120 keV resultou na formação de NPs grandes, com diâmetro médio de  $11,27 \pm 0,303$  nm. Essa irradiação foi feita até o aparecimento de um furo na membrana, o que ocorreu aos 180 min ou, em termos de fluência,  $1,802 \times 10^5$

$C/cm^2$ . A Figura 4.1 mostra uma sequência de imagens tomadas durante a irradiação, onde se observa a evolução do sistema em função da fluência.

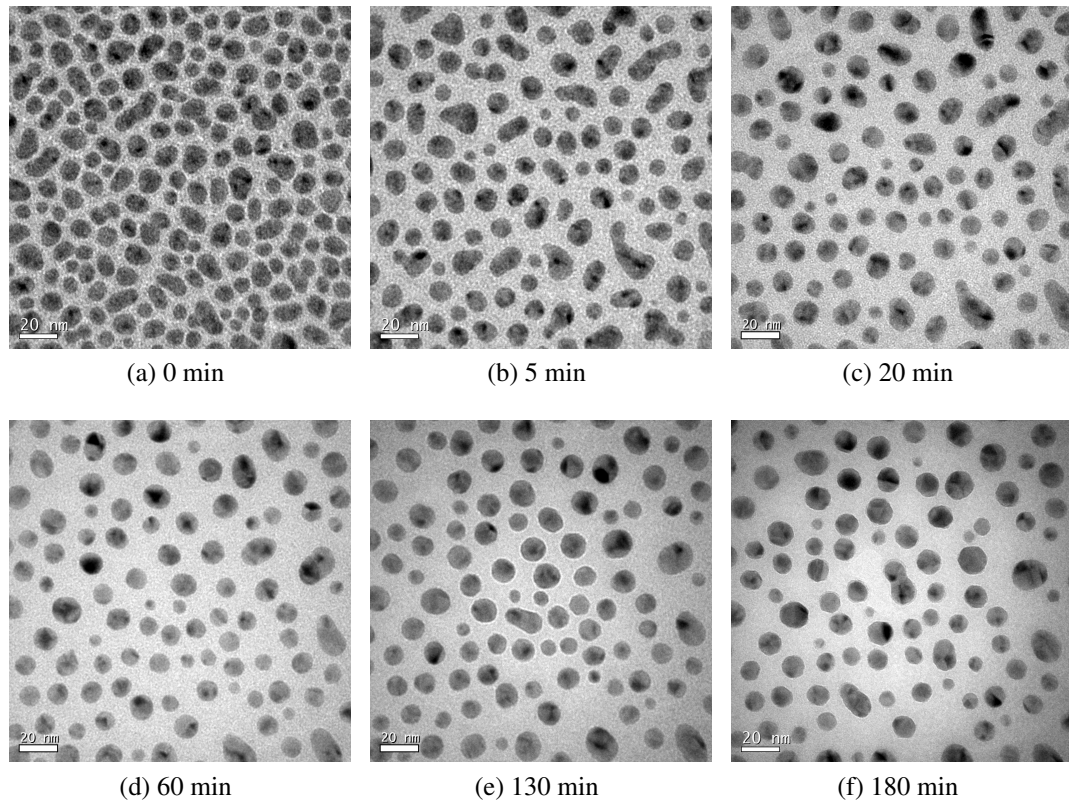


Figura 4.1 – Evolução observada da amostra Ag3nm irradiada com energia do feixe de 120 keV. A imagem final corresponde à fluência de  $1,802 \times 10^5 C/cm^2$ .

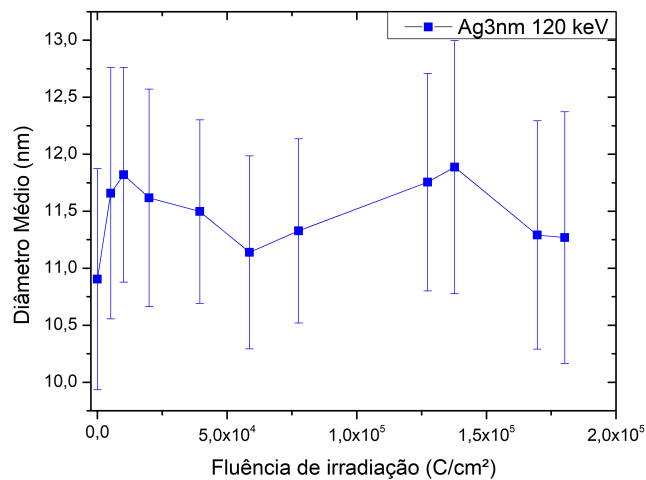


Figura 4.2 – Diâmetro médio das NPs da amostra Ag3nm sob irradiação de 120 keV.

A Figura 4.2 mostra o diâmetro médio das NPs ( $D_m$ ) em função da fluência, onde nota-se um aumento inicial cuja origem se atribui a coalescência de várias partículas bastante



próximas ou quase conectadas na amostra como-depositada. Nos primeiros instantes da irradiação o sistema de NPs é retirado de sua condição de equilíbrio através da coalescência e da esferolização de partículas alongadas. Esta variação de aspecto ocorre até o sistema atingir uma configuração mais estável, que se mantém até o final da irradiação. Esta suposição sustenta-se pela contagem do número de NPs (Fig. 4.3), que cai bruscamente nos instantes iniciais da irradiação e posteriormente se mantém aproximadamente constante.

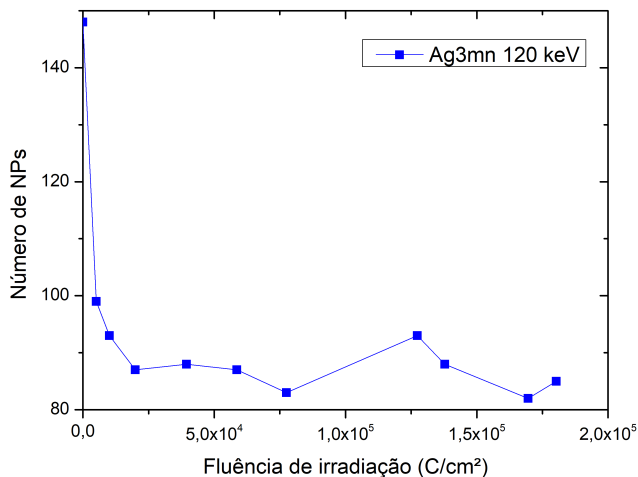


Figura 4.3 – Número de NPs contabilizadas por imagem.

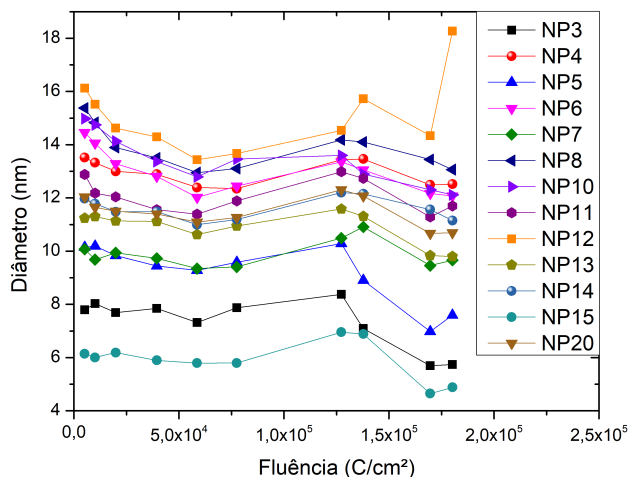


Figura 4.4 – Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (120 keV).

A Figura 4.4 apresenta uma avaliação do diâmetro individual das NPs identificadas na Figura 4.5. Este gráfico representa a variação do diâmetro destas NPs em função da fluência. O ponto inicial para caracterização das NPs é aos  $5,113 \times 10^3$  C/cm<sup>2</sup> (5 min) em virtude da impossibilidade de identificar quais eram as NPs originais na condição inicial (0 min). Algumas

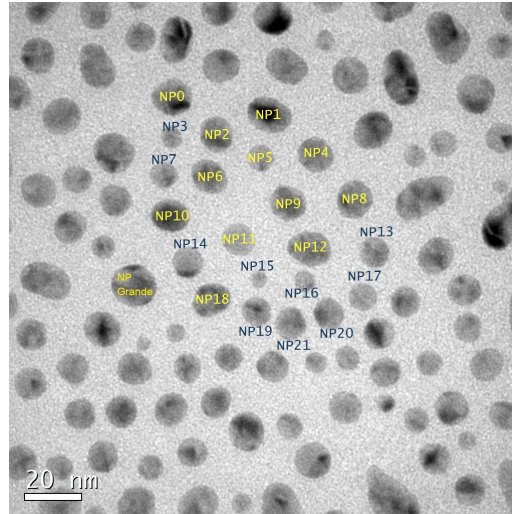


Figura 4.5 – NPs selecionadas para 120 keV.

das NPs selecionadas coalesceram durante o tempo de irradiação e, portanto, não foram mostradas no gráfico. Uma exceção é a NP12, para a qual o comportamento foi registrado como exemplo: o diâmetro desta NP aumentou consideravelmente, indicando recebimento de material.

A partir deste gráfico, percebe-se que, especialmente nas NPs de maior tamanho inicial, houve uma diminuição do diâmetro em comparativo ao observado no início da contagem. Esse efeito se mostra ainda mais pronunciado ao se comparar a "NP Grande" com a NP15 (pequena), como ilustra a Figura 4.6. Essa característica foi atribuída a uma esferolização das NPs maiores, que na amostra como-depositada e/ou logo após a coalescência possuíam formas oblatas.

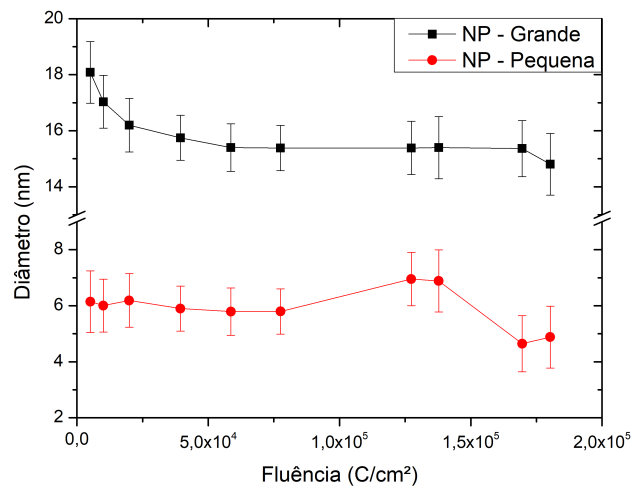


Figura 4.6 – Curvas de NPs de diâmetros grande e pequeno.

A barra de erro associada aos pontos de  $D_m$  foi estimada através do cálculo do desvio padrão da média ( $\sigma_m = \sigma / \sqrt{N}$  onde  $\sigma$  é o desvio padrão e  $N$  é o número de partículas avaliadas) somado ao erro aleatório inerente a medida do observador, identificado através da

medida sucessiva de um grupo de NPs por imagem. Na análise das partículas individuais a incerteza na medida foi estimada da mesma maneira em relação aos erros aleatórios, porém os valores obtidos foram somados a um fator de 0,8 nm atribuído à formação e processamento de imagens no microscópio (sistemático). Estes precedimentos de estimativa de erros no diâmetro das NPs foram aplicados em todos os casos deste trabalho, contudo em algumas imagens a representação gráfica das barras foi suprimida para manter a clareza nos dados.

Padrões de difração por área selecionada (SAD) indicam que o sistema como-depositado, apesar de apresentar partículas grandes, parece ser composto de pequenos domínios cristalinos, fato que origina anéis contínuos e difusos no padrão SAD (Fig. 4.7a). O feixe de elétrons fornece energia suficiente para promover a "recristalização", formando domínios maiores que se refletem em um padrão SAD como apresentado na Fig. 4.7b. A indexação desta segunda imagem foi feita na ferramenta CrysTBox - RingGUI (KLINGER; JAGER, 2015).

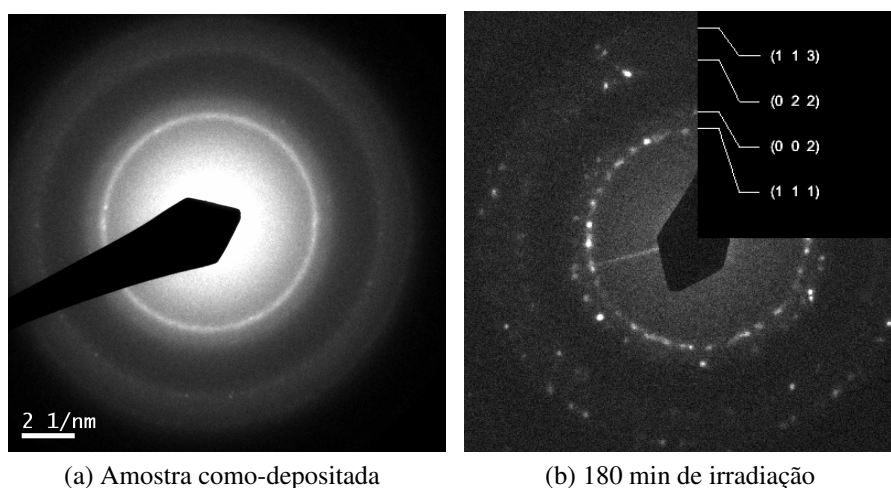


Figura 4.7 – Difrações da amostra antes e depois da irradiação. Na imagem (b) é possível identificar os pontos pertencentes a planos cristalinos da prata em forma de NPs.

Portanto, os efeitos da irradiação a 120 keV se caracterizam por promover a esferolização e recristalização, sem afetar significativamente o tamanho das NPs. Essa esferolização é atribuída à difusão superficial, cuja baixa energia de ativação poderia explicar a rapidez com que esse processo ocorre mesmo nesta energia do feixe.

#### 4.1.2 Amostra Ag3nm: Irradiação à 160 keV

A irradiação da amostra Ag3nm com energia de 160 keV resultou na perda parcial das NPs da região de incidência máxima de elétrons. Esta irradiação também foi feita até o aparecimento de furos na membrana de  $Si_3N_4$ , totalizando uma fluência recebida de  $1,62 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>. A Figura 4.8 mostra uma série de micrografias adquiridas durante o experimento.

A Figura 4.9 apresenta uma avaliação do diâmetro médio das NPs em função da fluência. Observa-se uma diminuição lenta do diâmetro das NPs até cerca de  $9,5 \times 10^4$  C/cm<sup>2</sup>, e uma

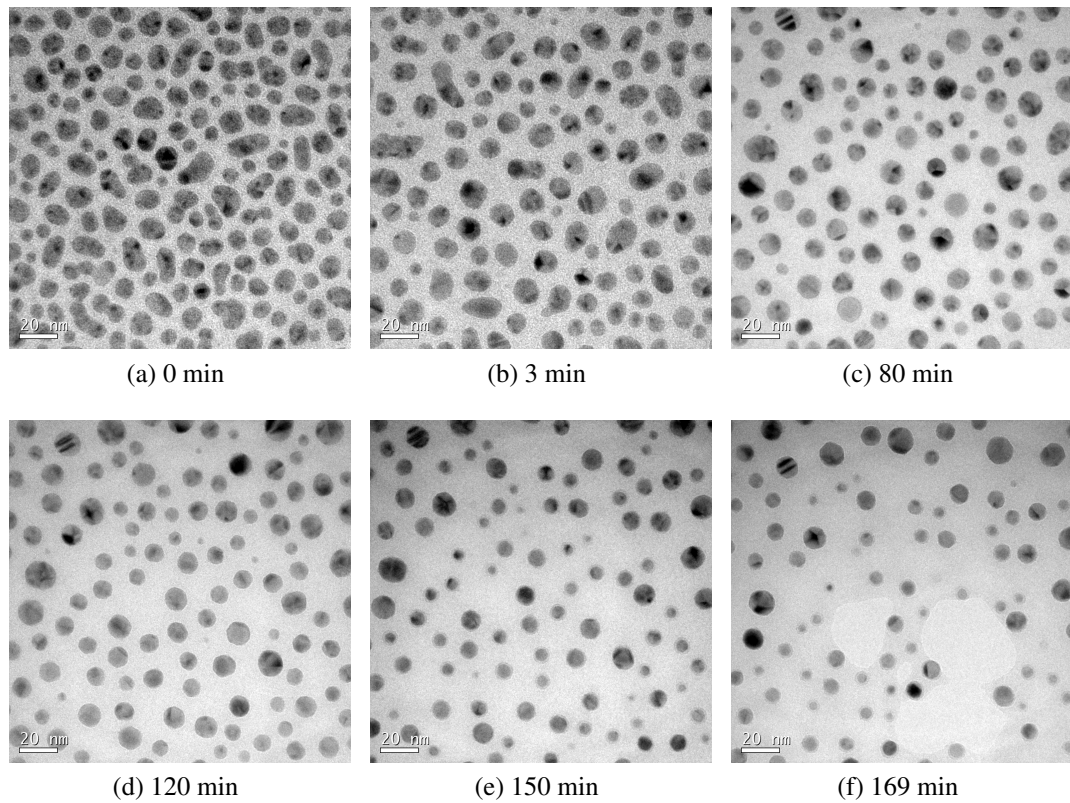


Figura 4.8 – Evolução observada na amostra Ag3nm irradiada com energia do feixe de 160 keV. A imagem final corresponde à fluência de  $1,62 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ .

