

Universidade Federal do Rio Grande do Sul

Programa de Pós Graduação em Física

Tese de Doutorado

Caracterização do arranjo estrutural de sistemas enterrados de nanopartículas pela técnica de MEIS

Dario Ferreira Sanchez

Trabalho de tese de doutoramento apresentada ao Curso de Pós-Graduação em Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

Orientador:

Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

Co-orientador:

Prof. Dr. Pedro L. Grande

Porto Alegre

2013

Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico - CNPq

AGRADECIMENTOS

Agradeço a todos aqueles que, de alguma forma, direta ou indiretamente, contribuíram para a realização deste trabalho, principalmente

Aos meus pais, Juan e Renate, pelo apoio incondicional;

Aos meus orientadores Paulão e Pedro, pela paciência e dedicação com que tem me orientado ao longo dos últimos anos;

À CNPq pela bolsa de doutorado;

Ao prof. Dr. Guinther Kellerman, pelo auxílio e ensinamentos sobre técnicas de análise e teoria de GISAXS;

Ao Dr. Denis Jalabert, pela convite para realização de estágio em seu laboratório, onde tive a oportunidade de aprender diferentes técnicas de análise por MEIS, em Grenoble, França;

Ao Dr. Dae-Won Moon, pela oportunidade e convite de participação em trabalhos desenvolvidos por seu grupo na Coréia do Sul;

Ao LNLS pelos períodos concedidos para os experimentos de GISAXS;

Ao Laboratório de Implantação Iônica pelo suporte e estrutura oferecida, especialmente aos técnicos Borba, Eder, Kovalick e Miro e ao engenheiro Agostinho;

Aos respectivos organizadores pelo apoio para a participação das escolas HERCULES-2012, realizada nas cidades de Grenoble e Paris, na França, e Villigen, na Suíça, e da *Segunda escuela de materiales nanoestructurados: Caracterización mediante el empleo de luz de sincrotrón* - 2010, na cidade de La Plata, Argentina;

Ao colega David P. Gervais, doutorando do INSA em Lyon, e aos seus pais, Anica e Robert, pelo apoio recebido durante minha estadia em Grenoble;

Aos colaboradores: professores do Instituto de Física da UFRGS Daniel, Gustavo e Agenor, ao prof. J. Kennedy e seu orientando J. Leveneur do GNS - Nova Zelândia, ao prof. Fernando Cometto da Universidad Nacional de Cordoba;

Aos meus colegas da laboratório Flávia, Felipe, Zacarias, Maurício, Gabriel, Masahiro, Tiago, Lucio, Cristiane, Frâncio, Lais e Mariana, pela colaboração e discussões de trabalhos e companheirismo;

À Lyrinha por ter alegrado a minha vida;

Aos colegas da Housing pela amizade e apoio recebido em um momento tão decisivo de minha vida.

ABSTRACT

Planar set of nanoparticles (NPs) buried into a solid matrix have attracted great interest both in nanoscience and nanotechnology fields, due to their physical properties, such as the plasmonic and magnetic ones. The NPs systems properties are strongly dependent on the size and its dispersion, shape, areal number density and spatial order of the NP set, as well as on their local stoichiometry. Understanding and characterizing these kind of systems calls for dedicated microstructural and compositional characterization tools, among which Medium Energy Ion Scattering (MEIS) technique is an interesting candidate for this purpose. MEIS is an ion beam characterization technique capable to determine, with subnanometric depth resolution, elemental composition and concentration-depth profiles in thin films. Also, MEIS measurements were recently used as an additional tool for the characterization of shape, composition, size distribution and stoichiometry of NPs systems exposed at the surface, and also to determine the depth distributions of different elements into a single NP. However, the employment of MEIS in the investigation of nanostructured systems is not well understood yet, and, before the present work, there was a complete lack of references on the investigation of buried nanostructures by MEIS. Through the use of a Monte Carlo simulation and fitting software developed by our group, namely the PowerMEIS, which can take into account any geometrical shape, size distribution, spatial correlation and stoichiometry of the nanostructures and also the asymmetry of the energy loss-distribution, we have explored the MEIS potentiality to investigate 2-dimensional nanostructured systems embedded in matrices. The present work shows the capability of the MEIS analysis combined with complementary techniques such as Transmission Electron Microscopy (TEM) and Grazing Incidence Small-angle X-ray Scattering (GISAXS), by investigating several systems, namely: (i) condensed arrangements of Pb NPs located under a silica layer at SiO₂/Si interface, investigated through MEIS, TEM and GISAXS analysis. Only by MEIS, there is no sensitivity to the NPs' shape and also important straggling and multiple scattering effects are observed. Combining TEM and GISAXS, the NPs microstructural properties were determined. The results' differences obtained from each of these two techniques were better understood through the combined analyses of MEIS and scanning TEM (STEM) with a High-Angle Annular Dark-Field (HAADF) detector, which allowed to obtain high-Z contrast images. Only combining standard TEM, GISAXS and MEIS techniques can lead one to an unrealistic result (Pb NPs + Pb atoms diluted into the SiO₂), instead of bimodal NPs system, with also a low

