

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM FÍSICA
Tese de Doutorado

***Estabilidade de nanopartículas em sílica:
efeitos térmicos e de irradiação com elétrons
e íons energéticos***

Flavia Piegas Luce

*Tese apresentada no Instituto de Física
da UFRGS como pré-requisito parcial
para obtenção do título de doutora em
ciências.*

Orientador:

Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Co-orientador:

Prof. Dr. Fernando C. Zawislak

Porto Alegre
Agosto de 2012

AGRADECIMENTOS

Começo agradecendo às pessoas mais importantes da minha vida: meus pais Henrique e Cristina. Obrigada por me incentivarem a sair de Uruguaiana, por nunca chorarem na minha frente quando nos despedíamos, por estarem sempre ao meu lado, me dando aquele empurrão quando eu empacava. Por escutarem atentamente meus inúmeros questionamentos sobre minha profissão, meu futuro e minha vida. Por manterem meu quarto na casa de vocês e ao mesmo tempo me ajudarem a fazer de Porto Alegre meu novo lar. Por serem meu porto seguro e estarem sempre de coração aberto. Obrigada pelo enorme carinho e amor que sempre recebi de vocês. Vocês são meu maior exemplo. Agradeço ao meu irmão Roberto, por ser muito diferente de mim e me mostrar que existem outras boas maneiras de ver e viver a vida. Obrigada por existir. Agradeço aos meus avós José Fernando e Helga, por abrirem as portas da casa deles e me receberem com muito carinho, amenizando minhas saudades de casa. Agradeço também a minha vó Virginia. Obrigada Volha por todas as tuas vindas a Porto Alegre, pela tua ida a Paris e pelos deliciosos almoços em Uruguaiana. Agradeço aos meus tios e tias de sangue e de coração, por sentirem orgulho de mim mesmo sem saberem direito o que eu estava fazendo.

Tão importante quanto minha família foi meu orientador Paulo Fichtner que, em muitos momentos foi um pai pra mim. Obrigada pela paciência e dedicação em me ensinar milhões de coisas (inclusive como escrever uma tese). Por acreditar em mim (muitas vezes mais do que eu mesma acreditava), pela coragem que sempre me deste, pelos conselhos, brincadeiras e conversas sobre qualquer assunto. Por me ensinar de maneira simples o complicado comportamento dos materiais e por me ajudar a desvendar o mistério de um microscópio eletrônico de transmissão, mostrando que ele não morde. Obrigada por me abrir portas e por me ensinar a criar e aproveitar oportunidades. Obrigada pela orientação e pela desorientação. Muito do que sei hoje é graças a ti e se um dia eu me tornar uma profissional de sucesso, pode ficar orgulhoso pois tua contribuição terá sido fundamental.

Agradeço também ao meu co-orientador Fernando Zawislak, que em 2003 me recebeu como bolsista de iniciação científica no Implantador. Obrigada por ir comigo a Boston e estar ao meu lado quando apresentei meu primeiro trabalho

oral em uma grande conferência internacional. Obrigada por seguir ativo e participativo até o fim do meu doutorado, por acreditar em mim e por ter me apresentado ao incrível mundo da ciência. Serei eternamente grata. Obrigada pelo carinho.

Agradeço ao meu “orientador não-oficial” Gustavo Azevedo, que ao longo deste doutorado foi se tornando uma pessoa fundamental para a realização e finalização da minha tese. Obrigada pelas ideias que acabaram me levando para Paris e por se envolver por inteiro em nossos projetos. Obrigada por me olhar e saber quando eu estava pirando e não ignorar esse fato, me chamando para conversar, mostrando que tudo tinha solução e que o mundo não iria acabar.

Agradeço ao meu supervisor do doutorado sanduíche, Erwan Oliviero, que contribuiu muito para que os seis meses que passei em Paris fossem inesquecíveis. Obrigada por me receber no laboratório e me ensinar a usar o microscópio e a preparar amostras, proporcionando a realização de experimentos que geraram resultados sensacionais. Obrigada por me ajudar a entender o “samba-carnaval” das nanopartículas e por falar português. Obrigada pelos passeios e *verre* que tomamos e pelas festinhas de aniversário e despedida.

Igualmente, agradeço ao Daniel Baptista com quem tenho o prazer de conviver desde 2003, quando comecei como bolsista de iniciação científica no Implantador. Obrigada pelas imagens incríveis de STEM e por todas as discussões dos resultados que algumas vezes pareciam inexplicáveis. Obrigada pela parceria e diversão em Boston e New York.

Agradeço aos demais professores do grupo pelas discussões sempre muito proveitosas, pela organização de conferências e de churrascos de fim de ano e por liberarem o espaço (e uma graninha) para fazermos nossas festinhas juninas. Obrigada, principalmente, por manterem o Laboratório sempre funcionando, com excelentes equipamentos e uma equipe técnica muito competente. Obrigada Agostinho, Borba, Miro, Kovalick e Éder.

Agradeço aos meus queridos colegas do Implantador que, assim como eu, estão no início de suas carreiras científicas e sabem (ou saberão, com certeza) o que é escrever uma tese. Obrigada por todos esses anos de amizade e parceria, por não me matarem nos momentos de surto, pelas boas risadas, pelo ombro e ouvido amigos e pelas viagens que fizemos juntos. Nunca vou esquecer vocês. Um “brigadão” especialíssimo para Cris, Dario, Felipe, Zacarias, Shay, Augusto, Mari, Gui,

Maurício, Bregolin e Samir. Vocês foram fundamentais para a construção e finalização do meu doutorado.

Agradeço aos diretores e funcionários do Centro de Microscopia, em especial ao Paulo Fichtner e à Aline. Alinoca, obrigada por ficar ao meu lado nas primeiras vezes que operei o microscópio, pelas agradáveis conversas e pelos chazinhos que tomei na tua sala.

Um *merci beaucoup* cheio de saudades para o pessoal do Semiramis: Cyril (por me ensinar as expressões mais “úteis” da língua francesa), Jerome (por dividir a sala comigo e me fazer rir muito), Jérémy (por cozinhar delícias da culinária francesa), Sandrine (pela parceria na natação), Laurent (por sempre conversar comigo, mesmo quando eu não entendia nada).

Agradeço às minhas amigas amadas que, mesmo sem entender uma vírgula do que é minha pesquisa (ou não), estão sempre ali para o que der e vier. Glorinha, Maria, Miroca, Lilica, Bebel, Marina, Ana e Roana, obrigada por entrarem e criarem raízes na minha vida. Cris e Luca, obrigada por serem minhas “gêmeas de alma”, pelas milhões de conversas, filosofadas viajantes, corridas e jantas, por serem sinceras, verdadeiras e estarem sempre presente. Amo vocês.

Agradeço ao Tony. Acho que não teria feito metade das coisas que fiz se não fosse pelo nosso trabalho.

Agradeço aos membros da banca por terem aceitado o convite de avaliar meu trabalho.

Agradeço ao CNPq e à CAPES por todas as bolsas que já ganhei e que ainda vou ganhar (assim espero).

RESUMO

Por apresentarem uma alta razão de área de interface por volume, sistemas de nanopartículas são termodinamicamente instáveis e podem perder suas vantagens funcionais em função de modificações estruturais induzidas por variações de parâmetros intensivos do ambiente de aplicação. O presente trabalho trata do estudo da estabilidade estrutural de sistemas densos de nanopartículas de Pb embebidos em substratos de sílica frente às variações de temperatura e a exposição à irradiação com elétrons e íons energéticos.

Substratos de SiO₂/Si foram implantados com íons de Pb e submetidos à diferentes condições de tratamento térmico e irradiações com elétrons e íons pesados. Evoluções microestruturais foram acompanhadas através de medidas de espectrometria de retroespalhamento Rutherford e por análises de microscopia eletrônica de transmissão em modo convencional e *in-situ*, acompanhando em tempo real as mudanças introduzidas pelo aquecimento e bombardeamentos iônico e eletrônico.

A síntese das amostras segue uma rota alternativa, desenvolvida no próprio grupo de pesquisa, que resulta na formação de aglomerados atômicos com diâmetros de 1 nm ou inferiores, os quais são altamente estáveis e só se dissociam em temperaturas de ≈ 600 °C acima da temperatura de fusão do Pb massivo. Em contraste com a literatura, apresenta-se um modelo que explica a alta estabilidade térmica desses aglomerados como consequência da formação de interfaces com menor energia livre, e não somente em função do tipo de arranjo estrutural ou do fortalecimento das ligações químicas entre os átomos do aglomerado. Além disso, os resultados mostram que o sistema de aglomerados evolui de maneira peculiar quando submetido simultaneamente a recozimentos e a irradiações em alta temperatura. Em particular, demonstra-se que a irradiação com elétrons do próprio feixe do microscópio, que ocorre durante observações com recozimento *in-situ*, afeta tanto os processos de difusão atômica como os de nucleação e crescimento de nanopartículas. Os experimentos *in-situ* possibilitam observar o comportamento de partículas individuais com tamanhos da ordem de 3 a 15 nm de diâmetro a temperaturas entre 30 e 1100 °C. As medidas registradas em vídeo mostram que, para temperaturas acima de 400 °C, partículas com diâmetro maior que 3 nm estão

na fase líquida e migram pela matriz sólida apresentando um movimento do tipo Browniano. Estes resultados são discutidos considerando que a migração das partículas é causada por interações inelásticas, onde os elétrons do feixe do microscópio rompem as ligações atômicas e diminuem a barreira de energia de migração dos átomos da matriz localizados na interface com a partícula.

Nos experimentos envolvendo irradiação com íons pesados em amostras contendo partículas de Pb relativamente grandes (diâmetros de ≈ 15 nm), demonstra-se que os efeitos da irradiação são: alongar as partículas na direção do feixe de íons e promover sua decomposição parcial formando partículas "satélites". Estes fenômenos são discutidos em termos de modelos da literatura. Entretanto, o resultado mais surpreendente é o de que as partículas satélites são muito estáveis, não se decompondo mesmo após recozimentos a 1100 °C. Este fenômeno é discutido utilizando-se os mesmos argumentos do modelo que explica a estabilidade dos aglomerados.

Em termos gerais, esta tese apresenta e discute novos fenômenos relacionados com a estabilidade de sistemas de nanopartículas frente a tratamentos térmicos e à irradiação por elétrons e íons. Considerando o sistema de partículas de Pb em substrato de sílica como um caso modelo, os presentes resultados introduzem novos conceitos sobre o comportamento individual e coletivo de partículas, questionando suas potenciais aplicações em ambientes agressivos frente a irradiações com elétrons e íons pesados, tipicamente encontrados no espaço próximo da órbita da Terra bem como em reatores nucleares.

ABSTRACT

Because of their high interface area to volume ratio, nanoparticle systems are intrinsically in a non-thermodynamic-equilibrium state and when submitted to harsh environments these nanometric structures may lose their functional advantages. In this work we investigate the microstructural changes of Pb nanoparticles embedded in silica films. The modifications were induced by different conditions of thermal annealing and irradiations with electrons and heavy ions.

Nanoparticles were formed via Ion Beam Synthesis, combining Pb ion implantation and different steps of thermal annealing and irradiations. Microstructural evolutions were characterized by Rutherford backscattering spectrometry and transmission electron microscopy in conventional mode as well as *in-situ*, monitoring in real time the changes caused by thermal annealing and irradiation experiments performed inside the microscope.

Thermally stable nanoparticles were obtained through an original experimental route developed by our research group. It consists of a long time low temperature annealing which results in the formation of small structures with ≈ 1 nm in diameter that dissociate at temperatures ≈ 600 °C higher than the melting temperature of the metallic bulk Pb. In contrast to what is presented in the literature, our results are discussed considering that the thermal stability of the nanoparticles is due to the formation of Pb clusters with low interface free energy with the SiO₂ matrix. Moreover, it was also demonstrated that the thermally stable nanoparticle system evolves in a peculiar way when submitted simultaneously to high temperature annealing and electron irradiations. In particular, the high temperature thermal treatment performed inside the microscope during the observations affects atomic diffusion and also nanoparticle nucleation and growth processes. *In-situ* experiments allow a clear observation and analysis of the behavior of individual nanoparticles ranging from 3 to 15 nm in diameter when submitted to annealings between 30 °C and 1100 °C. Videos recorded during the *in-situ* thermal treatment reveal that nanoparticles larger than 3 nm in diameter migrate through the silica film, presenting Brownian-like motion. The results are discussed considering that migration is caused by inelastic interaction, where the electrons from the micro-

scope break atomic bonds reducing the migration energy barrier of the matrix atoms located at the particle surface.

Concerning heavy ion irradiation of large Pb particles (≈ 15 nm in diameter), the main results demonstrate that the bombardment introduces a shape change in these particles, elongating them in the direction parallel to the ion beam incidence. In addition, the irradiation promotes the partial dissolution of the nanoparticles and the formation of nanometric structures surrounding the central particle. These nanoparticles, named satellites, are thermally stable, maintaining its microstructural characteristics even when annealed at temperatures as high as 1100 °C.

To sum up, this thesis presents and discusses new phenomena related to thermal stability of nanoparticles under high temperature and irradiation with electrons and heavy ions. The system formed by Pb nanoparticles embedded in silica film can be considered as a model case for the study of the individual and collective particle behavior submitted to harsh environments, similar to those presented in the space and in nuclear reactors.

SUMÁRIO

Capítulo 1. Introdução	1
Capítulo 2. Técnicas e Procedimentos Experimentais	5
2.1. Oxidação térmica do Silício	5
2.2. Síntese, análise e modificação por feixes de íons	6
2.2.1. Implantação e irradiação iônica	9
2.2.2. Espectrometria por retroespalhamento Rutherford	9
2.2.3. Funcionamento do implantador	12
2.2.4. Funcionamento de um acelerador	12
2.3. Tratamentos térmicos	14
2.4. Microscopia eletrônica de transmissão	14
2.4.1. O microscópio	14
2.4.2. Conceitos básicos	16
2.4.3. Preparação das amostras	19
2.5. JANNuS Orsay	20
2.5.1. Os aceleradores	21
2.5.2. O microscópio eletrônico de transmissão	22
2.6. Medidas complementares	24
Capítulo 3. Estabilidade térmica de nanopartículas de Pb em matriz de SiO₂/Si	25
3.1. Métodos experimentais	26
3.2. Evolução da microestrutura devido ao tratamento térmico direto a 1100 °C	27
3.3. Os efeitos do tratamento térmico de envelhecimento	31
3.3.1. Resultados	31
3.3.2. Partículas formadas durante o envelhecimento	35
3.4. Conclusões	47
Capítulo 4. Instabilidade de nanopartículas de Pb frente à radiação ionizante e altas temperaturas	49
4.1. Procedimentos experimentais	49
4.2. Resultados e discussões	50
4.3. Influência da irradiação com elétrons	58

4.4. Conclusões	60
Capítulo 5. Formação e estabilização de nanopartículas satélites	62
5.1. Procedimentos experimentais	62
5.2. Irradiações com íons de Au	64
5.2.1. Formação dos satélites	68
5.2.2. Modificação da forma das partículas sob irradiação iônica	70
5.3. Efeitos do pós-recozimento em alta temperatura	73
5.4. Conclusões	78
Capítulo 6. Conclusões e perspectivas	79
Referências	83
Anexo I. Atividades complementares	88
Anexo II. Publicações	90

CAPÍTULO 1

Introdução

Nanopartículas (NPs) são estruturas com dimensões equiparáveis ou até menores do que o comprimento de onda de excitações coletivas dos sistemas eletrônicos e fonônicos dos materiais equivalentes em grande volume e possuem uma grande relação de área/volume. Devido a estas características peculiares, suas propriedades físicas e químicas são diferentes das do material massivo equivalente e podem ser otimizadas com o ajuste de tamanho das partículas. Sistemas densos de nanopartículas são de potencial interesse para diversas aplicações, tanto em áreas como a de catálise [Farcau2010] como também na de dispositivos fotônicos e plasmônicos [Polman2008, Atwater2010]. Contudo, as vantagens funcionais assim obtidas podem não se manter por tempos suficientemente longos. Os sistemas de nanopartículas não são estáveis termodinamicamente e suas vantagens funcionais podem ser perdidas devido às modificações estruturais induzidas por variações de parâmetros ambientais intensivos como a temperatura.

Do ponto de vista de partículas individuais, as instabilidades se manifestam, por exemplo, através da diminuição da temperatura de fusão com a diminuição de tamanho. Este assunto vem sendo estudado desde o início do século passado [Pawlow1909]. Atualmente, variações do modelo termodinâmico proposto por Pawlow seguem obtendo sucesso ao preverem o decréscimo do ponto de fusão de pequenas NPs em comparação com o mesmo material massivo. A elevação no ponto de fusão não é comumente observada. Porém, quando detectada, é normalmente associada às características de ligações químicas, ao tipo de arranjo estrutural dos átomos e às características da interface com a matriz na qual está inserida. Por apresentarem baixo ponto de fusão, Chumbo (327 °C) e Estanho (232 °C) são casos modelo interessantes para este tipo de estudo. Através de medidas experimentais diretas utilizando um calorímetro, Lai *et al* [Lai1996] detectaram um decréscimo de 80 °C no ponto de fusão de NPs de Sn. Situação oposta foi obtida para pequenos aglomerados formados por até 30 átomos de Sn e medidos em vácuo, onde detectou-se um aumento entre 50 °C e 150 °C no ponto de fusão destes pequenos conjuntos de átomos [Shvartsburg2000, Breaux2005]. Para o Pb, foi observado desde

um aumento de 70 °C até uma redução de 20 °C para precipitados inseridos em matriz de Al [Gråbaek1990].

Por outro lado, quando se considera o sistema de partículas como um todo, suas propriedades podem ser modificadas em função da distribuição em tamanho das partículas constituintes, que podem interagir via processos termicamente ativados acarretando a diminuição da energia livre total através da redução de área de interface partícula/matriz. O resultado é um sistema com partículas de maior tamanho e com menor densidade numérica, acarretando assim mudanças de propriedades.

O presente trabalho trata justamente do estudo das propriedades individuais e coletivas de nanopartículas frente à sua estabilidade estrutural. O sistema estudado é o de nanopartículas de Pb produzidas via implantação iônica em uma matriz de sílica, seguida de tratamentos térmicos. Os estudos abrangem aspectos relacionados aos processos de nucleação, crescimento e estabilidade das partículas, considerando não apenas variações de temperatura, mas também efeitos de irradiação com elétrons e íons energéticos, que também podem ser tratados como parâmetros termodinâmicos intensivos. Isto significa que a irradiação pode atuar tanto como uma "ferramenta de laboratório" que permite manipular, por exemplo, a distribuição em tamanho das partículas, como também uma característica ambiental que leva à degradação de propriedades do sistema.

Como parâmetro intensivo ambiental, a irradiação está presente em setores como os existentes na órbita da Terra [Johnston2000, Kniffan2003, Morioka2011] ou em reatores nucleares [Raj2008, Wirth2011]. A órbita da Terra é afetada tanto por partículas emitidas pelas erupções solares como pelas contidas em seu campo magnético que caracteriza o chamado cinturão de van Allen, que contém uma grande quantidade de partículas como elétrons, prótons e Hélio altamente acelerados. A distribuição de energia dessas partículas abrange valores entre alguns keV a centenas de GeV e com densidade de fluxo relativamente alta. Situação semelhante é encontrada em ambientes nucleares cujos altos fluxos de nêutrons causam transmutações que resultam em íons energéticos, prótons, elétrons e raios gamas. Em ambos os casos, a evolução microestrutural das nanopartículas pode ser afetada, acarretando mudanças nas propriedades de partículas individuais dos sistemas densos.

Os resultados foram obtidos utilizando-se técnicas avançadas de análise, como microscopia eletrônica de transmissão em modo convencional e *in-situ*, onde experimentos de aquecimento e irradiação foram realizadas dentro do próprio microscópio, acompanhando em tempo real a evolução das amostras. Esta e as demais técnicas utilizadas para confeccionar e caracterizar os sistemas são descritas no Capítulo 2.

No Capítulo 3 será apresentado um método inovador para obtenção de sistemas termicamente estáveis, que evoluem de maneira peculiar quando submetidos a recozimentos em alta temperatura. O passo fundamental para tal comportamento é a realização de um tratamento térmico a baixa temperatura por longo tempo, denominado envelhecimento, que promove a formação de pequenos aglomerados de Pb. Estas estruturas sub-nanométricas tem grande estabilidade térmica, dissolvendo-se em temperatura aproximadamente 600 °C mais elevada que a do correspondente Pb massivo - valor consideravelmente maior que o descrito até o momento na literatura. Tais resultados inéditos são discutidos com base em um modelo termodinâmico simples considerando-se uma transição de fase que modifica a energia livre de interface das partículas. Por estar ocorrendo em alta temperatura, a nucleação de novos centros é afetada e o resultado final é a formação de um sistema denso e planar de nanopartículas de Pb localizadas exclusivamente na interface SiO₂/Si.

A evolução térmica do sistema envelhecido é afetada quando este é aquecido *in-situ* no microscópio eletrônico de transmissão e quando, simultaneamente à análise, é irradiado pelo feixe de elétrons do próprio microscópio. Nestas condições extremas os processos de difusão de átomos bem como a nucleação e o crescimento de NPs são alterados, sendo claramente observada migração de partículas como um todo, com características de movimento browniano controlado por processos de difusão atômica na interface nanopartícula/matriz. Até o momento estes fenômenos haviam sido somente demonstrados para cavidades contendo algum tipo de gás (i. e. bolhas) [Schroeder1991, Evans2002]. Sendo assim, os resultados pioneiros apresentados e discutidos no Capítulo 4 serão de considerável relevância para o estudo de sistemas submetidos à ambientes inóspitos como os existentes em certas regiões do espaço e em reatores nucleares.

Encerrando os estudos sobre estabilidade térmica e morfológica, o Capítulo 5 dedica-se à investigação do comportamento de sistemas contendo partículas de Pb submetidos à irradiação com íons pesados e posteriores tratamentos térmicos em alta temperatura. Em acordo com resultados já existentes na literatura para partículas de Au [Rizza2007a, Rizza2007b], a irradiação promove a formação de um sistema de pequenas NPs satélites localizadas no entorno da partícula central de Pb. Além disso, esta partícula muda de forma, alongando-se na direção paralela à de incidência do feixe de íons - fenômeno não observado até o momento para energias de irradiação tão baixas (< 5 MeV). No entanto, os fenômenos mais interessantes ocorreram durante o tratamento térmico em alta temperatura realizado após as irradiações. A partícula central recupera sua forma esférica original enquanto seus satélites se mantêm estáveis, não se dissolvendo nem mudando suas características morfológicas. Estes resultados são discutidos supondo-se que a irradiação promove a formação de estruturas de escala nanométrica, com propriedades únicas e diferentes das do Pb metálico.

A tese é concluída com o Capítulo 6, onde serão feitas as conclusões gerais e as perspectivas de continuidade do trabalho.

CAPÍTULO 2

Técnicas e Procedimentos Experimentais

Neste capítulo serão apresentados os métodos experimentais utilizados para a confecção e análises das amostras estudadas no presente trabalho. Os fundamentos conceituais de cada experimento bem como seus equipamentos serão brevemente descritos com o objetivo de fornecer subsídios para leitores menos familiarizados com os mesmos.

2.1. Oxidação térmica do Silício

A formação do filme óxido de silício ou sílica (SiO_2) se dá através da reação do oxigênio com o silício. Quando o substrato de Si entra em contato com o ar a temperatura ambiente, ocorre a formação de uma fina camada de óxido nativo de $\approx 0,4$ nm de espessura. Para obter filmes mais espessos é preciso elevar a temperatura do substrato de Si e expô-lo a uma atmosfera contendo oxigênio. Este processo é chamado de oxidação térmica e pode ser feito de duas maneiras, conforme o gás utilizado. Quando contém oxigênio puro o processo é denominado oxidação seca. Se a atmosfera contém vapor d'água se diz que a oxidação é úmida. Tipicamente as temperaturas de trabalho para a obtenção de filmes relativamente espessos variam entre 900 e 1200 °C. No processo de oxidação seca, as moléculas de O_2 se decompõem na superfície do substrato e os átomos de O difundem pelo filme de sílica e reagem com os átomos de Si na interface SiO_2/Si . À medida que o substrato é consumido, a camada de óxido cresce através da reação química:



A Fig. 2.1 mostra a relação entre a espessura de óxido desejada, a temperatura e o tipo de oxidação [Jaeger1993].

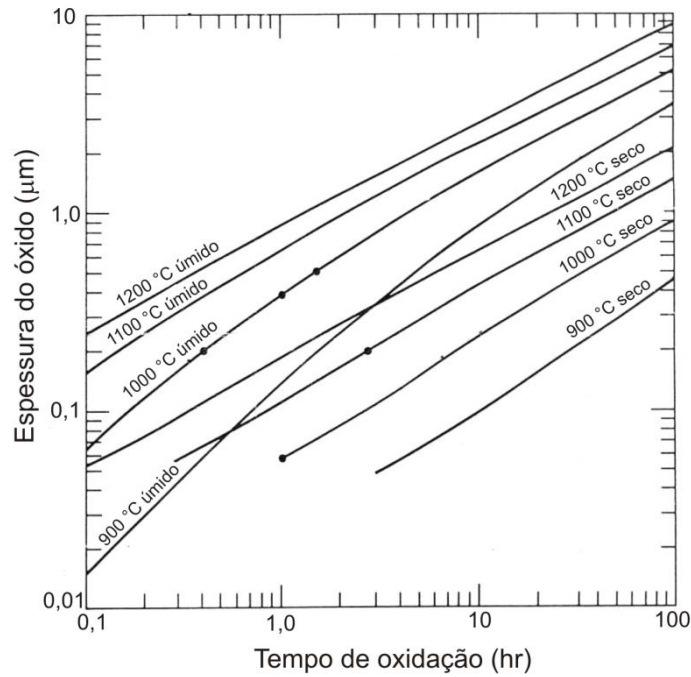


Figura 2.1. Relação da espessura do SiO₂ com o tempo de oxidação, tanto para o processo de oxidação seca quanto úmida. Gráfico adaptado de [Jaeger1993].

Condições experimentais

As oxidações foram feitas no Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS. Antes de serem introduzidos no forno, os substratos de Si foram limpos utilizando o processo de limpeza química RCA [Kern1970]. Os filmes de óxido foram crescidos termicamente por oxidação seca à temperatura de 1100 °C por 2 hs para formar uma camada de SiO₂ de ≈ 200 nm de espessura em substratos de Si (100).

2.2. Síntese, análise e modificação por feixes de íons

Ao penetrar na matriz, os íons incidentes perdem energia em razão das colisões com os átomos da estrutura alvo. A taxa de energia perdida por unidade de comprimento é denominada poder de freamento (S) e depende de características do íon (energia e massa) e do alvo (composição química e densidade). S depende da energia E do íon e pode ser expressa como [Chu1978]:

$$S(E) = \frac{dE}{dx}. \quad (2)$$

A perda de energia ocorre por processos nucleares e eletrônicos. O poder de freamento nuclear S_n é resultado de interações elásticas (geralmente tratadas na aproximação de colisão binária) entre os íons do feixe e os núcleos dos átomos do alvo. Já o poder de freamento eletrônico S_e advém das interações inelásticas (processo de excitação e/ou remoção de elétrons). Uma boa aproximação é tratar estes processos como sendo independentes [Chu1978]:

$$S = \left. \frac{dE}{dx} \right|_{nuclear} + \left. \frac{dE}{dx} \right|_{eletrônico} \quad (3)$$

A Fig. 2.2 relaciona os componentes nuclear e eletrônico do poder de freamento com a energia dos íons do feixe normalizada pela sua massa atômica. A região de baixas energias ($E < 25$ keV/uma) é dominada pelo processo de perda de energia nuclear, uma vez que a seção de choque para colisões elásticas é alta. Para energias de colisão suficientemente altas, o átomo alvo pode ser deslocado de sua posição de equilíbrio e colidir com átomos vizinhos, deslocando-os de suas posições originais e introduzindo um efeito em cascata que pode gerar defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais) e defeitos estendidos (aglomerados e discordâncias) na matriz. Para altas energias ($E > 200$ keV/uma) ocorrem preferencialmente colisões inelásticas entre os íons e a coroa eletrônica dos átomos-alvo, caracterizando o processo de perda de energia eletrônica.

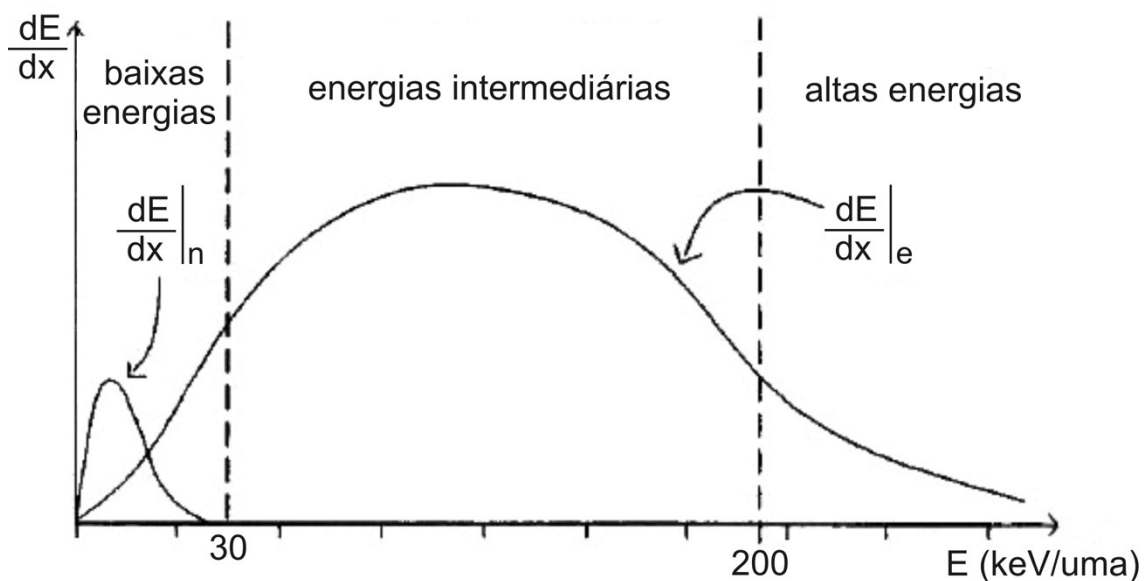


Figura 2.2. Perdas de energias eletrônica e nuclear em função da energia do íon incidente.