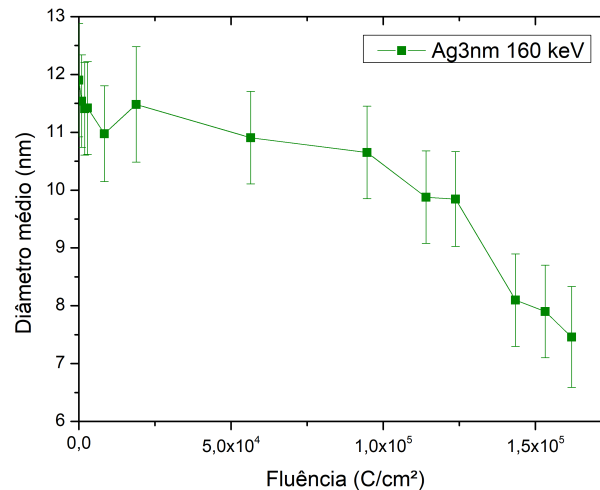


Figura 4.9 – Diâmetro médio das NPs da amostra Ag3nm sob irradiação com elétrons de energia 160 keV.

diminuição rápida partindo deste valor até os  $1,62 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ . O diâmetro médio no final do experimento foi de  $7,46 \pm 0,87 \text{ nm}$ .

Novamente, algumas NPs foram selecionadas (Fig. 4.10) e sua evolução individual foi avaliada. Na Figura 4.11 nota-se que as NPs menores foram completamente aniquiladas

entre  $1 \times 10^5$  e  $1,5 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>. Nanopartículas com mais de 11 nm de diâmetro permaneceram na região irradiada até o aparecimento dos furos (Fig. 4.8f), perdendo, porém, alguma fração de seus átomos. Nestas últimas, também observou-se o efeito de esferolização constatado no experimento de irradiação com 120 keV de energia.

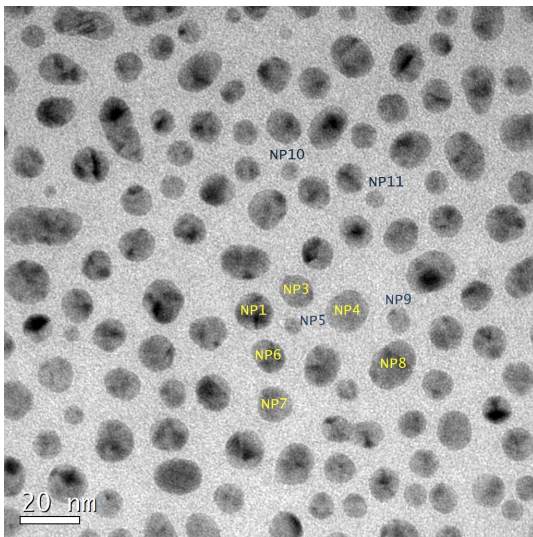


Figura 4.10 – NPs selecionadas para 160 keV.

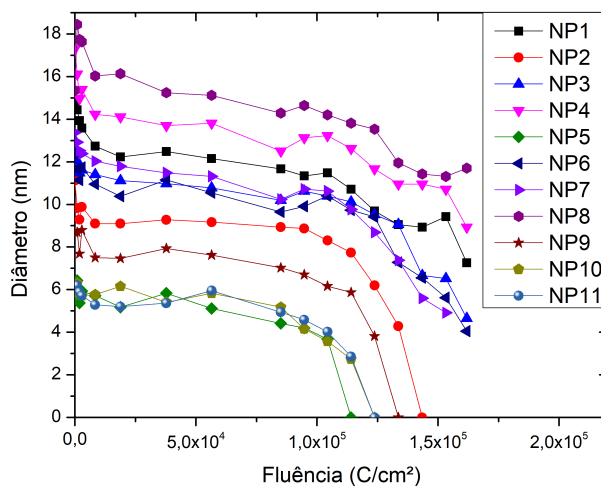


Figura 4.11 – Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (160 keV).

O padrão SAD destas NPs apresenta pontos intensos em tempos intermediários (Fig. 4.12a). Constata-se que as NPs presentes na amostra pós-irradiação são parcialmente cristalinas devido as regiões mais escuras observadas (Fig. 4.12), que indicam a presença de planos de alto espalhamento de elétrons. Além disso, uma estrutura em forma de casca envolve estas partículas.

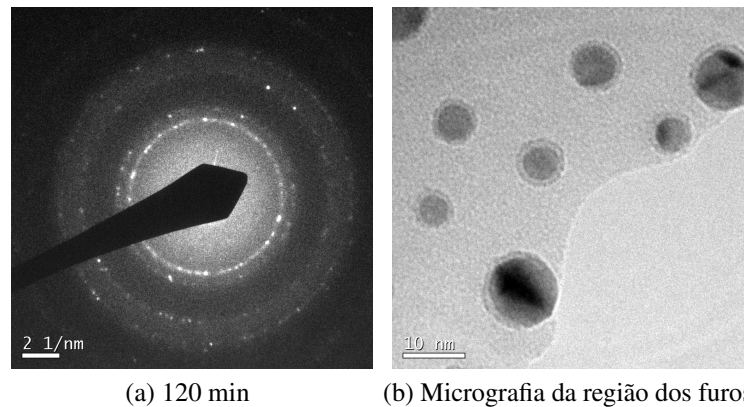


Figura 4.12 – (a) Difração da região irradiada (120 min) e (b) micrografia em magnificação de 300.000 X de região dos furos (169 min).

#### 4.1.3 Amostra Ag3nm: Irradiação à 200 keV

A irradiação da amostra Ag3nm com energia do feixe de 200 keV provocou a remoção de toda prata depositada da região alvo. Este experimento foi finalizado com 110 min ( $1,76 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>), quando notou-se que não havia mais material depositado devido à ausência do contraste de massa nas imagens. A Figura 4.13 apresenta uma série de micrografias adquiridas durante este experimento.

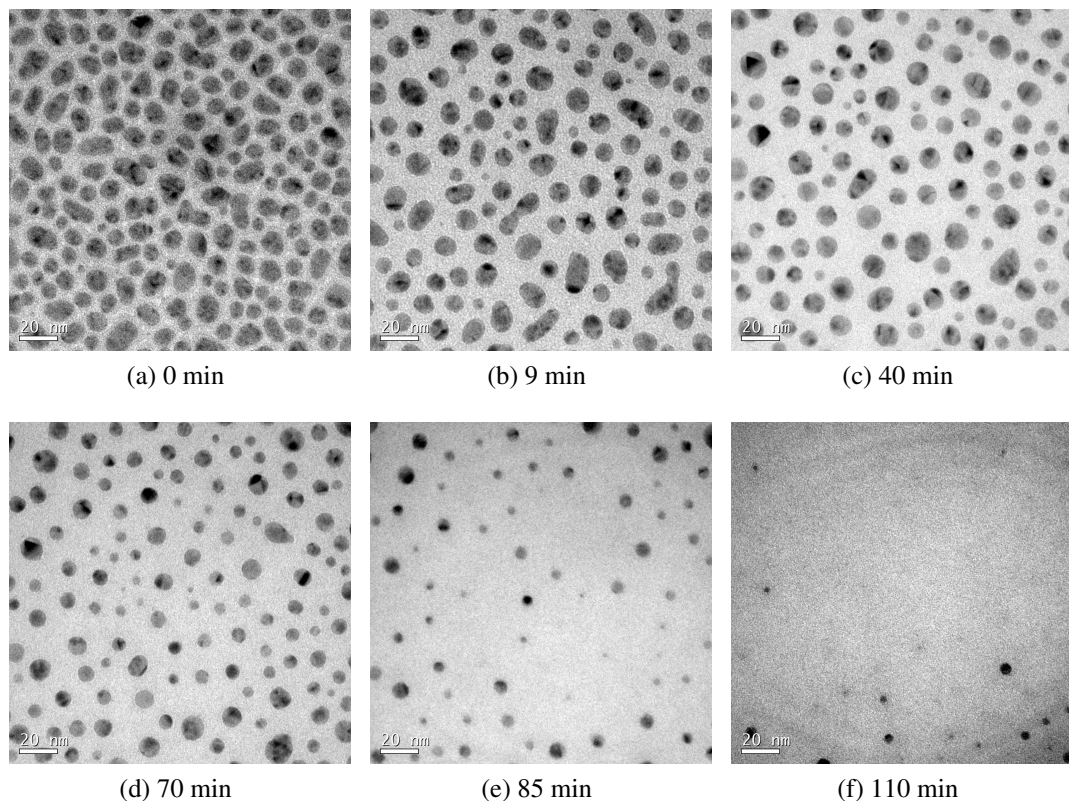


Figura 4.13 – Evolução observada na amostra Ag3nm irradiada com energia do feixe de 200 keV. A imagem final corresponde à fluência de  $1,76 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>.

A Figura 4.14 mostra a relação entre o diâmetro médio e a fluência irradiada. Nota-se que há um *plateau* até cerca de  $1 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$  onde  $D_m$  é aproximadamente constante e depois desta fluência há uma perda rápida de material.

A Figura 4.15 ilustra a caracterização do diâmetro das partículas identificadas na Fig. 4.16. Observa-se que há esferolização nas NPs maiores. Para toda gama de diâmetros há uma espécie de inflexão a partir de  $1 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ , onde as NPs passam a perder átomos diminuindo seu diâmetro rapidamente. As NPs menores (e.g NP4) são completamente desintegradas antes das NPs maiores (e.g. NP0).

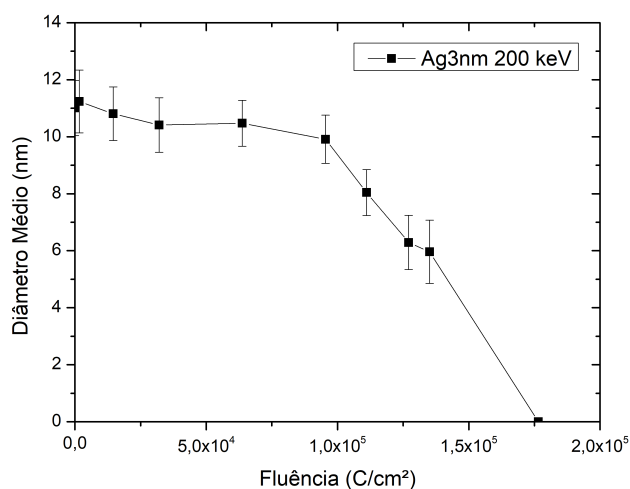


Figura 4.14 – Diâmetro médio em função da fluência para a amostra Au3nm (200 keV).

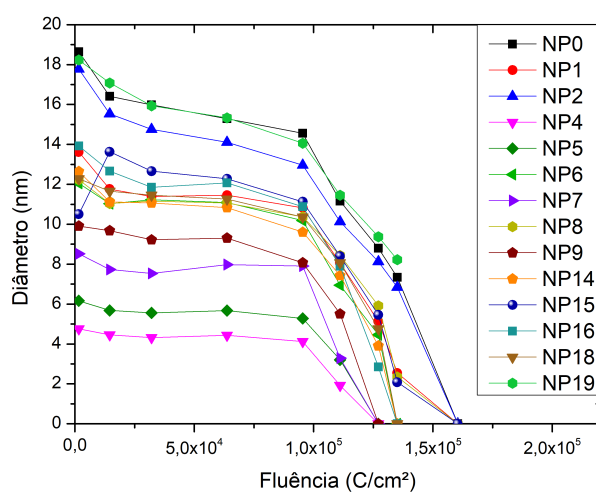


Figura 4.15 – Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (200 keV).

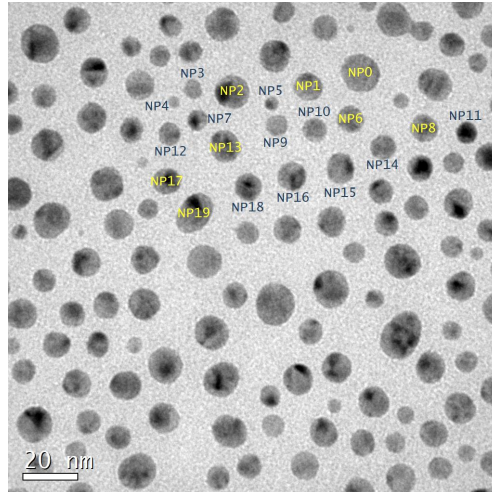


Figura 4.16 – NPs selecionadas para 200 keV.

#### 4.1.4 Amostra Ag1nm: Irradiação à 200 keV

A amostra Ag1nm foi irradiada com o MET operando em 200 kV, resultando na aniquilação total das NPs presentes no centro da região irradiada. Este procedimento durou 76 min, contabilizando uma fluência de  $1,18 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>. A Figura 4.17 mostra duas micrografias obtidas durante o procedimento: 4.17a corresponde à amostra como-depositada e 4.17b aos minutos finais.

Essas NPs não foram caracterizadas quanto ao diâmetro, pois, como verifica-se nas imagens, o contraste é baixo, o que dificulta a medida. Verifica-se apenas que a partir dos  $9 \times 10^4$  C/cm<sup>2</sup> a perda de prata torna-se evidente.

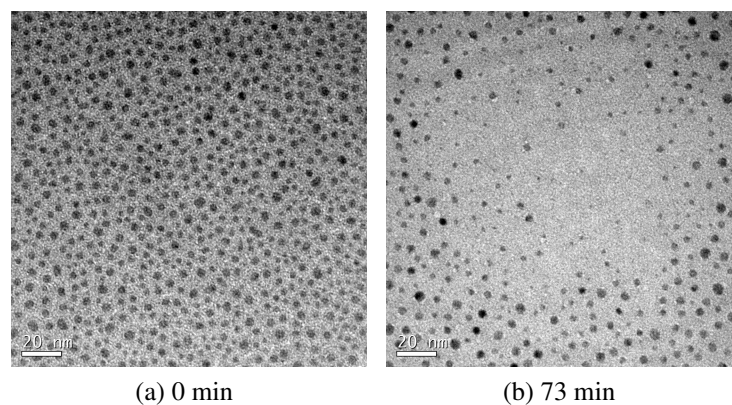


Figura 4.17 – Micrografias da amostra Ag1nm irradiada com elétrons de 200 keV. a) amostra como-depositada e b) 73 min de irradiação ( $1,13 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>).

#### 4.1.5 Amostra Au3nm: Irradiação à 200 keV

A irradiação à 200 keV da amostra Au3nm resultou na modificação geométrica das nanoestruturas presentes na amostra como-depositada. Esta amostra foi irradiada durante 100



min, recebendo uma fluência total de  $1,55 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>. A Figura 4.18 apresenta as condições inicial e final da região irradiada.