number density of bigger and more elongated NPs; (ii) a planar set of spherical Au NPs into the SiO₂ where it also are obtained not only the NPs features themselves, through the TEM and GISAXS analysis, but also the Au distribution into the SiO₂ matrix in the NPs' neighborhood; (iii) a planar set of Fe@Fe_xSi_yO_z core@shell NPs near the surface embedded into a SiO₂ matrix, where the NPs morphological features were characterized through TEM observations, and the shell stoichiometry was obtained combining the TEM results with the MEIS analysis. The TEM+MEIS analysis' results were compared to the depth profiling of the Fe chemical state characterized through energy-resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy (XPS). As a non-destructive technique which allows to probe both the surface or deeper (few tens of nm's) into the material, the use of MEIS opens new perspectives for the study of planar set of NPs embedded into solid matrix solid by *in situ* investigations, in the course of a particular process, such as irradiation or annealing.

RESUMO

Arranjos planares de nanopartículas (NPs) enterrados em matriz sólida tem atraído grande interesse tanto nas áreas de nanociência quanto nas de nanotecnologia, devido às suas propriedades físicas, tais como plasmônicas e magnéticas. As propriedades destes sistemas de NPs são fortemente dependentes do tamanho e da sua dispersão, forma geométrica, densidade areal de número e ordenamento espacial do conjunto de NPs, bem como de sua estequiometria local. Compreender e caracterizar este tipo de sistemas exige técnicas de caracterização microestrutural e de composição, entre as quais espalhamento de íons com energias intermediárias (MEIS) surge como uma candidata interessante para esta finalidade. MEIS é uma técnica de caracterização por feixe de íons capaz de determinar, com resolução em profundidade subnanométrica, perfis de concentração e composição elementar em filmes finos. Além disso, recentemente experimentos de MEIS foram usados como uma ferramenta adicional para a caracterização da forma, distribuição de tamanhos e de estequiometria de sistemas de NPs expostos à superfície, e também para a determinação da distribuição elementar em função da profundidade numa única NP. No entanto, o emprego de MEIS na investigação de sistemas nanoestruturados ainda não é bem compreendido, e, antes da realização do presente trabalho, não haviam referências sobre a investigação de nanoestruturas enterradas por MEIS. Através do uso de um software de simulação Monte Carlo desenvolvido pelo nosso grupo, o PowerMEIS, com a qual pode se levar em consideração qualquer forma geométrica de NP, distribuição de tamanhos, a correlação espacial e estequiometria das nanoestruturas e também a assimetria da distribuição de perda de energia dos íons, exploramos a potencialidade do emprego de MEIS na investigação de sistemas planares de nanoestruturas embebidas numa matriz sólida. No presente trabalho é mostrada a capacidade da análise MEIS combinada com técnicas complementares, tais como a microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e espalhamento a baixo ângulo de raios-X com incidência rasante (GISAXS), por meio da investigação de vários sistemas-modelo, a saber: (i) arranjos planares de NPs de Pb enterrados sob uma camada de sílica na interface SiO_2/Si , investigados através da análise combinada de MEIS, TEM e GISAXS. Apenas por MEIS não é observada sensibilidade à forma geométrica das NPs e, importantes efeitos de *straggling* e espalhamentos múltiplos foram observados. Através da análise combinada de TEM e GISAXS as propriedades microestruturais das NPs foram determinadas. As diferenças dos resultados obtidos a partir destas duas técnicas foram melhor compreendidos através das análises com-