A perda de energia é um processo estatístico que faz com que os íons percorram diferentes trajetórias dentro da amostra, terminando retidos em diferentes profundidades. O resultado é uma distribuição de íons com forma aproximadamente gaussiana, em que sua moda é denominada de alcance projetado R_p (profundidade média) e sua dispersão em profundidade, definida pelo desvio padrão da distribuição, é denominada de ΔR_p . O programa TRIM (*Transport of Ions in Matter* - [Ziegler1985]), ou sua versão mais atual denominada de SRIM (*Stopping and Range of Ions in Matter* - [Ziegler2003]), possibilita simular as trajetórias dos íons pelo método Monte Carlo. Como resultado obtém-se estimativas razoavelmente acuradas dos perfis de implantação e irradiação. Um exemplo da simulação obtida pelo programa SRIM [Ziegler2003] está mostrado na Fig. 2.3 para o caso do perfil de implantação de íons de Pb acelerados a 300 keV incidindo em filmes de SiO_2 com 200 nm de espessura. Para uma certa combinação íon-matriz, a energia do feixe determina a profundidade média de penetração (R_p) e a dispersão em profundidade bem como os demais momentos da distribuição decorrentes das características da interação dos íons com a matéria.

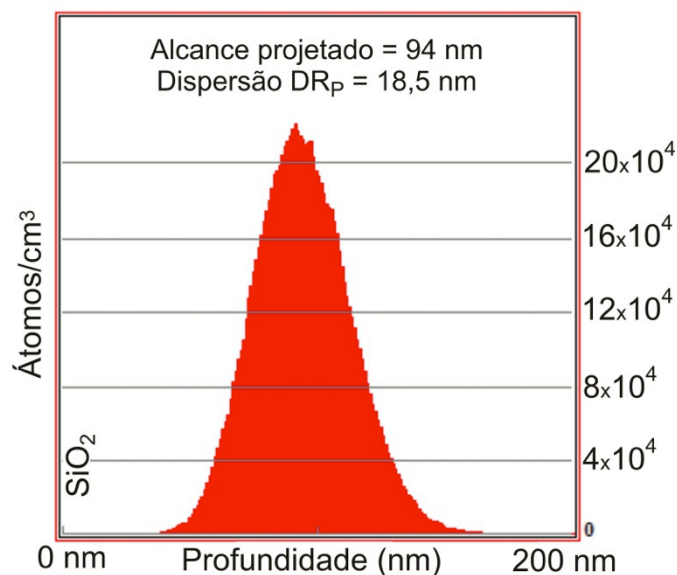


Figura 2.3. Perfil de implantação simulado no programa SRIM [Ziegler2003]. Foram selecionados íons de Pb acelerados a 300 keV contra um filme de sílica de 200 nm de espessura.

2.2.1. *Implantação e irradiação iônica*

As técnicas de implantação e irradiação iônica permitem introduzir átomos de diferentes elementos químicos em uma dada matriz (conceito de implantação) ou então apenas depositar energia causando danos estruturais (conceito de irradiação). Como consequência, essa matriz sofre alterações estruturais devido à interação dos íons com seus átomos, modificando propriedades físicas e químicas associadas com as novas espécies atômicas que foram inseridas e com a quebra de ligações químicas ou deslocamentos atômicos formando defeitos. Parâmetros como temperatura do substrato, energia, fluência e corrente do feixe de íons podem ser controlados com muita precisão. A fluência é uma medida da quantidade de íons implantados/irradiados por unidade de área e determina a concentração de material inserido na matriz. A temperatura influencia a mobilidade atômica que pode ocasionar recuperação de danos ou formação de novas estruturas.

Normalmente experimentos de irradiação são realizados em energias da ordem de MeV, fazendo com que os íons atravessem a região de interesse da amostra ficando retidos em zonas mais profundas do substrato (zonas de sacrifício) ou mesmo fora dele, dependendo da espessura do alvo. As energias de implantação são mais baixas (da ordem de keV), fazendo com que os íons fiquem retidos nas regiões de interesse. A escolha da combinação energia-íon-matriz determinará quais os processos de freamento irão predominar ao longo da trajetória de cada íon.

2.2.2 *Espectrometria por retroespalhamento Rutherford*

A técnica de RBS (sigla em inglês para *Rutherford Backscattering Spectrometry*) permite medir a distribuição em profundidade e concentração das espécies atômicas presentes na amostra, além da espessura de filmes. Trata-se de uma medida não-destrutiva, onde os espectros são obtidos em um tempo razoavelmente curto e a análise dos resultados é relativamente simples.

Um feixe colimado de íons leves (usualmente H^+ ou He^+) é acelerado com energia E_0 (tipicamente da ordem de 1 MeV) em direção ao alvo. Devido à baixa seção de choque para colisões elásticas, a grande maioria das partículas do feixe

penetra profundamente no alvo, perdendo energia apenas por processos inelásticos que pouco afetam sua trajetória. No entanto, existe uma pequena parcela de íons do feixe que colide elasticamente com átomos do alvo, transferindo parte de sua energia inicial e sofrendo uma grande mudança em sua direção. Esta perda de energia pela colisão elástica define o que se denomina de fator cinemático K , característico da combinação íon-átomo alvo. K é uma função do ângulo de espalhamento θ definida pela razão entre as energias de espalhamento E e de incidência E_0 [Chu1978]:

$$K(\theta) \equiv E/E_0 \quad (4)$$

Após a colisão com o centro espalhador, os íons retroespalhados são coletados em um detector onde é feita a contagem do número de eventos de retroespalhamento e também medida a energia de cada íon. A energia com que o íon chega ao detector está relacionada com o tipo de átomo alvo com o qual sofreu a colisão e com a sua localização em profundidade. O resultado final é um espectro de contagens em função da energia, parametrizada em termos de intervalos discretos denominados de canais (Fig. 2.4).

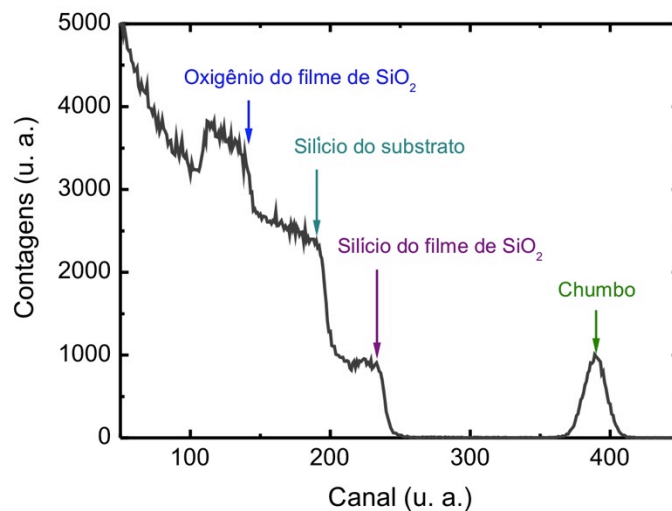


Figura 2.4. Espectro como obtido direto de uma medida de RBS para uma amostra-alvo de SiO₂/Si implantada com íons de Pb.

A partir de uma curva de calibração é possível transformar o eixo de canal em energia. O processo de análise dos resultados implica na conversão do espectro de contagens por energia para um espectro de concentração por profundidade.

A conversão da escala de energia para profundidade será feita considerando-se aproximação de superfície, pois os filmes de SiO₂ aqui investigados são relativamente finos, com espessura de 200 nm. Sendo assim, a profundidade dos elementos pode ser determinada considerando-se perdas de energia pelas interações inelásticas [Chu1978]:

$$\Delta E = x[S_0], \quad (5)$$

onde $\Delta E = KE_0 - E$ (na aproximação de superfície) é a diferença entre a energia do íon retroespalhado detectado e a energia inicial, x é a profundidade do elemento na amostra e $[S_0]$ é o fator de perda de energia, dado por [Chu1978]:

$$[S_0] = \frac{K}{\cos\theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos\theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0}. \quad (6)$$

Nesta equação, θ_1 é o ângulo de incidência do feixe em relação à normal da amostra e θ_2 é o ângulo entre a direção de incidência do feixe e o detector. A razão (dE/dx) é a perda de energia do íon ao longo de sua trajetória dentro da amostra. Na aproximação de superfície a perda de energia na entrada da amostra é avaliada em E_0 e na saída em KE_0 . A Fig. 2.5 ilustra esquematicamente os ângulos e energias envolvidos na medida.

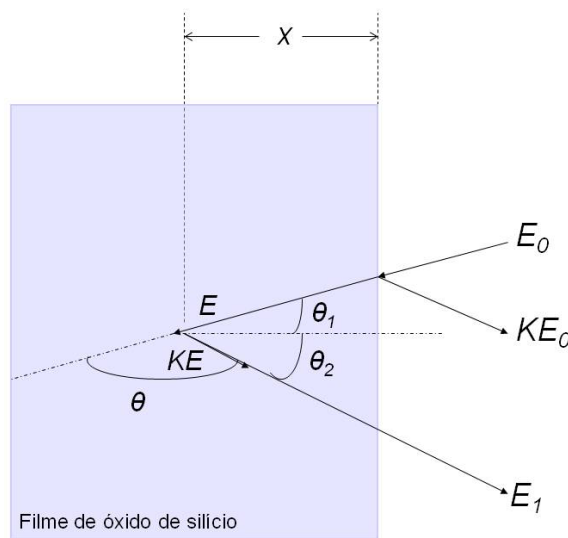


Figura 2.5. Representação esquemática dos ângulos e energias envolvidos em uma medida de RBS, considerando-se aproximação de superfície.

A informação sobre a concentração de cada elemento implantado na amostra é muito importante. Com ela é possível determinar a quantidade de material retido na amostra após tratamentos térmicos, por exemplo. A escala de concentração é obtida a partir da equação [Chu1978]:

$$\frac{N}{N_{SiO_2}^{Si}} = \frac{H}{H_{Si,O}} \frac{\sigma_{Si}(E) [\varepsilon_0]_{SiO_2}}{\sigma(E) [\varepsilon_0]_{SiO_2}^{Si}}, \quad (7)$$

onde N é a densidade atômica, H é a altura do sinal, σ é a seção de choque de espalhamento e $[\varepsilon_0]$ é o fator da seção de choque de freamento na matriz de óxido de Si. É importante notar aqui que as variáveis sem índice correspondem ao elemento implantado e as com índice são referentes à matriz de SiO_2 .

2.2.3. Funcionamento do implantador

Os íons são gerados a partir da evaporação térmica de uma amostra sólida em uma fonte sob alta temperatura, ou através da injeção de gás em fontes com campos magnéticos oscilando em alta frequência – fontes RF. A ionização dos átomos na fase vapor, transformando-os em íons positivos, é feita através do bombardeamento com elétrons. A aplicação de um potencial negativo, tipicamente entre 10 e 30 kV, extrai os íons e os acelera em direção a um separador magnético, onde é feita a seleção do isótopo de interesse por meio de sua relação carga/massa. Por fim, o feixe de íons é novamente acelerado por um potencial cujo valor é ajustado de acordo com a energia final desejada para realizar a implantação, que varia tipicamente entre alguns poucos keV até centenas de keV. O feixe de íons é controlado e guiado até o alvo por conjuntos de lentes magnéticas. O processo todo ocorre em alto vácuo ($p \leq 10^{-6}$ torr).

2.2.4. Funcionamento de um acelerador

Experimentos de irradiação e caracterização por RBS são realizados utilizando-se um acelerador para gerar e acelerar os íons com energias da ordem de MeV. Análises de RBS foram realizadas no Laboratório de Implantação Iônica [LII]

do IF-UFRGS utilizando o acelerador Tandetron de 3 MV. Seu funcionamento é muito semelhante ao do implantador. Átomos de H e He são gerados através de uma fonte RF enquanto os demais elementos são gerados via *sputtering*, onde íons de Cs são utilizados na remoção do elemento desejado. Ao passarem por um canal contendo átomos de Li, os átomos ficam carregados negativamente e são levados até um *magnetron* de injeção onde é feita a primeira seleção carga/massa. Os íons são então acelerados até o *stripper*, que contém fluxo de N₂ que retira balisticamente os elétrons, deixando os íons carregados positivamente. Mais uma vez, os íons agora positivos são acelerados e é feita uma segunda seleção carga/massa, redirecionando-os para a câmara de análise.

Informações mais detalhadas sobre implantação e irradiação iônica, RBS e fenômenos envolvidos na interação íon-matéria podem ser encontrados nas referências [Mayer2010, Bernas2010, Chu1978, Wang2009].

Condições experimentais

As implantações foram realizadas no LII (IF – UFRGS) utilizando-se o acelerador HVVEE500 (500 kV). Íons de Pb⁺ acelerados a 300 keV foram implantados em substratos de SiO₂/Si de ≈ 200 nm. De acordo com o programa SRIM [Ziegler2003], estas energias resultam em $R_p \approx 90$ nm, fazendo com que os íons de Pb fiquem retidos na região central do filme de sílica. As implantações foram realizadas a temperatura ambiente e as fluências utilizadas estão listadas na tabela abaixo.

<i>Íon</i>	<i>Energia (keV)</i>	<i>Fluência (cm⁻²)</i>
Pb	300	0,5 x 10 ¹⁶
Pb	300	1 x 10 ¹⁶
Pb	300	1,25 x 10 ¹⁶

Tabela I. Energias e fluências de implantação utilizadas na confecção das amostras.

Análises de RBS também foram realizadas no LII (IF – UFRGS) com o acelerador HVVEE Tandetron de 3 MV. Íons de He⁺ foram acelerados com energia de 1,2 MeV e ângulos iguais a $\theta_1 = 0^\circ$ e $\theta_2 = 15^\circ$.

2.3. *Tratamentos térmicos*

Tratamentos térmicos de longo tempo e baixa temperatura foram realizados para simular o envelhecimento das amostras. Utilizando uma estufa simples, os substratos já implantados foram recozidos a 200 °C por 100 hs em atmosfera aberta (não em vácuo). Recozimentos de mais alta temperatura foram realizados em um forno em regime de alto vácuo ($p \approx 10^{-6}$ mbarr). Substratos implantados, com e sem envelhecimento prévio, foram aquecidos a temperaturas entre 500 °C e 1100 °C, fixando-se o tempo de tratamento em 1 h.

Em ambas as experiências, as amostras foram inseridas quando os fornos já tinham atingido a temperatura de interesse. Terminado o tempo, as amostras foram retiradas do forno e esfriadas ao ar (caso do envelhecimento) ou dentro do tubo de quartzo (utilizados nos recozimentos).

2.4. *Microscopia eletrônica de transmissão*

A caracterização estrutural das amostras foi feita pela técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET), aplicada nos modos imagem, difração e espectroscopia de energia dispersiva (EDS – sigla em inglês para *Energy Dispersion Spectroscopy*). Com as observações via MET foi possível obter informações sobre a estrutura e organização do sistema de partículas formado por implantação e tratamento térmico.

2.4.1. *O microscópio*

Num microscópio eletrônico de transmissão, um feixe de elétrons de alta energia atravessa uma amostra suficientemente fina para que o feixe transmitido possa conter informação sobre a microestrutura da mesma. A interação dos elétrons com os átomos da amostra determina como as informações sobre as características químicas e estruturais podem ser obtidas. Uma representação esquemática dos principais componentes de um MET está ilustrada na Fig. 2.6.

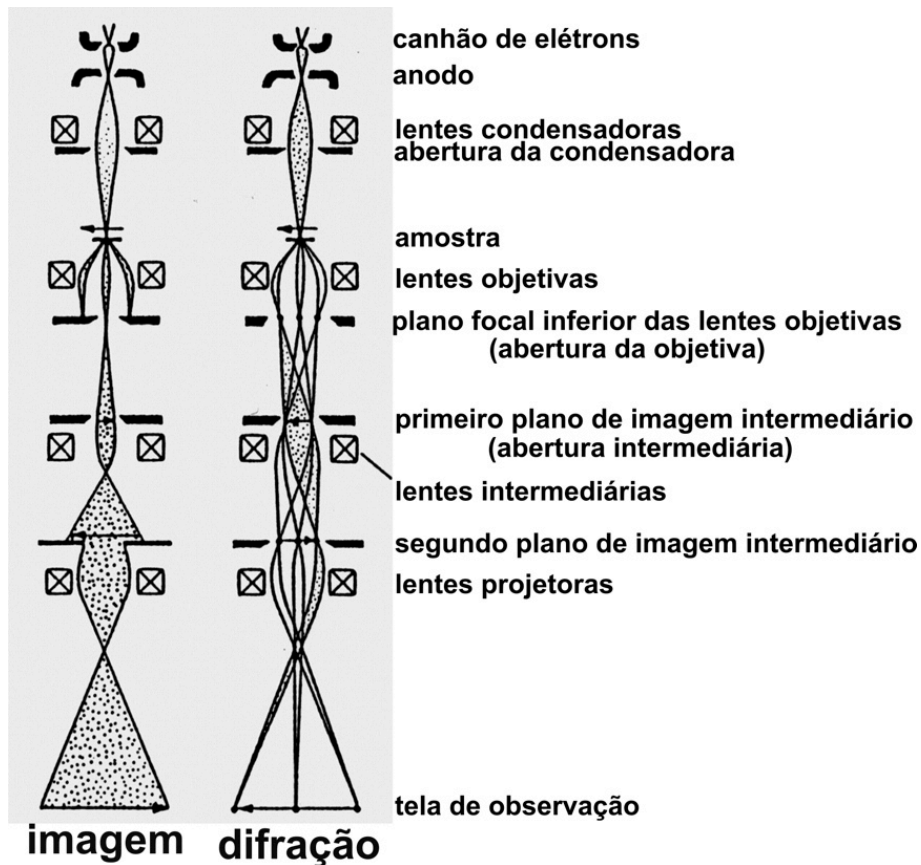


Figura 2.6. Ilustração esquemática mostrando os principais componentes do Microscópio Eletrônico de Transmissão.

Os elétrons do feixe provenientes de uma fonte ou canhão, obtidos por emissão termiônica ou por emissão de efeito de campo, são acelerados a uma determinada energia. O feixe passa por uma primeira abertura que permite torná-lo mais coerente (elétrons com trajetórias semelhantes e pouca dispersão de energia). Logo abaixo está o primeiro conjunto de lentes magnéticas, denominado de lentes condensadoras. Sua função é o controle do ângulo de incidência e de convergência do feixe sobre a amostra que está embebida em um segundo sistema de lentes – denominado, simplificada, de lente objetiva. Esta lente possibilita focalizar os elétrons em pontos específicos (i.e. pequenas regiões) localizados em um plano denominado de plano focal inferior (PFI). A focalização é feita em função do ângulo de espalhamento do feixe ao atravessar a amostra e modifica a trajetória dos elétrons, possibilitando interações que resultam fundamentalmente em três tipos de contraste para a formação de imagem: contraste de massa/espessura, contraste de difração e contraste de fase. Considerando espalhamento elástico através do fenômeno de difração, os pontos onde os elétrons são focalizados no PFI carac-

terizam o padrão de difração. As imagens são formadas em um plano mais abaixo, denominado primeiro plano da imagem (PPI), onde em cada ponto (i.e. pequena região) do plano incidem elétrons que atravessaram uma mesma coluna da amostra. Abaixo do PPI encontra-se o sistema de lentes intermediárias que tem como função projetar a imagem formada ou no plano PFI ou no PPI para um segundo plano de formação de imagem (SPI). As imagens obtidas no SPI são então magnificadas por um sistema de lentes denominado de lentes projetoras, que transferem a imagem magnificada para o sistema de detecção, armazenadas eletronicamente (gravação via CCD) ou gravadas por emulsão química (negativo). No PFI, pode ser introduzida uma abertura, denominada de abertura da objetiva (AO), que permite selecionar qual a região do PFI que será utilizada para a formação da imagem e assim configurar o tipo de contraste/imagem a ser obtido.

O microscópio utilizado para estudar as amostras deste trabalho foi um aparelho marca JEOL modelo JEM 2010, operando com tensão de 200 kV, localizado no Centro de Microscopia Eletrônica [CME] da UFRGS. Imagens de MET em modo varredura foram realizadas em colaboração com o Prof. Dr. Daniel L. Baptista utilizando um microscópio eletrônico de transmissão modelo Titan 80-300TM da FEI Company alocado no INMETRO-RJ.

2.4.2. Conceitos básicos

Em um MET as informações estruturais da amostra são obtidas quando o feixe de elétrons interage com seus átomos e atravessa a amostra, sofrendo desvio de trajetória ou absorção que resulta em informações sobre a microestrutura. Uma característica importante do feixe incidente é a coerência temporal e espacial. Desse modo os elétrons tem, essencialmente, o mesmo comprimento de onda λ - que depende da voltagem na qual estão sendo acelerados (coerência temporal) e percorrem uma trajetória equivalente no eixo ótico do microscópio (coerência espacial). Para um MET de 200 kV tem-se um feixe de elétrons com comprimento de onda igual a $\lambda = 0,00251$ nm. Assim, idealmente, elétrons monoenergéticos do feixe incidem distribuídos uniformemente sobre a amostra e com uma única direção de incidência. Da interação do feixe com a amostra podem resultar os espalhamentos inelásticos e elásticos. Os eventos inelásticos introduzem uma perda de energia e

uma deflexão a pequenos ângulos. Detalhes dos vários processos e efeitos das interações inelásticas não serão abordados neste texto, mas podem ser encontrados nas referências [Marion1995, Williams2009]. Por outro lado, os espalhamentos elásticos podem ser classificados como incoerentes, quando decorrem de interações com um único átomo e não carregam informação estrutural, e como coerentes, quando resultam de interação com vários átomos e proporcionam informação estrutural. Os espalhamentos elásticos coerentes é que resultam no fenômeno de difração descrito pela lei de Bragg [Williams2009] ($n\lambda = 2d\sin\theta_B$), onde n é um número inteiro, λ é o comprimento de onda da radiação incidente, d é a distância entre planos atômicos e θ_B é o ângulo de espalhamento de Bragg. Os ângulos de espalhamento por difração são bem maiores que os decorrentes do espalhamento inelástico. Além disso, satisfeitas as condições de difração descritas por Bragg, a seção de choque para este tipo de interação é significativamente maior do que a dos outros eventos de espalhamento. Os principais processos de interação estão ilustrados esquematicamente na Fig. 2.7. Cada um deles é responsável por um tipo de contraste. Detalhes dos processos físicos da interação de elétrons com a matéria podem ser encontrados na referência [Williams2009]. No presente texto será dada ênfase para os efeitos de contraste que determinam a formação de imagem que geram diferentes informações sobre a microestrutura da amostra.

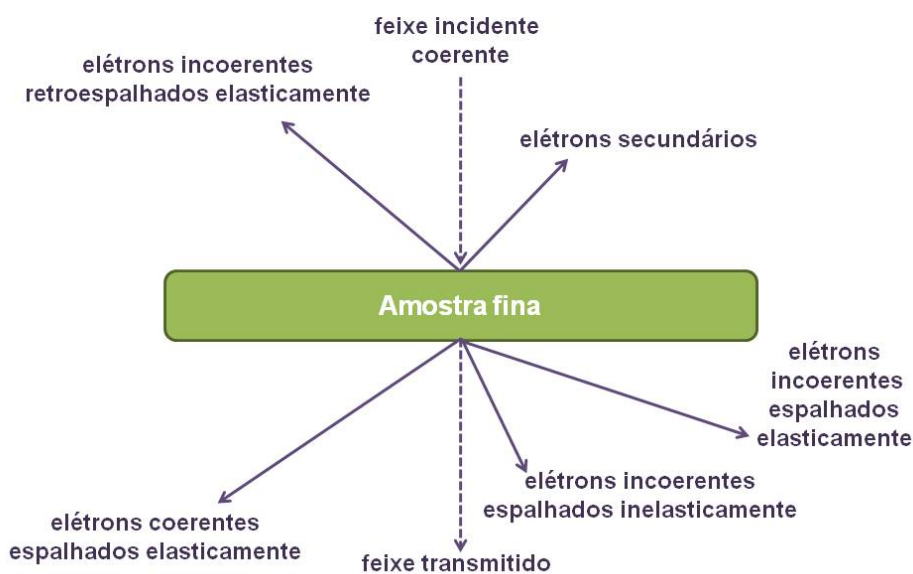


Figura 2.7. Ilustração dos principais processos de espalhamento que o feixe de elétrons sofre ao interagir com a amostra fina (adaptada de [Williams2009]).

O contraste de massa-espessura, como o próprio nome sugere, está relacionado com elementos de diferentes números atômicos presentes na amostra ou da combinação de densidade e variação de espessura. Quanto maior o número atômico, ou a concentração volumétrica ou a espessura da amostra, maior será a densidade de centros espalhadores no caminho dos elétrons e, portanto, mais elétrons serão espalhados inelasticamente. A introdução da abertura da objetiva permite selecionar apenas os elétrons não espalhados, resultando em imagens cujas regiões mais escuras correspondem às zonas da amostra onde ocorreu o maior número de espalhamentos. Este é um contraste importante para a formação de imagens como as oriundas de um filme de sílica contendo partículas de Pb.

Por outro lado, o contraste de difração predomina quando apenas regiões específicas da amostra entram em condição de difração. A introdução da abertura da objetiva bloqueia qualquer feixe difratado (imagem de campo claro), fazendo com que estas regiões apareçam com contraste mais escuro, pois estão espalhando um maior número de elétrons do que as regiões que não estão difratando. Além da formação de imagens, o padrão de difração é utilizado na determinação de informações cristalográficas tais como a estrutura cristalina, o parâmetro de rede e a orientação da estrutura cristalina de regiões específicas. O contraste de difração também é muito utilizado para caracterizar defeitos estendidos em cristais [Jenkins2001].

Por fim, o contraste de fase resulta da interferência (construtiva ou destrutiva) de ondas espalhadas pelo potencial médio da matriz (contraste de fase em baixa resolução) ou pelos átomos individuais (contraste de fase de alta resolução). As diferenças de fase ocorrem devido a vários processos: variações abruptas de espessura ou densidade eletrônica, ou diferenças de fase decorrentes da variação de potencial de campo cristalino. Para se observar os efeitos gerados pelo deslocamento de fase das ondas em baixa resolução é necessário ajustar o foco da lente objetiva para otimizar a interferência entre as ondas espalhadas. Isto se deve a um “defeito intrínseco” das lentes magnéticas, que introduzem diferenças de caminho ótico (e, portanto diferença de fase) em função da variação de intensidade de campo magnético. Franjas de Fresnel são consequência do contraste de fase. Elas são geradas devido a variações de espessura ou densidade eletrônica que introduzem uma diferença de fase entre as ondas espalhadas ao interagirem com a amostra.

Este efeito é observado, por exemplo, em uma cavidade dentro de um filme de SiO_2 . Quando a lente objetiva está sub-focada (*underfocus*) a cavidade aparece como uma região clara circundada por um anel escuro. O contrário acontece quando a lente está sobre-focada (*overfocus*). Imagens de rede também são geradas devido ao contraste de fase, consequência da interferência entre a componente incidente e difratada do feixe. A interferência destas duas ondas resulta em uma imagem relacionada com a periodicidade dos planos cristalinos que estão difratando, obtida com a lente objetiva fora de foco. As interações e o tipo de interpretação das imagens de alta resolução dependem significativamente da espessura da amostra e das características e da condição de foco da lente objetiva e, muitas vezes, requerem apoio de simulação numérica para sua interpretação correta.

Além dos modos imagem e difração, o MET pode também ser operado no modo EDS. Em linhas gerais, a técnica de EDS é baseada na emissão de raios-x característicos, o que acontece quando os elétrons energéticos do feixe excitam um elétron interno de um átomo da amostra. O raio-x emitido é detectado por um detector de estado sólido e acumulado em um multicanal. O resultado final é um espectro qualitativo da intensidade do sinal do raio-x em função de sua energia e cada pico característico corresponde a um elemento constituinte da amostra. Informações mais detalhadas sobre a técnica de microscopia eletrônica de transmissão podem ser encontradas nas referências [Reimer2008, De Graef2003, Williams2009, Chesoe1984, Fultz2008].

2.4.3. *Preparação das amostras*

A formação de imagem por MET é o resultado de eventos de espalhamento que ocorrem quando os elétrons do feixe atravessam a amostra, que deve ser muito fina, da ordem de 100 nm de espessura. Através de desbastes e polimentos mecânicos e iônicos a amostra é devidamente afinada, sem perder informações sobre suas características e microestrutura originais. A etapa de preparação é, então, parte fundamental no processo de análise por microscopia de transmissão.

Dependendo do tipo de informação que se deseja extrair da amostra, a análise é feita em visão planar (*plan-view*), com o feixe de elétrons incidindo perpendicularmente à superfície da amostra, ou transversal (*cross-section*), com o feixe pa-

ralelo à superfície. Dados sobre distribuição e concentração de partículas, assim como a obtenção do padrão de difração, são conseguidos através da análise da amostra em visão planar. A geometria em visão transversal possibilita o estudo da distribuição das partículas em profundidade, assim como a análise em alta resolução.

No Laboratório de Implantação Iônica, onde as amostras foram preparadas, existem dois equipamentos de afinamento mecânico: o *dimpler*, para desbaste côncavo, e o *tripod*, para desbaste plano. Em linhas gerais, a confecção das amostras em ambos os equipamentos consiste de etapas de colagem, serragem, afinamento e polimento, utilizando pastas ou lixas incrustadas com grãos de diamante de diferentes granulometrias. Por fim, a amostra passa pela etapa de desbaste iônico, onde é feito um pequeno furo na região mais fina da amostra através do bombardeamento de íons de Ar.