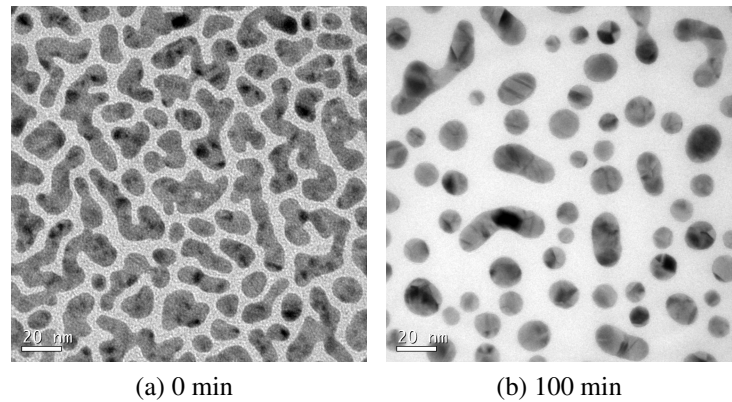


Figura 4.18 – Micrografias da amostra Au<sub>3</sub>nm irradiada com elétrons de 200 keV. a) amostra como-depositada e b) 100 min de irradiação.

A Figura 4.19 mostra uma avaliação do diâmetro médio das NPs *versus* fluência, para a qual foram levadas em conta apenas estruturas aproximadamente esféricas da região desde o início do procedimento. Nota-se que há uma diminuição inicial de  $D_m$  seguida de uma manutenção de  $D_m$  constante.

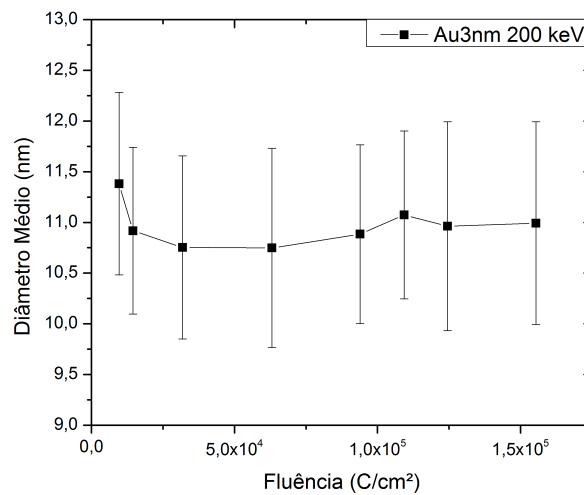


Figura 4.19 – Diâmetro médio em função da fluência para a amostra Au<sub>3</sub>nm (200 keV).

Esta diminuição foi atribuída a esferolização das estruturas de Au presentes na amostra via difusão superficial. Quanto maior for a estrutura, mais alta será a fluência de elétrons necessária para promover a esferolização completa. Consequentemente, NPs esféricas maiores surgirão durante o experimento conforme a fluência aumenta.

Estimou-se o diâmetro de NPs selecionadas (Fig. 4.20), cujo comportamento é mostrado na Fig. 4.21. Embora as NPs escolhidas fossem aproximadamente esféricas desde o início da

irradiação, notou-se que todas passaram por uma esferolização inicial até atingir diâmetros aproximadamente constantes. Sendo assim, se pode dizer que o fenômeno dominante sobre sistema de NPs de Au é a difusão de superfície.

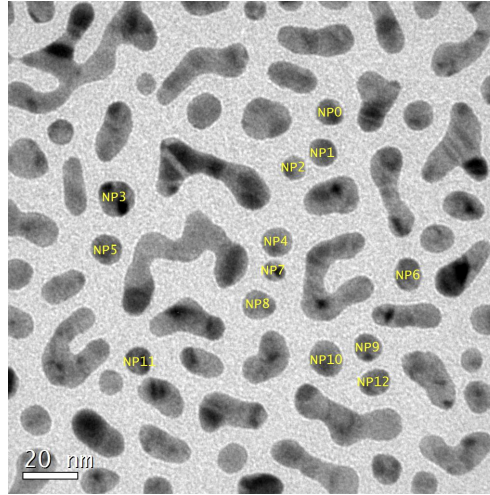


Figura 4.20 – Au3nm - NPs selecionadas para 200 keV.

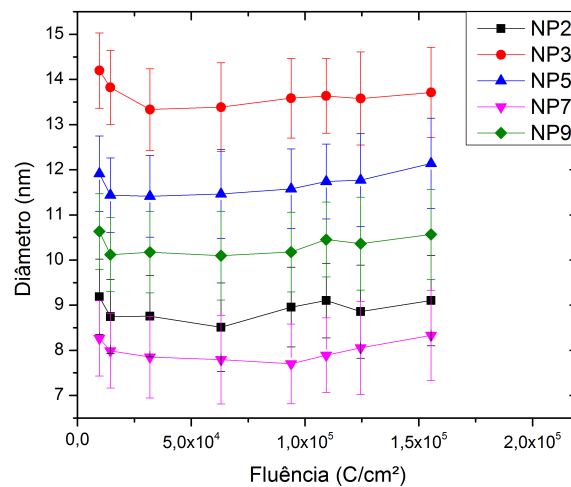


Figura 4.21 – Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (200 keV).

## 4.2 AMOSTRAS PRODUZIDAS POR IMPLANTAÇÃO IÔNICA

### 4.2.1 Amostra Au01: Irradiação à 200 keV

A amostra Au01 foi confeccionada através de implantação de íons Au<sup>+</sup> em membranas e filmes de 100 nm de espessura. A Figura 4.22 mostra o perfil da implantação nas amostras obtido a partir de uma medida de RBS. O pico de concentração localiza-se em torno dos 26 nm de profundidade.

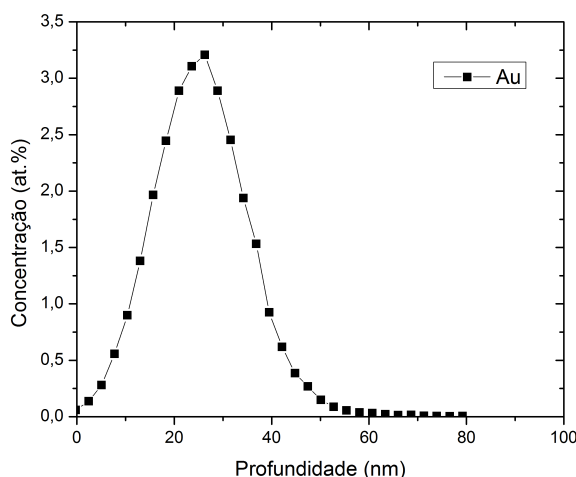


Figura 4.22 – Perfil de concentração por profundidade da amostra Au01 obtido via RBS.

Essa amostra foi irradiada com 200 keV de energia no feixe de elétrons e a irradiação foi mantida até o aparecimento de furos na membrana, o que ocorreu aos 235 min, totalizando uma fluência de  $3,71 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ . A Figura 4.23 apresenta três micrografias obtidas durante o experimento.

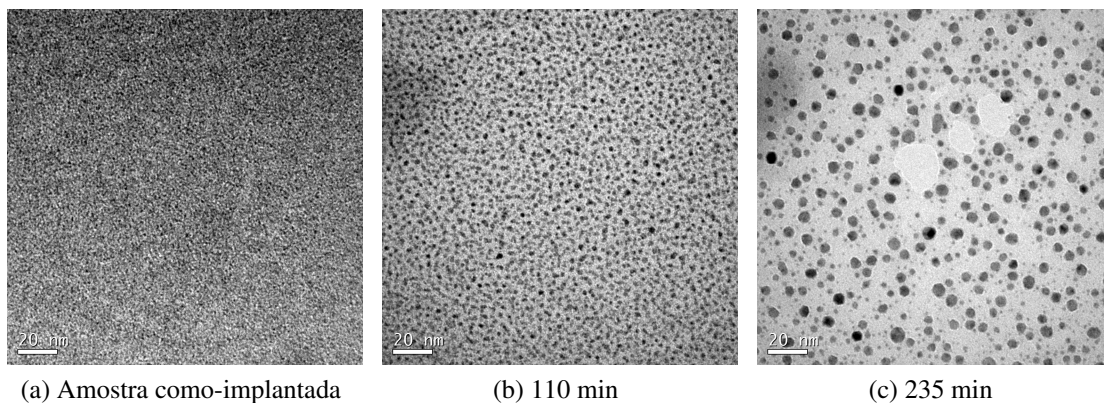


Figura 4.23 – Micrografias da amostra Au01 irradiada com 200 keV. a) amostra como-implantada; b) 110 min de irradiação ( $1,72 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ ); e c) 235 min de irradiação ( $3,71 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ ).

Constatou-se que irradiação provocou a formação de NPs que aumentaram de diâmetro até o final do procedimento. A Figura 4.24 apresenta a evolução do diâmetro médio ( $D_m$ ) das NPs em função da fluência de elétrons recebida. Verificam-se dois comportamentos distintos neste gráfico: o primeiro até cerca de  $1,2 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$  caracterizado por um  $D_m$  aproximadamente constante e o segundo que se estende de  $1,2 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$  até o final da irradiação, no qual  $D_m$  aumenta rapidamente. A partir desta "inflexão" as NPs começam a estabelecer uma distribuição bimodal, onde podem ser distinguidas facilmente NPs grandes (definidas como  $\geq 3 \text{ nm}$ ) e NPs pequenas ( $< 3 \text{ nm}$ ).

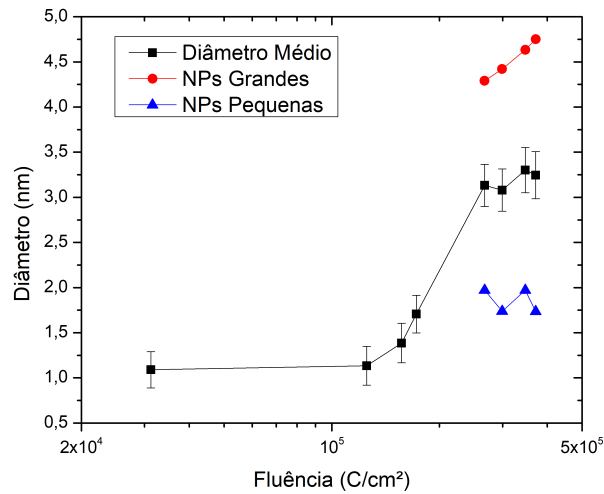


Figura 4.24 – Diâmetro médio das NPs da amostra Au01 sob irradiação com energia de 200 keV.

O padrão SAD da região irradiada (Fig. 4.25) mostra que as NPs produzidas são cristalinas, porém apenas a partir de uma determinada fluência. Até cerca de  $2 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup> (130 min) o padrão de difração observado é típico de um material amorfo (Fig. 4.25a), ou seja, reflete a estrutura da membrana de  $Si_3N_4$ .

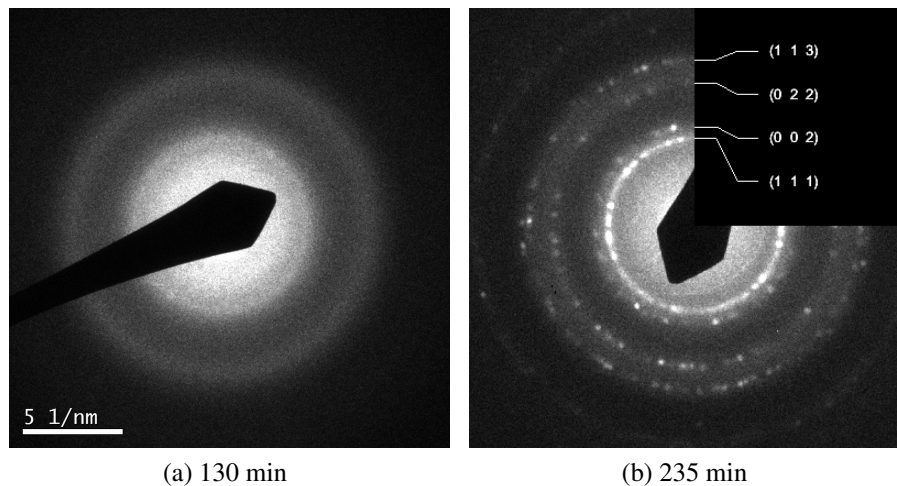


Figura 4.25 – Difrações da amostra Au01 aos (a) 130 min e (b) 235 min. Na imagem (b) é possível identificar os pontos pertencentes a planos cristalinos do ouro em forma de NPs.

#### 4.2.2 Amostra Ag01: Irradiação à 200 keV

A amostra Ag01 foi implantada com íons Ag<sup>+</sup>. A Figura 4.26 ilustra o perfil de implantação produzido na amostra, através do qual mediu-se uma fluência de  $9,05 \times 10^{15}$  at/cm<sup>2</sup>,

cerca de 13% acima do valor nominal de  $8 \times 10^{15} \text{ at/cm}^2$ . Essa diferença, porém, não representou um problema para a irradiação. O pico de concentração encontra-se em torno dos 20 nm.

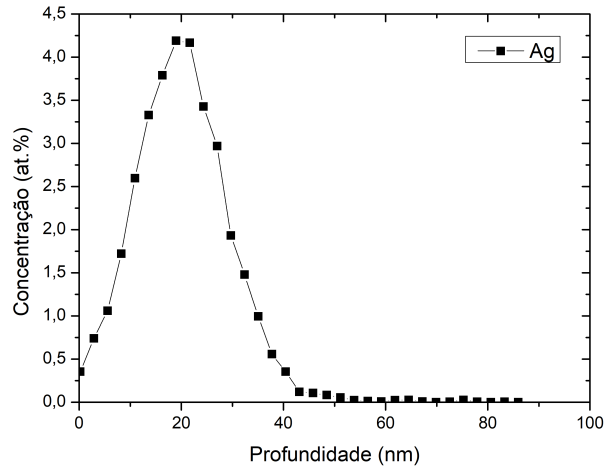


Figura 4.26 – Perfil de concentração por profundidade da amostra Ag01 obtido via RBS.

Essa amostra foi irradiada com 200 keV de energia no feixe de elétrons e, quando notou-se que não havia mais prata na região central da amostra devido à ausência do contraste de massa nas imagens, a irradiação foi interrompida. No total, a amostra recebeu  $2,65 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$  durante 160 min de irradiação. A Figura 4.27 apresenta três micrografias obtidas durante este procedimento.

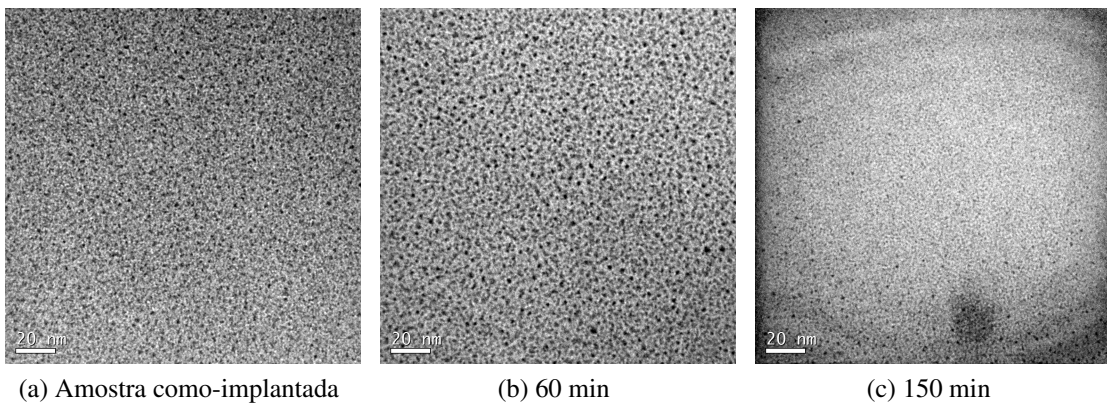


Figura 4.27 – Micrografias da amostra Ag01 irradiada com 200 keV. a) amostra como-implantada; b) 60 min de irradiação; e c) 150 min de irradiação.