binadas de MEIS e TEM no modo varredura (STEM) detector anular em alto ângulo em campo escuro (HAADF), que permite obter imagens com contraste Z. Somente combinando TEM padrão, GISAXS e MEIS pode levar a um resultado não realístico (NPs de Pb + átomos de Pb misturados no SiO₂), ao invés de um sistema bimodal NPs, com baixa densidade areal de número de NPs maiores e mais alongados; (ii) arranjos planares de NPs esféricas de Au em SiO₂, onde foram obtidos não somente as propriedades microestruturais da NPs propriamente por meio da análise de TEM e GISAXS, mas também a distribuição de Au na matriz de SiO₂ nas vizinhanças das NPs; (iii) um conjunto planar de NPs do tipo caroço/casca de Fe/Fe_xSi_yO_z próximas à superfície embebidas em matriz de SiO₂, onde as características morfológicas das NPs foram caracterizadas por meio de observações TEM, e a estequiometria local da casca foi obtida combinando MEIS com os resultados da análise de TEM. A análise TEM+MEIS foi comparada com o perfil de profundidade do estado químico do Fe obtido por espectroscopia de fotoelétrons (XPS) em função da energia. Como uma técnica não-destrutiva que permite investigar tanto a superfície quanto profundidades de até algumas poucas dezenas de nanômetros de um material, o uso de MEIS abre novas perspectivas para o estudo de arranjos planares de NPs embebidas em matriz sólida por investigações *in situ*, no curso de um determinado processo, tal como a irradiação ou tratamento térmico.

Sumário

Agradecimentos	ii
Abstract	iii
Resumo	v
1 Introdução	1
2 Análises e Técnicas Experimentais	11
2.1 Análise de Materiais com Feixe de Íons	11
2.1.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) . . .	14
2.1.2 Espalhamento de Íons com Energias Intermediárias (MEIS) . .	15
2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão	19
2.3 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo com Incidência Rasante . .	21
3 Sistemas planares e enterrados com nanopartículas não esféricas	24
3.1 Primeiro caso de estudo	25
3.2 Segundo caso de estudo	34
4 Sistemas planares com nanopartículas esféricas embebedas em matriz não homogênea	51
5 Estudo de sistema planar com nanopartículas de estrutura casca/caroco próximas à superfície	61

<i>SUMÁRIO</i>	viii
6 Conclusões e Perspectivas	69
6.1 Conclusões	69
6.2 Perspectivas	72
A Publicações	74
B Participação em Cursos e Eventos	75
B.1 Cursos	75
B.2 Eventos	76
B.3 Outras Participações Diversas	76
Bibliografia	78

Capítulo 1

Introdução

Nanomateriais caracterizam-se por apresentar pelo menos uma de suas dimensões em escala nanométrica, aproximadamente no intervalo entre 1 e 100 nm. Nanopartículas (NPs) são nanomateriais com as 3 dimensões em escala nanoscópica. Suas propriedades podem começar a diferir bastante das dos materiais massivos quando suas dimensões se tornam próximas ou menores do que as dos comprimentos de onda das excitações coletivas pertinentes. Assim, propriedades ópticas, magnéticas e elétricas são afetadas e tendem a variar monotonicamente com o tamanho das NPs. Também, a alta razão área/superfície pode tornar as NPs muito mais reativas quimicamente. O Au no estado massivo é um exemplo: este é considerado um material inerte, recebendo até mesmo a denominação de *metal nobre*. Contudo na forma de NPs torna-se bastante reativo e se comporta como um excelente catalizador para ser empregado na oxidação do CO em motores de combustão interna.

Materiais com sistemas de arranjos planares de NPs embebidas em matriz sólida em regiões próximas à superfície possuem aplicação nas áreas de plasmônica [1, 2, 3, 4] e magnetismo [4, 5, 6, 7, 8, 9, 10]. Para ambas as aplicações, as propriedades físicas destes sistemas podem apresentar forte dependência com o **tamanho e dispersão em tamanho, forma geométrica, ordenamento espacial, composição estequiométrica e densidade de número de NPs por área** (ρ_A). Somando-se a estas propriedades, a **distribuição em profundidade** é um fator de muita importância a ser caracterizado para otimizar suas aplicações. De modo geral, entender a dependência das propriedades físicas desse tipo de sistema com os tamanhos, formas e características do arranjo espacial do sistema de NPs é fundamental para poder planejar a síntese destes materiais e tentar controlar e ajustar sua funci-

onalidade, aprimorando assim suas aplicações nas mais diversas áreas. Algumas das técnicas mais comuns de síntese desse tipo de sistema dependem de processos como, por exemplo, deposição física e/ou química e implantação iônica. No entanto, todas essas técnicas apresentam problemas relacionados com a seletividade e dispersão de valores dos parâmetros físicos que caracterizam o sistema.