2.5. JANNuS Orsay

JANNuS (sigla em inglês para *Joint Accelerators for Nano-science and Nuclear Simulation*) [JANNuS] é uma plataforma multiusuário aberta a comunidade científica e industrial. Sem equivalentes no mundo, é dedicada à simular e analisar, com implantação, irradiação e MET, os defeitos em materiais nucleares causados por nêutrons e átomos; estudar os processos de síntese e modificação de materiais por feixe de íons; quantificar a evolução da composição química e microestrutural de materiais irradiados. Sua infraestrutura conta com aceleradores e MET, alocados nas cidades de Saclay e Orsay, na França. Os experimentos do presente trabalho foram realizados em Orsay, onde a plataforma JANNuS consiste de um microscópio eletrônico de transmissão acoplado a um acelerador (ARAMIS) e a um implantador (IRMA) de íons. Uma ilustração esquemática está mostrada na Fig. 2.8.

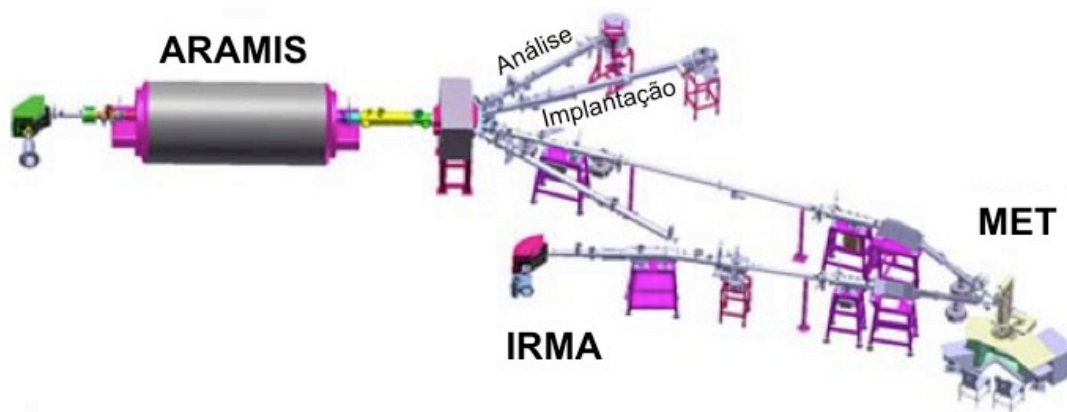


Figura 2.8. Esquema dos equipamentos da plataforma JANNuS, onde o acelerador ARAMIS e o implantador IRMA são acoplados ao MET.

2.5.1. Os aceleradores

O acelerador de íons ARAMIS de 2 MV tem capacidade de operar tanto no modo Tandem quanto no modo Van de Graaff, dependendo da fonte que é utilizada. No modo Tandem, os íons negativos são gerados por *sputtering* (fonte Middleton) e seu funcionamento é exatamente igual ao do acelerador Tandetron do LII-IF-UFRGS, descrito na sessão 2.2.4. No modo Van der Graaff, os íons são produzidos eletrostaticamente com a fonte (Penning) colocada no terminal de alta voltagem do acelerador. Esta é utilizada na produção de elementos gasosos como ^1H , ^2He , ^7N e ^8O . Do ARAMIS saem quatro linhas de feixe: uma utilizada para fazer análises (RBS, RBS/C, ERDA e PIXE), outra para implantação, a terceira que é acoplada ao MET e, por fim, uma linha acoplada ao implantador IRMA, onde podem ser realizados experimentos simultâneos de implantação e RBS ou mesmo co-implantação.

O implantador de íons IRMA de 190 kV possui uma fonte (Nier-Bernas) de íons positivos que permite gerar e acelerar um grande número de elementos da tabela periódica, com energias que variam de 5 a 190 keV. No caso de íons de carga múltipla, estes podem ser acelerados até 570 keV, dependendo do elemento. O IRMA possui uma linha que permite a realização de implantação e análise por RBS *ex-situ* na própria câmara e *in-situ* no MET.

2.5.2. O microscópio eletrônico de transmissão

O MET 200 kV, marca FEI modelo TECNAI G² 20 Twin, da plataforma JANNuS (Fig. 2.9), possibilita a observação *in-situ* de mudanças microestruturais causadas pela interação dos átomos da amostra com os íons dos feixes provenientes dos aceleradores ARAMIS e IRMA. Devido ao acoplamento com os aceleradores, o MET está alocado abaixo do nível destes, sobre uma base antivibração. Como consequência, as linhas provenientes do IRMA e do ARAMIS entram no MET fazendo um ângulo de 22° com o porta amostra (horizontal) e 45° entre os próprios aceleradores. A escolha do microscópio e da geometria da plataforma como um todo foi motivada pela possibilidade de se colocar copos de Faraday muito próximos da amostra, permitindo assim medir constantemente a corrente do feixe que chega na amostra, garantindo maior reprodutibilidade dos experimentos.

Como são três os feixes envolvidos em um único experimento (feixe de elétrons do MET, um feixe de íons proveniente do ARAMIS e outro do IRMA), os porta-amostras utilizados na plataforma JANNuS tiveram de ser especialmente desenvolvidos para minimizar o efeito de sombreamento causado pela própria configuração física do sistema feixes/porta-amostras. Seus desenhos permitem uma área comum de observação dos três feixes de, no mínimo, 1 mm² para quaisquer ângulos de inclinação α e β dos mesmos. Uma variável adicional que pode ser acrescentada aos experimentos é a temperatura, através da utilização de porta-amostras com capacidade de aquecimento até 1300 °C e resfriamento a temperatura de N₂ líquido (-196 °C).

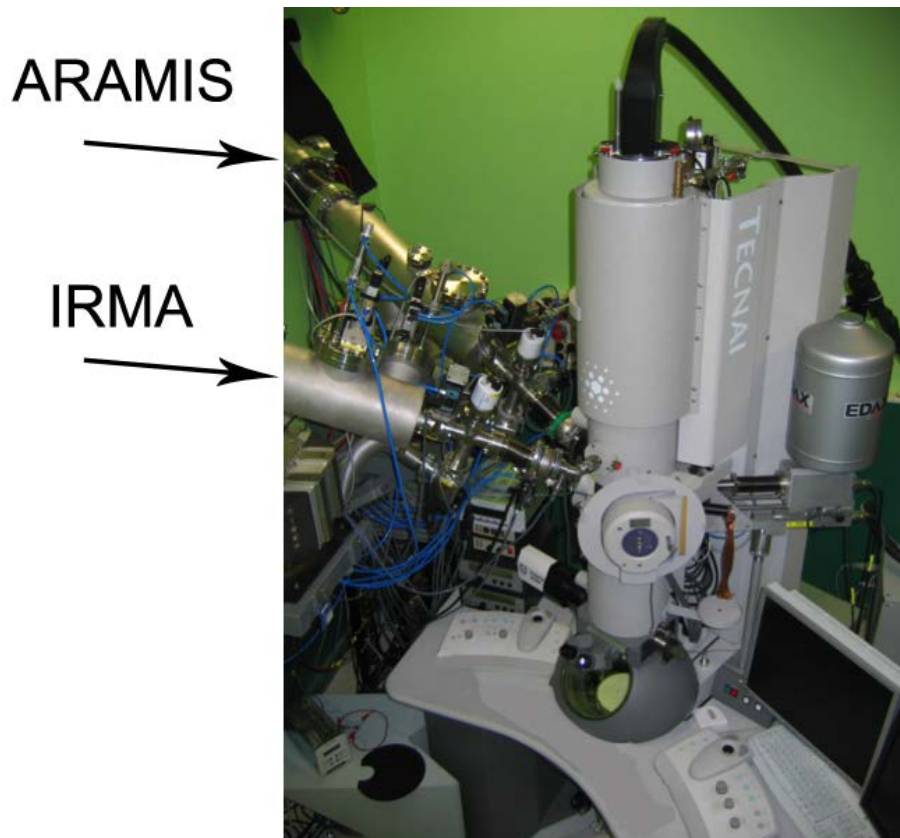


Figura 2.9. Fotografia do MET da plataforma JANNuS com as linhas de feixe de íons acopladas.

Como a plataforma JANNuS possibilita a realização de experiências *in-situ*, as mudanças microestruturais que acontecem na amostra sob a ação do(s) feixe(s) de íon(s) e/ou da temperatura podem ser gravadas em vídeo, em tempo real. Para tanto, o MET é equipado com duas câmeras que permitem tanto a obtenção de imagens quanto a gravação de vídeos.

Mesmo este microscópio contendo inúmeras particularidades, tanto seu funcionamento geral quanto os conceitos básicos envolvidos no processo de formação de imagens são os mesmos do microscópio existente no CME-UFRGS, utilizado para a realização de medidas *ex-situ*. Ou seja, os conceitos apresentados nas sessões 2.4.1 e 2.4.2 valem também para o MET da plataforma JANNuS. O mesmo acontece com a preparação das amostras, que é muito semelhante ao descrito na sessão 2.4.3. A particularidade do JANNuS é que as amostras são preparadas usando apenas *tripod* e afinadas em cunha, formando um ângulo de $0,0286^\circ$ com a superfície. Este processo elimina a necessidade do desbaste iônico, uma vez que a amostra, quando pronta, fica tipicamente com espessura entre 50 nm e 80 nm na região mais fina. Tais amostras foram preparadas no CSNSM, em Orsay.

Condições experimentais

Recozimentos *in-situ* foram realizados no MET com o porta amostras *single-tilt* aquecido a 1100 °C por 1 h. Irradiações com íons de Au acelerados a 4 MeV e com fluências variando de $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ a $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ também foram realizadas *in-situ*, com o MET e o acelerador ARAMIS operando simultaneamente. Todos os experimentos *in-situ* foram realizados em amostras preparadas em visão transversal.

2.6. Medidas complementares

Além das técnicas de análise por feixe de íons e por microscopia eletrônica descritas acima, também foram utilizadas as técnicas de MEIS (sigla em inglês para *Medium Energy Ion Scattering*) [Copel2000] e de MET via contraste Z [Pennycook2011]. Estas medidas foram realizadas em colaboração com outros pesquisadores e aplicadas apenas a amostras especiais. Assim, por não fazerem parte do trabalho sistemático desta tese, não serão descritas neste texto.

CAPÍTULO 3

Estabilidade térmica de nanopartículas de Pb em matriz de SiO₂/Si

Implantação iônica seguida de tratamento térmico é um método muito versátil de obtenção de NPs embebidas em matrizes sólidas, altamente compatível com a indústria de fabricação de diversos tipos de dispositivos. O processo de implantação possibilita introduzir qualquer elemento da tabela periódica em uma matriz sólida. Dependendo da natureza da matriz e da temperatura do alvo, a implantação pode ocorrer em condições bastante afastadas do equilíbrio termodinâmico e, portanto, ampliar muito as possibilidades de formação de novas estruturas. Sua desvantagem, no entanto, está nas dificuldades de se controlar o crescimento e a distribuição espacial das NPs, que terminam por resultar em sistemas não homogêneos e com grande dispersão em tamanho.

Por apresentarem alta razão interface/volume, as NPs são estruturas intrinsecamente fora do equilíbrio termodinâmico. Ao se tratar de partículas individuais, a redução de tamanho pode fazer com que estas fiquem instáveis no que diz respeito à transições de fase, podendo afetar sua estrutura cristalina e ponto de fusão. Para NPs de Au [Dick2002] e Sn [Lai1996], por exemplo, foi mostrado uma considerável redução no ponto de fusão em relação aos mesmos materiais na forma massiva. O contrário foi detectado para casos especiais (Sn, In) [Breux2005, Lu2001], onde, dependendo do número de átomos que compõe as NPs (< 30 átomos) e da interface com a matriz, observa-se um aumento no seu ponto de fusão. Como sistema, as partículas podem interagir via processos termicamente ativados que acarretam a diminuição de energia livre através da redução de área total de interface partícula/matriz, resultando em um sistema com partículas maiores e menor densidade numérica. Assim, aplicações tecnológicas de dispositivos contendo NPs estão restringidas a variações de parâmetros termodinâmicos intensivos, como a temperatura, que evitem mudanças capazes de modificar as propriedades físicas tanto das NPs quanto do sistema.

O objetivo deste capítulo é apresentar novos resultados que mostram como se pode obter sistemas de nanopartículas de Pb com maior estabilidade térmica,

mantendo suas características mesmo quando submetidos a recozimentos realizados em temperaturas mais elevadas que a temperatura de fusão do material massivo. Estes resultados já foram resumidamente discutidos nas publicações [Luce2011a, Luce2011b]. Agora será mostrado em detalhes que a obtenção de tais sistemas é consequência de um método original, onde o passo fundamental da síntese de NPs de Pb em substratos de SiO₂/Si é a realização de um tratamento térmico em baixa temperatura e por longo tempo denominado de envelhecimento. O resultado deste tratamento é a formação de pequenos aglomerados atômicos (*clusters*), que apresentam alta estabilidade frente à recozimentos realizados em altas temperaturas.

Esta parte do trabalho é a continuação da pesquisa iniciada por nosso grupo, onde resultados similares foram obtidos para amostras implantadas com íons de Sn [Kremer2010, Kremer2007]. Esta coleção de resultados, além de generalizar as descobertas anteriores, servirá ainda de base para a discussão sobre a estabilidade térmica de nanopartículas de Pb frente à irradiação com partículas energéticas (elétrons e íons pesados), a serem apresentados nos capítulos 4 e 5.

3.1. Métodos experimentais

Íons de Pb com fluências de $\phi = 0,5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e $\phi = 1,25 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e energia de 300 keV foram implantados a temperatura ambiente em substratos de SiO₂ de 200 nm de espessura, crescidos por oxidação seca sobre Si (001). A energia de implantação escolhida faz com que os íons de Pb apresentem um perfil de concentração em função da profundidade na sílica, caracterizado pelo alcance médio $R_p \approx 90$ nm (i.e. alcance projetado) e pelo desvio padrão $\Delta R_p \approx 18$ nm estimados pelo programa de simulação SRIM [Ziegler2003]. Amostras implantadas foram submetidas ao tratamento térmico de envelhecimento a 200 °C por 100 horas em atmosfera aberta e, posteriormente, recozidas a temperaturas entre 500 °C e 1100 °C por 1 h em forno em regime de alto vácuo (10^{-6} mbar). Para controle, amostras como-implantadas com baixa fluência foram recozidas nas mesmas condições. Um resumo das amostras está mostrado na tabela II.

<i>Fluência</i> ($10^{16}/\text{cm}^2$)	<i>Envelhecimento</i> 200 °C 100 h	500 °C	700 °C	850 °C	1100 °C
0,5	sim	x	x	x	✓
	não	x	x	x	✓
1,25	sim	✓	✓	✓	✓
	não	✓	✓	✓	✓

Tabela II. Resumo dos tratamentos térmicos realizados nas amostras implantadas com diferentes fluências.

As amostras foram analisadas por RBS para estudar a perda e redistribuição de Pb devido aos recozimentos e sua caracterização microestrutural foi feita por MET, através de observações em seção transversal e em visão planar. Além disso, as amostras também foram analisadas pela técnica de MEIS (sigla em inglês para *Medium Energy Ion Scattering*) [Sanchez2011]. As medidas por MEIS proporcionam uma descrição estatística do tamanho e forma do sistema de partículas localizadas na interface SiO₂/Si e complementam as caracterizações por MET. Este trabalho foi realizado como parte de um estudo mais detalhado que procura explorar as potencialidades da técnica de MEIS, sendo tema de tese de doutorado de Dario F. Sanchez. Os detalhes relacionados à técnica não serão discutidos neste texto.

3.2. Evolução da microestrutura devido ao tratamento térmico direto a 1100 °C

A Fig. 3.1 mostra os perfis de concentração versus profundidade (medidas de RBS) das amostras como-implantada com $\phi = 0,5 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ e recozida a 1100 °C. A comparação da área sob as curvas indica que 70% do Pb implantado ficou retido na região central do filme de óxido e 10% migrou para a interface SiO₂/Si. Além disso, ocorreu uma perda de 20% de Pb por evaporação pela superfície livre da amostra (interface SiO₂/ar), devido ao tratamento térmico.

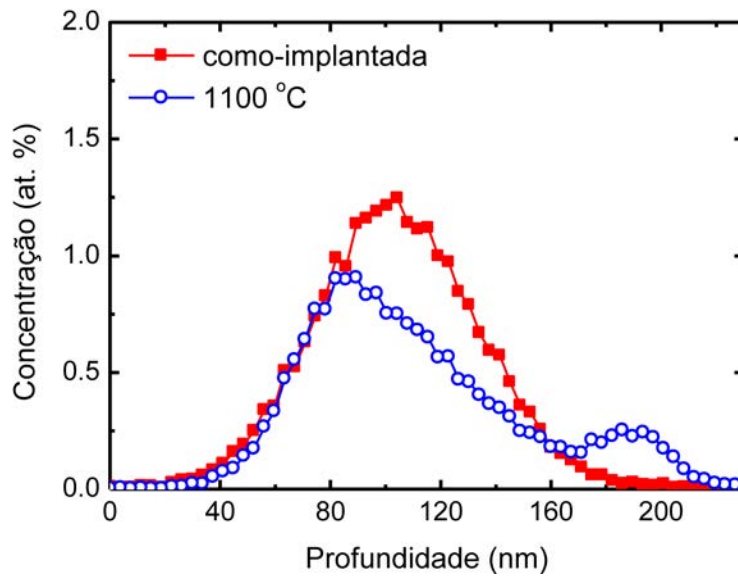


Figura 3.1. Perfis de concentração de Pb em função da profundidade das amostras como-implantada com $\phi = 0,5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ e recozida direto a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ por 1 h em regime de alto vácuo.

Os efeitos do recozimento direto a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ sobre a microestrutura destas amostras estão ilustrados na Fig. 3.2. A faixa mais escura na região central do filme de sílica (Fig. 3.2a) corresponde ao acúmulo de Pb gerado pelo processo de implantação iônica, sem que se formem partículas observáveis por MET. A formação das partículas ocorre após o recozimento a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$ (Fig. 3.2b) e vem acompanhada da redistribuição do conteúdo de Pb presente na amostra, como determinado pelas medidas de RBS (Fig. 3.1).

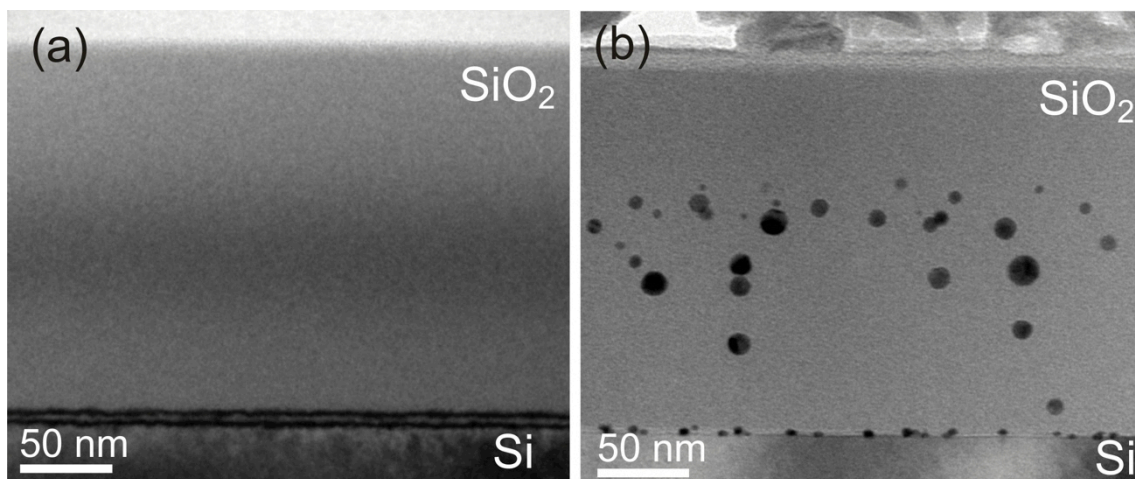


Figura 3.2. Imagens de MET da amostra (a) como-implantada, onde não ocorre a formação de partículas observáveis por MET, e da amostra (b) recozida a $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, com as partículas de Pb distribuídas no filme de óxido de Si e na interface SiO_2/Si .

As partículas que se formaram dentro do filme de SiO₂ são esféricas, com diâmetro médio de 10 ± 3 nm e estão localizadas principalmente na região central do filme, onde os íons de Pb foram originalmente implantados. A pequena fração de Pb que migrou para a interface SiO₂/Si resultou em nanopartículas caracterizadas por um diâmetro médio de 5 ± 1 nm.

Amostras implantadas com $\phi = 1,25 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ foram recozidas em forno por 1 h a 500 °C, 700 °C, 850 °C e 1100 °C para acompanhar a evolução térmica da microestrutura destas diferentes amostras nas respectivas temperaturas de tratamento térmico. Espectros de RBS sobrepostos às imagens de MET na Fig. 3.3 mostram que estes resultados são diferentes para amostras com e sem tratamento térmico de envelhecimento prévio. O efeito do envelhecimento será detalhadamente discutido na próxima sessão.

A formação de partículas obtidas por implantação seguida de tratamento térmico direto (i. e. sem envelhecimento) pode ser explicada com base nas teorias clássicas de nucleação e crescimento [Porter1992]. A implantação iônica permite a formação de uma solução sólida de pequenos aglomerados cuja concentração aumenta proporcionalmente com a quantidade de soluto inserido na matriz. Quando esta concentração ultrapassa o limite de solubilidade, pode ocorrer a formação de núcleos estáveis desde que o sistema possua energia suficiente para vencer a barreira de energia livre para nucleação. A energia necessária para a formação dos núcleos pode ser de origem térmica ou balística. Em situações de alta mobilidade atômica, este processo inicia-se espontaneamente durante a implantação. Os primeiros núcleos formados começam a crescer sustentados pelo campo de soluto presente na matriz. Com o passar do tempo, os processos de nucleação e crescimento levam a uma diminuição no conteúdo de soluto, inibindo a formação de novos centros de nucleação. Os núcleos já formados continuam a crescer ainda sustentados pelo campo de soluto até que esta concentração atinja a situação de equilíbrio termodinâmico. A partir deste ponto, segundo o conceito vigente na literatura, o crescimento das partículas começa a ser governado por um processo competitivo chamado *Ostwald ripening*, que se dá por interações difusivas entre as nanopartículas, onde as menores se dissolvem em favor das maiores.

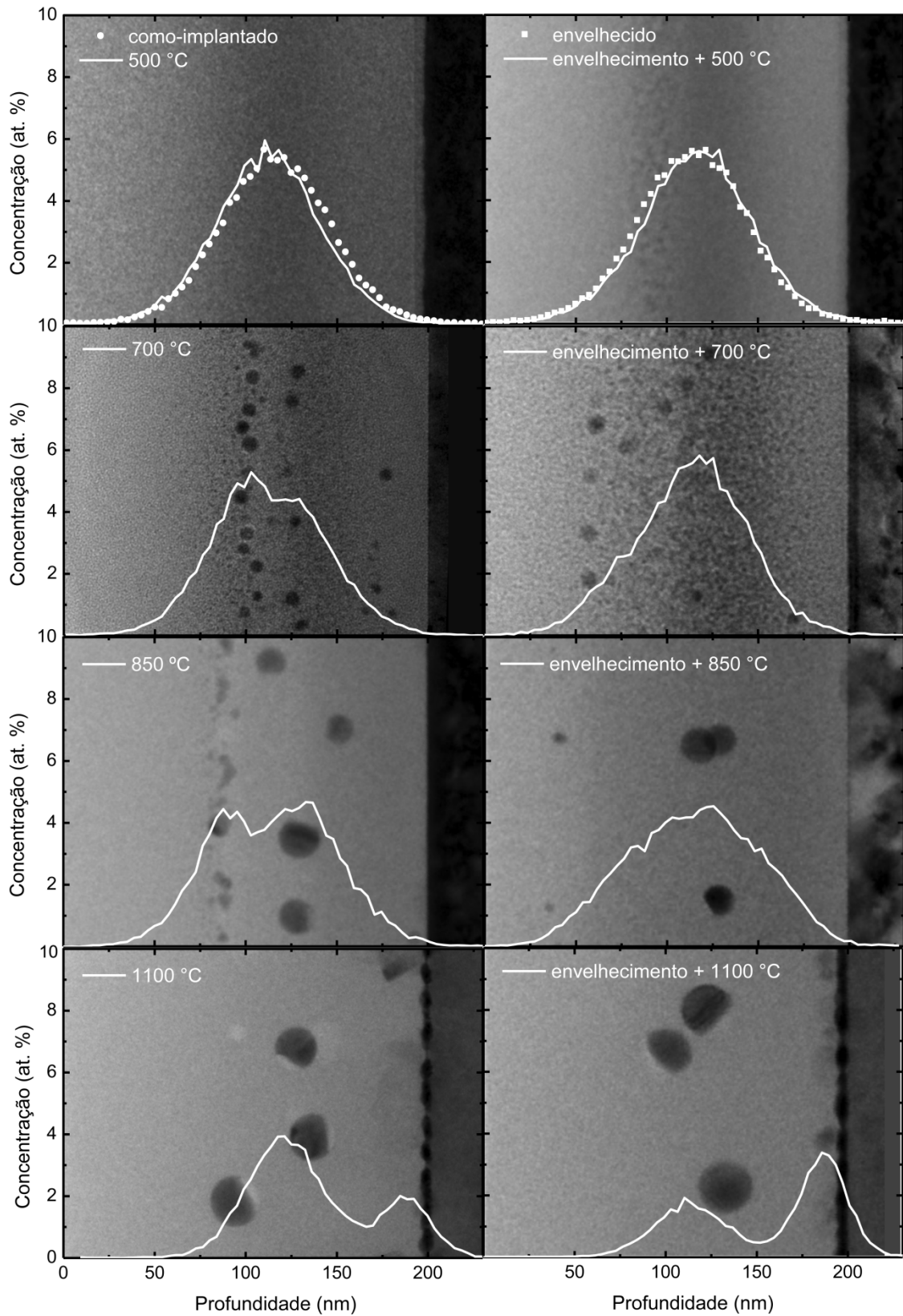


Figura 3.3. Espectros de RBS sobrepostos à imagens de MET das amostras implantadas com $\phi = 1,25 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ e recozidas em diferentes temperaturas, entre 500 °C e 1100 °C, sem e com tratamento térmico de envelhecimento.

Assim, devido às características do perfil de concentração em função da profundidade decorrentes da implantação, os processos de nucleação e crescimento observados nas amostras recozidas diretamente em alta temperatura levam à formação de um arranjo espacial não homogêneo e com grande dispersão em tamanhos (Fig. 3.2b). Em contraste a estes resultados, tratamentos térmicos de envelhecimento realizados antes do recozimento de alta temperatura resultam em uma evolução microestrutural distinta da observada nas amostras submetidas diretamente ao recozimento em alta temperatura. O processo de envelhecimento e suas consequências serão apresentados e discutidos a seguir.

3.3. Os efeitos do tratamento térmico de envelhecimento

Esta seção tem por objetivo demonstrar como a evolução microestrutural resultante de tratamentos térmicos em alta temperatura pode ser modificada caso o sistema seja previamente submetido a tratamentos térmicos realizados em baixa temperatura (200 °C) por longo tempo (100 h), denominados de envelhecimento. As discussões serão feitas com base nos resultados obtidos para as amostras implantadas com fluência de $\phi = 0,5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$, onde os efeitos são muito mais pronunciados. Nas amostras implantadas com maior fluência ($\phi = 1,25 \times 10^{16} / \text{cm}^2$), o tratamento de envelhecimento também afeta a evolução microestrutural mas, como mostra a Fig. 3.3, os efeitos são pequenos.

3.3.1. Resultados

Os efeitos do tratamento de envelhecimento podem ser detectados pelo comportamento dos perfis de concentração por profundidade obtidos de medidas de RBS, mostrados na Fig. 3.4. O envelhecimento por si só não causa redistribuição nem perda significativa de Pb, quando comparado com a amostra como-implantada. Mudanças significativas são observadas após o recozimento em alta temperatura, onde ocorre uma acentuada redistribuição em profundidade do material implantado, resultando em uma perda de 58% do total de Pb através de evaporação pela superfície. Do total de Pb restante na amostra, 38% do conteúdo ini-

cial acumula-se na interface SiO₂/Si e apenas 4% permanece na região central onde os íons foram originalmente implantados.

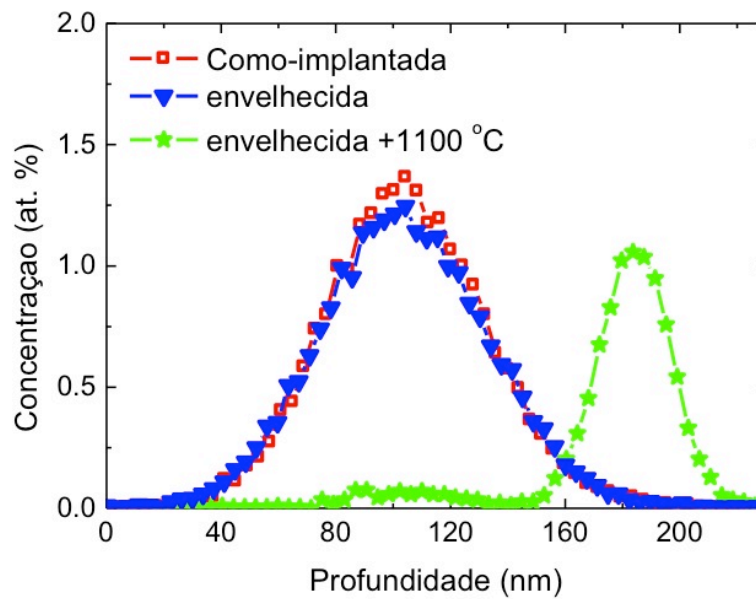


Figura 3.4. Espectros experimentais de RBS das amostras como-implantadas e combinando os diferentes passos de recozimento. Vale destacar a redistribuição de Pb resultante dos tratamentos térmicos após 1100 °C por 1 h em regime de alto vácuo.

Observações por MET (Fig. 3.5a) revelam que o envelhecimento levou a formação de pequenas partículas localizadas na região central da camada de sílica, em acordo com os resultados de RBS. Tais nanopartículas são esféricas, caracterizadas por um diâmetro médio de 4 ± 1 nm (medidos nas imagens de MET), com a distribuição em tamanho mostrada na Fig. 3.5b.