Durante esta irradiação, observou-se a formação de pequenos *clusters* que variaram muito pouco de diâmetro até desaparecerem aos 160 min (Fig. 4.28). Supõe-se que sejam apenas aglomerados de prata, pois não foram observados padrões SAD típicos de cristais.

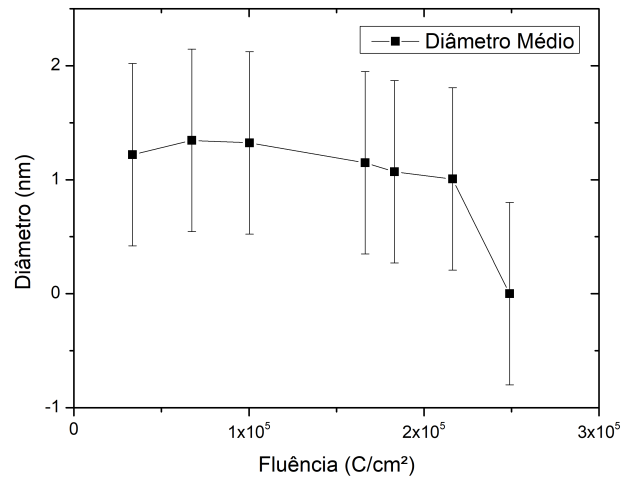


Figura 4.28 – Diâmetro médio das NPs da amostra Ag01 sob irradiação com energia de 200 keV.

#### 4.2.3 Amostra Ag02: Irradiação à 120 keV

A amostra Ag02 também foi implantada com íons de prata. A Figura 4.29 mostra o perfil de concentração *versus* profundidade produzido na matriz de 100 nm de  $Si_3N_4$ . Em torno dos 27 nm encontra-se a região de concentração mais alta.

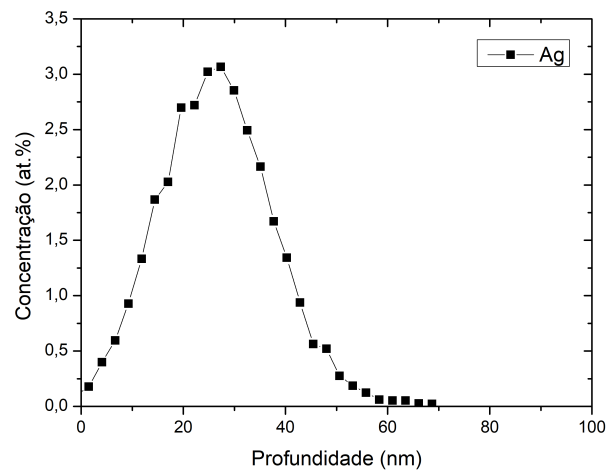


Figura 4.29 – Perfil de concentração por profundidade da amostra Ag02 obtido via RBS.

Essa amostra foi irradiada com o microscópio operando com uma tensão de aceleração de 120 kV até o aparecimento de um furo na região central. Este experimento durou 387 min, totalizando uma fluência de  $4,23 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ . A Figura 4.30 mostra três momentos dessa irradiação.

Assim como na irradiação à 200 keV, à 120 observou-se a formação de aglomerados (Fig. 4.30b) não cristalinos que foram removidos da região central no decorrer do experimento.

O gráfico da Figura 4.31 descreve esse comportamento. Nota-se, entretanto, que esses *clusters* permaneceram até doses mais elevadas, cerca de  $3 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$  comparado a  $2 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$  em 200 keV.

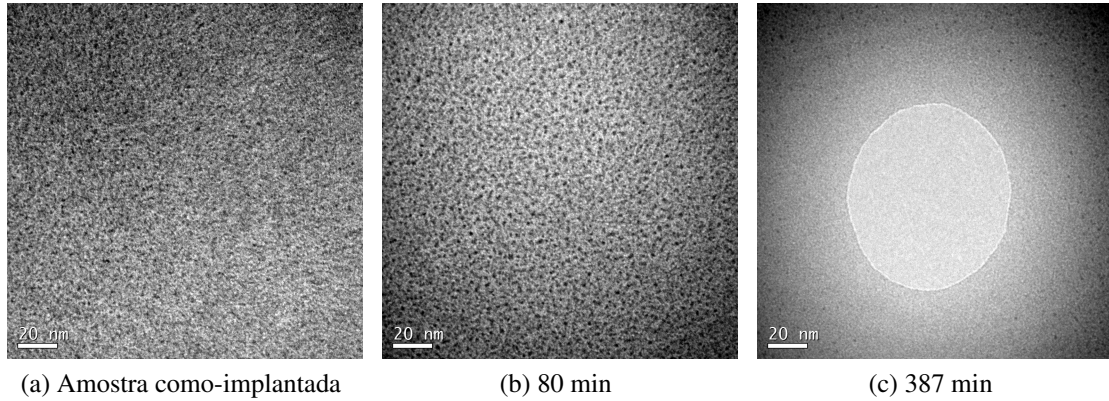


Figura 4.30 – Micrografias da amostra Ag02 irradiada com 120 keV. a) amostra como-implantada; b) 80 min de irradiação ( $7,76 \times 10^4 \text{ C/cm}^2$ ); e c) 387 min de irradiação ( $4,23 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ ).

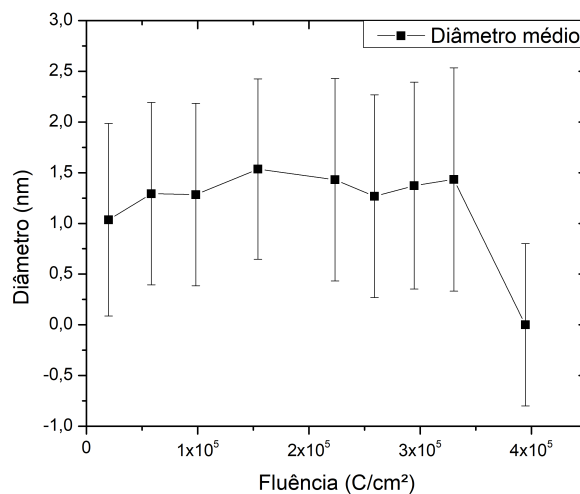


Figura 4.31 – Diâmetro médio das NPs da amostra Ag02 sob irradiação com energia de 120 keV.

#### 4.2.4 Amostra AA01: Irradiação à 200 keV

A amostra AA01 foi confeccionada através da implantação de íons Au<sup>+</sup> seguida da implantação de íons Ag<sup>+</sup> em filmes e membranas de 100 nm. Este procedimento foi primeiramente modelado de modo que os picos de concentração dos dois elementos fossem coincidentes no interior da amostra. A Figura 4.32, gerada a partir de uma medida de RBS, ilustra o perfil de concentração por profundidade produzido.

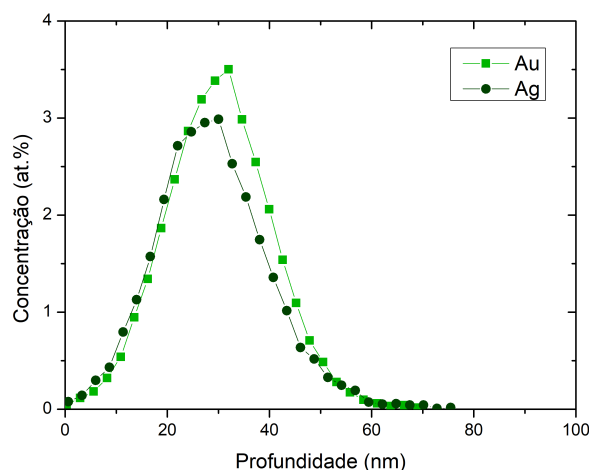


Figura 4.32 – Perfil de concentração por profundidade da amostra Ag02 obtido via RBS.

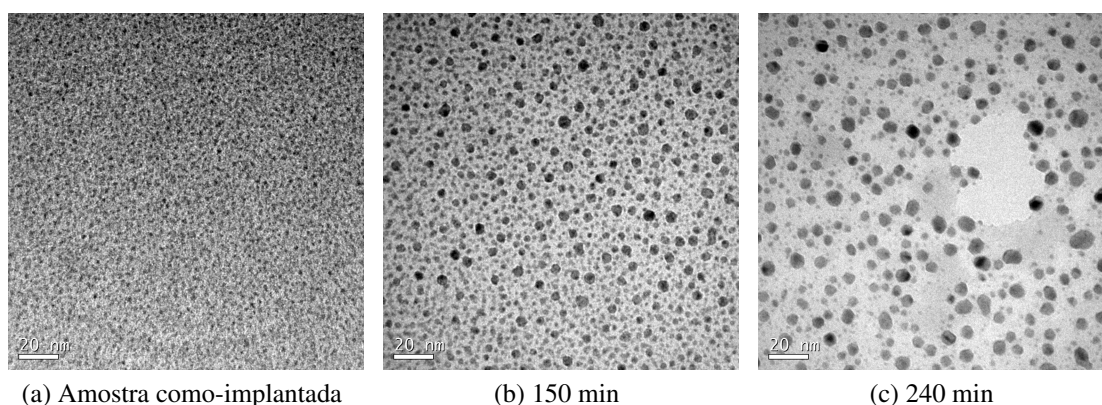


Figura 4.33 – Micrografias da amostra AA01 irradiada com 200 keV. a) amostra como-implantada; b) 150 min de irradiação ( $2,34 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ ); e c) 240 min de irradiação ( $3,74 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ ).

Uma membrana desta amostra foi irradiada com elétrons de 200 keV até o aparecimento de um furo no centro da região alvo (Fig. 4.33). Durante 240 min, a região irradiada recebeu ao todo uma fluência de irradiação de  $3,74 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$ .

Neste experimento observou-se a formação de NPs cujo diâmetro aumentara gradualmente até os 240 min: lentamente até cerca de  $1,2 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$  e rapidamente partindo desta fluência até o aparecimento do furo. Além disto, uma distribuição de NPs menores ( $<3 \text{ nm}$ ) permaneceu na região irradiada, de modo análogo ao observado na amostra Au01 (Au implantado irradiado com energia de 200 keV). O gráfico da Fig. 4.34 resume este comportamento.

A análise do padrão SAD da região irradiada também mostrou que as NPs tornam-se cristalinas a partir de uma determinada fluência. Até cerca de 130 min de irradiação o padrão corresponde a uma material amorfo (Fig. 4.35a). Deste ponto em diante, pontos de difração foram se tornando cada vez mais intensos, indicando que as NPs produzidas possuem amplos



domínios cristalinos. A Figura 4.35b mostra o padrão SAD pós-irradiação (240 min) e a Figura 4.36 mostra uma micrografia de alta resolução feita na borda do furo.

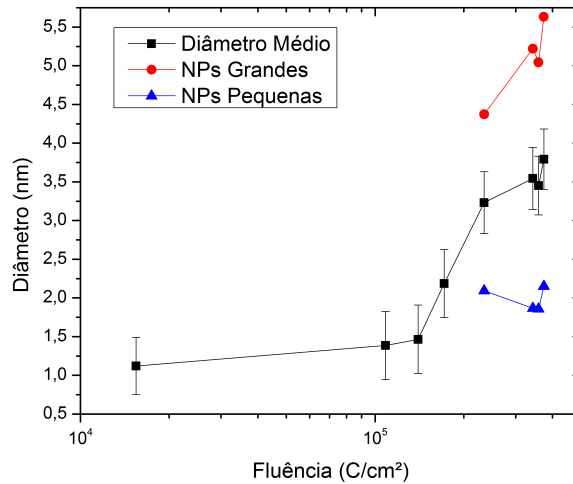


Figura 4.34 – Diâmetro médio das NPs da amostra AA01 sob irradiação com elétrons de 200 keV.

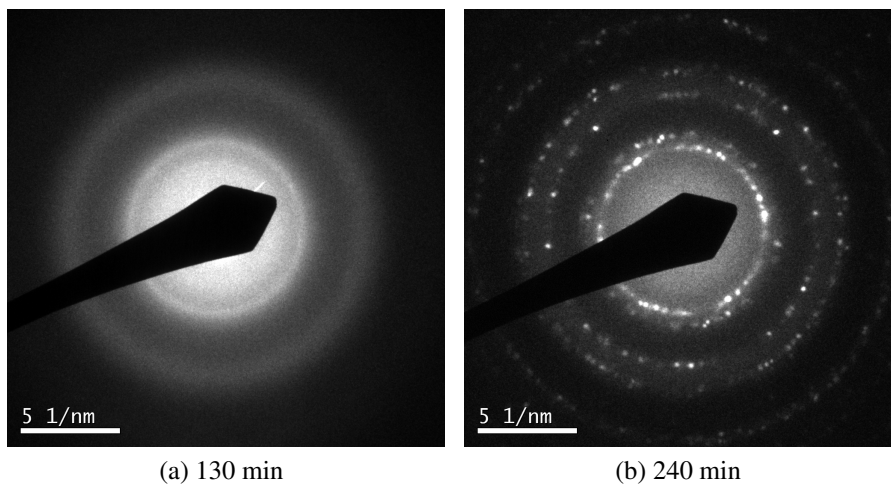


Figura 4.35 – Difrações da amostra AA01 aos (a) 130 min e (b) 240 min. A imagem (b) apresenta um padrão de pontos intensos típico de amostras com NPs cristalinas.

Através de análises de STEM-EDS constatou-se que as NPs presentes na amostra pós-irradiação são predominantemente de ouro. A Figura 4.37 mostra a varredura em linha de uma NP, cuja análise química apresenta contagens de prata desprezíveis se comparadas às do Au. Esta partícula também parece estar sustentada apenas por Si, visto que não foi encontrado sinal do N no seu entorno.

A Figura 4.38 apresenta uma segunda varredura em linha. Esta se estende desde a borda do furo até a borda da região irradiada. Novamente nota-se a concentração predominante de Au

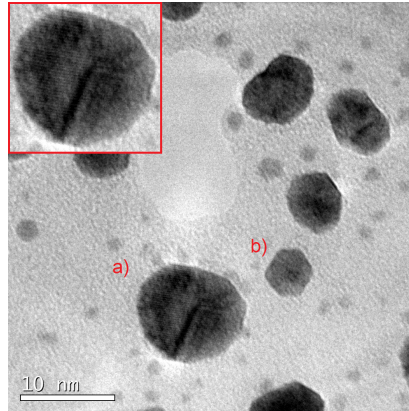


Figura 4.36 – Alta resolução de NP da amostra AA01 irradiada com elétrons de 200 keV. No detalhe, zoom da NP (a); NP (b) possui faces típicas de um monocristal.

nas NPs. Além disto, o gráfico permite ter uma ideia da perda de Si e N em função da geometria do desbaste da amostra pelo feixe de elétrons: a perda é maior no centro onde a densidade de elétrons é maior e o ângulo de incidência mais próximo da direção normal da amostra. A perda de N é mais expressiva que a perda do Si. Estas análises foram realizadas em colaboração com a M<sup>a</sup> Mariana M. Timm no MET FEG JEOL 2200FS (200 KV) da Plateforme de Microscopie Électronique et Analytique (MEA) da Universidade de Montpellier (FR).

Estes resultados permitem concluir que um feixe de elétrons com uma energia de 200 keV é capaz de transmitir energia suficiente para remover os átomos de prata da amostra, porém apenas ativar a difusão do ouro na membrana. Pode-se afirmar que a remoção da prata e a movimentação do ouro são fenômenos descorrelacionados. Ademais, há uma remoção preferencial do N em relação ao Si.