Neste sentido, o desenvolvimento ou aprimoramento de técnicas de caracterização é muito importante. Uma caracterização estrutural detalhada de sistemas de NPs é um problema complexo e necessariamente requer uma combinação de diferentes técnicas experimentais. O problema pode se tornar ainda mais complexo quando se trata de um sistema de NPs enterradas em matriz sólida [11, 12].

Dentre as técnicas que permitem obter algumas destas informações estruturais, existe o espalhamento de íons com energias intermediárias (*medium energy ion scattering* - MEIS), a qual permite determinar, com uma resolução subnanométrica, a composição elementar e concentração em função da profundidade de filmes finos. Recentemente, a análise de medidas de MEIS ainda foi utilizada como ferramenta complementar de caracterização de NPs localizadas na superfície de substratos sólidos. Trata-se da determinação de forma geométrica, composição elementar, distribuição de tamanhos e estequiometria de sistemas de nanopartículas (NPs) de Au [13, 14] e Pt-Rh [15], assim como de pontos quânticos (*quantum dots* - QDs) do tipo caroço/casca de CdSe/ZnS [16] e InAs/GaAs [12]. Outra promissora aplicação de MEIS é a determinação, em função da profundidade, dos perfis de concentração de elementos de uma única NP [17].

Este trabalho de tese nasceu como um projeto de cooperação no âmbito do Laboratório de Implantação Iônica, entre os grupos dos Profs. Paulo F. P. Fichtner e Pedro L. Grande. O grupo liderado pelo prof. Paulo Fichtner vem estudando há alguns anos processos de síntese e evolução microestrutural de sistemas de arranjos planares de NPs enterradas, submetidos a tratamentos térmicos e irradiações (processos *in-situ* e *ex-situ*). Em particular, a análise *in-situ* da formação e evolução microestrutural de sistemas de NPs submetidas a tratamentos térmicos e irradiação é uma alternativa muito vantajosa para a compreensão dos fenômenos básicos controlando o processo. Isto motivou a interação com o grupo do prof. Pedro Grande, que vem aprimorando a técnica de MEIS no sentido de aplicá-la na caracterização microestrutural de sistemas de NPs, abrangendo assim os principais parâmetros como forma geométrica, tamanho, distribuição de tamanhos e composição estequiométrica. Assim, com o intuito de criar um método no qual seja possível analisar, através de

simulação computacional, qualquer geometria de sistemas NPs, foi criado o software de simulação Monte Carlo PowerMeis, cuja aplicação vem sendo validada através da análise de sistemas de NPs suportadas expostas à superfície [13, 18, 16].

A técnica de MEIS também é compatível com o desenvolvimento de estudos *in-situ*, envolvendo implantação e irradiação iônica intercaladas com medidas, bem como aquecimento de amostras. Contudo, principalmente para o caso de NPs enteradas dentro de um substrato, o esforço para desenvolver a infraestrutura necessária às medidas *in-situ* só faz sentido se for possível esclarecer quais são os limites de informação que a técnica de MEIS pode proporcionar em função da espessura do substrato recobrando as NPs. Assim, o intuito deste trabalho é investigar as potencialidades do emprego da técnica MEIS na investigação deste tipo de sistema, estudo este que deve ser realizado com o confronto das caracterizações via MEIS com outras técnicas independentes bem estabelecidas na comunidade científica, tanto para validação do MEIS para o fim quanto para entender melhor as vantagens e limitações de cada técnica.