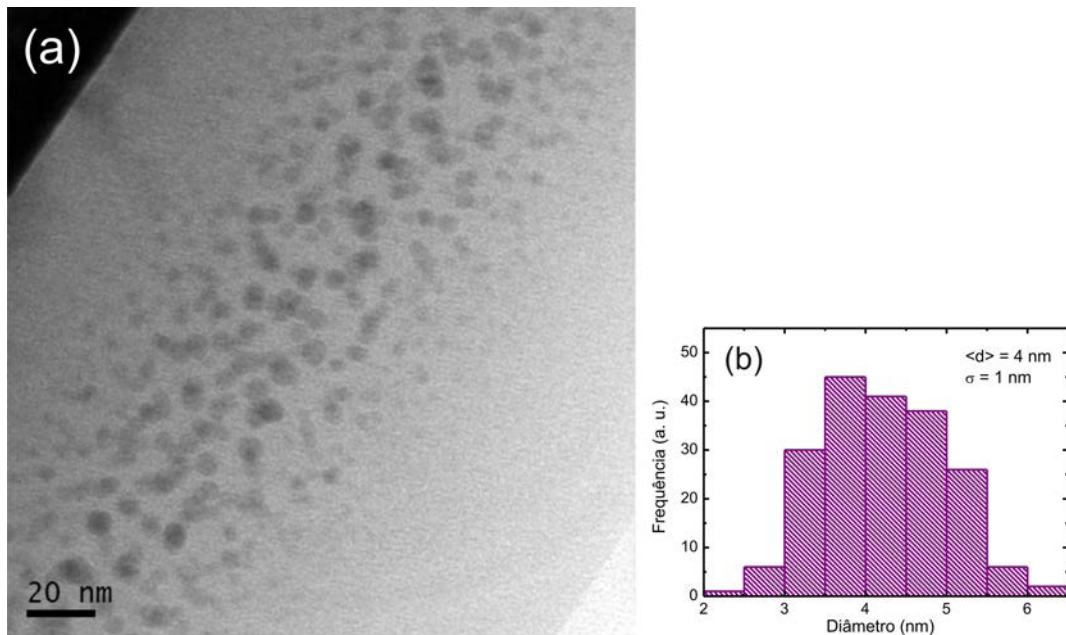


Figura 3.5. Micrografias da amostra envelhecida (200 °C, 100 h) mostrando (a) uma visão geral das partículas de Pb formadas na região central do óxido de Si e (b) o gráfico de sua distribuição em tamanho.

O efeito do recozimento a 1100 °C está mostrado na Fig. 3.6a. As partículas pequenas formadas no interior do filme de SiO₂ devido ao envelhecimento desapareceram sem deixar cavidades observáveis por MET, fazendo com que o filme de SiO₂ recuperasse sua aparência original. Os 4% do total de Pb implantado que permaneceram na região central da camada de SiO₂ ficam sob a forma de partículas esféricas esparsamente distribuídas ao longo do filme (5×10^{-9} partículas de Pb/cm²). Estas partículas são caracterizadas por um diâmetro médio de 18 ± 2 nm, como mostra a distribuição em tamanho apresentada na Fig. 3.6b. O restante do Pb que não foi perdido por evaporação através da superfície, acumulou-se na interface SiO₂/Si formando um sistema densamente povoado de NPs.

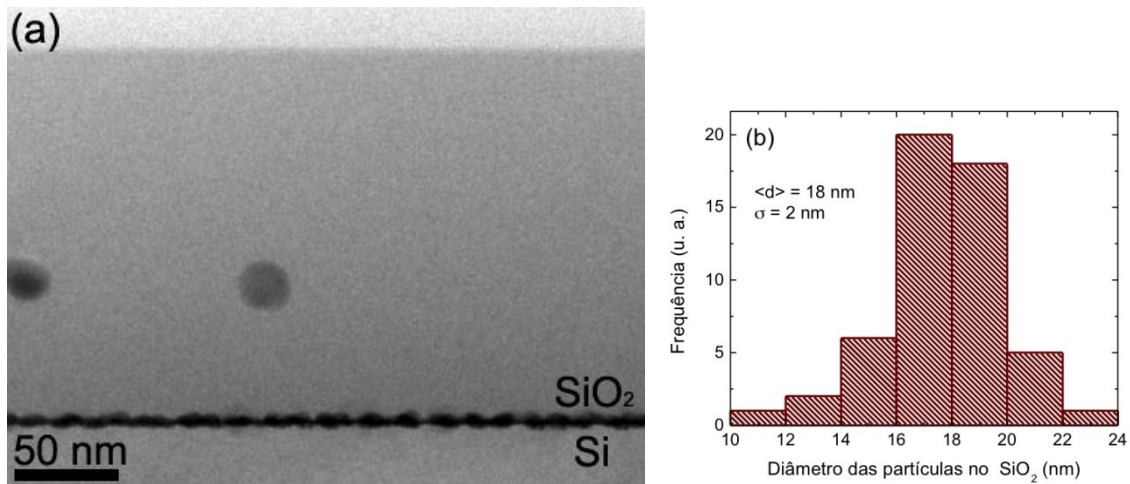


Figura 3.6. (a) Imagens de MET da amostra envelhecida (200 °C, 100 h) e tratada termicamente em forno a 1100 °C. O filme de SiO₂ apresenta baixa concentração de partículas de Pb e a interface povoada de NPs de Pb. (b) Distribuição em tamanho das partículas esféricas de Pb localizadas no filme de sílica.

Uma investigação mais detalhada mostra que estas nanopartículas localizadas na interface SiO₂/Si são parcialmente enterradas na matriz de Si apresentando dimensões características de 8 ± 1 nm na direção paralela ao substrato e 4 ± 1 nm na direção perpendicular. Uma imagem em alta resolução de duas NPs e os gráficos das distribuições em tamanho estão mostrados nas Figs. 3.7a e 3.7b, respectivamente.

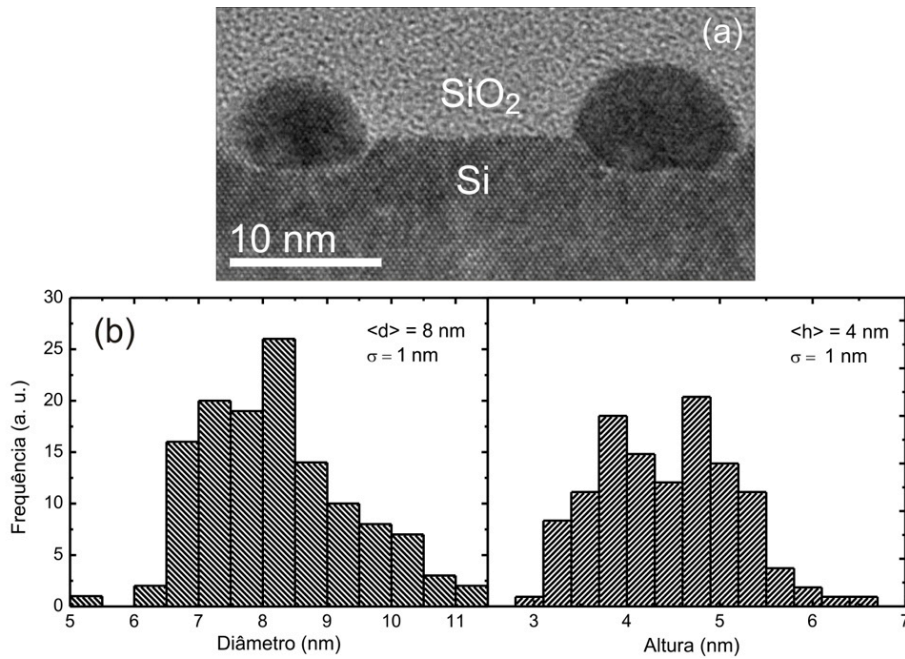


Figura 3.7. (a) Imagem de alta resolução de duas NPs de Pb localizadas na interface SiO₂/Si da amostra obtida combinando-se o tratamento térmico de envelhecimento com o recozimento em vácuo a 1100 °C. (b) Tipicamente, as NPs tem diâmetro médio de 8 nm e altura de 4 nm, como mostrado pelos respectivos gráficos de suas distribuições em tamanho.

A partir da micrografia em visão planar da região da interface SiO₂/Si desta amostra (Fig. 3.8a) observa-se que as nanopartículas tem base quadrada e que seus lados estão alinhados com a direção [001] da matriz de Si. O correspondente padrão de difração de área selecionada (SAD) está na Fig. 3.8b e foi obtido com a matriz de Si orientada no eixo de zona [001]. Os pontos mais fortes correspondem à difração da rede do Si e os mais fracos aos planos (002) da fase metálica do Pb com estrutura FCC (cúbica de face centrada). É importante notar que as reflexões correspondentes às NPs de Pb aparecem simetricamente distribuídas em relação às reflexões da matriz de Si. Isso indica que as nanopartículas de Pb são epitaxialmente orientadas com o substrato de Si. As reflexões menos intensas são devido ao efeito de difração dupla. As imagens em visão planar permitem obter a densidade deste sistema bidimensional de nanopartículas, que é de $3,72 \times 10^{11}$ NPs/cm². O gráfico resultante do cálculo da função correlação [Bernardi2008] está mostrado na Fig. 3.8c. A partir dele obteve-se que a distância média entre as nanopartículas vizinhas é de 15 ± 3 nm, o que significa que existe um alto grau de ordem na distribuição espacial das partículas.

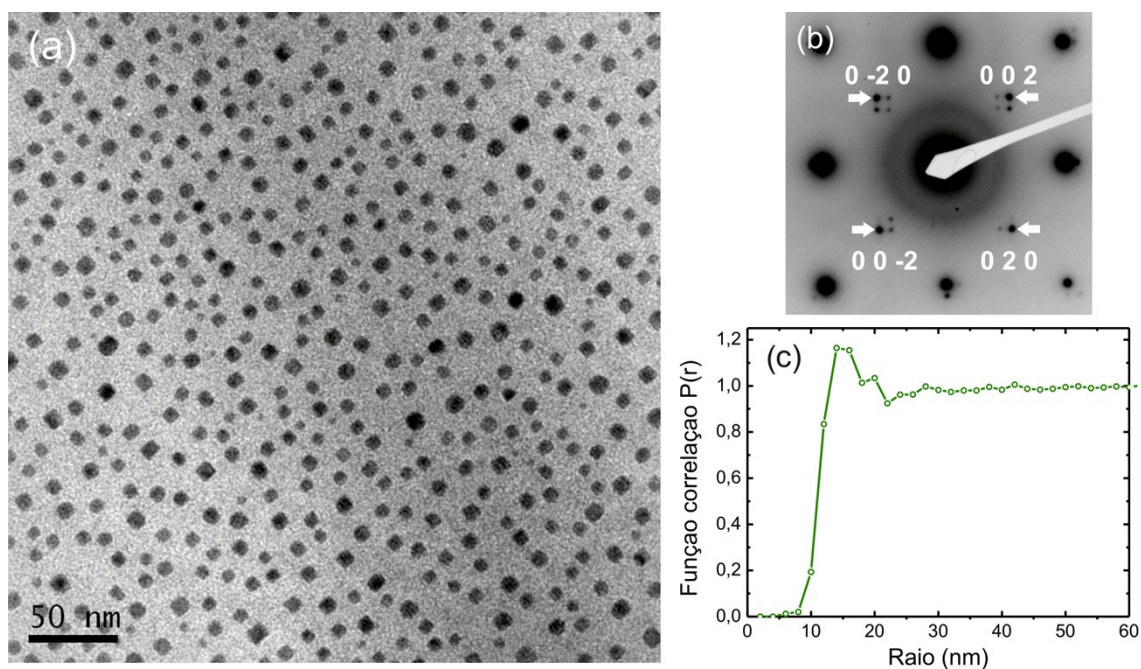


Figura 3.8. (a) Micrografia em visão planar da amostra tratada termicamente com envelhecimento e recozimento a 1100 °C revela um sistema organizado e densamente povoado de NPs na interface SiO₂/Si. (b) O padrão de difração desta amostra, obtido no eixo de zona [001] da matriz de Si, confirma que as NPs de Pb são da fase metálica com estrutura FCC e epitaxialmente orientadas com o substrato de Si. (c) O gráfico da função correlação revela um sistema com certo grau de ordem.

As imagens de MET mostram claramente que o sistema formado pelo recozimento direto a 1100 °C (Fig. 3.2b) é completamente diferente do que resultou da combinação de envelhecimento prévio seguido do tratamento térmico em alta temperatura (Fig. 3.6a). Assim, fica claro que o recozimento em baixa temperatura por longo tempo é fundamental para a formação, na interface SiO₂/Si, do sistema denso e bidimensional de partículas com pequena dispersão em tamanho.

Neste ponto, diversos questionamentos vem à tona. Que tipo de possíveis estruturas se formam durante o envelhecimento? Quais suas principais características? Como se dá o transporte delas para a interface? E como se formam quando atingem esta região?

3.3.2. Partículas formadas durante o envelhecimento

A investigação dos efeitos do envelhecimento sobre a evolução do sistema Pb/SiO₂/Si quando submetido a alta temperatura depende do esclarecimento de alguns pontos. Por exemplo, é válido examinar quanto de Pb está contido nas par-

tículas observadas por MET convencional em relação à fração total de Pb detectada por RBS. Outro ponto interessante a ser questionado é se estas NPs são de Pb metálico ou se correspondem a alguma fase de óxido, já que nossa experiência empírica indica que partículas de Pb na fase metálica (como as que aparecem na Fig. 3.2b, por exemplo) apresentam um contraste mais escuro que o das nanopartículas observadas na Fig. 3.5a, que aparecem mais acinzentadas. Esta redução de contraste é decorrente de uma menor quantidade de elétrons espalhados, indicando que estas NPs podem ser de uma fase menos densa e possivelmente amorfa, formando algum tipo de óxido de Pb.

Portanto, a estratégia de trabalho adotada para esclarecer estas dúvidas foi estimar o limite superior de Pb contido nas NPs observáveis por MET, comparando-se a concentração de Pb obtida de micrografias com aquela fornecida pelas medidas de RBS da amostra envelhecida. Inicialmente fez-se uma estimativa de quantos átomos contêm cada uma das partículas formadas no interior do filme de sílica (Fig. 3.5a). Como aproximação, considerou-se que estas partículas são esféricas, contendo apenas átomos de Pb arranjados em uma estrutura similar à estrutura FCC (cúbica de face centrada) da fase metálica do material massivo. Calculou-se, então, o volume destas esferas que foi multiplicado pelo valor da densidade do Pb massivo ($32,95 \text{ át/nm}^3$). O resultado foi que cada nanopartícula esférica de 4 nm de diâmetro é constituída por ≈ 1300 átomos de Pb. O gráfico que relaciona o número de átomos constituintes de uma partícula com seu raio está mostrado na Fig. 3.9.

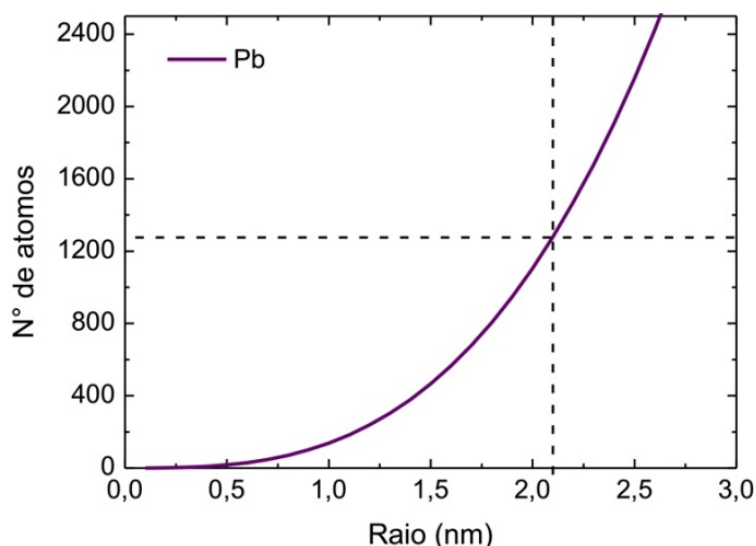


Figura 3.9. Gráfico do número de átomos de Pb constituintes de uma partícula em função de seu raio.

Para se estimar a concentração de Pb fornecida pelas imagens de MET, considerou-se determinada área de uma micrografia, onde foram contadas 60 partículas. A espessura desta região de interesse foi determinada a partir da projeção da interface SiO_2/Si conseguida através da inclinação do porta-amostras. Obteve-se, assim, um limite superior para o valor da espessura da amostra na região de interesse de 50 nm. Dessa maneira, existem 60 partículas que são observáveis por MET neste determinado volume. Como cada uma destas partículas é constituída por ≈ 1300 átomos, o valor aproximado da densidade do Pb é de $0,22$ átomos/ nm^3 . Para obter a concentração de Pb presente na amostra em relação à matriz de óxido de Si, foi feita a razão entre a densidade calculada para o Pb e a densidade do SiO_2 (69 átomos/ nm^3), obtida de [Chu1978]. Assim, o resultado calculado para a concentração de Pb a partir das imagens de microscopia convencional é de $0,32$ at %.

Outra maneira de se obter a concentração de Pb presente na amostra é utilizando a técnica de RBS. Diretamente pelo gráfico (Fig. 3.1) tem-se que a concentração de Pb é de $1,25$ at. %. Como a medida de RBS fornece o valor total da quantidade de Pb presente na amostra, conclui-se que no máximo $\approx 25\%$ do total de Pb implantado está contido nas partículas de 4 nm de diâmetro médio, medidas a partir das imagens de microscopia em modo convencional (Fig. 3.5a). Portanto, a grande maioria, 75% do total de Pb retido após o envelhecimento, deve estar sob a forma de átomos ou de pequenos aglomerados atômicos, não observáveis por MET con-

vencional. Este resultado é confirmado experimentalmente através de observações em modo transmissão-varredura de alta resolução (*Scanning Transmission Electron Microscopy* - STEM) utilizando contraste de massa, denominado de contraste Z (Fig. 3.10).

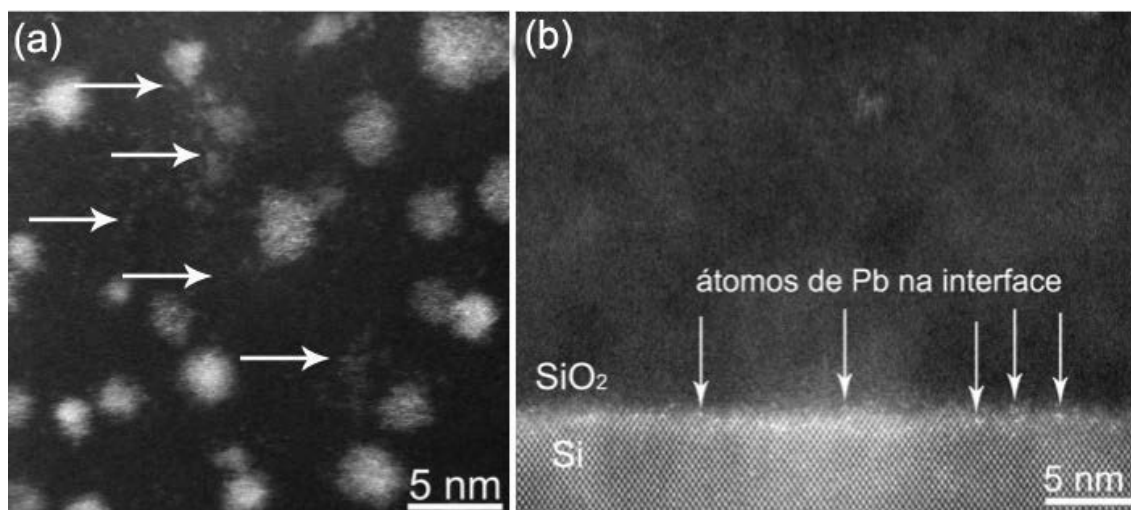


Figura 3.10. Micrografia de alta resolução obtida em modo STEM com contraste Z da amostra envelhecida mostrando (a) pequenos aglomerados de átomos de Pb distribuídos no filme de sílica e (b) uma pequena fração de átomos de Pb presentes na interface SiO₂/Si, ambos indicados por setas.

As regiões claras na imagem da Fig. 3.10a revelam a presença de Pb tanto na forma atômica quanto na forma de aglomerados distribuídos na região central do filme de sílica. As partículas maiores e esféricas são consistentes com as observadas na Fig. 3.5a, obtida de análises de MET em modo convencional. Já os pequenos aglomerados, indicados por setas na Fig. 3.10a, não podem ser observados através destas técnicas mais convencionais de formação de imagem via contraste de fase pois se confundem com as flutuações de densidade de massa típicas dos substratos amorfos. Além disso, a Fig. 3.10b mostra que o tratamento térmico de envelhecimento também promove a difusão de uma pequena quantidade de átomos de Pb para a interface SiO₂/Si, não sendo suficiente para ser detectada por RBS nem por MET em modo convencional.

Assim, os átomos e aglomerados atômicos observados por MET em modo varredura (Fig. 3.10a) correspondem aos 75% do total de Pb presente no filme de sílica que não é detectável por MET em modo convencional. Se esta quantidade tão significativa de Pb estivesse somente na forma atômica, criando uma solução sólida

supersaturada, a evolução da amostra envelhecida seria governada por processos clássicos de nucleação e crescimento de partículas, resultando em um sistema igual ao obtido para a amostra não envelhecida, recozida direto a 1100 °C e não haveria efeito relacionado ao tratamento de envelhecimento. Assim, as discussões a seguir serão feitas com base nesse conjunto de pequenos aglomerados visto que a quantidade de Pb aprisionado em estruturas nanométricas é mais significativa.

Devido à flutuações de densidade de massa, o contraste de fase de substratos amorfos como a sílica é muito semelhante ao de pequenas NPs, onde ambos aparecem como pequenos pontos escuros nas imagens de MET convencional. Neste caso, a distinção entre estruturas metálicas e a matriz amorfa no qual estão embebidas só é claramente feita para partículas com diâmetro maior que $\approx 1,2$ nm tipicamente. Medidas de tamanho feitas a partir das imagens de MET-varredura revelam que os pequenos aglomerados tem diâmetro máximo de ≈ 1 nm, sendo então, de acordo com o gráfico da Fig. 3.9 que pressupõe a densidade do Pb metálico, constituídas por, no máximo, ≈ 30 átomos.

Que tipo de estruturas são capazes de aprisionar o Pb de maneira a não formar partículas observáveis por MET convencional e evitar que o mesmo se comporte como átomos em solução sólida? Existem na literatura trabalhos teóricos que simulam estruturas de Pb formadas por uma pequena quantidade de átomos (≈ 10 a 50 átomos) [Rajesh2005, Shvartsburg2000, Cui2006, Mazzone1996]. Essas simulações são feitas por teoria do funcional de densidade supondo que as NPs estão em vácuo. Um exemplo destas estruturas está mostrado na Fig. 3.11. O resultado principal é o que diz que estes pequenos aglomerados de átomos de Pb são termicamente estáveis, tendo um ponto de fusão mais elevado que o do material massivo (327 °C) fazendo com que se dissociem apenas em temperaturas mais altas. Esta estabilidade está associada basicamente a dois fatores. Um deles é a forma destas pequenas partículas. Dependendo do número de átomos que as compõe, sua forma pode variar de uma estrutura compacta esférica a uma alongada [Mazzone1996]. O outro fator, este mais importante, é o fato destes pequenos aglomerados apresentarem ligações covalentes [Shvarstburg2000]. O chumbo massivo possui ligação metálica. No entanto, para clusters formados com até 32 átomos, Shvarstburg sugere que as ligações sejam covalentes. Por se tratarem de ligações mais

fortes que as metálicas, a estabilidade dos aglomerados atômicos aumenta consideravelmente.

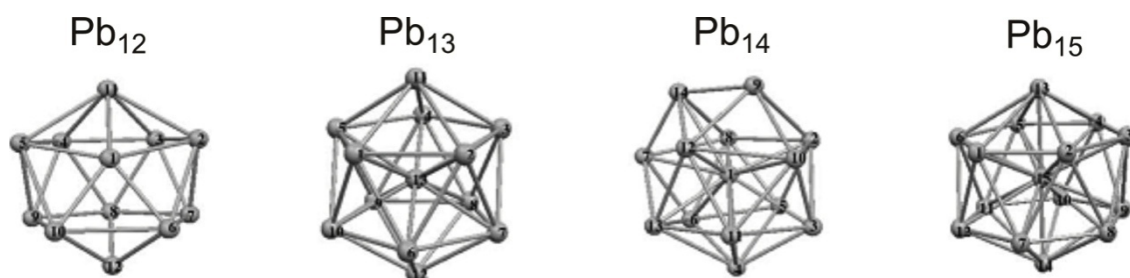


Figura 3.11. Pequenos aglomerados de átomos de Pb formando estruturas com mínima energia, obtidos por cálculos de teoria de densidade funcional. Adaptado de [Rajesh2005].

No presente trabalho, as nanopartículas de Pb não estão em vácuo, mas sim encapsuladas em substrato de SiO_2 , requerendo assim a existência de ligações com átomos da matriz caracterizando um tipo diferente de estrutura e de interface. A formação de ligações covalentes pode, de fato, acarretar em maior estabilidade térmica. Contudo, os cálculos existentes baseados em teoria do funcional de densidade não são conclusivos e podem apresentar grandes variações de ponto de fusão em até $600\text{ }^\circ\text{C}$, como os observados para partículas de Sn [Joshi2003, Krishnamurthy2006]. Desse modo, será proposta aqui uma interpretação alternativa, onde o ponto relevante para a estabilidade térmica não está na forma da NP ou nas ligações, mas sim nas características da interface NP/matriz. Variações na energia de interface podem modificar o comportamento do ponto de fusão das partículas, causando tanto aumento como diminuição em relação ao correspondente material massivo. Interfaces de baixa energia livre, como as decorrentes de estruturas sem ligações insatisfeitas, tendem a aumentar a estabilidade térmica da partícula [Allen1986, Gråbaek1990, Sheng1996, Sheng1998]. Por pertencerem ao mesmo grupo da tabela periódica (grupo IV), Pb e Si possuem características químicas semelhantes, o que viabiliza a formação de ligações covalentes correspondentes às existentes na sílica. Assim, podemos supor que estes aglomerados sejam mais estáveis não apenas pelas ligações covalentes entre os próprios átomos de Pb, mas também pela possibilidade de formarem ligações com átomos de Si e de O, similares à estrutura da sílica. Portanto, esta interface seria caracterizada como completamente

coerente (sem ligações insatisfeitas) possuindo baixa energia livre. A partir deste ponto, duas hipóteses serão feitas.

Hipótese 1: será considerado válido o modelo termodinâmico mais simples que descreve a temperatura de fusão de uma partícula T_p , em função do seu raio r , ($T_p/T_b \propto \alpha/r$) [Nanda2009], onde α é uma constante e T_b é a temperatura de fusão do correspondente material massivo (*bulk*). Esse modelo foi descrito pela primeira vez por Pawlow [Pawlow1909]. Normalmente, os experimentos para medir a variação do ponto de fusão são feitos para nanopartículas em vácuo ou suportadas por uma superfície [Letellier2007, Lai1996], mas o modelo é válido também para partículas embebidas em alguma matriz sólida, desde que se considere valores adequados para as energias de interface partícula/matriz [Lu2001, Gråbaek1990, Mei2007, Farrell2007], como representado na equação (8) onde γ_l e γ_s correspondem à energia livre específica de interface das fases sólida e líquida da nanopartícula:

$$\frac{T_p}{T_b} = 1 + \frac{k(\gamma_l - \gamma_s)}{r} \quad (8)$$

Nesta expressão, r é o raio da partícula e o parâmetro k depende de variáveis termodinâmicas do sistema como calor latente de fusão e densidade das fases líquida e sólida do material. Para o presente estudo, tais variáveis serão considerados como constantes.

Hipótese 2: Existe uma transição de fase na qual aglomerados sólidos deixam de apresentar ligações covalentes e passam a ter ligações metálicas. Tal transição depende do tamanho das NPs, que abaixo de um certo raio crítico r_c estão na forma de aglomerados sólidos ligados covalentemente e acima são partículas metálicas. Supõe-se ainda que a energia de interface de partículas líquidas γ_l não varia com o tamanho. Nestas condições, o sistema formado por partículas líquidas será denominado de estado fiducial e assim, o parâmetro relevante passa a ser a amplitude da transição dada por $(\gamma_s - \gamma_l)$, sendo γ_l uma constante. O gráfico da Fig. 3.12 ilustra como a hipótese de transição de fase pode ser introduzida utilizando-se de uma função erro complementar, cujos parâmetros são o raio crítico da transição r_c ,

a amplitude ($\gamma_s - \gamma_l$) e a dispersão σ . No exemplo da Fig. 3.12 os valores destes parâmetros correspondem a $r_c = 0,5$ nm, $\sigma = 0,3$ nm e amplitude de 2 J/m².

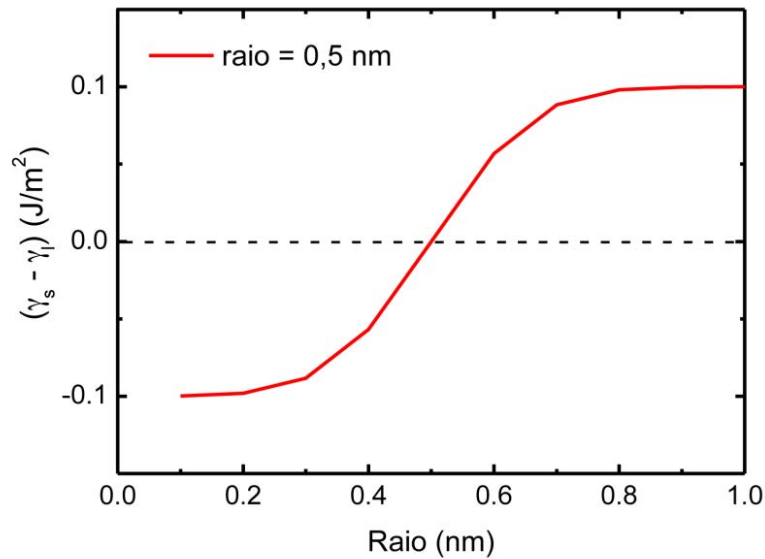


Figura 3.12. Exemplo da variação da energia de interface de uma partícula sólida de 0,5 nm de raio na transição de fase, quando suas ligações passam de covalentes para metálicas.