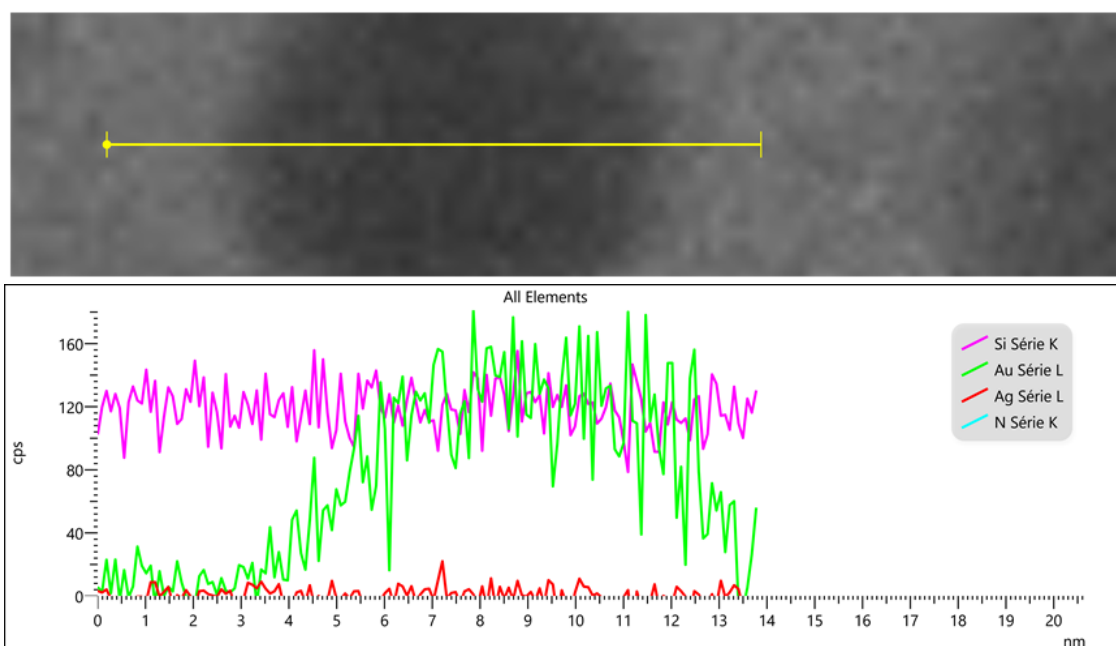


Figura 4.37 – EDS de nanopartícula gerada pela irradiação (200 keV) na amostra AA01.

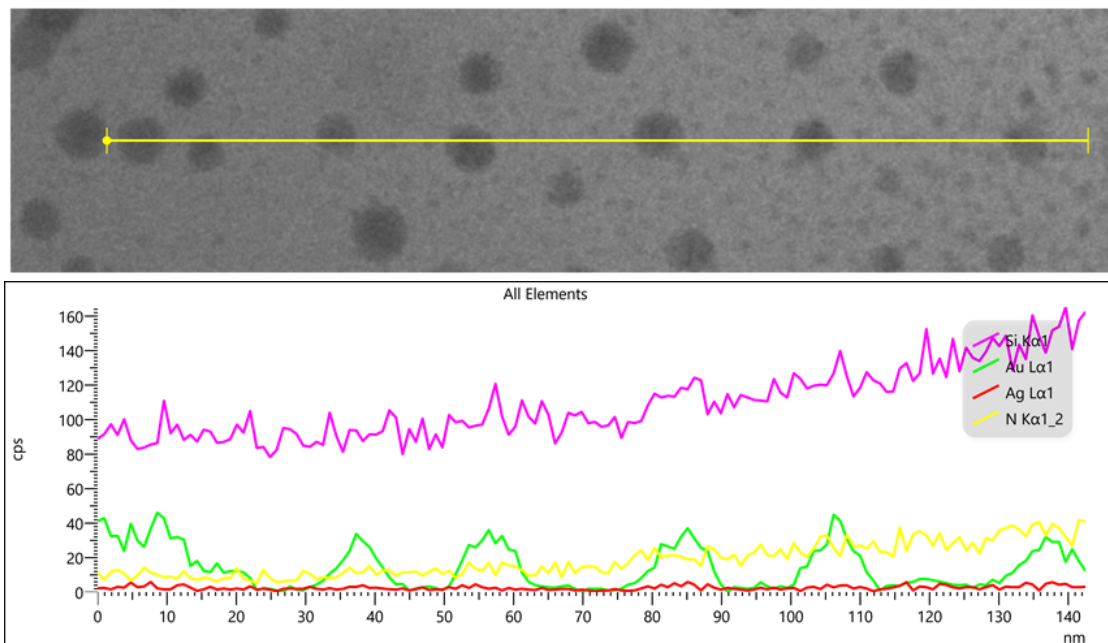


Figura 4.38 – EDS do centro à borda da região irradiada da amostra AA01.

## 5 DISCUSSÕES

Os resultados experimentais apresentados no capítulo anterior apontam para a sensibilidade da prata e do ouro frente a irradiação com elétrons acelerados em diferentes energias. Estes resultados podem ser explicados considerando que as interações elétron-átomo sejam puramente colisões elásticas.

### 5.1 AMOSTRAS IMPLANTADAS

As amostras implantadas, Ag01 e Ag02, irradiadas com 200 e 120 keV perderam, em taxas diferentes, todo o material metálico introduzido. Esses resultados indicam que elétrons nestas condições podem transmitir energia suficiente para arrancar átomos de Ag dispersos pela implantação ou mesmo reunidos em pequenos aglomerados.

A irradiação da amostra Au01 (Au implantado) com elétrons de 200 keV apresentou resultados semelhantes aos descritos por [Timm et al. \(2017\)](#). Este artigo caracteriza amostras de 100 nm de  $Si_3N_4$  implantadas com  $1 \times 10^{16}$  at/cm<sup>2</sup> de Au irradiadas com energias de 80 a 300 keV. Para 200 keV, o Au forma partículas grandes através de dois regimes de crescimento distintos: o primeiro, lento, ocorre em função da difusão induzida pela irradiação de átomos de Au dentro do  $Si_3N_4$ ; o segundo, rápido, ocorre quando os átomos e aglomerados do primeiro regime são expostos na superfície da amostra em função do desgaste concomitante do  $Si_3N_4$ .

A Figura 5.1 mostra os pontos de diâmetro médio ( $D_m$ ) para as amostras Au01, Ag01 e AA01 (Au+Ag) irradiadas com 200 keV. Nesta figura nota-se a inflexão (linha tracejada) entre os

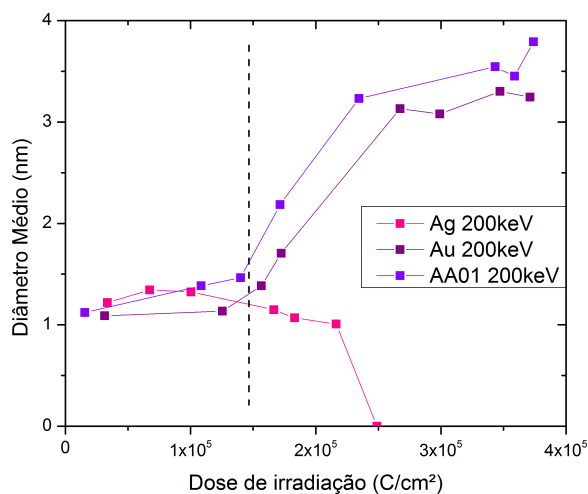


Figura 5.1 – Diâmetro médio das NPs observado nas amostras implantadas. Prata, ouro e prata/ouro irradiados à 200 keV.

dois regimes de crescimento para as amostras Au01 e AA01. Contudo, para a amostra com Ag a inflexão é inversa: há um crescimento inicial de aglomerados e, aproximadamente no mesmo ponto de fluência, o  $D_m$  passa a diminuir. Este experimento indica que os átomos de Ag expostos na superfície são prontamente arrancados via *sputtering* induzido pelos elétrons do feixe.

Para uma mesma energia, a espessura do  $Si_3N_4$  sobre o material implantado determina o início do regime de crescimento/desbaste rápido. Para as três amostras da Fig. 5.1, os picos de concentração se encontram aproximadamente na mesma profundidade (26 nm - Au01, 20 nm - Ag01 e 30 nm - AA01), por isso as inflexões são observadas aproximadamente na mesma fluência.

A variação do contraste nas regiões irradiadas, bem como os furos produzidos em irradiações longas, indicam a remoção de átomos do  $Si_3N_4$  das membranas. É estimada uma energia de deslocamento de  $14 \pm 3$  eV, com um desbastamento preferencial do N, cuja energia de sublimação é avaliada em  $E_{sub}^N = 14,6$  eV (TIMM et al., 2017). A remoção do N enfraquece as ligações do Si ( $E_{sub}^N = 19,5$  eV), facilitando, assim, seu espalhamento. Com elétrons de 80 keV o estudo de materiais embebidos no  $Si_3N_4$  pode ser inviabilizado, pois nesta energia não ocorre o *sputtering* dessa espécie. A Figura 5.2 ilustra como esse processo ocorre a partir da superfície de saída dos elétrons.

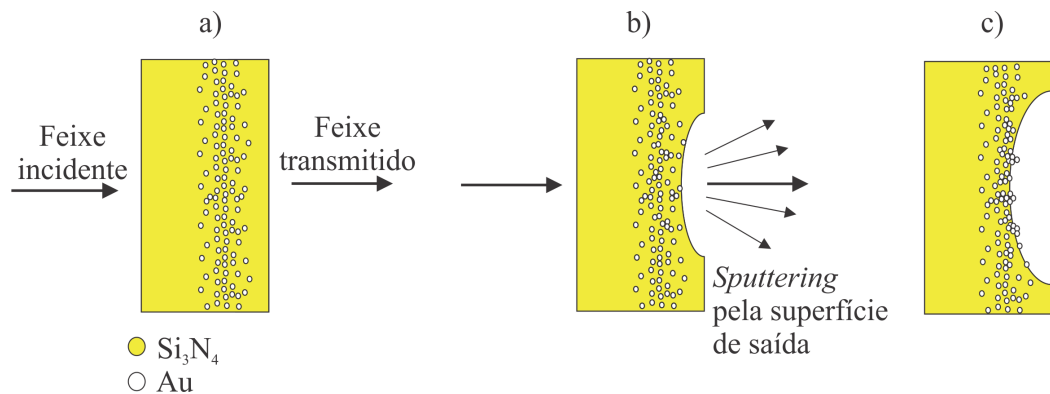


Figura 5.2 – Geometria do desbaste na superfície de saída dos elétrons. Ilustração do comportamento de uma amostra com implantação de Au irradiada a 200 keV. a) direção da irradiação; b) direção preferencial do *sputtering* e aglomeração lenta dos átomos de Au; c) cobertura de  $Si_3N_4$  removida e NPs grandes em processo de formação: regime de crescimento rápido.

De acordo com Egerton et al. (2010), a energia de deslocamento ( $E_d$ ) que promove a pulverização de átomos da superfície de um sólido pode ser tomada como a energia de sublimação do material,  $E_d = E_{sub}$ , ou ainda,  $E_d = (5/3)E_{sub}$ . Bradley e Zaluzeck (1989) propõe valores de  $E_d$  de até  $2E_{sub}$ . Através da Eq.2.8 é possível calcular a energia máxima ( $E_{max}$ ) que um elétron de energia  $E$  pode transferir para um átomo de massa  $M$  em uma colisão frontal.

O cálculo de  $E_{max}$  para o Au em 200 keV, energia de irradiação mais alta deste trabalho, resulta em  $E_{max}^{Au} = 2,67$  eV. Como  $E_{sub}^{Au} = 3,8$  eV (ZIEGLER; BIERSACK, 2003), se torna claro que as aglomerações de Au não podem ser aniquiladas pelos elétrons ( $E_{max}^{Au} < E_{sub}^{Au}$ ). Um processo

de crescimento induzido pela irradiação com uma energia de migração transferida na interação elétron-átomo de  $E_{mig}^{Au} = 1,25 \pm 0,25$  eV e fomentado pelo fornecimento contínuo de átomos de Au dispersos mais profundamente na matriz ( $\Delta R_p$  da implantação), explica o regime de crescimento rápido das NPs da superfície (TIMM et al., 2017).

Ambas as amostras com Ag, Ag01 irradiada com 200 keV e Ag02 irradiada com 120 keV, perderam completamente o material implantado. Mesmo aglomerados observados no regime de crescimento lento (Fig. 4.28, 4.31) foram aniquilados. Logo, a energia transmitida para os átomos de Ag deve ser maior que a transmitida para os átomos de Au, e essa energia deve ser suficiente para remover esses átomos tanto da matriz de  $Si_3N_4$  quanto dos próprios aglomerados. A Tabela 4 apresenta os valores de  $E_{max}$  que elétrons de energias 200, 160 e 120 keV podem transferir para átomos de Ag e de Au. De fato, as energias transferidas para átomos de Ag são maiores que as transferidas para átomos de Au.

Tabela 4 – Energia máxima ( $E_{max}$ ) transferida por um elétron acelerado a átomos de Ag ou de Au

Energia do feixe de $e^-$	200 keV	160 keV	120 keV
Ag - $E_{max}$ (eV)	4,87	3,76	2,73
Au - $E_{max}$ (eV)	2,66	2,06	1,49

A hipótese de Egerton et al. (2010),  $E_d = E_{sub}$ , foi construída considerando que os átomos a serem arrancados estejam ligados a átomos de sua própria espécie. Contudo, não se pode afirmar que os aglomerados de Ag observados nas amostras implantadas sejam estáveis ou possuam ligações completas que poderiam impedir sua aniquilação.

Para estudar o comportamento da Ag submetida a irradiação com elétrons utilizando uma metodologia análoga à do Au, tornou-se interessante trabalhar diretamente com NPs do metal, visto que do material implantado não foi possível obter informações físicas.

Para a prata, são encontrados na literatura valores de energia de sublimação de  $E_{sub}^{Ag} = 2,95$  eV (KUDRIAVTSEV et al., 2005) e  $E_{sub}^{Ag} = 2,97$  eV (ZIEGLER; BIERSACK, 2003). Tomando  $E_{sub}^{Ag} = 2,97$  eV e comparando com os valores de  $E_{max}$  da Tabela 4, espera-se que 200 e 160 keV promovam o *sputtering* de Ag. Elétrons de 120 keV não deveriam fornecer energia suficiente para arrancar esses átomos.

## 5.2 AMOSTRAS DEPOSITADAS

A Figura 5.3 ilustra os processos de esferolização e *sputtering* a partir da superfície de saída dos elétrons observados nas amostras com distribuições de NPs de Ag de 1 e 3 nm irradiadas com energias de 200, 160 e 120 keV. A geometria do furo é devida a geometria gaussiana do feixe de elétrons.

A irradiação da amostra Ag1nm, deposição de 1 nm de Ag, com energia de 200 keV produziu resultados semelhantes ao do material implantado, o que reforça a hipótese de que toda

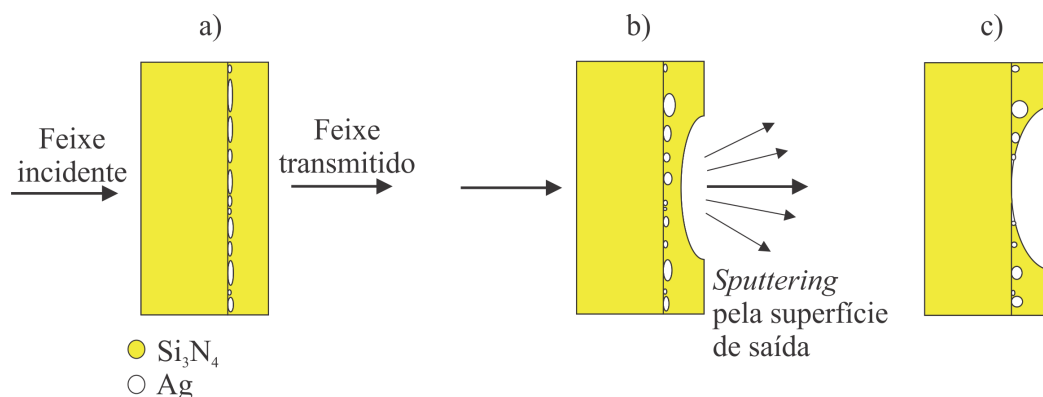


Figura 5.3 – Geometria do desbaste na superfície de saída dos elétrons. Ilustração do comportamento de um filme de Ag irradiado. a) direção da irradiação em amostra como-depositada; b) direção preferencial do *sputtering* e esferolização das NPs de Ag; c) condição pós-irradiação: cobertura de  $Si_3N_4$  e NPs foram removidas.

a prata é removida nesta energia, indiferente de estar nucleada ou não. O baixo contrastes das NPs com o  $Si_3N_4$  acarretaria uma perda de acurácia desnecessária na estimativa de  $E_d$ . Portanto, foi priorizado o estudo do sistema com deposição de 3 nm de Ag.