Com este intuito, apresenta-se neste trabalho um estudo sistemático onde medidas MEIS e sua interpretação com o uso do PowerMEIS serão discutidas através de comparações com medidas independentes feitas por microscopia eletrônica de transmissão, por espalhamento de raios-X a baixo ângulo com incidência rasante, espectrometria de restroespalhamento Rutherford e espectroscopia de fotoelétrons. Este estudo visa explorar quais são as capacidades das medidas de MEIS para a caracterização de sistemas planares de NPs embebidas em matriz sólida, tais como forma geométrica, tamanho e dispersão em tamanho, composição local, ρ_A e função correlação de pares da posição das nanoestruturas.

Para melhor fundamentar as potencialidades da técnica de MEIS, apresenta-se a seguir o estado da arte na investigação destas características microestruturais por meio de uma breve descrição de diversas técnicas utilizadas para tal fim.

Técnicas de caracterização de sistemas de nanopartículas: o estado da arte

Nos últimos anos, tem sido apresentados alguns trabalhos de revisão sobre a investigação das características estruturais e microestruturais de sistemas de arranjos planares de nanoestruturas, tais como forma geométrica, tamanho e distribuição em tamanhos, mapeamento químico e elementar, ordenamento. O artigo de revisão de

G. Renaud *et. al.* [11] enfoca a aplicação da técnica de espalhamento de raios-X a baixo ângulo com incidência rasante (GISAXS, do inglês *Grazing Incidence Small-Angle X-ray Scattering*) no estudo de arranjos planares. O trabalho de G. Biasiol e S. Heun [19] discorre sobre a investigação das características microestruturais, estruturais e composicionais de arranjos planares de pontos quânticos (Quantum Dots - QDs), onde ressalta a importância da análise combinada de distintas técnicas, tais como TEM, difração de raios-X (*X-Ray Diffraction* - XRD), XPS, microscopia de varredura de tunelamento (*Scanning Tunneling Microscopy* - STM), microscopia de força atômica (*Atomic Force Microscopy* - AFM) e MEIS. No entanto, o exemplo de aplicação de MEIS [12] apresentado neste trabalho de revisão não leva em consideração a análise da distribuição tridimensional da nanoestrutura.

O uso combinado de diferentes técnicas se faz necessário devido às limitações de cada uma delas, além da importância de se validar resultados obtidos com uma técnica específica com outra, independentemente dos princípios físicos envolvidos em cada uma delas. A seguir, resumam-se as principais características das técnicas mais comumente empregadas no estudo de sistemas de arranjos planares de nanoestruturas.

- **TEM:** Microscopia eletrônica de transmissão é possivelmente uma das técnicas mais utilizadas na investigação deste tipo de sistemas, apesar de se tratar de uma técnica destrutiva. Em grande parte, isto se deve à excelente resolução espacial (até próxima de 0,1 nm) e sensibilidade química e elemental. Uma outra grande vantagem é a possibilidade da observação direta no espaço real das nanoestruturas, não se fazendo necessário, em muitos casos a criação de modelos para o entendimento destas. No entanto, uma de suas maiores limitações é a estatística pobre que se consegue obter com esta, devido tanto ao trabalho e tempo (da ordem de dias) para preparar e analisar amostras, quanto às pequenas áreas e volumes que se consegue investigar, o que, no caso de sistemas de nanoestruturas, é apenas de algumas centenas de nm² à poucos μm² de amostras que, comumente, tem uma área da ordem de alguns mm². Outra dificuldade do TEM é a realização de experimentos *in-situ*, pelo afinamento das amostras que pode introduzir efeitos adicionais, assim como ao papel que pode ter o feixe de elétrons sobre a amostra.
- **GISAXS:** É uma técnica de especial interesse para estudo de propriedades microestruturais de sistemas planares de nanoestruturas. Apresenta grande

sensibilidade à forma geométrica, ao tamanho, à dispersão de tamanhos e à distribuição espacial das nanoestruturas, tratando-se de uma técnica com sensibilidade às flutuações eletrônicas. Uma dificuldade implícita na análise e interpretação de espectros de GISAXS se dá em casos de sistemas de grande densidade de número de nanoestruturas, que estejam fortemente correlacionados.