Justificativas e consequências das hipóteses: a simplicidade foi o critério adotado na escolha do modelo termodinâmico apresentado na Hipótese 1, em comparação com demais modelos termodinâmicos [Mei2007, Farrell2007] existentes para descrever a relação entre energia de interface e variação do ponto de fusão de NPs. Pela expressão (8), quando $\gamma_s > \gamma_l$ tem-se que $T_p < T_b$, indicando que ocorre um decréscimo no ponto de fusão da NP em relação ao mesmo material massivo. Este é o comportamento esperado para partículas que apresentam interface incoerente com a matriz na qual estão embebidas, apresentando ligações insatisfeitas. Situação oposta é observada quando $\gamma_s < \gamma_l$, onde o modelo termodinâmico prevê um aumento no ponto de fusão das nanopartículas ($T_p > T_b$) fazendo com que se dissolvam somente em temperaturas mais altas que a do correspondente material massivo. Este é o comportamento esperado para nanopartículas com interfaces totalmente coerentes com a matriz na qual estão inseridas - não existindo ligações rompidas ou incompletas entre a partícula e a matriz e assim caracterizando uma diminuição de γ_s . Neste trabalho estamos propondo que isto ocorra para os aglomerados de Pb formados durante o tratamento térmico de envelhecimen-

to, que supostamente apresentam ligações covalentes entre seus próprios átomos constituintes e também com os da matriz de sílica na qual estão inseridos.

Para calcular numericamente o comportamento da variação do ponto de fusão vamos utilizar o modelo de fusão homogênea (*Homogeneous Melting Model*) representado pela equação (9) [Mei2007]:

$$\frac{T_p}{T_b} = 1 - \frac{3}{\rho_0 r L_m} (\gamma_s - \gamma_l) (\rho_s / \rho_l)^{2/3} \quad (9)$$

onde ρ_0 é a densidade do Pb massivo ($11,3 \times 10^{13}$ kg/m²), a razão $(\rho_s / \rho_l)^{2/3}$ foi aproximada a 1 considerando-se a densidade do líquido e do sólido semelhantes e L_m é o calor latente de fusão por unidade de massa do Pb massivo ($22,5 \times 10^3$ J/kg). Estudos recentes mostram que o valor de L_m para aglomerados atômicos livres (i.e. não embebidos numa matriz ou suportados por uma superfície) tende a ser maior que o valor de L_m do correspondente material massivo [Aguado2011]. Assim, de acordo com a equação (9), na região de $\gamma_s < \gamma_l$, um valor mais alto de L_m tenderia a baixar a temperatura de fusão T_p do aglomerado, em contraposição ao comportamento observado experimentalmente neste trabalho. Portanto, como aproximação, consideramos o valor de L_m igual ao do Pb massivo. Esta é a aproximação comumente utilizada na comparação entre dados experimentais e as previsões baseadas nos modelos termodinâmicos para explicar a diminuição do ponto de fusão de nanopartículas.

As curvas contínua e tracejada foram feitas considerando-se um raio crítico de 0,3 nm e 0,5 nm, respectivamente. Os dois pontos (para $r = 0,3$ nm e 0,5 nm) são o mais próximo do que se tem experimentalmente, uma vez que partículas menores que 0,5 nm de raio não são observadas por MET em modo convencional, somente em modo MET-varredura como mostrado na Fig. 3.10. A partir dos resultados para tratamentos térmicos em diferentes temperaturas (Fig. 3.3), estima-se experimentalmente que as partículas se tornem líquidas somente em temperaturas entre 850 °C e 1100 °C. Por isso, estes foram os valores considerados como mínimo e máximo de T_p e a diferença da razão T_p/T_b (onde $T_b = 327$ °C) está representada pela barra de erro no eixo das coordenadas. Assim, o gráfico abaixo explica o comportamento de diminuição do ponto de fusão de partículas com $r > r_c$ e sustenta as

ideias aqui adotadas, enfatizando que o fenômeno de superaquecimento dos aglomerados atômicos observados para $r < r_c$ possa ser explicado pelas características de interface decorrentes da transição de fase de um sistema covalente, com $(\gamma_s - \gamma_l) < 0$, para um sistema metálico, com $(\gamma_s - \gamma_l) > 0$.

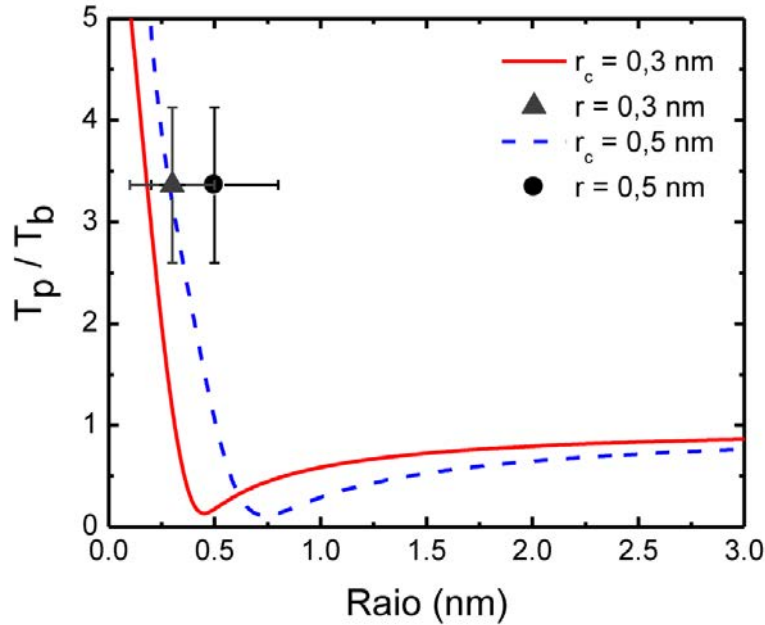


Figura 3.13. Representação gráfica do modelo termodinâmico adotado para explicar a elevação do ponto de fusão de NPs de Pb embebidas em sílica. Os dois pontos são o mais próximo do obtido experimentalmente, mostrando a consistência com o modelo.

A característica de ligação covalente é perdida quando os aglomerados crescem e sofrem a transição de fase de estrutura covalente para metálica quando seu raio atinge um valor crítico ($r_c \approx 0,5$ nm) num intervalo de valores relativamente pequeno ($\sigma \approx 0,3$ nm). Como mostrado no gráfico da Fig. 3.12, tal transição corresponde a uma modificação da energia de interface ($\Delta\gamma \approx 0,1$ J/m²) consistente com os valores de γ encontrados em [Jiang2008] para o Pb massivo, $\gamma = 0,5$ J/m². Estas variações de γ tem consequência direta na concentração de soluto no entorno da partícula representada, por exemplo, pela equação de Gibbs-Thomson (GT) [Balluffi2005]:

$$C = C_0 \exp\left(\frac{2\gamma V_m}{RT r}\right) \quad (10)$$

onde C_0 é a concentração de equilíbrio do sistema, V_m é o volume molar, R é a constante universal dos gases e T é a temperatura. Como a energia de interface aumenta devido à transição de fase, a concentração C de Pb em torno da partícula também aumenta e de forma exponencial. Como o sistema é fechado, a única maneira desta concentração aumentar como condição para estabelecimento de equilíbrio termodinâmico é através do suprimento de átomos pela própria partícula, o que pode acarretar sua dissolução. O diferencial deste trabalho é justamente este, onde se propõe que o sistema não permita o crescimento de partículas da fase metálica pois, ao ocorrer a transição de fase, as mesmas tendam a se dissolver liberando material para a matriz. O gráfico da Fig. 3.14, do potencial químico em função do raio das NPs, sustenta este argumento, mostrando que a concentração de soluto ao redor da partícula prevista pela equação de GT aumenta consideravelmente com o aumento da energia de interface, tornando muito mais provável a dissolução das NPs.

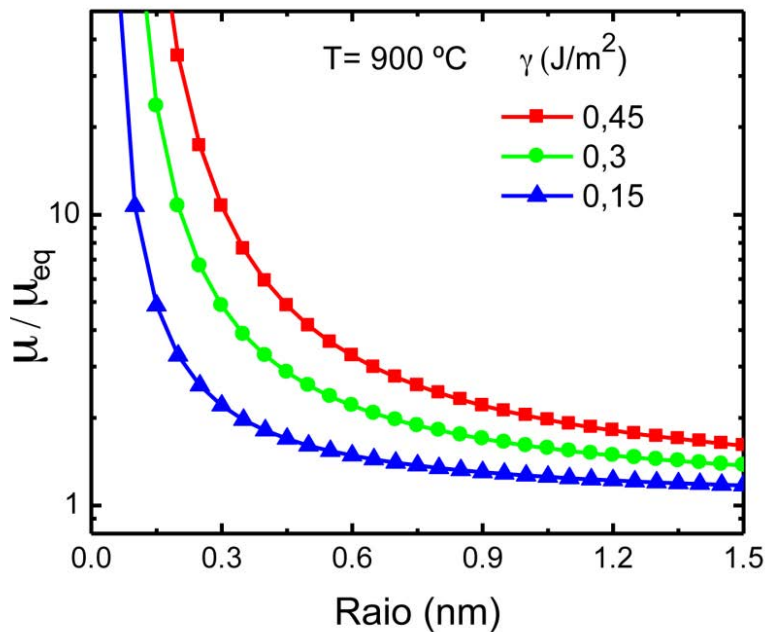


Figura 3.14. Gráfico do potencial químico em função do raio das NPs mostrando o efeito Gibbs-Thomson para uma temperatura fixa de 900 °C e três valores distintos de energia de interface.

Por outro lado, o aumento da energia de interface devido à mudança de ligações covalentes para metálicas associado ao fato deste processo estar acontecendo em altas temperaturas (próximas a 1100 °C) tem efeito direto no sentido de inibir a nucleação dos aglomerados de Pb após as dissoluções. Para uma solução

sólida a energia livre $\Delta G = \Delta G_v - \Delta G_s$, dada pela diferença entre as energias livres de volume e superfície, é diretamente proporcional a $\Delta X = X_0 - X_e$, ou seja, a diferença entre a concentração de material contida inicialmente e a concentração de equilíbrio. Pela linha *solvus* (linha que define a máxima solubilidade de um elemento em outro), mostrada no diagrama de equilíbrio da Fig. 3.15, vê-se que ΔX é diretamente proporcional à diferença entre a temperatura de equilíbrio do sistema e sua temperatura atual, $\Delta T = T_e - T$. Desse modo, tem-se que [Porter1992]:

$$\Delta G_v - \Delta G_s = \Delta G \propto \Delta X \propto \Delta T. \quad (11)$$

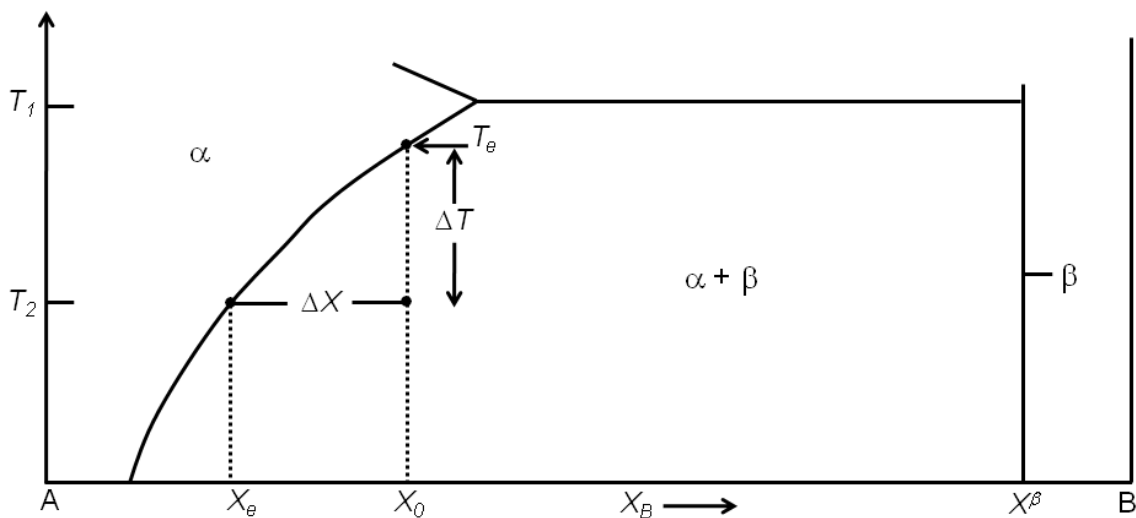


Figura 3.15. Diagrama de equilíbrio durante o processo de transição de fase ilustra a dependência da concentração de um elemento com a temperatura em que ocorre a transição. Adaptado de [Porter1992].

Para que ocorra nucleação, é necessário superar a barreira de energia de ativação ΔG^* que depende inversamente de ΔT [Porter1992]:

$$\Delta G^* \propto \frac{c^{te}}{(\Delta G_v - \Delta G_s)^2} \propto \frac{c^{te}}{\Delta T^2}. \quad (12)$$

Próximo a 1100 °C a diferença de temperatura ΔT é muito pequena, pois está próxima da temperatura de equilíbrio do sistema, fazendo com que a barreira de energia de ativação se torne muito grande pois ΔG^* depende de $1/\Delta T^2$. E uma grande barreira de energia de ativação inibe a formação de novos núcleos, fazendo com que a nucleação não aconteça. Nesta temperatura o conteúdo de Pb que está

em solução na matriz tem mobilidade suficiente para difundir tanto para a superfície livre da amostra quanto para a interface SiO₂/Si. Pela superfície ocorrem as perdas de Pb constatada pelas medidas de RBS (Fig. 3.4). Na interface do óxido de Si com o Si do substrato ocorre a formação das nanopartículas de Pb (Fig. 3.7), parcialmente enterradas no Si e parcialmente embebidas na sílica.

Um ponto ainda em aberto é se as partículas observáveis por MET em modo convencional (Fig. 3.6a), formada pelo envelhecimento, são de Pb puro ou algum tipo de estrutura óxida com alto ponto de fusão como óxido de Pb (888 °C) [Patnaik2002] e/ou tetróxido de Pb (500 °C) [Gavarrí1978]. Além disso, estas partículas óxidas podem ser termicamente estáveis devido a interface com a matriz de sílica poder apresentar poucas ligações insatisfeitas, valendo assim os mesmos argumentos feitos para os aglomerados de Pb.

3.4. Conclusões

Os resultados apresentados neste capítulo mostram que o tratamento térmico de envelhecimento promove a formação de aglomerados de Pb termicamente estáveis, que se dissolvem somente em temperaturas mais elevadas que a do Pb massivo. A existência destes aglomerados foi comprovada experimentalmente através de observações por MET em modo STEM de alta resolução.

Na literatura, a estabilidade térmica de nanopartículas em vácuo é discutida em termos da formação de ligações covalentes e arranjos estruturais específicos entre seus átomos. No presente trabalho, mostramos que, para nanopartículas constituídas de um reduzido número de átomos e embebidas em substrato amorfo, este assunto pode ser tratado considerando-se aspectos da interface partícula/matriz. Além de possuírem ligações covalentes entre seus próprios átomos constituintes (Pb), considera-se que os aglomerados também apresentam ligações covalentes com a matriz de sílica, sem ligações insatisfeitas entre elas. Assim, estas pequenas estruturas sólidas passam a ter energia de interface γ_s menor que a do estado fiducial do sistema (correspondente à fase líquida). Nesta situação, modelos termodinâmicos preveem uma elevação no ponto de fusão em comparação com o Pb massivo, fazendo com que as NPs sejam termicamente estáveis. Outro aspecto que contribui para estabilidade é a transição de fase, onde supõe-se que estes

aglomerados atômicos ligados covalentemente passam a ter ligações metálicas, causando uma grande variação em γ_s . Como na região de transição o raio varia pouco, a equação de Gibbs-Thomson prevê um aumento de concentração ao redor da partícula, que só é satisfeito através da dissolução das mesmas, liberando Pb para o sistema. Como todo este processo está ocorrendo em alta temperatura, próxima a 1100 °C, os átomos dissolvidos na matriz não formam novos núcleos devido a grande barreira de energia, tornando este processo energeticamente desfavorável. A nucleação ocorre somente na interface SiO₂/Si, quando os átomos de Pb dissolvidos difundem pela matriz, indo também em direção à superfície, onde são perdidos por evaporação.

Estes resultados são semelhantes aos obtidos para amostras implantadas com Sn, onde o envelhecimento também promove a formação de aglomerados termicamente estáveis, trazendo generalidade às descobertas experimentais aqui apresentadas. Além disso, os conceitos e discussões introduzidos neste capítulo servirão de base para o estudo de sistemas de partículas de Pb embebidas em matriz de sílica e irradiadas com elétrons e íons pesados, a serem apresentados a seguir.

CAPÍTULO 4

Instabilidade de nanopartículas de Pb frente à radiação ionizante e altas temperaturas

No capítulo anterior apresentou-se um método original de criação de um sistema de nanopartículas de Pb termicamente estáveis, embebidas em substrato de SiO₂/Si. O tratamento térmico de envelhecimento é o ponto crucial para a formação destes pequenos aglomerados que se dissolvem somente em temperaturas muito elevadas, mais altas que a do correspondente material massivo.

Já este capítulo trata da estabilidade térmica e evolução microestrutural dos mesmos sistemas de nanopartículas de Pb porém, submetidos simultaneamente a irradiação com elétrons do MET acelerados a 200 keV e tratamentos térmicos em alta temperatura durante observações *in-situ* no MET da plataforma JANNuS. Os resultados obtidos revelam que a irradiação afeta significativamente e de distintas maneiras a evolução térmica do sistema. O fenômeno é discutido considerando-se a irradiação eletrônica como mais uma variável termodinâmica intensiva que influencia os mecanismos atômicos que controlam a difusão de átomos bem como os processos de nucleação, crescimento e migração de partículas. Assim, os resultados aqui apresentados introduzem um sistema modelo para o estudo de como a estabilidade das nanopartículas é afetada pela combinação de radiação ionizante e altas temperaturas. Situações muito semelhantes ocorrem fora do MET, em ambientes radiativamente agressivos como o espaço [Johnston2003, Kniffan2003, Morioka2011] e em reatores nucleares [Raj2008, Wirth2011]. Isto significa que os efeitos de irradiação podem prejudicar a vida útil de dispositivos baseados em sistemas nanoestruturados.

4.1. Procedimentos experimentais

Substratos massivos (i. e. não preparados para MET) de 170 nm de SiO₂/Si foram implantados com íons de Pb e fluência $\phi = 0,5 \times 10^{16} / \text{cm}^2$ em temperatura ambiente e energia de 300 keV, utilizando o implantador do LII-UFGRS. De acordo com o programa de simulação SRIM [Ziegler2003], esta energia faz com que os

íons de Pb tenham um alcance projetado de $R_p \approx 90$ nm, ficando retidos aproximadamente na região central do filme de sílica. Ainda no estado de amostra massiva, os substratos como-implantados foram termicamente envelhecidos a 200 °C por 100 h em atmosfera aberta para formar os aglomerados atômicos termicamente estáveis descritos no Capítulo 3. Estas amostras envelhecidas foram, então, preparadas para MET, sendo devidamente afinadas e polidas de maneira a ficarem transparentes ao feixe de elétrons. Ainda em temperatura ambiente, o conjunto amostra/porta-amostras foi inserido no MET e, após caracterizações iniciais, deu-se início ao recozimento. A temperatura de 1100 °C foi atingida após 15 minutos, conforme mostrado no gráfico da Fig. 4.1, que relaciona a temperatura do porta-amostras com o tempo de aquecimento, e manteve-se constante durante a 1 h de tratamento térmico.

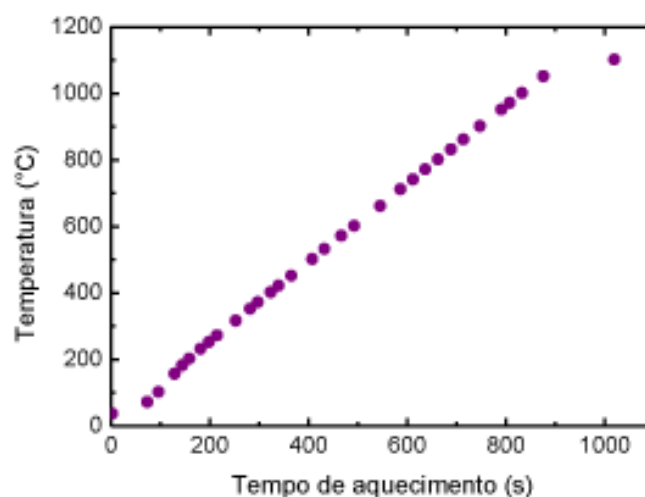


Figura 4.1. Rampa de aquecimento do porta-amostras onde a temperatura de 1100 °C foi atingida em pouco mais de 15 minutos.

Os recozimentos *in-situ* no MET foram gravados em vídeo. Tanto a preparação de amostras quanto os detalhes mais técnicos do recozimento realizado *in-situ* no MET estão descritos no Capítulo 2.

4.2. Resultados e discussões

Com o aquecimento, as primeiras mudanças começam a ser observadas quando a temperatura do porta-amostras atinge aproximadamente 450 °C, dando

início à formação de partículas de Pb na interface SiO₂/Si. Após 2 minutos, com a temperatura a 600 °C, estas partículas já eram claramente observadas (Fig. 4.2a). Simultaneamente as NPs embebidas no filme de sílica mantém seu diâmetro médio praticamente inalterado, com 4 ± 1 nm antes do recozimento (Fig. 3.4) e 5 ± 2 a 600 °C (Fig. 4.2b).

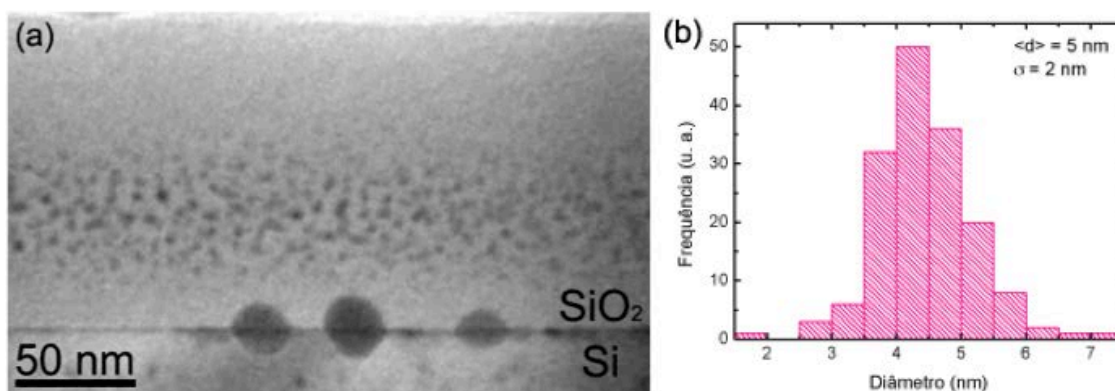


Figura 4.2. (a) Nanopartículas de Pb formadas na interface SiO₂/Si após 8 minutos do início do aquecimento do porta-amostras enquanto este estava a 600 °C. (b) Distribuição em tamanho das nanopartículas localizadas na região central do filme de sílica neste mesmo instante, caracterizadas por um diâmetro médio de 5 ± 2 nm.

Neste ponto é interessante destacar que a evolução microestrutural observada *in-situ* no MET já difere muito dos resultados *ex-situ*, obtidos de recozimentos de amostras massivas realizados em forno. A Fig. 4.3 reúne os resultados de RBS e MET de uma amostra implantada com $\phi = 1,25 \times 10^{16} \text{ Pb/cm}^2$, envelhecida e posteriormente tratada termicamente *ex-situ* a 850 °C por 1 h. O resultado é a formação de um reduzido número de grandes partículas esféricas distribuídas na região central do filme de sílica, concordando com a distribuição em profundidade do Pb apontada pela curva de RBS. Mesmo sendo realizado em temperatura mais alta, o tratamento térmico *ex-situ* a 850 °C não foi suficiente para promover a formação de partículas na interface, como ocorreu a 600 °C no recozimento *in-situ*.

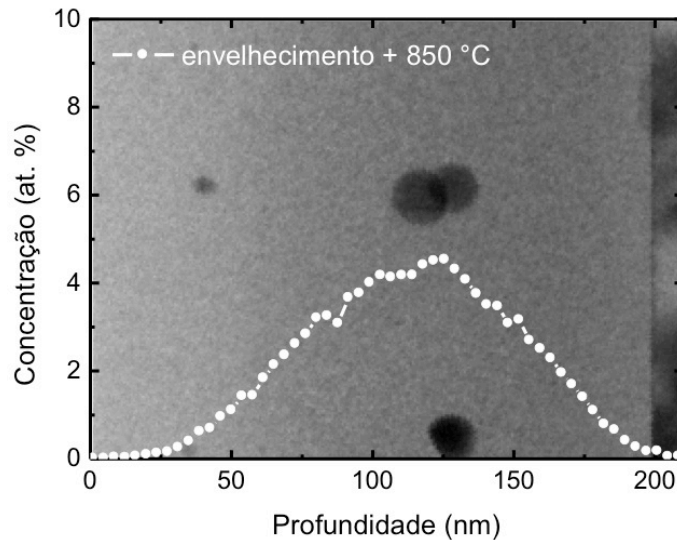


Figura 4.3. Micrografia da amostra massiva implantada com $\phi = 1,25 \times 10^{16} \text{Pb}/\text{cm}^2$, envelhecida e posteriormente recozida a 850 °C por 1 h em forno. Não se observa a formação de partículas na interface SiO_2/Si , somente algumas embebidas no filme de sílica.

A sequência de imagens da Fig. 4.4 (obtidas de instantâneos do vídeo gravado durante o recozimento *in-situ* no MET) mostra a evolução de uma mesma região da amostra durante 20 minutos de observação, começando 34 minutos após o início do aquecimento com a temperatura já estabilizada a 1100 °C. Neste instante (Fig. 4.4a) as partículas estão distribuídas ao longo de toda a espessura do filme de sílica, onde as maiores concentram-se na região central enquanto as menores estão localizadas mais próximas das extremidades. Após 8 minutos (Fig. 4.4b) observa-se a formação de uma camada próxima à interface, com características bastante distintas da região central do filme. Estas características ficam mais pronunciadas com o aparecimento de partículas pequenas aparentemente distribuídas em planos superpostos (ver setas de indicação nas Fig. 4.4b e 4.4c), sugerindo um comportamento de formação de uma estrutura lamelar semelhante ao processo de decomposição spinodal [Porter1992]. Estes eventos são claramente visualizados no vídeo gravado durante o recozimento *in-situ* no MET, facilitando a compreensão do que está sendo mostrado com a sequência de imagens da Fig. 4.4.

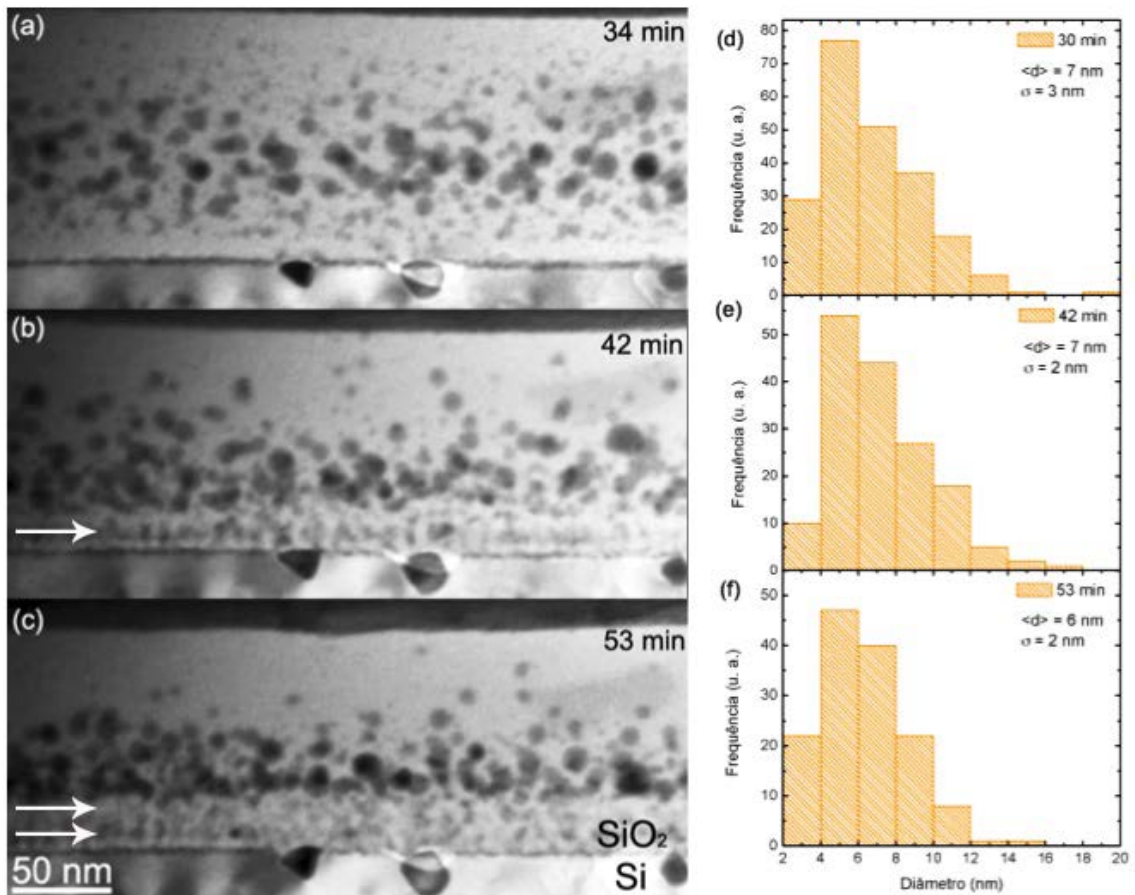


Figura 4.4. Sequência de instantâneos do filme obtidos de uma mesma região da amostra após (a) 34, (b) 42 e (c) 53 minutos de recozimento *in-situ* no MET e os respectivos histogramas dos tamanhos das NPs embebidas no filme de sílica.