A Figura 5.4 apresenta as seções de choque de deslocamento *versus* energia transferida para a prata nas energias de 200, 160 e 120 keV do feixe de elétrons. Estas curvas foram obtidas utilizando a seção de choque de Rutherford para um átomo não-blindado com potencial de escape planar, modelo indicado por Egerton et al. (2010) para processos de *sputtering* de elementos com  $Z > 28$ . A linha preta contínua corresponde a  $E_d = E_{sub}$ . Neste gráfico, nota-se a proximidade entre  $E_{sub}$  e  $E_{max}^{120keV}$ .

Energias de ativação para a difusão superficial da Ag cristalina são estimadas teoricamente entre 0,10 e 1,10 eV (AGRAWAL; RICE; THOMPSON, 2002) com dependência do plano cristalino em que o átomo se desloca. Experimentalmente, para o plano (100) estima-se 0,40 eV (BARDOTTI et al., 1998; LANGELAAR; BREEMAN; BOERMA, 1996) e 0,097 eV para o (111) (BRUNE et al., 1995). Energias tão baixas possuem seção de choque alta ( $10^{-24}$  - ver Fig. 5.4) e, conseqüentemente, representam uma alta probabilidade para transferência destas energias. Desta forma, compreende-se a rápida esferolização inicial observada em todas as irradiações das amostras Ag3nm como um processo puramente difusivo, que atua minimizando a energia de superfície das nanoestruturas.

Esse processo de difusão superficial também foi observado na amostra Au3nm, ouro depositado irradiado com energia de 200 keV. A energia de ativação para a difusão superficial do Au, estimada entre 0,4 e 0,9 eV (GÖBEL; BLANCKENHAGEN, 1995; LIN; CHUNG, 1989), é significativamente mais baixa que  $E_{max}^{Au}$ . Portanto, elétrons de 200 keV podem fornecer a energia necessária para promover a esferolização, que leva estruturas planificadas a estruturas com menor energia de superfície (esferas). Conforme a cobertura de  $Si_3N_4$  é removida pela irradiação, nanoestruturas maiores - mais átomos, vão se tornando esféricas.  $E_{max} < E_{sub}^{Au}$  garante a permanência do material metálico na amostra e o diâmetro constante das NPs como mostra a

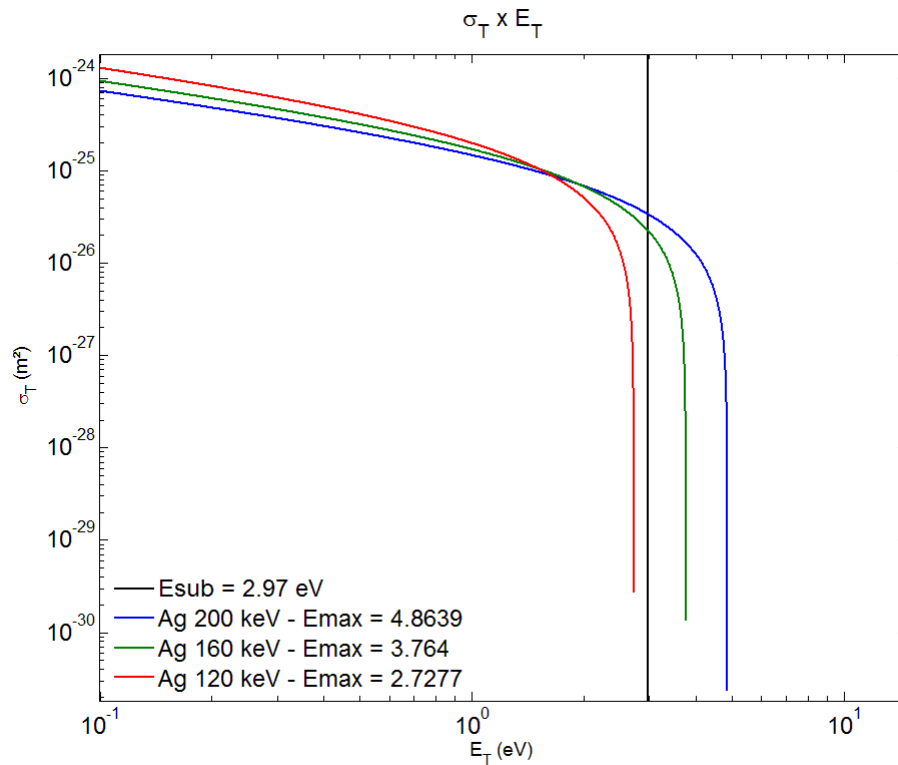


Figura 5.4 – Seções de choque de deslocamento para átomos de Ag calculadas nas energias do feixe incidente de 120, 160 e 200 keV em função da energia de deslocamento  $E_d$ . A linha preta corresponde a  $E_d = E_{sub}$ .

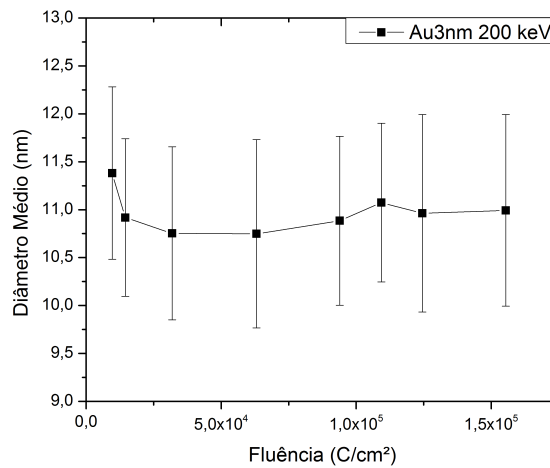


Figura 5.5 – Diâmetro médio em função da fluência para a amostra Au3nm (200 keV).

Fig. 5.5.

No experimento de irradiação da amostra Ag3nm com 160 keV observou-se uma perda parcial da prata. Dentro da hipótese de Egerton et al. (2010),  $E_{max} = 3,76 \text{ eV} > E_{sub}$  promove o *sputtering* desses átomos metálicos. Já no experimento em 200 keV ( $E_{max} = 4,87 \text{ eV}$ ) constatou-se a aniquilação total das NPs. Comparando as curvas de seção de choque calculadas em 160 e



200 keV da Fig. 5.4, verifica-se que, à frente da linha de  $E_{sub}$ , na energia de 200 keV seções de choque mais altas são alcançadas. Consequentemente, a probabilidade de ocorrência de colisões que conseguem transferir energia  $> E_{sub}$  é maior em 200 do que em 160 keV. Logo, a taxa de *sputtering* de Ag tende a ser mais alta em experimentos com energia de 200 keV.

Cascas observadas nas NPs de 160 keV (Fig. 4.12b) são atribuídas à deposição de carbono e outros contaminantes suspensos na coluna do microscópio (HELLEBUSCH et al., 2015). Acredita-se que a taxa de remoção de material à 200 keV seja tão alta que a deposição de contaminantes orgânicos na amostra não seja facilmente detectada. Em 120 keV poderia não haver energia transmitida o suficiente para tal deposição. Ding et al. (2009) sugere que coberturas de carbono podem interagir com nanocubos de Ag reduzindo sua taxa de sublimação, a qual passaria a ocorrer através de fissuras dessa cobertura. Contudo, essas cascas possuem tamanho fixo e deixariam de interferir na sublimação quando a partícula caroço diminuísse e deixasse de tocá-las.

A Figura 5.6 compara os pontos experimentais de diâmetro médio ( $D_m$ ) em função da fluência para as três energias deste trabalho. Neste gráfico nota-se que para 120 keV não ocorre variação significativa de  $D_m$ . A 160 keV o  $D_m$  começa a diminuir levemente e a 200 keV este fenômeno é muito mais rápido. Desta forma, supõe-se que a energia de deslocamento ( $E_d$ ) deve ser menor que a energia máxima transferida por elétrons de 160 keV, caso contrário não se poderia observar desbaste nessa energia ( $E_{sub} \leq E_d \leq E_{max}^{160keV}$ ). Observa-se também que há uma mudança de regime de desbaste em torno de  $1 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>.

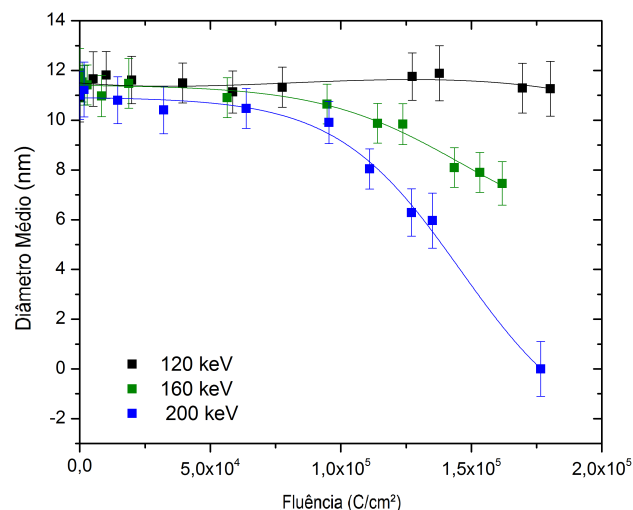


Figura 5.6 – Diâmetro médio em função da fluência para 120, 160 e 200 keV.

Compreende-se essa mudança de regime como a exposição das NPs na superfície da membrana em função do desbaste da cobertura de  $Si_3N_4$ . É uma inflexão análoga a encontrada nas amostras produzidas por implantação iônica. Através das medidas de RBS, estima-se uma profundidade média de 25 nm para as três amostras implantadas apresentadas na Fig 5.1, cuja inflexão é próxima de  $1,5 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>. Para as amostras depositadas, a espessura da cobertura é

de  $17,36 \pm 0,87$  nm, logo seria esperada uma inflexão em uma fluência menor ( $\phi = \phi_i = 1 \times 10^5$  C/cm<sup>2</sup>).

Portanto, para as energias de 160 e 200 keV, partindo da inflexão, assume-se ser possível tratar o *sputtering* das NPs de Ag como isolado da matriz de  $Si_3N_4$ , devido apenas ao fluxo de elétrons. As imagens de microscopia fornecem como observáveis as áreas projetadas das NPs. Na hipótese de que apenas átomos na superfície das NPs possam ser arrancados, podemos descrever, fenomenologicamente, a taxa de átomos perdidos como proporcional à variação da área das NPs no tempo ( $A(t)$ ) através de:

$$\frac{dN}{dt} = -\sigma j_e \rho_s A(t) \quad (5.1)$$

onde  $\sigma$  é a seção de choque de deslocamento,  $j_e$  é a densidade de elétrons incidente na amostra e  $\rho_s$  é a densidade superficial do material. Supondo que a energia de deslocamento ( $E_d$ ) seja constante (logo,  $\sigma$  constante) e integrando a Eq. 5.1 no tempo obtemos,

$$N(t) = N_o - \sigma j_e \rho_s \int A(t) dt \quad (5.2)$$

com  $N_o$  o número de átomos da NP na inflexão. Como a fluência de elétrons ( $\phi$ ) é calculada por  $\phi = j_e t$ , derivando,  $d\phi = j_e dt$  e realizando a substituição de variáveis,

$$N(\phi) = N_o - \frac{\sigma \rho_s}{e} \int A(\phi) d\phi \quad (5.3)$$

onde  $e = 1,6 \times 10^{-19}$  C é a carga do elétron e  $A(\phi)$  é uma função da variação da área em termos de  $\phi$  obtida diretamente do ajuste dos dados experimentais - área da NP em função da fluência. Por simplicidade, definimos

$$k \equiv \frac{\sigma \rho_s}{e} \quad (5.4)$$

e obtemos:

$$N(\phi) = N_o - k \int A(\phi) d\phi. \quad (5.5)$$

Os gráficos de diâmetro em função da fluência (Fig. 4.9, 4.11, 4.14 e 4.15) podem ser transformados em áreas projetadas (círculos que projetam as NPs no plano 2D) por fluência e destes, através do ajuste de funções polinomiais nos pontos experimentais, podem ser obtidas as funções  $A(\phi)$ . Essas funções das áreas são então calculadas e integradas em pontos de fluência simulados para o intervalo entre a inflexão e a fluência final,  $[\phi_i - \phi_f]$ .

Para levar os valores numéricos das integrais de  $A(\phi)$  à Eq. 5.5 é necessário conhecer o número de átomos que cada partícula avaliada possui no instante da inflexão. Para isto, basta multiplicar o volume da NP na inflexão pela densidade volumétrica,

$$N = V \rho_v = \frac{4}{3} \pi r^3 \rho_v \quad (5.6)$$

onde  $r$  é o raio da NP e  $\rho_v = 58,467 \text{ at/nm}^3$  é a densidade volumétrica de Ag. Com esses valores foi possível ajustar as funções  $N(\phi)$  (Eq. 5.5) aos dados experimentais através da variação do fator  $k$ . As Figuras 5.7 e 5.8 ilustram o ajuste dos pontos de  $D_m$  e de algumas NPs com as respectivas funções  $N(\phi)$ .

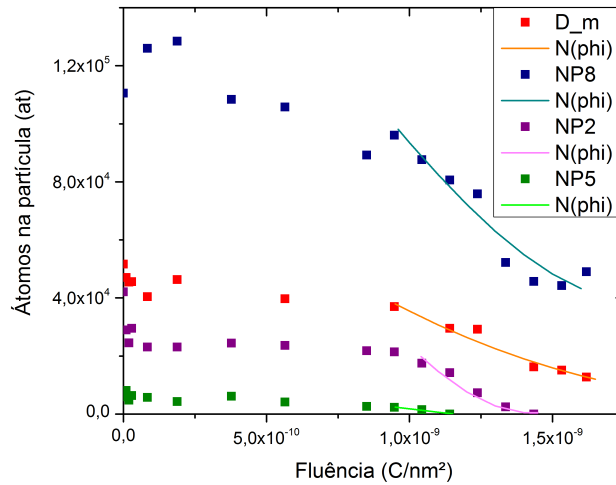


Figura 5.7 – Ajuste dos pontos experimentais para energia de 160 keV.

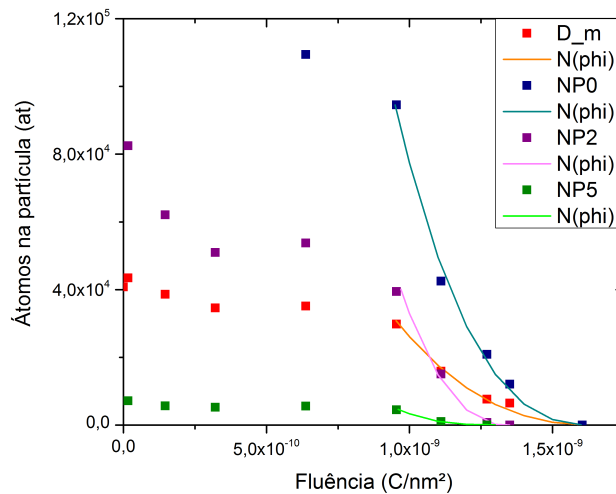


Figura 5.8 – Ajuste dos pontos experimentais para energia de 200 keV.