Uma medida de GISAXS fornece informação do sistema investigado no espaço recíproco, o que exige um modelamento do sistema para reconstrução do espaço real para a interpretação dos resultados. Por outro lado, por GISAXS pode-se obter informações representativas de toda a amostra, visto que as áreas analisadas são tipicamente de vários mm^2 . Mas, devido a isto, ao mesmo tempo que isto pode ser uma vantagem, quando estão presentes na amostra diferentes classes de nanoestruturas, o modelamento e a interpretação dos resultados podem ser muito complicada. Ainda, o fato de que a profundidade típica de penetração na matéria sem perda apreciável de intensidade é da ordem de micrômetros faz de GISAXS uma interessante técnica a ser empregada no estudo de nanoestruturas enterradas a até algumas poucas centenas de nanômetros, por ser não-destrutiva.

- **Difração de raios-X:** Possivelmente o uso mais popular da técnica de difração de raios-X seja a caracterização de tamanho médio de partícula através da análise da largura dos picos de difração. Tendo isto em conta, fica evidente que se trata de uma técnica sensível apenas à NPs cristalinas. Ainda, através da análise do mapeamento do espaço recíproco nas vizinhanças de uma reflexão de Bragg pode-se obter pequenas mudanças de composição e de tensionamento de rede dentro das partículas para o caso de NPs grandes (~ 100 nm) com pouca dispersão de forma e tamanho, e informações como tamanho, correlação lateral e vertical e composição química de pontos quânticos (*quantum dots* - QDs) [20, 21].

As características descritas no segundo parágrafo do item *GISAXS* são válidas para esta técnica também.

- **EXAFS:** A espectroscopia de estrutura fina estendida de absorção de raios-X (*extended x-ray absorption fine structure* - EXAFS) é uma técnica que vem sendo bastante utilizada na investigação de sistemas de NPs. Trata-se de uma técnica de caracterização de ordenamento atômico a curto alcance sensível ape-

nas às primeiras camadas de coordenação, com a qual é possível obter informação de distância dos primeiros vizinhos atômicos, natureza destes, número de coordenação e algumas propriedades térmicas como coeficiente de expansão térmica. Para o modelamento de um espectro de EXAFS se faz necessário ter um conhecimento prévio da estrutura esperada, que pode ser adquirido por técnicas complementares como difração de raios-X. Particularmente, no estudo de sistemas de NPs, é possível obter informações como tamanho e forma das NPs [22] combinando sua análise com TEM e/ou SAXS/GISAXS, fração amorfa e cristalina das NPs [23] juntamente com sua composição [24].

Porém, novamente aqui, as características descritas no segundo parágrafo do item *GISAXS* também são válidas para esta técnica. Ainda, o modelamento de dados experimentais de EXAFS pode ser bastante complexo, de modo a ser imprescindível a associação desta com outras técnicas de análise para o estudo de sistemas de NPs, devido à facilidade de obtenção de resultados não realísticos.

- **Espectroscopia de fotoelétrons** (*x-ray photoelectron spectroscopy* - XPS): Com XPS consegue-se uma resolução subnanométrica para composição química e elementar, mas apenas referente a regiões muito próximas à superfície, tipicamente no máximo até 20 nm. Vem sendo aplicada com sucesso na caracterização de NPs do tipo carcoço/casca, para obtenção da espessura da casca de Pd em NPs de Pt/Pd por exemplo [25]. Em princípio é possível obter resolução lateral subnanométrica também [26], porém são raros os trabalhos nos quais se leva em conta a forma geométrica das nanoestruturas na análise de XPS.
- **Microscopia de varredura de tunelamento e de força atômica**: Microscopia de varredura de tunelamento (*scanning tunneling microscopy* - STM) e de força atômica (*atomic force microscopy* - AFM) são técnicas de grande resolução lateral, da ordem de até 0,1 nm. Enquanto a primeira faz uso de correntes de tunelamento entre uma ponteira e a superfície da amostra quando próximos um do outro a cerca de alguns poucos ângstrons, a outra faz uso de interações eletrostáticas, forças de Van der Waals, de capilaridade, ou magnética entre estes dois componentes, o que torna AFM, ao contrário de STM, útil para a investigação de superfícies não condutoras também. Além do problema de baixa amostragem (visto que tipicamente as áreas analisadas são da ordem de

nanômetros), outra limitação destas técnicas é que tratam-se exclusivamente de caracterização de superfícies apenas.