Entretanto, considerando as recentes evidências experimentais [Watanabe2004, Omi2009] que demonstram que a interface de sistemas SiO₂/Si produzidos por oxidação térmica apresenta alto grau de tensionamento decorrente do aumento de densidade (Fig. 4.5), podemos especular que o fenômeno observado de precipitação quase lamelar pode, ainda, ser decorrente de processos de relaxação alternando zonas de compressão e descompressão da interface.

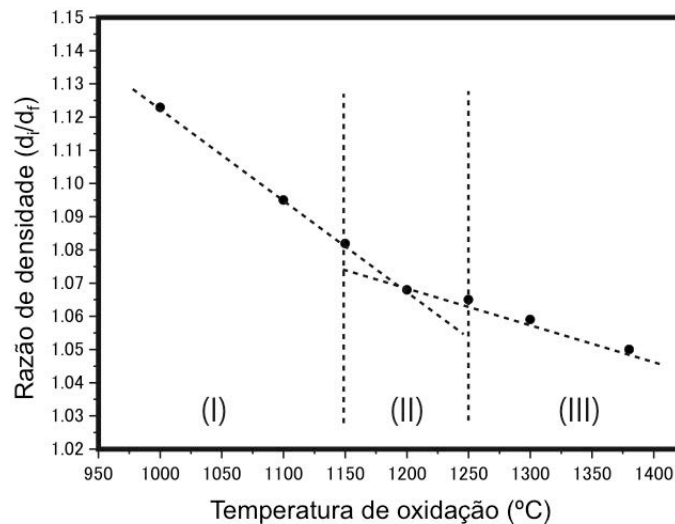


Figura 4.5. Razão de densidade entre camadas de transição interfacial e o filme de SiO_2 massivo (d_i/d_f) em função da temperatura de oxidação. Adaptado de [Omi2009].

Os histogramas mostrados nas Figs. 4.4d-f referentes aos tamanhos médios das partículas das Figs. 4.4a-c não podem ser utilizados para caracterizar o comportamento do sistema como um todo. Uma das razões é a perda de material que ocorre durante o recozimento, especialmente pelas superfícies livres introduzidas pela preparação de amostras para MET. Além disso, cabe enfatizar que este tipo de amostra não tem uma espessura constante (ver Fig. 4.6). Isto significa que na região próxima à interface SiO_2 /cola a amostra tende a ser mais fina do que na região da interface SiO_2 /Si. Assim, a probabilidade de perda de material é maior nas regiões mais finas, deixando estas regiões com menor número de partículas. Os átomos e as partículas que se movem nesta direção tem menor probabilidade de serem perdidos por evaporação devido à maior espessura da amostra e ao fato da interface do filme de sílica não ser com o ar, mas sim com o substrato de Si que atua como uma barreira física para a evaporação.

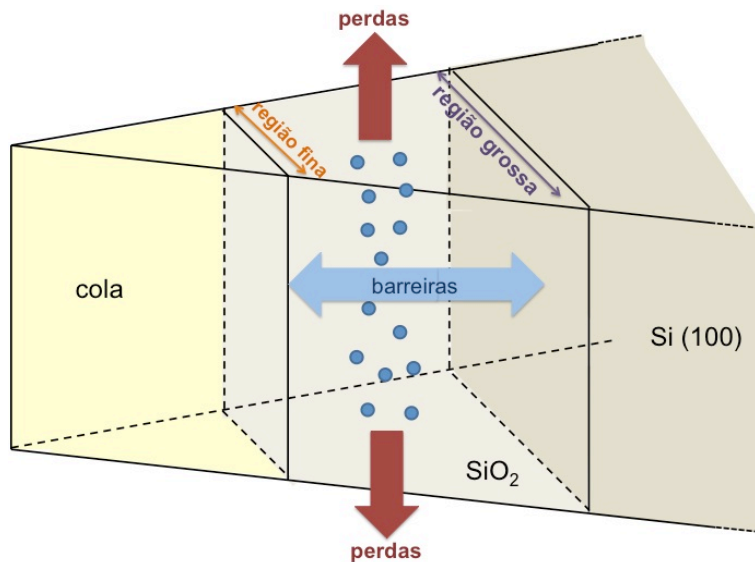


Figura 4.6. Desenho esquemático fora de escala de uma amostra *cross-section* de SiO₂/Si com partículas na região central da camada de sílica, mostrando as superfícies livres por onde ocorrem as perdas e as regiões com diferentes espessuras.

No que diz respeito às partículas individuais, um fenômeno claramente observado nos experimentos *in-situ* no MET é a migração destas como um todo. Como se pode explicar este comportamento? Quais suas características? Quais os mecanismos atômicos envolvidos?

A migração de pequenas cavidades (vazios ou pequenas bolhas) tem sido observada com frequência [Schroeder1991, Evans2002], onde este fenômeno é controlado pela movimentação e rearranjo dos átomos da matriz localizados no entorno das cavidades, através de mecanismos envolvendo difusão por volume, interface e transporte de vapor (líquido para o caso de partículas, como esquematizado na Fig. 4.7).

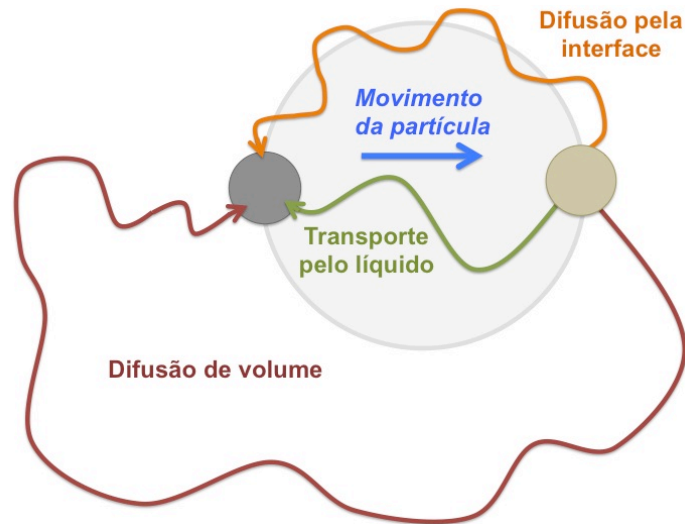


Figura 4.7. Esquema (fora de escala) de uma partícula de Pb e os diferentes mecanismos de movimentação atômica que resultam na migração da partícula como um todo.

A taxa de migração de uma partícula é inversamente proporcional ao seu tamanho, escalando com r^n , onde r é o raio da partícula e n um número inteiro variando de 4 a 6 que depende de quais mecanismos controlam a difusão atômica e do estado de pressão das bolhas [Schroeder1991]. Ao contrário de vazios e bolhas de gás, a migração de partículas sólidas é muito menos provável, sendo necessário o rearranjo e a difusão de seus átomos constituintes bem como os da matriz na qual estão inseridas. Sendo assim, este processo de crescimento só é considerado para casos particulares [Raj2009]. Contudo, no presente contexto podemos considerar que as partículas observadas nas imagens de MET convencional (Fig. 4.4) se encontram no estado líquido, pois a temperatura de observação (1100 °C) é muito superior a do ponto de fusão tanto do Pb metálico (327 °C) como de seus óxidos massivos (Pb₃O₄ a 500 °C e PbO a 888 °C). Nestas condições, pode-se fazer uma analogia direta da migração de partículas com o comportamento de bolhas gasosas ou cavidades em sólidos, já que na literatura não foram encontradas referências que mencionem a migração de partículas líquidas. As observações diretas evidenciam que as partículas apresentam migração com comportamento browniano, podendo então, ser analisada pela expressão [Tyler1980]:

$$D_p = \frac{x^2}{2t} \quad (13)$$

que já considera medidas de deslocamento em uma perspectiva projetada em duas dimensões, consistente com as imagens de MET. Medindo-se o deslocamento efetivo x de partículas individuais em um intervalo de tempo t pode-se estimar o coeficiente de difusão D_p das mesmas.

A partir dos vídeos obtidos dos recozimentos realizados *in-situ* no MET, foram medidos os deslocamentos efetivos entre o ponto inicial e final de partículas de diferentes tamanhos localizadas na porção superior da camada de sílica (Fig. 4.4b). Estas foram escolhidas por estarem em menor número e não interagirem com nenhuma outra. Os valores calculados para D_p , a partir destes dados experimentais, estão organizados no gráfico abaixo (Fig. 4.8) em função do raio das partículas analisadas. A linha cheia é o ajuste feito considerando-se a previsão teórica de D_p para migração controlada por processos de difusão de átomos de superfície [Nichols1969]:

$$D_p = \frac{A}{r^4}, \quad (14)$$

onde a constante A depende de parâmetros como distância média de salto e difusividade de superfície, que não são conhecidos para Pb em SiO₂.

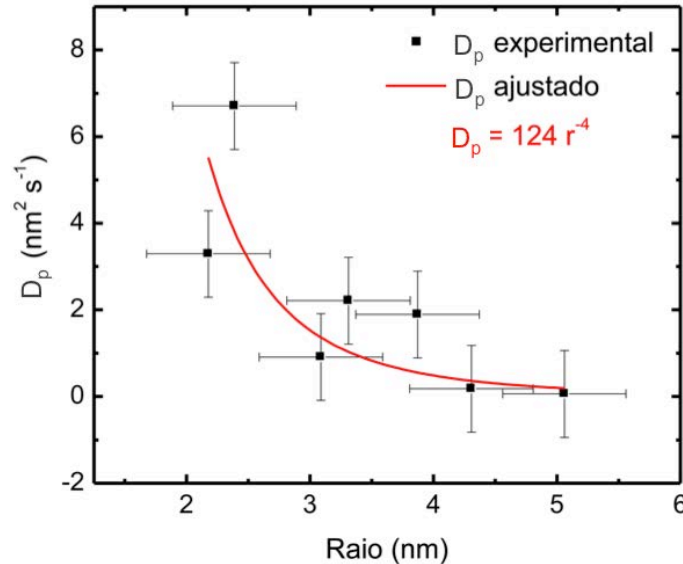


Figura 4.8. Coeficiente de difusão D_p em função do raio r das partículas. A linha cheia corresponde ao ajuste dos pontos experimentais.

O ajuste dos pontos experimentais indica que a migração das partículas de Pb embebidas em matriz de sílica e simultaneamente submetidas a alta temperatura e irradiação com feixe de elétrons possa, de fato, ser governada por processos de difusão de interface, onde os átomos da matriz de SiO₂ localizados no entorno das partículas de Pb difundem na interface partícula/matriz. Como os átomos das partículas estão em uma estrutura líquida, eles acompanham o movimento da cavidade que os contém, resultando na movimentação da partícula como um todo, com seu centro de massa mudando de lugar.

Os resultados apresentados e discutidos até agora mostram que o comportamento de substratos contendo partículas de Pb embebidas em matriz de sílica é bastante distinto quando submetidos a recozimentos em modo *ex-situ* ou *in-situ* no MET, onde, neste último caso, as partículas individuais apresentam o fenômeno de migração. Na literatura existem muitos trabalhos descrevendo a síntese de sistemas de nanopartículas metálicas em matriz de SiO₂ submetidas a altas temperaturas (cima do ponto de fusão do correspondente material massivo). Por que, então, o fenômeno da migração de partículas não foi discutido mais diretamente? A resposta para esta pergunta está associada com as diferenças observadas entre os experimentos *ex-situ* e *in-situ* no MET e será discutida a seguir.

4.3. Influência da irradiação com elétrons

Por mais que se utilizem as mesmas amostras e que se realizem tratamentos térmicos nas mesmas temperaturas e tempos, os experimentos de recozimento *in-situ* no MET apresentam características próprias, que influenciam no resultado final, dificultando a comparação direta com os resultados obtidos de experiências realizadas em modo *ex-situ*. As diferenças mais relevantes entre estes recozimentos são:

- amostras massivas possuem características de sistemas infinitos e homogêneos, diferentemente das amostras preparadas para MET, onde suas reduzidas dimensões introduzem não-homogeneidade e finitude ao sistema;
- a perda de material por evaporação é mais acentuada na amostra fina devido ao seu maior número de superfícies livres, em comparação com a amostra massiva, cujo único meio de perda é através da interface SiO₂/ar;

Além disso, observou-se que o feixe de elétrons influencia profundamente nos resultados. A Fig. 4.9, obtida de um instantâneo do vídeo gravado durante o tratamento térmico *in-situ* no MET, é a comprovação definitiva desta influência. A imagem mostra o momento exato em que a incidência concentrada do feixe no lado esquerdo da amostra dispara o crescimento das partículas ali presentes, que começam a se movimentar, migrando pelo filme e coalescendo com partículas próximas. Já as localizadas no lado direito da imagem ainda não foram afetadas pelo feixe de elétrons, permanecendo com suas características iniciais. O vídeo gravado durante o recozimento mostra claramente este efeito.

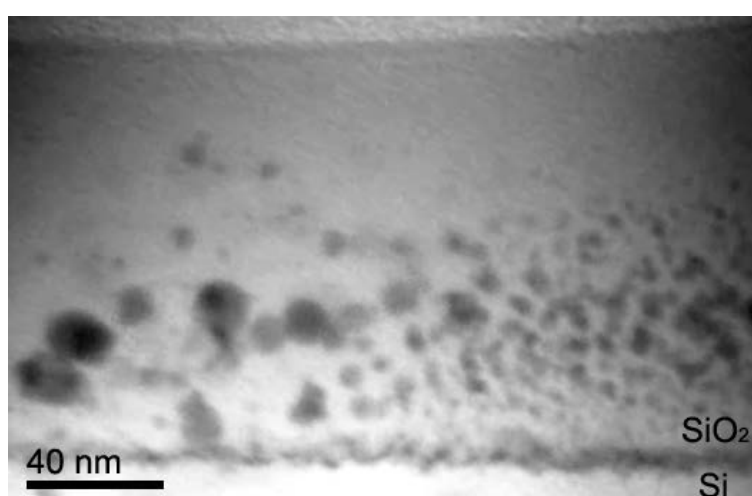


Figura 4.9. Registro do momento exato em que a incidência concentrada do feixe de elétrons dispara o crescimento das partículas. Imagem obtida de instantâneo do filme, com o porta-amostras já em 1100 °C.

Como se pode explicar o efeito do feixe de elétrons sobre os mecanismos atômicos que controlam os processos de modificação da microestrutura, incluindo-se difusão atômica, nucleação de partículas e processos de crescimento como os de Ostwald *ripening* ou de migração e coalescência? Uma possível resposta está no processo de interação de elétrons energéticos com a matéria. Elétrons acelerados a 200 kV possuem uma velocidade da ordem de $0,7c$ (sendo c a velocidade da luz no vácuo) e uma massa efetiva da ordem de $1,4m_0$ (sendo m_0 a massa de repouso). Devido a sua alta energia cinética e ao fato de sua massa ser muito menor que a massa dos átomos da matriz, a seção de choque para deslocamentos de átomos de Si e O via colisões elásticas é muito pequena. Este deslocamento só é significativo para elementos mais leves que o Si (sendo esta a razão pela qual a tensão de acele-

ração de 200 kV do feixe de elétrons do MET tem sido a preferida para o estudo de amostras inorgânicas).

Portanto, nessa primeira aproximação, a maior contribuição do feixe de elétrons deve ser a de causar danos por ionização que, em palavras simples, pode ser entendida como a quebra de ligações químicas resultante das interações de espalhamento elétron-elétron. É justamente este conceito que está sendo proposto como explicação fenomenológica para o efeito do feixe de elétrons. Ao se romperem as ligações químicas, as barreiras de energia livre para a ativação térmica de processos difusivos diminuem e, portanto, os fenômenos de difusão atômica podem explicar os resultados obtidos nas observações *in-situ*. A formação de partículas na interface SiO₂/Si (Fig. 4.2) ocorrida em baixa temperatura é consequência da difusão dos átomos de Pb na matriz de sílica. Sobre a migração de partículas líquidas (Fig. 4.4), não se tem evidência deste fenômeno para experimentos de aquecimento *ex-situ*, confirmando a necessidade da presença do feixe de elétrons que introduz um aumento na difusão dos átomos da matriz, em especial daqueles localizados na interface com a partícula.

4.4. Conclusões

Neste capítulo mostrou-se que a irradiação com elétrons pode afetar significativamente a evolução térmica de sistemas de nanopartículas submetidos à altas temperaturas. Tal efeito foi demonstrado durante o recozimento *in-situ* no MET, onde amostras de SiO₂/Si contendo aglomerados de Pb formados pelo tratamento térmico de envelhecimento foram aquecidas a 1100 °C. A principal contribuição do feixe de elétrons é modificar os mecanismos atômicos de difusão, nucleação e crescimento de partículas. A formação de partículas na interface sílica/silício a 600 °C é uma prova de como a difusão atômica aumenta com a irradiação. Nesta mesma temperatura, a formação de uma alta densidade de partículas no filme de sílica é uma indicação de como a irradiação afeta o processo de nucleação. A migração das partículas, que acarreta eventos de coalescência, mostra que o crescimento das nanopartículas de Pb pode ocorrer, simultaneamente, por processos de crescimento competitivo (*Ostwald ripening*) e por migração e coalescência. A movimentação das partículas líquidas, observada somente quando o porta-amostras atinge 1100

°C, tem características brownianas. Os resultados experimentais concordam com a descrição teórica de que este movimento é governado pela difusão dos átomos da matriz localizados na interface com a partícula. Esta movimentação, bem como a formação de partículas na interface SiO₂/Si a baixa temperatura, são consequência direta da irradiação com feixe de elétrons do MET que pode ser interpretada fenomenologicamente como o resultado da quebra de algumas ligações químicas da matriz, especialmente as da interface com a NP.

Assim, comprova-se que radiações ionizantes, como as do feixe de elétrons do próprio microscópio (feixe de 200 kV), tem influência sobre a sílica e também sobre as NPs de Pb. Esta descoberta é de alto impacto, pois mostra que sistemas de nanopartículas podem se tornar instáveis em ambientes agressivos como os existentes em reatores nucleares e na órbita da Terra. Neste último, por exemplo, existe uma alta densidade de partículas ionizantes ("cinturão de van Allen" contendo elétrons, prótons e hélio) com distribuições de energia entre alguns keV a dezenas de GeV e com densidade de fluxo relativamente altas. No caso de elétrons, por exemplo, a soma das irradiações no cinturão de van Allen com as proporcionadas por erupções solares se aproximam das utilizadas no presente experimento *in-situ* e, devido a alta energia, podem ultrapassar blindagens como chapas de alumínio de vários milímetros de espessura [Morioka2011]. Isto significa que o emprego de dispositivos utilizando materiais nanoestruturados deve ser examinado com cuidado para aplicações espaciais e nucleares.

CAPÍTULO 5

Formação e estabilização de nanopartículas satélites

A busca pelo controle do tamanho de nanopartículas metálicas embebidas em matrizes dielétricas é assunto de intensa atividade científica. A combinação de implantação iônica seguida de diferentes etapas de tratamentos térmicos, apresentados no capítulo anterior, mostrou-se ser um método simples e eficiente de se obter um sistema denso e planar de NPs metálicas com pequena dispersão em tamanho, localizadas na interface SiO₂/Si. Ainda na linha da síntese e modificação de materiais por feixe de íons, a irradiação iônica é uma ferramenta poderosa, capaz de alterar a forma das partículas e influenciar seus mecanismos de crescimento. Com esta motivação, o presente capítulo dedica-se à exploração dos efeitos dos bombardeamentos iônicos de partículas metálicas embebidas em matriz dielétrica.

Amostras de SiO₂/Si contendo partículas de Pb foram irradiadas *in-situ* no MET da plataforma JANNuS-CSNSM e *ex-situ* utilizando as facilidades do LII-UFRGS, com íons de Au acelerados a 4 MeV com distintas fluências. As condições experimentais utilizadas levaram à formação de pequenas NPs satélites circundando a partícula original que, surpreendentemente, se mantiveram estáveis quando submetidas a recozimentos a 1100 °C, fazendo com que a amostra não retornasse ao seu estágio inicial (sem NPs satélites). Além disso, mostrou-se também que o bombardeamento com apenas 4 MeV de Au é capaz de mudar a forma das partículas de Pb, que deixam de ser esféricas e assumem um formato elipsoidal, com o eixo maior na direção paralela ao feixe de Au.

5.1. Procedimentos experimentais

Filmes de SiO₂ de 170 nm de espessura crescidos por oxidação seca sobre substrato de Si (001) foram implantados a temperatura ambiente com íons de Pb acelerados a 300 keV ($R_p = 90$ nm) e fluência de $\phi = 1 \times 10^{16}$ Pb/cm². Tratamentos térmicos de envelhecimento foram realizados em atmosfera aberta a 200 °C por 100 hs seguidos de recozimentos a 1100 °C por 1 h em forno em regime de alto vácuo (10^{-7} mbar).

Medidas de RBS, utilizando feixe de He^+ com energia de 1,2 MeV, foram realizadas para determinar perdas e redistribuição do Pb implantado quando submetido aos diferentes tratamentos térmicos. Os gráficos obtidos estão apresentados na Fig. 5.1a. A comparação da área sob as curvas do espectro de RBS indica que o envelhecimento causou uma perda de 10% de Pb enquanto o subsequente recozimento a 1100 °C promoveu a perda de 60% do total de Pb implantado. Dos 40% restantes nesta amostra, 25% migraram para a região da interface SiO_2/Si . Análises de MET da amostra envelhecida e posteriormente recozida a 1100 °C (Fig. 5.1b) revelam que uma fração deste Pb aglomerou-se sob a forma de pequenas partículas esféricas localizadas muito próximas da interface enquanto a grande maioria formou nanopartículas de Pb parcialmente enterradas na matriz de Si e parcialmente embebidas no filme de sílica. Cerca de 15% do Pb restante após os dois recozimentos permaneceu na região central do filme de sílica sob a forma de partículas esféricas caracterizadas por um diâmetro médio de 23 ± 4 nm. Por apresentar tais características, esta amostra foi tomada como padrão para os estudos de modificações de partículas de Pb embebidas em matriz de sílica, quando irradiadas com feixe de íons.

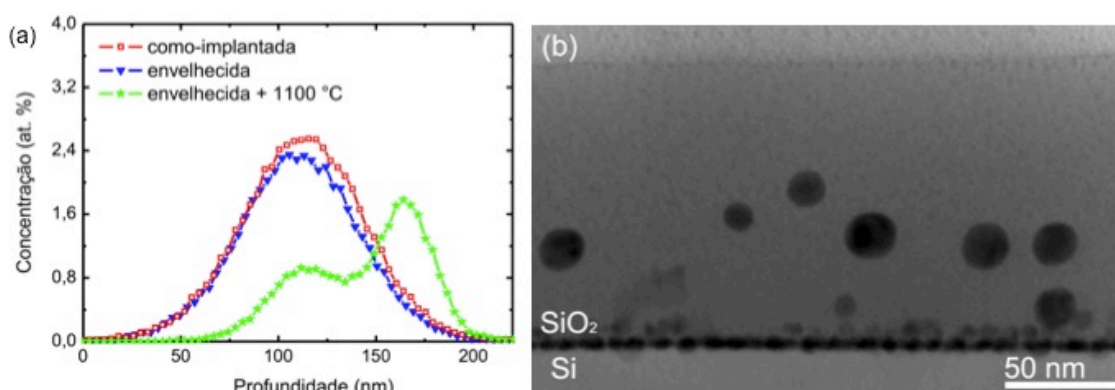


Figura 5.1. (a) Resultados de RBS para a amostra de média fluência de implantação como-implantada, envelhecida a 200 °C por 100 hs e combinando envelhecimento com posterior recozimento a 1100 °C por 1 h. (b) Visão geral desta amostra antes das irradiações.

Irradiações *in-situ* foram realizadas no CSNSM, em Orsay, utilizando o acelerado ARAMIS acoplado ao MET da plataforma JANNuS. Amostras-padrão, devidamente desbastadas e polidas para serem transparentes ao feixe de elétrons do MET, foram irradiadas a temperatura ambiente com íons de Au acelerados a 4 MeV

($R_p = 930$ nm) com fluências variando entre $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ e $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. Terminadas as irradiações, estas mesmas amostras foram recozidas a 1100 °C *in-situ* no MET. A experimentação *in-situ* foi também realizada para o substrato de SiO_2/Si implantado com $0,5 \times 10^{16}$ Pb/cm² e recozido nas mesmas condições. Como os resultados obtidos foram exatamente os mesmos, neste capítulo serão apresentados somente os da amostra implantada com 1×10^{16} Pb/cm².

Como a experimentação *in-situ* apresenta certas peculiaridades, amostras-padrão massivas foram irradiadas em modo *ex-situ* (i.e. fora do MET) no LII-UFRGS, acelerando íons de Au a 4 MeV com fluências de $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. Recozimentos em forno das amostras massivas irradiadas foram realizados a 1100 °C por 1 h. Após cada etapa de irradiação e tratamento térmico, as amostras foram analisadas por MET em visão transversal, sendo afinadas e polidas mecanicamente utilizando o *dimpler* e desbastadas ionicamente (*ion milling*).

5.2. Irradiações com íons de Au

Irradiações *in-situ* no MET da plataforma JANNuS foram realizadas com o objetivo de acompanhar em tempo real a evolução das grandes partículas esféricas de Pb, localizadas na região central do filme de sílica, quando submetidas ao bombardeamento com íons de Au acelerados a 4 MeV com fluências variando entre $1 \times 10^{12}/\text{cm}^2$ e $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. Para tanto, o porta-amostras foi inclinado em α e β para que uma determinada região da amostra, com espessura e contraste adequados ao experimento, ficasse sob a ação simultânea do feixe de Au proveniente do acelerador ARAMIS e do feixe de elétrons proveniente do MET. Todas as irradiações foram registradas em vídeos.

Ao término da irradiação *in-situ* no MET que resultou em uma fluência total de $\phi = 1 \times 10^{15}$ Au/cm², observou-se que o Si do substrato estava amorfo. Este resultado é confirmado pelo espectro de difração de área selecionada (Fig. 5.2) que apresenta uma estrutura de halos difusos, típicos de materiais amorfos.

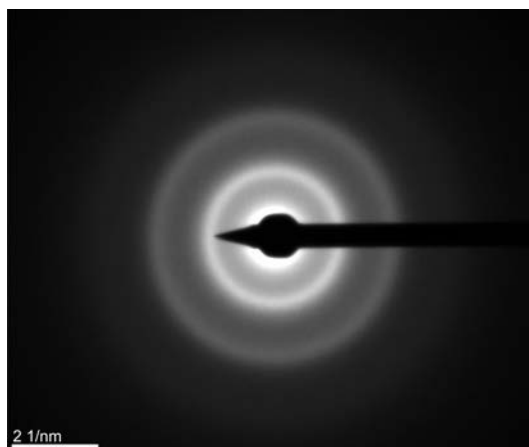


Figura 5.2. Difração de área selecionada do substrato de Si. A estrutura em anéis confirma que a irradiação *in-situ* no MET a $\phi = 1 \times 10^{15}$ Au/cm² amorfiza o Si.

No entanto, as partículas de Pb não foram significativamente afetadas por este bombardeamento *in-situ* no MET. As mudanças ocorreram somente após a irradiação que resultou em uma fluência total de 2×10^{15} Au/cm², onde observou-se o início da formação de pequenas estruturas ao redor das grandes partículas de Pb já existentes. Estas NPs circundantes, chamadas de satélites, podem ser claramente observadas na Fig. 5.3a que mostra uma visão geral da amostra após a irradiação. Com o objetivo de acompanhar em tempo real a evolução do sistema partícula/satélite, mais irradiações foram realizadas totalizando fluências de 3×10^{15} Au/cm² (Fig. 5.3b), 4×10^{15} Au/cm² (Fig. 5.3c), 5×10^{15} Au/cm² (Fig. 5.3d) e 6×10^{15} Au/cm² (Fig. 5.3e).