Com  $k$  determinado e a Eq. 5.4 escrita para  $\sigma$ , seções de choque puderam ser estimadas. A densidade superficial da prata,  $\rho_s = 11,42 \text{ at/nm}^2$ , foi calculada como uma média das densidades dos planos cristalinos (100),  $\rho_s = 11,98 \text{ at/nm}^2$ , (111),  $\rho_s = 13,83 \text{ at/nm}^2$  e (110),  $\rho_s = 8,47 \text{ at/nm}^2$ . Através das curvas de seção de choque de deslocamento da Fig. 5.4 os valores de  $\sigma$  foram identificados e energias de deslocamento ( $E_d$ ) associadas obtidas. A Tabela 5 apresenta

essas energias de deslocamento para NPs médias, grandes e pequenas irradiadas com 200 e 160 keV, além dos  $E_d$ 's médios para estas NPs e dos  $E_d$ 's considerando o comportamento médio dos sistemas ( $D_m$ ).

Tabela 5 –  $E_d$  para NPs selecionadas - 200 e 160 keV

200 keV		160 keV	
	$E_d$ (eV)		$E_d$ (eV)
NP16 (média)	2,76	NP2 (média)	2,96
NP18 (média)	3,09	NP7 (média)	3,1
NP0 (grande)	3,09	NP8 (grande)	3,39
NP2 (grande)	3,29	NP4 (grande)	3,35
NP5 (pequena)	3,39	NP11 (pequena)	3,13
NP4 (pequena)	3,67	NP5 (pequena)	3,72
$\overline{E_d}^{200keV}$	3,21	$\overline{E_d}^{160keV}$	3,27
$D_m$	3,62	$D_m$	3,46

Nota-se que os valores de  $E_d$  considerando os dados de diâmetro médio são maiores que as médias dos  $E_d$  das partículas individuais. Como  $D_m$  considera todas as NPs da região irradiada, fenômenos concomitantes, como a coalescência, poderiam modificar a estimativa de  $E_d$ . Como as NPs selecionadas não interagem diretamente com outras NPs, acredita-se que  $\overline{E_d}^{200keV}$  e  $\overline{E_d}^{160keV}$  sejam mais próximos do valor real.

Com os raios conhecidos das NPs (obtidos dos gráficos de diâmetro vs. fluência), outras geometrias para a superfície de desbaste das NPs foram testadas. Nesses testes, considerou-se as áreas de desbaste das NPs como círculos (áreas projetadas), domos e esferas. Dos ajustes polinomiais para essas áreas novas, foram obtidas novas funções  $A(\phi)$ . A Tabela 6 apresenta energias de deslocamento calculadas para a NP16 (200 keV) e a NP2 (160 keV). Estas duas NPs foram escolhidas por apresentarem o menores  $E_d$ 's na Tabela 5.

Tabela 6 –  $E_d$  considerando a geometria das NPs no cálculo da função  $A(\phi)$  - 200 e 160 keV

200 keV		160 keV	
NP16	$E_d$ (eV)	NP2	$E_d$ (eV)
Círculo	2,76	Círculo	2,96
Domo	3,61	Domo	3,34
Esfera	4,17	Esfera	3,54

Nota-se que as geometrias domo e esfera elevam os valores de  $E_d$ . Estas são as NPs de menor energia de deslocamento considerando o modelo de áreas projetadas, portanto partículas com  $E_d$  mais alto neste modelo (e.g. NP4 Tabela 5), alcançariam  $E_d$ 's acima da energia máxima transmitida pelo feixe a 160 keV ( $E_{max}^{160keV} = 3,76$  eV). Se  $E_d$  é a energia mínima necessária para promover o *sputtering*, então não se poderia observar este fenômeno na irradiação com elétrons de 160 keV. Portanto, áreas projetadas (círculos) formam o modelo físico mais coerente com os dados experimentais.

A energia de deslocamento é um parâmetro físico de um material. Consequentemente, os experimentos capazes de testar essa energia, como as irradiações a 200 e 160 keV, deveriam convergir para o mesmo valor. As energias  $E_d$  da Tabela 5 são consideravelmente próximas, portanto, através de sua média e desvio neste conjunto de NPs, estima-se  $E_d^{Ag} = 3,25 \pm 0,28$  eV. A Figura 5.9 mostra graficamente a localização desse valor em relação às seções de choque de deslocamento, energias máximas transmitidas e energia de sublimação para a prata.

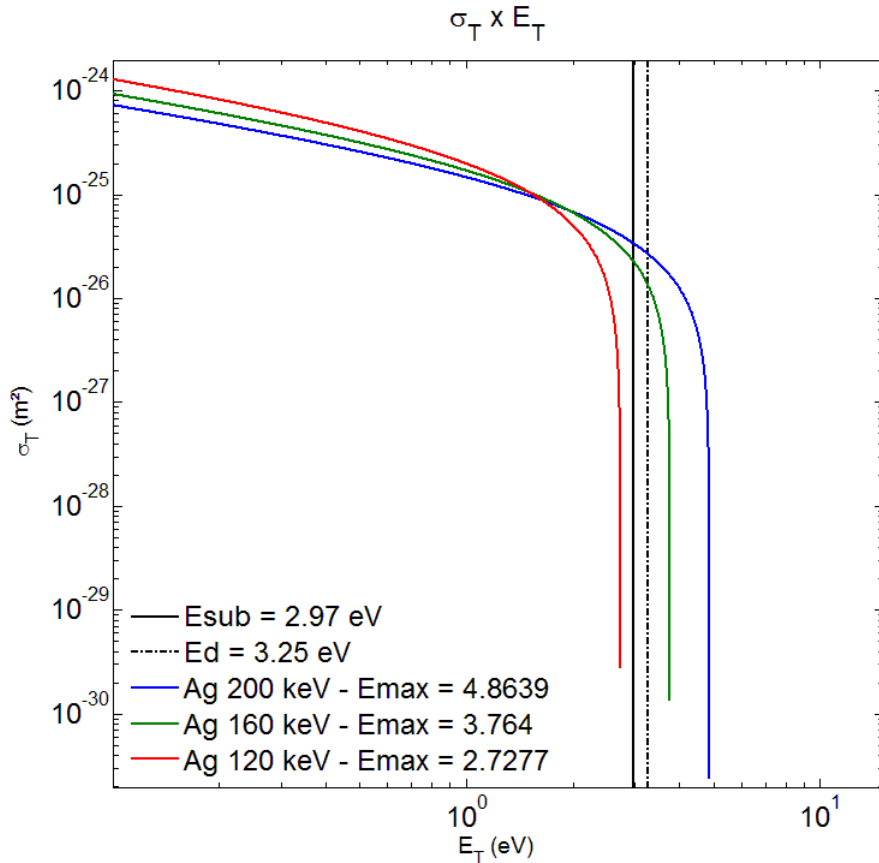


Figura 5.9 – Seção de choque de deslocamento para prata avaliadas nas energias de 120, 160 e 200 keV,  $E_{sub}$  (reta contínua) e  $E_d$  (linha tracejada) estimado através dos dados experimentais.

A energia de deslocamento estimada,  $E_d^{Ag}$ , concorda com a hipótese de Egerton et al. (2010),  $E_{sub} \leq E_d \leq (5/3)E_{sub}$ , mostrando-se bem próxima do limite inferior. Esse valor também é próximo da energia de ligação de superfície,  $E_{SB} = 3,33$  eV, calculada teoricamente para um átomo de Ag sobre silício puro (KUDRIAVTSEV et al., 2005). Conclui-se que o modelo de  $N(\phi)$  ajusta os dados experimentais e fornece estimativas coerentes para  $E_d$ , na suposição de que essa energia seja constante.

A amostra Ag3nm irradiada com 120 keV produziu partículas grandes. De fato, o cálculo de  $E_{min}^{th}$  (Eq. 2.11) com  $E_d = E_{sub}^{Ag}$ , indica que a energia mínima do feixe para promover o *sputtering* efetivo Ag-Ag é de 129 keV. Com  $E_d = (5/3)E_{sub}^{Ag}$ , o valor de  $E_{min}^{th}$  sobe para

202 keV (EGERTON et al., 2010) e pode ser descartado em função dos resultados discutidos acima. Contudo, nos pontos experimentais para as NPs selecionadas (Fig. 5.10) nota-se que, especialmente nas partículas de menor diâmetro, ocorre uma pequena perda de material.

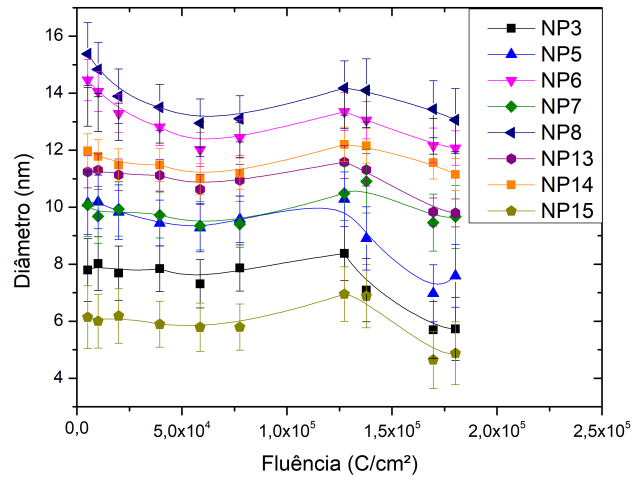


Figura 5.10 – Diâmetro em função da fluência para NPs selecionadas (120 keV).

Deve-se ter em mente que os processos de colisão e suas respectivas seções de choque são eventos probabilísticos.  $E_{sub} = 2,97$  eV é próxima da energia máxima que pode ser transferida a 120 keV,  $E_{max}^{120keV} = 2,73$  eV, logo flutuações de probabilidade acopladas com as vibrações atômicas poderiam permitir a ocorrência de alguns saltos. Também não se pode descartar a possibilidade do valor de  $E_d$  ser menor que o aqui estimado.

Efeitos de radiólise causados por colisões inelásticas geralmente são suprimidos pela alta densidade de elétrons de elementos condutores (EGERTON, 2012). A prata é um excelente condutor, portanto a radiólise pode ser desprezada. Contudo, para o  $Si_3N_4$  não se pode afirmar o mesmo. Sólidos inorgânicos podem sofrer tanto radiólise quanto deslocamentos por colisões elásticas.

As colisões inelásticas depositam tanta energia quanto a necessária para arrancar um átomo e, por isso, podem promover também a excitação de elétrons secundários, que podem interagir novamente com a amostra. A seção de choque de radiólise aumenta com a diminuição da energia do feixe. Sendo assim, a 120 keV esse processo poderia provocar a quebra das ligações do  $Si_3N_4$ . Átomos de N desbastados por radiólise poderiam vir a colidir com as NPs de Ag, provocando tanto deslocamentos quanto o *sputtering* de átomos superficiais.

Também sabe-se que varias propriedades da matéria na forma de nanopartículas tem dependência as dimensões dessas estruturas. Uma dessas propriedades é a energia de coesão ( $E_c$ ), que diminui com o raio das NPs. O modelo da gota líquida (*Liquid Drop Model* - LDM) descreve esse comportamento através de uma diminuição linear de  $E_c$  com o inverso do raio (NANDA; SAHU; BEHERA, 2002). A energia de deslocamento ( $E_d$ ) relaciona-se com  $E_c$  através da energia

de sublimação, pela qual é estimada. Neste raciocínio, NPs menores deveriam ser mais sensíveis ao desbaste por apresentarem  $E_d$ 's menores.

Uma diminuição de  $E_d$  é coerente com os resultados do experimento a 120 keV, porém não observa-se o mesmo fenômeno nos experimentos com energias de 160 e 200 keV. Nanopartículas grandes, médias e pequenas da Tabela 5 não apontam para uma dependência de  $E_d$  com os respectivos raios.

Portanto, podemos concluir que os experimentos de irradiação realizados não permitem observar o LDM nem dissociá-lo de eventos provocados pela radiólise da matriz em 120 keV, embora, através de um modelo simples, forneçam uma boa estimativa para a energia de deslocamento  $E_d$  da prata. Pelos argumentos de [Vanithakumari e Nanda \(2008\)](#),  $E_d$  pode ser tratado como um parâmetro físico fundamental, visto que, estabelecido seu valor, através de relações universais outros parâmetros físicos para NPs podem ser determinados.

### 5.3 AMOSTRA CO-IMPLANTADA COM AU E AG

A irradiação da amostra AA01 com 200 keV resultou na formação de NPs de Au e na perda dos átomos de Ag implantados (ver Fig. 4.37 e 4.38). [Egerton et al. \(2010\)](#) comenta que efeitos mais complicados podem ser encontrados em ligas e compostos. Mais energia pode ser transferida para átomos leves, porém as seções de choque de deslocamento são maiores para átomos mais pesados.

Esse experimento com materiais implantados mostra que o deslocamento de átomos de diferentes elementos depende fundamentalmente da natureza dos mesmos, ou seja, o desbaste da Ag não se relaciona significativamente com a migração do Au. Diante deste resultado, sugerimos que esse método experimental possa ser utilizado como uma técnica de *sputtering* seletivo de Ag ou de outros materiais, desde que se conheça os  $E_d$ 's associados.

Essa metodologia poderia ser útil na engenharia de nanoestruturas de interesse tecnológico. Pode-se pensar nanofiltros criados pela aniquilação de distribuições de NPs de Ag em matrizes resistentes a irradiação. O feixe de elétrons também poderia atuar tanto englobando materiais (i.e. Au) quanto no ajuste de espessuras de cascas de NPs caroço-casca através do desbaste. Nanopartículas caroço-casca são estruturas inovadoras que manifestam propriedades diferentes quando a razão de espessura entre a casca e o núcleo é modificada ([KALELE et al., 2006](#); [GAWANDE et al., 2015](#)).

## 6 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um estudo sobre a estabilidade e a formação de nanopartículas de Au e Ag em amostras submetidas a irradiação de elétrons energéticos. Foram estudados três tipos de amostras: i) membranas de  $Si_3N_4$  implantadas com íons de Ag ou de Au; ii) membranas de  $Si_3N_4$  sobre as quais foram depositados filmes finos de Au ou de Ag. Após a deposição, o conteúdo de Au ou de Ag foi recoberto por uma camada de  $Si_3N_4$  de aproximadamente 15 nm de espessura; iii) membranas de  $Si_3N_4$  co-implantadas com Au e Ag. Essas amostras foram caracterizadas através das técnicas de RBS e MET.

As irradiações com elétrons (energias de 120, 160 e 200 keV) foram realizadas no próprio microscópio eletrônico de transmissão utilizado para a caracterização. Nos experimentos de irradiação, o feixe de elétrons incide sobre a superfície não modificada das membranas. Isto significa que os elétrons transmitidos emergem pela superfície modificada (implantada ou depositada).

Os resultados experimentais obtidos com as amostras implantadas foram analisados considerando-se duas etapas do processo de irradiação. A primeira etapa se refere ao regime de crescimento lento que ocorre nas fluências mais baixas, onde os átomos de Ag ou de Au se encontram dispersos no interior da membrana. Nesta etapa se observa a formação de aglomerados atômicos com tamanhos típicos de 1 nm ou menores. Essa ordem de tamanho corresponde ao limite de resolução para contraste de fase de partículas massivas proporcionado pelo microscópio. Estes aglomerados não apresentam um padrão de difração característico de materiais cristalinos, mesmo considerando o fato de que partículas de pequenas dimensões apresentam *spots* de difração bastante alargados. O fenômeno de formação de aglomerados foi discutido considerando colisões binárias e elásticas como processo indutor de deslocamento atômico. Átomos mais leves como o Si e o N da matriz apresentam maior seção de choque elástica e seu deslocamento pode induzir também o deslocamento de átomos mais pesados como os de Au e de Ag, promovendo assim o processo de aglomeração. Numa segunda etapa, devido a remoção de átomos da matriz pelo processo de desbaste (*sputtering*), os átomos implantados e seus aglomerados são gradualmente expostos na superfície, promovendo a formação e crescimento de NPs no caso das amostras implantadas com Au. No caso das amostras implantadas com Ag, a energia transferida pelos elétrons é bem mais alta e promove, preferencialmente, a remoção dos átomos do metal, fato que inibe a formação e crescimento de NPs.

Nas amostras depositadas foram observados dois fenômenos distintos: i) nas amostras com Au o efeito da irradiação foi o de promover a difusão superficial nas estruturas depositadas, ocasionando sua esferolização; ii) nas amostras com Ag o efeito da irradiação foi inicialmente o de promover uma rápida esferolização e depois causar a diminuição de tamanho das NPs através da remoção de átomos. Este fenômeno foi estudado mais detalhadamente e foi explicado como um processo de remoção atômica promovida por colisões elásticas. Através do estudo da



diminuição do diâmetro de partículas individuais foi possível estimar a energia de deslocamento ( $E_d$ ) necessária para a remoção dos átomos de Ag. Os valores determinados são, em média, de  $E_d = 3,25 \pm 0,28$  eV e coincidem com as hipóteses utilizadas na literatura onde estima-se que os valores de  $E_d$  se correlacionem com o valor da energia de sublimação ( $E_{sub}$ ) do respectivo material massivo, variando entre  $E_{sub} \leq E_d \leq 5/3E_{sub}$ . Em algumas referências também é considerado  $2E_{sub}$  como limite superior. Neste trabalho demonstrou-se que o valor final de  $E_d$  é muito próximo de  $E_{sub}$  e poderia ser entendido como um parâmetro fundamental da prata.

Os resultados apresentados neste trabalho são originais em diversos aspectos: i) desenvolvermos um método para determinação de valores de  $E_d$ , mostrando que os mesmos não dependem fortemente do tamanho da partícula; ii) demonstramos que para valores de energia típicos da técnica de microscopia eletrônica de transmissão o processo de irradiação promove modificações drásticas na forma e no tamanho das partículas.

Outro aspecto importante deste trabalho foi o de demonstrar como nano-objetos são sensíveis a processos de irradiação por partículas energéticas. Isto impõe limitações para várias aplicações tecnológicas em ambientes hostis por irradiação. Por exemplo, na órbita da Terra existe um grande fluxo de elétrons e prótons energéticos confinados no Cinturão de Van Allen. O mesmo se aplica para todas as regiões do espaço sujeitas ao fluxo de erupções solares. Por outro lado, os processos de conformação de nano-objetos induzidos por irradiação podem ser utilizados para o desenvolvimento de estruturas específicas. Por exemplo, feixes de elétrons podem ser focalizados em dimensões muito pequenas e assim modificar ou induzir a formação de nanoestruturas em regiões específicas na escala nanométrica. Isso pode ser explorado para a formação de dispositivos de elétron único (MAEDA et al., 2012), sensores químicos e dispositivos fônicos bem como contribuir para miniaturização de elementos eletrônicos.

Este trabalho também deverá ser estendido para o estudo de modificações de materiais amorfos, onde se pretende estudar processos localizados de recristalização, utilizando-se feixes de elétrons. Além disso, também pretendemos investigar as modificações de nano-objetos comparando os efeitos de feixes de elétrons com os de feixe de íons. Isso se aplica, por exemplo, no desenvolvimento de materiais termoelétricos. A figura de mérito da eficiência de conversão de calor em energia elétrica pode ser escrita como  $ZT = (T\sigma S^2)/\kappa$ , onde  $\sigma$  representa a condutividade elétrica,  $S$  é o coeficiente de Seebeck e  $\kappa$  é a condutividade térmica. A formação de defeitos em filmes cristalinos bem como a formação de nanocristais em filmes amorfos tem efeitos drásticos sobre os valores de  $S$ ,  $\sigma$  e  $\kappa$ , e a modificação destes parâmetros pode ser utilizada apropriadamente para o aumento da eficiência de conversão ( $ZT$ ). Um projeto neste sentido foi recentemente iniciado em um processo de cooperação entre o grupo de Porto Alegre e o grupo de microscopia eletrônica da Universidade de Montpellier, FR, no qual pretende-se explorar mais profundamente a metodologia desenvolvida neste estudo.

## REFERÊNCIAS

- AGRAWAL, P. M.; RICE, B. M.; THOMPSON, D. L. Predicting trends in rate parameters for self-diffusion on FCC metal surfaces. *Surface Science*, North-Holland, v. 515, n. 1, p. 21–35, aug 2002. ISSN 0039-6028.
- ASSIS, M. et al. In Situ Growth of Bi Nanoparticles on  $\text{NaBiO}_3$ ,  $\delta$ -, and  $\beta$ - $\text{Bi}_2\text{O}_3$  Surfaces: Electron Irradiation and Theoretical Insights. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 123, n. 8, p. 5023–5030, 2019. ISSN 19327455.
- BANHART, F. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on progress in physics*, IOP Publishing, v. 62, n. 8, p. 1181, 1999.
- BARDOTTI, L. et al. High-resolution LEED profile analysis and diffusion barrier estimation for submonolayer homoepitaxy of Ag/Ag(100). *Physical Review B*, American Physical Society, v. 57, n. 19, p. 12544–12549, may 1998. ISSN 0163-1829.
- BOGLE, K. A.; DHOLE, S. D.; BHORASKAR, V. N. Silver nanoparticles: Synthesis and size control by electron irradiation. *Nanotechnology*, v. 17, n. 13, p. 3204–3208, 2006. ISSN 09574484.
- BRADLEY, C.; ZALUZEC, N. Atomic sputtering in the Analytical Electron Microscope. *Ultramicroscopy*, North-Holland, v. 28, n. 1-4, p. 335–338, apr 1989. ISSN 0304-3991.
- BRUNE, H. et al. Effect strain surface. *Physical Review*, v. 52, n. 20, 1995.
- BRUNOV, V. S. et al. Formation of silver thin films and nanoparticles inside and on the surface of silver-containing glasses by electron irradiation. *Technical Physics*, v. 59, n. 8, p. 1215–1219, 2014. ISSN 1063-7842.
- CHEN, Y.; REEVES, G. D.; FRIEDEL, R. H. The energization of relativistic electrons in the outer Van Allen radiation belt. *Nature Physics*, v. 3, n. 9, p. 614–617, 2007. ISSN 17452481.
- CHEN, Y. T. et al. Electron beam manipulation of gold nanoparticles external to the beam. *RSC Advances*, Royal Society of Chemistry, v. 4, n. 60, p. 31652–31656, 2014. ISSN 20462069.
- CHERNS, D.; MINTER, F.; NELSON, R. Sputtering in the high voltage electron microscope. *Nuclear Instruments and Methods*, Elsevier, v. 132, p. 369–376, 1976.
- CHU, W.-K. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.
- CLAYBORNE, P. A. et al. Evidence of superatom electronic shells in ligand-stabilized aluminum clusters. *The Journal of chemical physics*, AIP, v. 135, n. 9, p. 094701, 2011.
- CSENCISITS, R.; GRONSKY, R. Damage of zeolite  $\gamma$  in the tem and its effects on tem images. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 23, n. 3-4, p. 421–431, 1987.
- DING, Y. et al. Sublimation-induced shape evolution of silver cubes. *Small*, v. 5, n. 24, p. 2812–2815, 2009. ISSN 16136810.
- EGERTON, R. F. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011.

EGERTON, R. F. Mechanisms of Radiation Damage in Beam-Sensitive Specimens , for TEM Accelerating Voltages Between 10 and 300 kV. v. 1556, n. May, p. 1550–1556, 2012.

EGERTON, R. F. et al. Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 110, n. 8, p. 991–997, 2010. ISSN 03043991.

ETGAR, L. et al. Core/shell pbse/pbs qds tio2 heterojunction solar cell. *Advanced Functional Materials*, Wiley Online Library, v. 23, n. 21, p. 2736–2741, 2013.

EVANS, J. E. et al. Controlled growth of nanoparticles from solution with in situ liquid transmission electron microscopy. *Nano Letters*, v. 11, n. 7, p. 2809–2813, 2011. ISSN 15306984.

FABRIM, Z. E. Modificação de Filmes Finos de CdSe e PbSe por Irradiação com Feixe de Elétrons. 2018.

GAWANDE, M. B. et al. Core-shell nanoparticles: synthesis and applications in catalysis and electrocatalysis. *Chemical Society Reviews*, Royal Society of Chemistry, v. 44, n. 21, p. 7540–7590, 2015. ISSN 14604744.

GÖBEL, H.; BLANCKENHAGEN, P. von. A study of surface diffusion on gold with an atomic force microscope. *Surface Science*, North-Holland, v. 331-333, p. 885–890, jul 1995. ISSN 0039-6028.

HAN, K. W. et al. Electrical characteristics and operating mechanisms of nonvolatile memory devices fabricated utilizing core-shell cuins<sub>2</sub>-zns quantum dots embedded in a poly (methyl methacrylate) layer. *Applied Physics Letters*, AIP, v. 99, n. 19, p. 247, 2011.

HELLEBUSCH, D. J. et al. In situ transmission electron microscopy of cadmium selenide nanorod sublimation. *Journal of Physical Chemistry Letters*, v. 6, n. 4, p. 605–611, 2015. ISSN 19487185.

HOU, P. et al. Core-shell and concentration-gradient cathodes prepared via co-precipitation reaction for advanced lithium-ion batteries. *Journal of Materials Chemistry A*, Royal Society of Chemistry, v. 5, n. 9, p. 4254–4279, 2017. ISSN 20507496. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1039/C6TA10297B>>.

JAEGGER, R. C. *Introduction to Microelectronic Fabrication*. 2. ed. New Jersey: Prentice-Hall, 2002. v. 5.

KALELE, S. et al. Optical detection of antibody using silica–silver core–shell particles. *Chemical Physics Letters*, Elsevier, v. 404, n. 1-3, p. 136–141, 2005.

KALELE, S. et al. Nanoshell particles : synthesis , properties and applications. v. 91, n. 8, 2006.

KELLY, K. L. et al. *The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment*. [S.l.]: ACS Publications, 2003.

KIM, S. H. et al. Controlled growth of bismuth nanoparticles by electron beam irradiation in tem. *Journal of alloys and compounds*, Elsevier, v. 427, n. 1-2, p. 330–332, 2007.

KLIMENKOV, M.; MATZ, W.; BORANY, J. v. In situ observation of electron-beam-induced ripening of ge clusters in thin sio<sub>2</sub> layers. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 168, n. 3, p. 367–374, 2000.

KLINGER, M.; JAGER, A. Crystallographic Tool Box (CrysTBox): automated tools for transmission electron microscopists and crystallographers. *Journal of Applied Crystallography*, v. 48, n. 6, Dec 2015.

KUDRIAVTSEV, Y. et al. Calculation of the surface binding energy for ion sputtered particles. *Applied Surface Science*, v. 239, n. 3, p. 273 – 278, 2005. ISSN 0169-4332.

LANGELAAR, M.; BREEMAN, M.; BOERMA, D. Mobility of Ag adatoms on Ag(100). *Surface Science*, North-Holland, v. 352-354, p. 597–601, may 1996. ISSN 0039-6028.

LATTES, C. M. G.; OCCHIALINI, G. P.; POWELL, C. F. Observations on the tracks of slow mesons in photographic emulsions. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 160, n. 4067, p. 486, 1947.

LI, K.; ZHANG, F. S. A novel approach for preparing silver nanoparticles under electron beam irradiation. *Journal of Nanoparticle Research*, v. 12, n. 4, p. 1423–1428, 2010. ISSN 13880764.

LIN, T.-S.; CHUNG, Y.-W. Measurement of the activation energy for surface diffusion in gold by scanning tunneling microscopy. *Surface Science*, North-Holland, v. 207, n. 2-3, p. 539–546, jan 1989. ISSN 0039-6028.

MAEDA, K. et al. Logic operations of chemically assembled single-electron transistor. *ACS Nano*, American Chemical Society, v. 6, n. 3, p. 2798–2803, mar 2012. ISSN 19360851.

MIRZAEI, S. et al. Evidence for the formation of SiGe nanoparticles in Ge-implanted Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>. *Journal of Applied Physics*, v. 121, n. 10, 2017. ISSN 10897550.

NANDA, K. K.; SAHU, S. N.; BEHERA, S. N. Liquid-drop model for the size-dependent melting of low-dimensional systems. *Physical Review A - Atomic, Molecular, and Optical Physics*, v. 66, n. 1, p. 132081–132088, 2002. ISSN 10502947.

NIZAMOGLU, S. et al. White light generation using CdSe/ZnS core–shell nanocrystals hybridized with InGaN/GaN light emitting diodes. *Nanotechnology*, v. 18, n. 6, p. 065709, 2007. ISSN 0957-4484.

PANÁČEK, A. et al. Silver colloid nanoparticles: synthesis, characterization, and their antibacterial activity. *The Journal of Physical Chemistry B*, ACS Publications, v. 110, n. 33, p. 16248–16253, 2006.

PANG, Y. et al. A fluorescent aptasensor for H5N1 influenza virus detection based-on the core-shell nanoparticles metal-enhanced fluorescence (MEF). *Biosensors and Bioelectronics*, v. 66, p. 527–532, 2015. ISSN 18734235.

PARK, J.; LEE, J. Phase diagram reassessment of Ag-Au system including size effect. *Calphad: Computer Coupling of Phase Diagrams and Thermochemistry*, v. 32, n. 1, p. 135–141, 2008. ISSN 03645916.

PENNINKHOF, J. et al. Anisotropic deformation of metallo-dielectric core–shell colloids under mev ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 242, n. 1-2, p. 523–529, 2006.

QIN, L. et al. Silicon-gold core-shell nanowire array for an optically and electrically characterized refractive index sensor based on plasmonic resonance and Schottky junction. *Optics Letters*, v. 42, n. 7, p. 1225, 2017. ISSN 0146-9592.

RUFFINO, F. et al. Nanoscale voltage tunable tunnel rectifier by gold nanostructures embedded in  $\text{SiO}_2$ . *Applied physics letters*, AIP, v. 89, n. 26, p. 263108, 2006.

RUFFINO, F. et al. Kinetic mechanisms of the in situ electron beam-induced self-organization of gold nanoclusters in  $\text{SiO}_2$ . *Journal of Physics D: Applied Physics*, v. 42, n. 7, 2009. ISSN 00223727.

SILSON. *Silicon nitride membrane windows for TEM*. 2018. <<http://www.silson.com/index.html?content=tem>>. [Online; Acessado em 2018-01-23]. Acesso em: 23 Jan 2018.

TIMM, M. d. M. Efeitos da irradiação de elétrons sobre a formação e estabilidade de nanopartículas de Au em filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . 2015.

TIMM, M. M. et al. Electron irradiation effects on the nucleation and growth of Au nanoparticles in silicon nitride membranes. *Journal of Applied Physics*, v. 122, n. 16, p. 165301, 2017.

VANITHAKUMARI, S. C.; NANDA, K. K. A universal relation for the cohesive energy of nanoparticles. *Physics Letters, Section A: General, Atomic and Solid State Physics*, Elsevier B.V., v. 372, n. 46, p. 6930–6934, 2008. ISSN 03759601.

WAS, G. Fundamentals of radiation materials science, 2007. Kaoumi, D., *Microstructure evolution of metallic nanocrystalline thin-films under ion-beam irradiation*, 2007.

WILLIAMS, D. B.; CARTER, C. B. *Transmission Electron Microscopy: Diffraction*. [S.l.]: Springer, 2009.

XUE, C. et al. Plasmon-driven synthesis of triangular core-shell nanoprisms from gold seeds. *Angewandte Chemie - International Edition*, v. 46, n. 44, p. 8436–8439, 2007. ISSN 14337851.

ZHENG, H. et al. Electron beam manipulation of nanoparticles. *Nano Letters*, v. 12, n. 11, p. 5644–5648, 2012. ISSN 15306984.

ZIEGLER, J.; BIRSACK, J. SRIM-2003 tables, srim. com. Annapolis, MD, USA, 2003.

ZIEGLER, J. F. SRIM-2003. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms*, Elsevier, v. 219, p. 1027–1036, 2004.