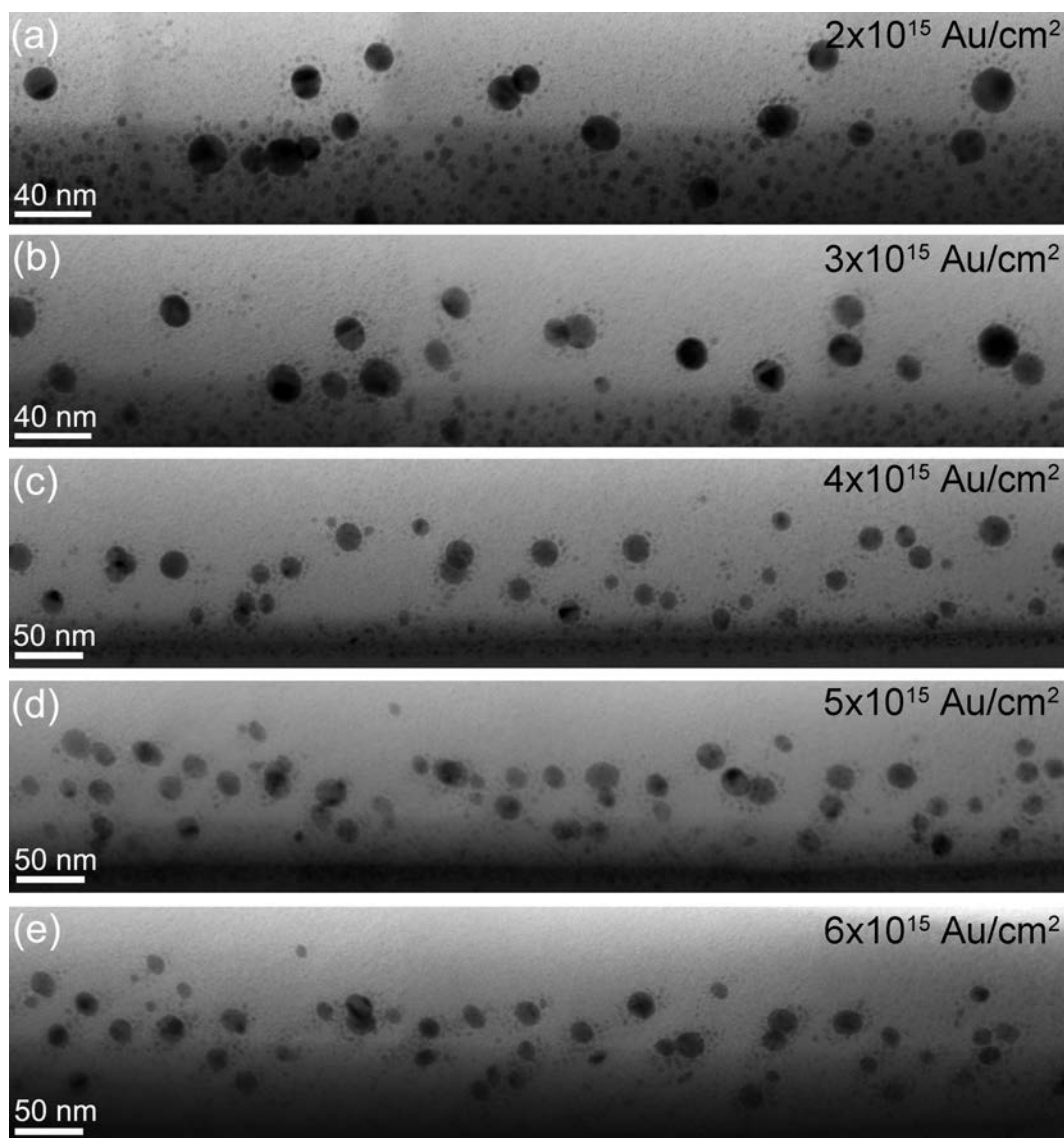


Figura 5.3. Visão geral de uma mesma região da amostra após as irradiações realizadas *in-situ* no MET que resultaram em fluências de (a) $2 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$, (b) $3 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$, (c) $4 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$, (d) $5 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$ e (e) $6 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$. Notar que as imagens (a)-(b) foram obtidas em magnificação diferente das demais.

As pequenas partículas localizadas na porção inferior da imagem são aquelas presentes na interface SiO_2/Si (imagem de MET da Fig. 5.1) que, devido à inclinação do porta-amostras, parecem estar esparsamente distribuídas no filme de sílica. A interface é claramente visível no início das irradiações. À medida que aumentam-se as fluências o substrato de Si é amorfizado, diminuindo o contraste entre a sílica e o Si, dificultando a identificação entre elas e também entre as NPs ali presentes. Justamente pela complexidade desta região, foi dada maior atenção às partículas esféricas de Pb localizadas na região central do filme de sílica.

A partir da sequência de micrografias da Fig. 5.3 mediu-se o diâmetro das partículas e seus satélites. O resultado está mostrado nos gráficos da Fig. 5.4, que relacionam a variação do diâmetro médio da partícula e seus satélites com o aumento da fluência de irradiação realizada *in-situ* no MET. As imagens de MET no fundo dos gráficos mostram o arranjo partícula/satélites após as irradiações que resultaram em fluências de $2 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$ e $6 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$, respectivamente.

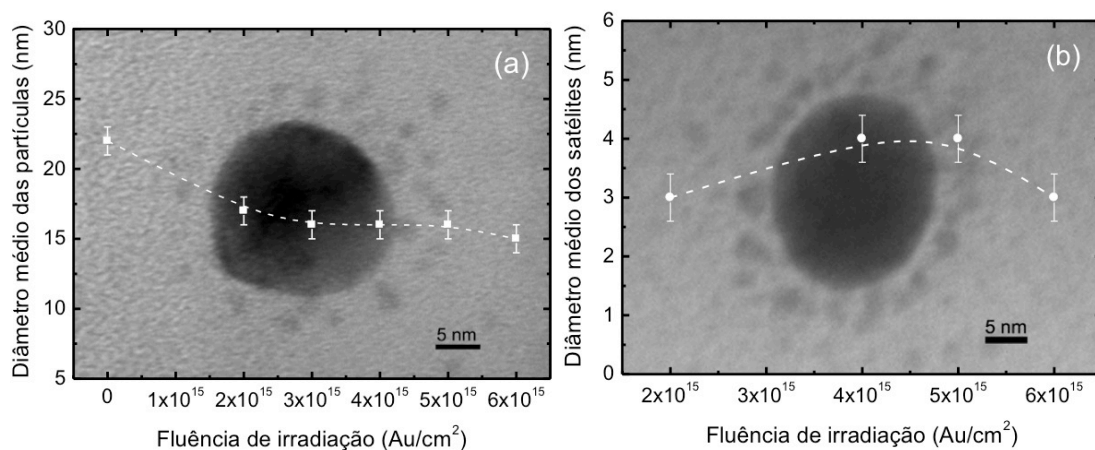


Figura 5.4. Gráficos dos diâmetros médios das (a) partículas de Pb e (b) seus satélites em função da fluência de irradiação, realizadas *in-situ* no MET, sobrepostos à imagens de MET de uma partícula e seus satélites após a irradiação que resultou em uma fluência de (a) $2 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$ e (b) $6 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$. Micrografias fora de escala com os gráficos. As linhas pontilhadas servem para guiar os olhos.

As partículas esféricas de Pb, localizadas na região central do filme de sílica da amostra não-irradiada apresentam um diâmetro médio de $23 \pm 4 \text{ nm}$. Ao fim das irradiações *in-situ* no MET, após totalizar uma fluência de $6 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$, estas mesmas partículas reduzem seu tamanho, passando a ser caracterizadas por um diâmetro médio de $15 \pm 4 \text{ nm}$. Os pontos no gráfico da Fig. 5.4a ilustram esse decréscimo a medida que a fluência de irradiação aumenta. A linha pontilhada não é um ajuste, servindo apenas para guiar os olhos.

A diminuição do tamanho médio das partículas de Pb vem acompanhada da formação de satélites que, inicialmente (em $\phi = 2 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$), apresentam um diâmetro de 3 nm . Com o aumento da fluência de irradiação, os satélites aumentam de tamanho até atingir o valor de 4 nm de diâmetro. Após a máxima fluência de irradiação das observações *in-situ*, $\phi = 6 \times 10^{15} \text{ Au/cm}^2$, as NPs satélites tem seu diâmetro reduzido, retornando ao valor inicial de 3 nm . Esta variação está mostrada

na Fig. 5.4b, onde a linha pontilhada serve apenas para guiar os olhos. Além de formar satélites, as irradiações fazem com que as partículas fiquem alongadas, apresentando uma forma elíptica com eixo maior na direção do feixe.

Devido a estas e outras peculiaridades da experimentação *in-situ*, as mesmas amostras-padrão massivas (i. e. não preparadas para MET) foram irradiadas *ex-situ* no Tandetron do LII-UFRGS com íons de Au acelerados a 4 MeV e fluências de $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (início da formação de satélites no experimento *in-situ*) e $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (mais alta fluência utilizada na experimentação *in-situ*). Nas micrografias da Fig. 5.5 se vê que a irradiação *ex-situ* com mais baixa fluência (Fig. 5.5a) não levou à formação de satélites. Já a irradiação com maior fluência (Fig. 5.5b) levou à formação de satélites ao redor de algumas partículas e também ao alongamento destas na direção paralela ao feixe de íons, como pode ser claramente visto na micrografia de duas partículas alongadas rodeadas de satélites.

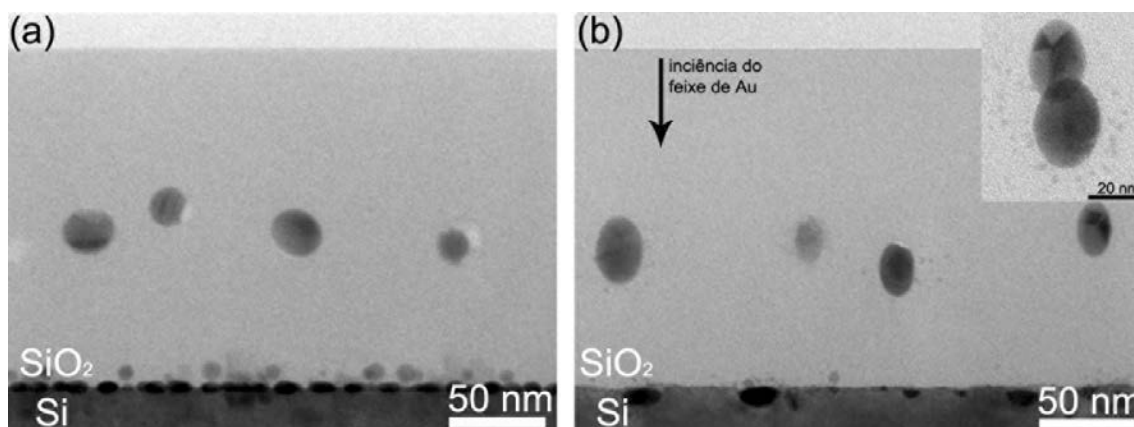


Figura 5.5. Micrografias das amostras após a irradiação *ex-situ* (i. e. fora do MET, bombardeando uma amostra massiva) com Au 4 MeV e fluências de (a) $2 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e (b) $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, onde se observa a presença de satélites rodeando algumas partículas, como pode ser visto no detalhe.

5.2.1. Formação dos satélites

O estudo da formação de NPs satélites teve início com Rizza *et al* [Rizza2007a, Rizza2007b], que desenvolveram um método que busca superar as limitações inerentes ao processo de implantação iônica, no que diz respeito ao controle de tamanho das nanopartículas e sua distribuição espacial. Nestes trabalhos, o ponto crucial para se ter tal controle é atuar sobre a extensão temporal da etapa de nucleação das nanopartículas: “quando a janela temporal de nucleação é larga, a

distribuição final de tamanho será larga, porque as partículas podem nuclear e crescer em tempos distintos. Por outro lado, quanto mais curto o período de nucleação, mais estreita será a distribuição de tamanhos das partículas”. Na tentativa de reduzir esta janela temporal de nucleação, filmes de sílica contendo nanopartículas de Au monodispersas obtidas por síntese química, foram irradiadas com íons de Au, resultando na formação de satélites.

A formação de partículas satélites circundando as partículas de Pb localizadas na região central do filme de sílica também foi observada no presente trabalho, tanto nos experimentos *in-situ* realizados no MET da plataforma JANNuS quanto nos *ex-situ* onde amostras massivas foram submetidas ao bombardeamento com íons de Au. Seguindo a linha de Rizza *et al* [Rizza2007a], este efeito pode ser explicado sob a luz de nano-implantações, cujos conceitos são análogos aos da implantação de íons. Por comparação, as grandes partículas de Pb localizadas na região central do filme de sílica (Fig. 5.6a) podem ser consideradas como centros de impurezas do sistema, atuando como fonte de íons. Quando bombardeadas com Au, os átomos de Pb se desprendem de sua estrutura e são liberados para a matriz (Fig. 5.6b), criando um campo de soluto no entorno da partícula-fonte. A concentração de Pb em solução aumenta à medida que irradiações em mais alta fluência são realizadas, formando uma solução sólida supersaturada. Para que se inicie a nucleação, é preciso que os átomos em solução difundam, seja por ativação térmica ou balística. No caso da amostra como-implantada (Fig. 3.2a), a nucleação foi ativada termicamente durante o recozimento a 1100 °C. Como os bombardeamentos *in-* e *ex-situ* foram realizadas em temperatura ambiente, a formação dos núcleos foi ativada balisticamente através do processo conhecido como difusão auxiliada por radiação (*radiation enhanced diffusion* - RED), onde os defeitos estruturais criados pela irradiação e a transferência de momentum do íon para os átomos-alvo facilitam o deslocamento dos átomos pela matriz. Os primeiros núcleos-satélites que se formam (Fig. 5.6c) crescem sustentados pelo campo de soluto presente no entorno da partícula original. Ao atingirem um certo tamanho máximo (neste caso, 4 nm para fluências entre 4×10^{15} Au cm⁻² e 5×10^{15} Au cm⁻², Fig. 5.4b), estes satélites passam também a atuar como fontes secundárias de soluto, liberando mais átomos e monômeros para a matriz quando irradiados, aumentando a concentração de soluto e permitindo a nucleação e o crescimento de novos satélites. Se o raio desses sa-

télices-fonte for menor que o raio crítico para nucleação, eles acabam se dissolvendo, liberando maior quantidade de soluto. Do contrário, apenas reduzem de tamanho.

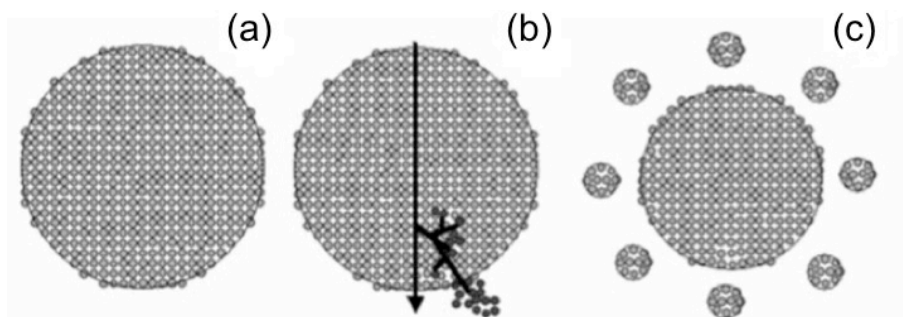


Figura 5.6. Esquema da nano-implantação mostrando uma (a) partícula antes e (b) durante a irradiação, onde o feixe de Au cria cascatas de deslocamento e arranca átomos de Pb, aumentando a concentração de soluto na matriz na região ao redor da partícula. Quando esta concentração supera o limite de solubilidade sólida, os satélites começam a ser criados. Adaptado de [Rizza2007a].

Tanto irradiações *in-situ* quanto *ex-situ* levaram à formação de satélites. No entanto, na amostra preparada para microscopia e irradiada no MET, este processo começou para fluências menores, 2×10^{15} Au/cm², em comparação com a amostra massiva onde os primeiros satélites se formaram somente após irradiação com 6×10^{15} Au/cm². Estes resultados sugerem que o feixe de elétrons do MET pode ter alguma contribuição, já que ele está presente somente nos experimentos *in-situ*. A irradiação com elétrons pode quebrar algumas ligações, facilitando a liberação de Pb da partícula para seu entorno ao mesmo tempo em que aumenta a mobilidade atômica através do efeito RED.

5.2.2. Modificação da forma das partículas sob irradiação iônica

Irradiações *ex-situ* realizadas no Tandetron acelerando-se íons de Au a 4 MeV com fluência de 6×10^{15} /cm² promoveram, além da formação de satélites, o alongamento das partículas de Pb localizadas na região central do filme de SiO₂ (Fig. 5.5b). Este resultado é surpreendente, sendo a primeira vez que se observa a mudança na forma de partículas metálicas com energias de irradiação tão baixas. Além disso, confirma que o alongamento das partículas irradiadas *in-situ* no MET da plataforma JANNuS (Fig. 5.3e) não é somente um efeito espúrio causado pela

deformação da amostra fina, mas sim um efeito real, consequência do bombardeamento com íons de Au. Apesar dos resultados muito semelhantes em relação à formação de satélites, nos trabalhos de Rizza *et al* [Rizza2007a, Rizza2007b, Ramjauny2010] este alongamento não é observado.

Atualmente, a mudança na forma de partículas metálicas embebidas em matrizes dielétricas tem sido estudada por M. Ridgway [Giulian2008, Giulian2010, Ridgway2011]. Seus resultados mostram que irradiações com íons pesados e muito rápidos (*swift heavy ions* – SHI) são capazes de mudar completamente a forma de partículas esféricas, que alongam-se na direção paralela a do feixe incidente. Este fenômeno foi descoberto em 2003 por D’Orleans *et al* [D’Orléans2003], que mostraram que a irradiação com íons de I acelerados a 200 MeV transformava NPs esféricas de Co embebidas em filme de SiO₂ em nanobastões e nanofios. Tal resultado abriu caminho para inúmeras explorações, comprovando que irradiações de íons com energias da ordem de MeV são capazes de alongar significativamente uma partícula metálica esférica embebida em matriz dielétrica. Uma das conclusões mais importantes destes estudos é a de que a mudança na forma das partículas depende diretamente da criação de uma trilha iônica (*ion track*) na matriz de SiO₂ - material mais explorado neste tipo de experimento. O parâmetro mais importante para a formação desta trilha é a perda de energia eletrônica S_e , que é dominada por processos inelásticos como excitação e ionização dos átomos-alvo. Hoje em dia o modelo mais aceito para explicar a formação da trilha é o *thermal spike*, que busca uma relação entre a deposição inicial de energia nos elétrons do alvo e os danos criados na rede da amostra [Dallanora2008]. Ao incidir no filme dielétrico, o íon acelerado quebra ligações, ionizando os átomos da matriz, fazendo com que os núcleos positivos se repilam ao longo do caminho de entrada do projétil. O afastamento destes núcleos cria uma trilha estreita e cilíndrica ao mesmo tempo em que aumentam a temperatura local da matriz. Quando esta excede a temperatura de fusão da rede, o material ao longo do caminho do íon é fundido e rapidamente resfriado [Ridgway2011]. É esta resolidificação que leva à formação da trilha iônica. O projétil incidente também atua sobre a partícula, transferindo energia para seus elétrons, causando um aumento local de temperatura. Se a temperatura de fusão é superada, a partícula também funde e seus átomos passam a preencher a trilha cilíndrica até o momento em que a partícula se resolidifica. O resultado fi-

nal é a mudança na forma da partícula, que deixa de ser esférica, alongando-se na direção paralela de incidência do feixe de íons. É importante ressaltar que todo este processo de derretimento e resfriamento ocorre em escalas de tempo extremamente curtas, da ordem de picosegundos. Além disso, são necessários valores mínimos de energia (S_e), fluência do íon e diâmetro da partícula metálica para que ocorra o alongamento [Giulian2008, Awazu2008, Dawi2009, Dawi2011], sendo mandatório que as partículas metálicas estejam embebidas em matriz dielétrica [Giulian2010]. Para filmes de SiO_2 , estudos mostram que os valores mínimos de perda de energia eletrônica para a formação de trilhas ficam entre 1,5 keV/nm [Jensen2006] e 2 keV/nm [Toulemonde2004].

Como na presente tese não foi realizada uma investigação sistemática da mudança na forma das partículas de Pb, não é possível afirmar quais mecanismos são os responsáveis por este fenômeno. No entanto, existem evidências experimentais de formação de trilhas iônicas em SiO_2 com irradiações a baixa energia, onde íons de Au e S foram acelerados a 3 MeV [Dallanora2008] formando uma trilha revelável por meio de ataques químicos. Este resultado é um indicativo de que o bombardeamento com Au a 4 MeV pode também estar formando estas trilhas iônicas, necessárias para o alongamento das partículas de Pb. Simulações realizadas no programa SRIM [Ziegler2003] mostram que a perda de energia do Au incidente devido à colisões inelásticas com os átomos-alvo é de $S_e^{\text{silica}} = 2,2$ keV/nm e $S_e^{\text{Pb}} = 2,3$ keV/nm. De acordo com a literatura atual, estes valores podem ser suficientes tanto para a formação de trilhas quanto para o derretimento local da partícula esférica de Pb (com 27 ± 1 nm de diâmetro), fazendo com que assumam a forma de elipsoides esferoides, com 32 ± 3 nm de diâmetro no eixo maior (ao longo da direção de incidência do feixe de Au) e 20 ± 3 nm no eixo menor. Mesmo sendo incipiente, este alongamento é muito relevante pois mostra que a mudança na forma de partículas de Pb encapsuladas em matriz de SiO_2 começa a ocorrer em regime de baixas energias de irradiação.

Até o momento, o que foi mostrado na literatura [Dawi2011] que mais se aproxima dos resultados aqui apresentados é o alongamento de partículas de Au encapsuladas em matriz de SiO_2 , onde a irradiação com 15 MeV de Cu promove alongamento similar ao observado para as partículas de Pb. O ponto interessante é que a mudança de forma ocorre para uma perda de energia eletrônica de $S_e^{\text{silica}} = 5$

keV/nm, consequência do impacto de íons de Cu em sílica, que é maior do que a resultante das irradiações com Au a 4 MeV no mesmo material.

5.3. Efeitos do pós-recozimento em alta temperatura

Após as irradiações com íons de Au acelerados a 4 MeV e fluência máxima de $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$, as amostra de SiO_2/Si contendo partículas de Pb rodeadas de NPs satélites foram submetidas ao recozimento a 1100°C . A amostra massiva foi tratada termicamente em forno enquanto a fina (preparada para microscopia) foi recozida *in-situ* no MET da plataforma JANNuS utilizando o porta-amostras de aquecimento. Assim que esta amostra foi reinsertada no MET (após as irradiações *in-situ*), com o porta-amostras ainda em temperatura ambiente, observou-se a presença de vazios onde existiam as partículas originalmente circundadas por satélites - estes ainda presentes na amostra, como mostrado na Fig. 5.7. Estas estruturas estão presentes ao longo de toda a extensão da camada de SiO_2 .

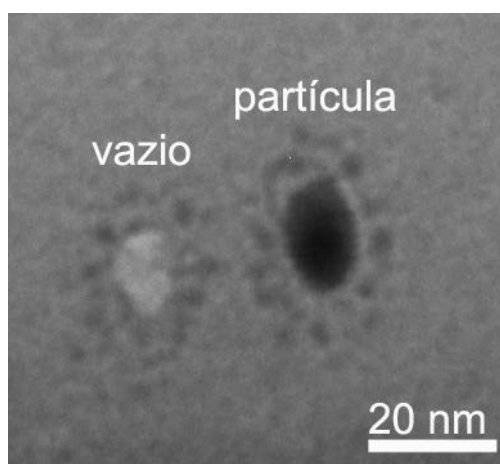


Figura 5.7. Vazio e partícula rodeados de satélites, formados após a irradiação *in-situ* no MET com Au 4 MeV e fluência de $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. O vazio surgiu somente quando a amostra foi reinsertada no MET para fazer o recozimento *in-situ*.

Este é um fenômeno recorrente, tendo sido observado todas as vezes em que uma amostra irradiada *in-situ* foi recolocada no microscópio. A hipótese mais plausível para explicar a formação destes vazios baseia-se na reduzida espessura da amostra preparada para ser irradiada *in-situ* e analisada no MET. Provavelmente estas partículas que evaporaram estavam muito próximas de alguma superfície

livre, podendo não estar completamente embebidas na matriz de sílica. Quando retiradas do MET, saindo do vácuo para o ar, o Pb reagiu com o oxigênio do ambiente, levando à evaporação completa da partícula. Por serem menores, os satélites estão completamente inseridos no filme de SiO₂, não sendo expostos ao contato direto com o O₂, mantendo-se inalterados após a retirada e posterior reinserção no MET.

No entanto, o resultado mais interessante foi obtido após os recozimentos a 1100 °C, realizados em amostras irradiadas: os satélites se mantiveram estáveis, sem se dissolver, impedindo o sistema de retornar à configuração que se tinha antes das irradiações (Fig. 5.1). Durante o recozimento *in-situ* no MET é possível acompanhar em tempo real a evolução do sistema partícula/satélites, sendo claramente observada a alta estabilidade das partículas. A micrografia abaixo (Fig. 5.8), obtida durante o tratamento térmico, fornece informações gerais sobre o aspecto da amostra.

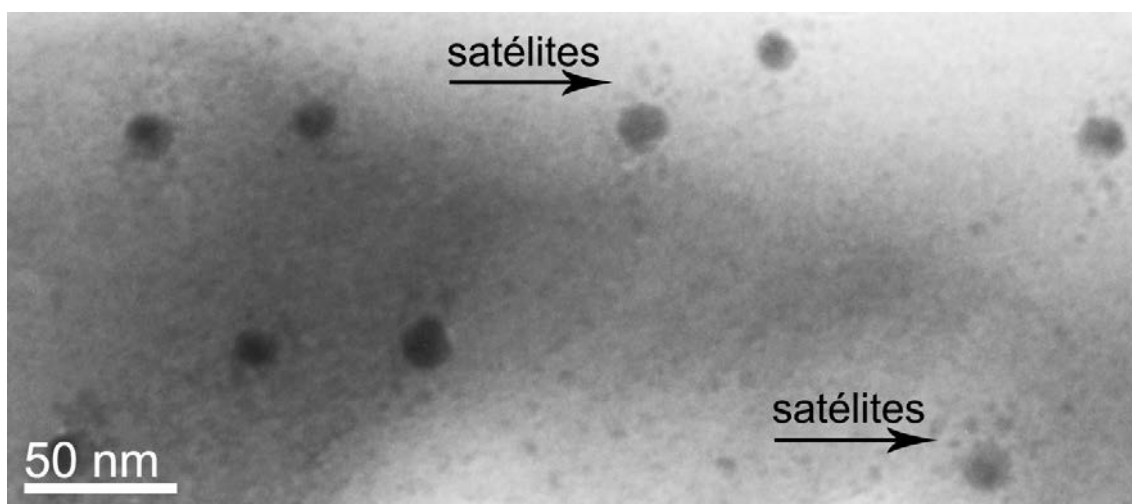


Figura 5.8. Partículas de Pb rodeadas de satélites formados pela irradiação com Au a 4 MeV e fluência de $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$. Os satélites se mantêm estáveis mesmo após o recozimento a 1100 °C *in-situ* no MET da plataforma JANNuS.

Para certificar que as observações acima não foram resultado das condições peculiares da experimentação *in-situ* no MET (reduzida espessura da amostra e posterior deformação sob ação do feixe de íons, interação com o feixe de elétrons) este mesmo tratamento térmico a 1100 °C foi realizado em modo *ex-situ*, recozendo em forno a amostra massiva previamente irradiada com íons de Au acelerados a

4 MeV e fluência de $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ (Fig. 5.5b). O resultado mostrado na Fig. 5.9 concorda exatamente com o obtido na experimentação *in-situ* (Fig. 5.8), indicando que a estabilidade dos satélites é independente da espessura da amostra, da incidência do feixe de elétrons e de outras condições inerentes ao experimento *in-situ*.

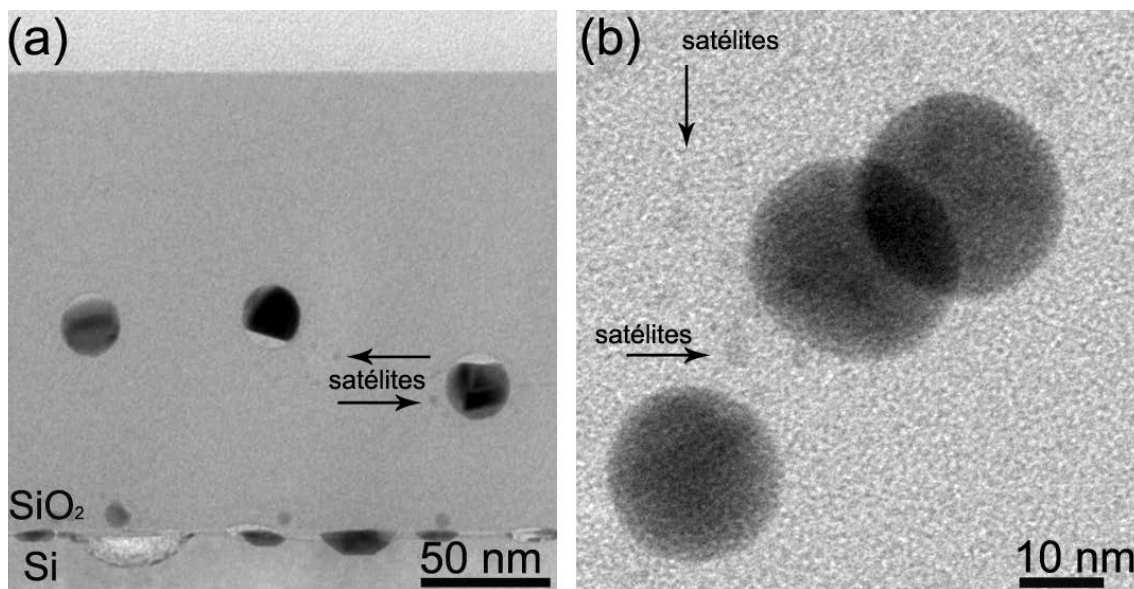


Figura 5.9. (a) Visão geral da amostra irradiada com Au 4 MeV e fluência de $6 \times 10^{15}/\text{cm}^2$ e posteriormente recozida em forno a 1100 °C por 1 h. (b) Micrografia em maior magnificação mostrando claramente a presença de satélites. O recozimento em alta temperatura fez com que as partículas voltassem a ser esféricas, recuperando sua forma original.

Estes resultados geram questionamentos imediatos: Por que o sistema não retorna ao seu estado inicial? Como os satélites ficam estáveis? As respostas para estas perguntas virão com o estudo sistemático deste caso, que já está sendo realizado como desdobramento desta tese. No entanto, com os resultados disponíveis até o momento, pode-se pensar o contrário: qual o comportamento esperado para um sistema formado por partículas de diferentes tamanhos quando submetido a um tratamento térmico em alta temperatura?

Por comparação com os resultados apresentados ao longo deste trabalho e pelo contraste nas imagens de MET, é altamente provável que as grandes partículas formadas na região central do filme de sílica sejam de Pb metálico. Como visto neste capítulo, a irradiação com íons de Au promove, além da formação de satélites, o alongamento destas partículas, como ilustrado esquematicamente na Fig. 5.10. Ao serem recozidas a 1100 °C, estas partículas de Pb metálico ($T_f = 327$ °C)

ficam líquidas. Nesta temperatura os átomos da matriz são suficientemente móveis, podendo difundir rapidamente na região da interface partícula/matriz, fazendo com que a partícula recupere sua forma esférica. A força motriz para tal processo é a minimização da energia de superfície e a consequente redução na energia do sistema como um todo.

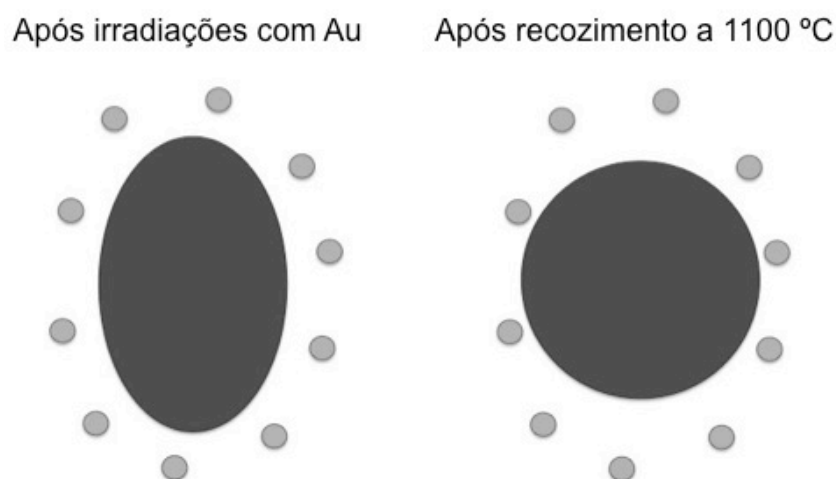


Figura 5.10. Representação esquemática de uma partícula de Pb e seus satélites após irradiações com íons de Au (forma alongada) e posterior recozimento a 1100 °C. Desenho fora de escala.

No entanto, mesmo estando líquidas, não é de se esperar que partículas muito grandes migrem uma vez que o coeficiente de difusão depende inversamente de seu raio elevado à quarta potência, $D_p \propto 1/r^4$ [Tyler1980]. Situação contrária seria esperada para os satélites, cujo pequeno diâmetro favoreceria a migração - como mostrado no Capítulo 4, em que o recozimento *in-situ* no MET a 1100 °C combinado com a irradiação com elétrons da amostra envelhecida promove a migração das NPs presentes no filme de sílica. Para os satélites, tal migração não é observada.

Por suas características (principalmente tamanho), seria ainda de se esperar que os satélites se comportassem como os aglomerados atômicos apresentados no Capítulo 3, resultado do tratamento térmico de envelhecimento. Se assim fosse, o recozimento a 1100 °C faria com que se dissolvessem somente em altas temperaturas, não nucleando e podendo difundir pela camada de SiO₂. Diferentemente das amostras do Capítulo 3, o sistema aqui apresentado é formado por partículas de diferentes tamanhos e o soluto proveniente da dissolução das pequenas NPs pode-

ria ser incorporado pelas grandes partículas de Pb, promovendo seu eventual crescimento por mecanismos de crescimento competitivo (*Ostwald ripening*). Tal comportamento pode ser descrito pela equação de Gibbs-Thomson (eq. 10), que estima que a concentração de material no entorno de uma partícula depende do equilíbrio de potencial químico, que pode ser influenciado pelo seu raio de curvatura. Partículas com r pequeno necessitam maior quantidade de soluto ao seu redor para que a concentração de equilíbrio seja atingida. Na maioria das vezes esta condição é alcançada com a dissolução das NPs, que liberam material para a matriz. Se partículas grandes e pequenas são da mesma natureza, o soluto é incorporado pelas partículas maiores que crescem às custas das menores. No entanto, este não foi o comportamento obtido para as partículas resultantes de irradiações com íons pesados e posterior recozimento a 1100 °C. Especula-se, então, que satélites e partículas são de naturezas distintas e, nestas condições, a energia de interface influencia de outra maneira a evolução térmica. A partir das imagens de MET, nota-se que os satélites apresentam contraste distinto do observado tanto para as grandes partículas (Fig. 5.9) como para os aglomerados formados pelo envelhecimento da amostra (Fig. 3.5), sugerindo uma menor quantidade de Pb em sua estrutura. O mais provável é que os satélites sejam constituídos de átomos de Pb e O, formando um tipo de óxido naturalmente covalente. Além disso, ligações covalentes podem ter se formado com os átomos da matriz, resultando em NPs com baixa energia de interface. Nesta situação, o modelo termodinâmico descrito pela equação abaixo [Mei2007, Nanda2009]:

$$\frac{T_p}{T_b} = 1 + \frac{k(\gamma_l - \gamma_s)}{r} \quad (16)$$

e usado por nós no Capítulo 3 para discutir a estabilidade térmica de aglomerados segue sendo válido. O aumento da diferença entre as energias de interface resulta em um aumento na temperatura de fusão da NP. Provavelmente, os satélites podem ser mais estáveis e fundir a temperaturas mais elevadas (> 1100 °C) que as observadas para os aglomerados formados pelo tratamento térmico de envelhecimento. Em outras palavras, o que se sugere aqui é que os satélites sejam de outra natureza, possuindo energia de interface muito menor. Isto acarreta maior tempe-

ratura de fusão e menor pré-disposição a se dissolverem, por apresentarem concentração muito menor que a prevista pela equação de Gibbs-Thomson.

5.4. Conclusões

Neste capítulo mostrou-se que a irradiação com íons pesados é capaz de modificar a microestrutura de sistemas formados por partículas de Pb embebidas em matriz dielétrica, promovendo a formação de estruturas nanométricas que se mantêm estáveis frente à altas temperaturas e radiação ionizante.

Os resultados aqui apresentados foram obtidos através de experiências de irradiações e tratamentos térmicos realizados em modo *ex-situ* e *in-situ* no MET. A formação de nanopartículas satélites localizadas no entorno das partículas de Pb é consequência do bombardeamento iônico e concorda com trabalhos da literatura onde experimentos em modo *ex-situ* foram feitos para partículas de Au. O diferencial do nosso trabalho é que, além dos satélites, a irradiação com íons de Au acelerados a apenas 4 MeV resultou em uma mudança na forma das partículas de Pb, alongando-as na direção paralela à de incidência do feixe. Outro resultado inédito foi obtido durante o tratamento térmico em alta temperatura realizado após as irradiações, onde os satélites se mantêm estáveis e a partícula de Pb recupera sua forma esférica.

A formação de satélites já é um efeito conhecido na literatura e pode ser discutida com base nos conceitos de síntese de partículas por feixes de íons, sendo importantes os processos de perda de energia nuclear. Já a mudança na forma das partículas de Pb foi diretamente relacionada com a perda de energia eletrônica, dominada por processos inelásticos como excitação e ionização dos átomos-alvo. A estabilidade das NPs satélite frente à alta temperatura e radiação ionizante proveniente do feixe de elétrons do MET durante os recozimentos *in-situ* foi justificada pela formação de satélites com baixa energia de interface. Os resultados aqui apresentados são originais e resultam de um esforço experimental que envolveu o uso de técnicas avançadas de síntese e caracterização. No entanto, sua interpretação ainda se encontra em um estado preliminar devido à necessidade de estudos mais sistemáticos.

CAPÍTULO 6

Conclusões e perspectivas

O presente trabalho trata do estudo da estabilidade estrutural de um sistema denso de nanopartículas de Pb embebidas em matriz de sílica, considerando variações de temperatura e condições inóspitas de ambientes agressivos decorrentes da irradiação por partículas energéticas como elétrons e íons. As amostras foram produzidas por implantação iônica em filmes de SiO₂/Si e estudadas por um conjunto de técnicas experimentais incluindo espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS) e microscopia eletrônica de transmissão (MET) em modos *ex-situ* e *in-situ*.

Em uma primeira etapa foi possível demonstrar que amostras previamente submetidas a um tratamento térmico de baixa temperatura por longo tempo (denominado de envelhecimento) apresentam uma evolução térmica durante recozimentos a alta temperatura bastante distinta das amostras não envelhecidas. Foi determinado que o tratamento de envelhecimento promove a formação de pequenos aglomerados de Pb com dimensões sub-nanométricas que apresentam uma grande estabilidade térmica, caracterizada pelo aumento da temperatura de fusão em comparação com o Pb massivo. A elevação não é um fenômeno comum, sendo geralmente observado o contrário - uma diminuição no ponto de fusão com a redução do tamanho da partícula. Na literatura, o aumento da temperatura de fusão de aglomerados atômicos livres (i. e. não embebidos em matriz sólida) tem sido considerado para casos específicos como os de Sn, Ga e In, onde os resultados experimentais indicam um aumento de no máximo 50 °C em relação aos correspondentes materiais massivos. Tais resultados são interpretados com base em modelos que consideram a formação de ligações químicas mais fortes e de partículas com uma estrutura específica que maximiza sua estabilidade térmica. Já os nossos resultados mostram uma elevação da ordem de 600 °C no ponto de fusão dos aglomerados de Pb em comparação com o Pb massivo. Tal comportamento foi discutido com base em um modelo termodinâmico mais simples considerando, principalmente, conceitos como os de uma transição de fase que modifica a energia livre de interface das partículas. Neste sentido, os nossos resultados não são apenas originais mas

também abrem caminho para uma nova interpretação dos fenômenos que controlam a estabilidade térmica de sistemas de nanopartículas. Em termos práticos, ao promover a estabilidade térmica de aglomerados atômicos contendo Pb, se demonstrou uma nova rota termodinâmica que promove um processo de auto-organização. Durante o recozimento em alta temperatura, o sistema de aglomerados termicamente estáveis e aleatoriamente dispersos dentro do filme de sílica se transforma em uma distribuição planar localizada na interface SiO₂/Si. As nanopartículas ali presentes são epitaxiais com o substrato de Si, apresentando baixa dispersão em tamanho e alto grau de ordem espacial, caracterizada por uma distância média bem definida entre as partículas.

Em uma segunda etapa, o sistema envelhecido foi observado *in-situ* em um microscópio eletrônico de transmissão, onde foram realizados experimentos de aquecimento. Os resultados mostram que a combinação da alta temperatura com os efeitos de irradiação pelo próprio feixe de elétrons do microscópio afeta a difusão atômica bem como a nucleação e o crescimento das nanopartículas. Observações em tempo real mostram claramente que ocorre migração e coalescência de partículas. Na temperatura de observação as partículas encontram-se no estado líquido e tendem a se comportar como se fossem bolhas (i. e. cavidades cheias de um fluido). Sua migração apresenta características de movimento browniano dominado por processo de difusão atômica na interface nanopartícula/matriz. A migração de partículas líquidas em substratos sólidos é um fenômeno ainda pouco estudado. Os presentes resultados são pioneiros e foram discutidos considerando que são os elétrons que desencadeiam os processos atômicos responsáveis pela difusão de átomos de Pb na matriz e de átomos de Si ou O nas interfaces. Ainda não está claro qual é o processo de interação predominante, mas consideramos que o mais provável sejam interações inelásticas, onde os elétrons possam romper as ligações atômicas diminuindo a barreira de energia para migração. Em termos gerais, estes resultados demonstram que sistemas nanoestruturados podem se tornar altamente instáveis quando submetidos à ambientes inóspitos. Exemplos desses ambientes são a órbita da Terra, com fluxos relativamente altos de elétrons e de prótons, e ambientes nucleares cujos altos fluxos de nêutrons causam transmutações que resultam em íons energéticos, prótons, elétrons e raios gama.

O último ponto estudado foi o dos efeitos da irradiação com íons pesados sobre sistemas contendo partículas de Pb. Neste caso se observa a formação de pequenos satélites circundando a partícula original. Este fenômeno já foi observado na literatura para o caso de partículas de Au em substratos de sílica irradiados com íons de Au acelerados a 4 MeV. O aspecto inédito dos nossos resultados foi o de demonstrar que, para o caso do Pb, ocorre não apenas a formação de satélites mas também um alongamento da partícula central, que deixa de ser esférica e passa a apresentar a forma de um elipsoide de revolução alongado na direção do feixe. Este fenômeno é inédito para o bombardeio de íons de baixa energia. De acordo com a literatura, processos de alongamento só começam a ocorrer para energias acima de 15 MeV. Além disso, também demonstramos que recozimentos em alta temperatura promovem a recuperação da forma esférica da partícula central mas não acarreta dissolução dos satélites. A dissolução dos satélites seria esperada para o caso de sistemas suscetíveis à migração de partículas ou ao crescimento competitivo pelo mecanismo de Ostwald *ripening*. A estabilidade térmica dos satélites é discutida considerando argumentos semelhantes aos apresentados para o caso dos pequenos aglomerados, mas introduzindo-se o conceito de que os mesmos possam ser partículas de óxidos de Pb, e não de Pb metálico. No caso do alongamento da partícula central apresentamos argumentos de que os íons de Au a baixa energia também podem produzir trilhas (*tracks*) em sílica e, portanto, também satisfazem as condições para promover o alongamento discutido para o caso de altas energias.

Assim, em termos gerais, foi apresentado e discutido um caso modelo de síntese de sistemas de nanopartículas e sua estabilidade frente a tratamentos térmicos em altas temperaturas e frente a irradiações com elétrons e íons pesados. Este estudo, embora realizado em condições extremas de temperatura e fluxo de irradiação, pode ser considerado como um novo paradigma para testar a estabilidade e entender como se processam as modificações estruturais de sistemas de nanopartículas em ambientes agressivos.

Como se trata de um trabalho que apresenta um conjunto de resultados inéditos e que ainda carecem de um estudo sistemático mais amplo, existem muitas perspectivas de continuidade que, em parte, já estão sendo investigadas. Por exemplo, o efeito do tratamento térmico de envelhecimento já está sendo estudado para diferentes tipos de substratos, como $\text{SiO}_2/\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ crescidos por diferentes

métodos e posteriormente implantados com Sn, Pb, Bi e Au. Experimentos envolvendo os efeitos de irradiação de elétrons a diferentes energias e temperaturas de substrato são de fundamental importância para elucidar qual mecanismo de interação é mais relevante para ativar os fenômenos de migração de partículas. Irradiações com íons energéticos a diversas energias serão realizadas para investigar quais as interações mais importantes para explicar o fenômeno de alongamento observado no regime de baixas energias. Além disso, tendo em vista uma compreensão mais abrangente dos efeitos de recozimento a altas e baixas temperaturas proporcionados por este trabalho, espera-se expandir os estudos de síntese por feixe de íons para o caso da formação de nanopartículas compostas (PbSe ou CdSe, por exemplo) tanto em sílica como em outros substratos de interesse aplicado para sistemas luminescentes e fotovoltaicos.

Referências

- [Aguado2011] A. Aguado and M. F. Jarrold; *Annu. Rev. Phys. Chem.* **62**, 151-172 (2011)
- [Allen1986] G. I. Allen, R. A. Bayles, W. W. Gile and W. Jesser; *Thin Sol. Films* **144**, 297-308 (1986)
- [Atwater2010] H. A. Atwater and A. Polman; *Nat. Mat.* **9**, 205-213 (2010)
- [Awazu2008] K. Awazu, X. Wang, M. Fujimaki, J. Tominaga, H. Aiba, Y. Ohki and Tetsuro Komatsubara; *Phys. Rev. B* **78**, 054102 (2008)
- [Balluffi2005] R. W. Balluffi, S. M. Allen and W. C. Carter; *Kinetics of Materials*, Wiley-Interscience, John Wiley & Sons Inc (2005)
- [Bernardi2008] M. Bernardi, A. Sgarlata, M. Fanfoni, A. Balzarotti and N. Motta; *Appl. Phys. Letters* **93**, 031917 (2008)
- [Bernas2010] H. Bernas (Ed.): *Materials Science with Ion Beams, Topics Appl. Physics* **116**, 255-285 (2010)
- [Breaux2005] G. A. Breaux, C. M. Neal, B. Cao and M. F. Jarrold; *Phys. Rev. B* **71**, 073410 (2005)
- [Chesoe1984] D. Chesoe and P. J. Goodhew; *The operation of the transmission electron microscope*, Oxford University Press, Royal Microscopical Society (1984)
- [Chu1978] W. -K. Chu, J. W. Mayer and M. -A. Nicolet; *Backscattering Spectrometry*, New York: Academic Press (1978)
- [CME] <http://www.ufrgs.br/cme/>
- [Copel2000] M. Copel; *IBM J. Res. Develop.* **44**, 4 (2000)
- [Cui2006] L. -F. Cui, X. Huang, L. -M. Wang, J. Li and L. -S. Wang; *J. Phys. Chem. A* **110**, 10169-10172 (2006)
- [D'Orléans2003] C. D'Orléans, J. P. Stoquert, C. Estournès, C. Cerruti, J. J. Grob, J. L. Guille, F. Haas, D. Muller and M. Richard-Plouet; *Phys. Rev. B* **67**, 220101(R) (2003)
- [Dallanora2008] A. Dallanora, T. L. Marcondes, G. G. Bermudez, P. F. P. Fichtner, C. Trautmann, M. Toulemonde and R. M. Papaléo; *J. Appl. Phys.* **104**, 024307 (2008)
- [Dawi2009] E. A. Dawi, G. Rizza, M. P. Mink, A. M. Vredenberg and F. H. P. M. Habraken; *J. Appl. Phys.* **105**, 074305 (2009)
- [Dawi2011] E. A. Dawi, A. M. Vredenberg, G. Rizza and M. Toulemonde; *Nanotech-*

- nology* **22**, 215607 (2011)
- [De Graef2003] M. De Graef; *Introduction to conventional transmission electron microscopy*, Cambridge University Press (2003)
- [Dick2002] K. Dick, T. Dhanasekaran, Z. Zhang and D. Meisel; *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 2312-2317 (2002)
- [Evans2002] J. H. Evans; *Nucl. Instrum. Meth B* **196**, 125–134 (2002)
- [Farcou2010] C. Farcou, C. Bonafos, P. Benzo, G. Benassayag and R. Carles; *J. Appl. Phys.* **108**, 093516 (2010)
- [Farrell2007] H. Farrell and C. D. Van Siclen; *J. Vac. Sci. Technol. B* **25**, 1441 (2007)
- [Fultz2008] B. Fultz and J. Howe; *Transmission electron microscopy and diffraction of materials*, 3rd ed, Springer (2008)
- [Gavarri1978] J. Gavarri; *Journal of Solid State Chemistry* **23**, 327 (1978)
- [Giulian2008] R. Giulian, P. Kluth, L. L. Araujo, D. J. Sprouster, A. P. Byrne, D. J. Cookson and M. C. Ridgway; *Phys. Rev. B* **78**, 125413 (2008)
- [Giulian2010] R. Giulian, F. Kremer, L. L. Araujo, D. J. Sprouster, P. Kluth, P. F. P. Fichtner, A. P. Byrne and M. C. Ridgway; *Phys. Rev. B* **82**, 113410 (2010)
- [Gråbaek1990] L. Gråbaek, J. Bohr, E. Johnson, A. Johansen, L. Sarholt-Kristensen and H. H. Andersen; *Phys. Rev. Lett.* **64**, 8, 934-937 (1990)
- [Jaeger1993] R. C. Jaeger; *Introduction to Microelectronic Fabrication* (Modular Series on Solid State Devices, v. 5), Addison-Wesley Publishing Company (1993)
- [JANNuS] <http://jannus.in2p3.fr/index.php>
- [Jenkins2001] M. L. Jenkins and M. A. Kirk; *Characterization of radiation damage by transmission electron microscopy*, IoP Publishing (2001)
- [Jensen2006] J. Jensen, A. Razpet, M. Skupinski and G. Possnert; *Nucl. Instrum. Meth B* **245**, 269–273 (2006)
- [Jiang2008] Q. Jiang and H. M. Lu; *Surf. Sci. Rep.* **63**, 427–464 (2008)
- [Johnston2003] A. H. Johnston; *Presented at the 4th International Workshop on Radiation Effects on Semiconductor Devices for Space Application, Tsukuba, Japan* (2003)
- [Joshi2003] K. Joshi, D. G. Kanhere and S. A. Blundell; *Phys. Rev. B* **67**, 235413 (2003)
- [Kern1970] W. Kern and D. A. Puotinen; *RCA Rev.* **31**, 187 (1970)
- [Kniffan2003] S. D. Kniffan, R. A. Reed, P. W. Marshall, J. W. Howard, H. S. Kim and J.

- P. Schepis; *Proceedings of the 7th European Conference on Radiation and Its Effects on Components and Systems; RADECS 2003* 17-21 (2003)
- [Kremer2007] F. Kremer, J. M. J. Lopes, F. C. Zawislak and P. F. P. Fichtner; *J. Appl. Phys.* **91**, 083102 (2007)
- [Kremer2010] F. Kremer; *Formação de ilhas metálicas de Sn e Pb em interfaces SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄ via implantação iônica e tratamento térmico*. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre (2010)
- [Krishnamurthy2006] S. Krishnamurthy, K. Joshi, B. Kanhere and S. A. Blundell; *Phys. Rev. B* **74**, 045419 (2006)
- [Lai1996] S. L. Lai, J. Y. Guo, V. Petrova, G. Ramanath and L. H. Allen; *Phys. Rev. Lett.* **77**, 99-102 (1996)
- [Letellier2007] P. Letellier, A. Mayaffre and M. Turmine; *Phys. Rev. B* **76**, 045428 (2007)
- [LII] http://www.implantador.if.ufrgs.br/index.php/Página_principal
- [Lu2001] K. Lu and Z. H. Jin; *Curr. Opin. Sol. Stat. Mat. Sci.* **5**, 39-44 (2001)
- [Luce2011a] F. P. Luce, F. Kremer, S. Reboh, Z. E. Fabrim, D. F. Sanchez, F. C. Zawislak and P. F. P. Fichtner; *J. Appl. Phys.* **109**, 014320 (2011)
- [Luce2011b] F. P. Luce, F. Kremer, D. F. Sanchez, Z. E. Fabrim, S. Reboh, F. C. Zawislak and P. F. P. Fichtner; *MRS Online Proceedings Library*, **1308**, mrsf10-1308-dd06-02 (2011)
- [Marion1995] J. B. Marion and S. T. Thornton; *Classical dynamics of particles and systems*. 4th ed. Saunders College Publishing (1995)
- [Mayer2010] J. W. Mayer and M. Nastasi; *Ion implantation and synthesis of materials*. Springer (2010)
- [Mazzone1996] A. M. Mazzone; *Phys. Rev. B* **54**, 8 (1996)
- [Mei2007] Q. S. Mei and K. Lu; *Prog. Mat. Sci.* **52**, 1175 (2007)
- [Morioka2011] C. Morioka, K. Shimazaki, S. Kawakita, M. Imaizumi, H. Yamaguchi, T. Takamoto, S.-I. Sato, T. Ohshima, Y. Nakamura, K. Hirako and M. Takahashi. *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 825–833 (2011)
- [Nanda2009] K. K. Nanda. *Pram. J. Phys.* **72**, 4 (2009)
- [Nichols1969] F. A. Nichols; *J. Nucl. Mater.* **30**, 143-165 (1969)

- [Omi2009] H. Omi, H. Kageshima, T. Kawamura, M. Uematsu, Y. Kobayashi, S. Fujikawa, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima and J. Matsui. *Phys. Rev. B* **79**, 245319 (2009)
- [Patnaik2002] P. Patnaik; *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill (2002)
- [Pawlow1909] P. Z. Pawlow; *Phys. Chem.*, v. **65** (1909)
- [Pennycook2011] S. J. Pennycook and P. D. Nellist; *Scanning transmission electron microscopy - Imaging and analysis*, Springer (2011)
- [Polman2008] A. Polman; *Science* **322**, 868-869 (2008)
- [Porter1992] D. Porter and K. E. Easterling; *Phase transformations in metals and alloys*, 2 Ed., Chapman & Hall, Londres (1992)
- [Raj2008] B. Raj, M. Vijayalakshmi, P. R. Vasudeva Rao and K. B. S. Rao; *MRS Bulletin* **33**, 327-337 (2008)
- [Raj2009] A. Raj, S. Gautam and J. M. Howe; *J. Mater. Sci.* **44**, 601 (2009)
- [Rajesh2005] C. Rajesh, C. Majumder, M. G. R. Rajan and S. K. Kulshreshtha; *Phys. Rev. B* **72**, 235411 (2005)
- [Ramjauny2010] Y. Ramjauny, G. Rizza, S. Perruchas, T. Gacoin and R. Botha; *J. Appl. Phys.* **107**, 104303 (2010)
- [Reimer2008] L. Reimer and H. Kohl; *Transmission electron microscopy – Physics of image formation*, 5th ed, Springer (2008)
- [Ridgway2011] M. C. Ridgway, R. Giulian, D. J. Sprouster, P. Kluth, L. L. Araujo, D. J. Llewellyn, A. P. Byrne, F. Kremer, P. F. P. Fichtner, G. Rizza, H. Amekura and M. Toulemonde; *Phys. Rev Lett.* **106**, 095505 (2011)
- [Rizza2007a] G. Rizza, Y. Ramjauny, T. Gacoin, L. Vieille and S. Henry; *Phys. Rev B* **76**, 245414 (2007)
- [Rizza2007b] G. Rizza, H. Chevery, T. Gacoin, A. Lamasson and S. Henry; *J. Appl. Phys.* **101**, 014321 (2007)
- [Sanchez2011] D. F. Sanchez, F. P. Luce, Z. E. Fabrim, M. A. Sortica, P. F. P. Fichtner and P. L. Grande; *Surf. Sci.* **605**, 654-658 (2011)
- [Schroeder1991] H. Schroeder and P. F. P. Fichtner; *J. Nucl. Mater.* **179-181**, 1007 (1991)
- [Sheng1996] H. W. Sheng, G. Rent, L. M. Peng, Z. Q. Hu and K. Lu; *Philos. Mag. Lett.* **73**, 4 179-186 (1996)
- [Sheng1998] H. W. Sheng, K. Lu and E. Ma; *Acta Mater.* **46**, 14 5195-5205 (1998)

- [Shvartsburg2000] A. A. Shvartsburg and M. F. Jarrold; *Chem. Phys. Lett.* **317**, 615-618 (2000)
- [Toulemonde2004] M. Toulemonde, C. Trautmann, E. Balanzat, K. Hjort and A. Weidinger; *Nucl. Instrum. Meth B* **216**, 1–8 (2004)
- [Tyler1980] S. K. Tyler and P. J. Goodhew; *J. Nucl. Mater.* **92**, 201-206 (1980)
- [Wang2009] Y. Wang and M. Nastasi; *Handobook of modern ion beam analysis*. 2^{ed}, Materials Research Society (2009)
- [Watanabe2004] T. Watanabe, K. Tatsumura and I. Ohdomari; *Appl. Surf. Sci.* **237**, 125-133 (2004)
- [Williams2009] D. B. Williams and C. B. Carter; *Transmission electron microscopy - A textbook for materials science*, Springer (2009)
- [Wirth2011] B. D. Wirth, K. Nordlund, D. G. Whyte and D. Xu; *MRS Bulletin* **36**, 216-222 (2011)
- [Yano1994] K. Yano, T. Ishii, T. Hashimoto, T. Kobayashi, F. Murai and K. Seki; *IEEE Trans. on Elec. Dev.* **41**, 9 1628-1638 (1994)
- [Ziegler1985] J. F. Ziegler, J. P. Biersack and U. Littmark; *The stopping and range of ions in solids*, New York: Pergamon (1985)
- [Ziegler2003] J. F. Ziegler and J. P. Biersack; *Stopping and range of ions in matter: SRIM*, <http://www.srim.org/> (2003)

Anexo I

Atividades complementares

Curso

Fundamentos y Aplicaciones de Microscopías Avanzadas (SEM-TEM-SPM)

Carga horária: 160h

Escuela José A. Balseiro - Centro Atómico Bariloche

Bariloche – Argentina (13/10/2008 a 07/11/2008)

Doutorado Sanduíche

Título do projeto: Síntese e modificação de nanopartículas por feixes iônicos: estudos “*in-situ*”

Orientador: Dr. Erwan Oliviero

Centre de Spectrométrie Nucléaire et de Spectrométrie de Masse - CSNSM

Université Paris-Sud 11 - CNRS - IN2P3, Orsay, França

Bolsista CNPq modalidade SWE (20/09/2011 a 30/03/2012)

Participação em eventos

11th International Conference on Advanced Materials

Rio de Janeiro – Brasil (20/09/2009 a 25/09/2009)

Poster - *SiO₂/Si interface nanostructuring by co-diffusion of Pb and Se*

10th Inter-American Congress of Electron Microscopy – CIASEM

Rosario – Argentina (25/10/2009 a 28/10/2009)

Poster - *Effects of Pb, Se and Cd ion implantation in SiO₂/Si substrate*

17th International Conference on Ion Beam Modification of Materials

Montréal – Canada (22/08/2010 a 27/08/2010)

Poster - *Formation of planar arrangements of Pb nanoparticles at SiO₂/Si (001) interfaces*

2010 MRS Fall Meeting

Boston – USA (29/11/2010 a 03/12/2010)

Oral - *Formation of dense and aligned planar arrangements of Pb nanoparticles at silica/silicon interface*

20th International Conference on Ion Beam Analysis

Itapema – Brasil (10/04/2011 a 15/04/2011)

Poster - *Low temperature aging effects on the nucleation of Pb nanoparticles in silica*

X Encontro da SBPMat

Gramado - RS (25/09/2011 a 29/09/2011)

Poster - *Silica/silicon interface nanostructuration via ion beam synthesis*

18th International Conference on Ion Beam Modification of Materials

Qingdao - China (02/09/2012 a 07/09/2012)

Oral - *On the coarsening mechanisms of Pb nanoparticles in silica: Ostwald ripening versus migration and coalescence.*

Anexo II

Publicações

F. P. Luce, F. Kremer, S. Reboh, Z. E. Fabrim, D. F. Sanchez, F. C. Zawislak and P. F. P. Fichtner; *J. Appl. Phys.* **109**, 014320 (2011)

F. P. Luce, F. Kremer, D. F. Sanchez, Z. E. Fabrim, S. Reboh, F. C. Zawislak and P. F. P. Fichtner; *MRS Online Proceedings Library*, **1308**, mrsf10-1308-dd06-02 (2011)

D. F. Sanchez, F. P. Luce, Z. E. Fabrim, M. A. Sortica, P. F. P. Fichtner and P. L. Grande; *Surf. Sci.* **605**, 654-658 (2011)

F. Kremer, F. P. Luce, Z. E. Fabrim, D. F. Sanchez, R. Lang, F. C. Zawislak and P. F. P. Fichtner; *J. Phys. D: Appl. Phys.* **45** 095304 (2012)