- **MEIS:** Técnica com resolução subnanométrica, que vem sendo utilizada há poucas décadas para estudo de superfícies e filmes finos [27, 28]. Esta técnica é interessante para aplicação na investigação de composição elementar e concentração em função da profundidade de filmes finos, assim como de organização cristalina das primeiras camadas atômicas próximas da superfície. No últimos anos, alguns autores vem explorando esta técnica para o estudo de NPs na superfície [13, 16, 14, 15, 12], porém, até o momento da realização do presente trabalho não havia nenhum estudo explorando as potencialidades desta técnica para a investigação de sistemas nanoestruturados enterrados, embebidos em matriz sólida.

Contribuições do presente trabalho

Como exposto acima, fica claro que a técnica de MEIS apresenta algumas vantagens potenciais para a caracterização de sistemas NPs, bem como um grande potencial para o desenvolvimento de estudos *in-situ*. Neste trabalho, a principal questão é examinar como a análise de medidas MEIS pode contribuir para a caracterização de sistemas enterrados de NPs e quais são os limites de informação a serem obtidos em função da espessura da sobrecamada de substrato.

O uso do MEIS no estudo de sistemas nanoestruturados, enterrados ou não, envolve uma primeira etapa de modelamento das estruturas investigadas, onde se faz necessária a descrição destas estruturas modeladas em forma de matrizes, que são contidas em arquivos de entrada a serem lidos pelo PowerMEIS. Estas matrizes são descritas com maiores detalhamento no capítulo seguinte. Por exemplo, neste trabalho de tese apresenta-se o estudo de três sistemas distintos, sendo que para cada um destes foram desenvolvidos diferentes modelos para suas respectivas estruturas, com o auxílio de técnicas complementares como TEM e GISAXS. Para descrever estas estruturas em forma de matrizes foi necessário o desenvolvimento de softwares que gerem os arquivos que contenham estas matrizes. O planejamento tanto dos experimentos MEIS quando das simulações se faz com um conhecimento prévio de informações a respeito do material a ser estudado, através do emprego de técnicas auxiliares e dos parâmetros de síntese das amostras. A avaliação dos resultados das simulações dos espectros MEIS se faz, em parte, comparando estes com os espec-

tros experimentais, de modo a se buscar o melhor acordo possível entre os dados experimentais e simulados, o que se obtém refinando alguns parâmetros dos modelos (como tamanho, composição e forma da nanoestruturas por exemplo). Outra parte importante é avaliação dos resultados obtidos (basicamente as estruturas modeladas em questão com seus parâmetros refinados) com informações obtidas por técnicas como TEM e GISAXS. Esta análise define como os resultados das análises das medidas MEIS devem ser reavaliados e descritos de forma consistente com as informações gerais do sistema.

Nesta tese, apresenta-se o trabalho de investigação a respeito das potencialidades e limitações de técnica de análise MEIS com o uso do PowerMEIS na caracterização estrutural de três sistemas com arranjos planares de NPs embebidas em matriz de SiO_2 , onde se mostra a importância da análise combinada desse tipo de sistema com outras técnicas como, por exemplo, TEM, GISAXS, espectrometria de retroespalhamento rutherford (RBS, do inglês *Rutherford Backscattering Spectrometry*) e XPS. Na figura 1.1 são ilustrados estes sistemas, que se tratam (i) de um arranjo de NPs de Pb na interface Si/SiO₂, (ii) de NPs esféricas de Au e (iii) de NPs do tipo caroço/casca de $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

Cada um dos casos permite investigar diferentes aspectos do emprego de MEIS na investigação desse tipo de sistema, como tamanho (sistemas (i) e (ii)), forma (sistema (i)) e composição (sistema (iii)) por exemplo. Assim, este trabalho de tese está organizado como segue:

- No capítulo 2 é apresentada uma breve descrição das principais técnicas empregadas neste trabalho, a saber, RBS, MEIS, TEM e GISAXS.
- No capítulo 3, se apresenta o estudo realizado a respeito de dois sistemas de arranjos de NPs de Pb não esféricas, onde investigou-se a sensibilidade da análise por MEIS para com a forma geométrica; efeito de tamanho e distribuição em tamanho das NPs, assim como de ρ_A ; efeitos de distribuição de perda de energia (*straggling*) espalhamento múltiplo de íons no material, e também, se discutem as vantagens e limitações das técnicas empregadas, a saber, MEIS, TEM e GISAXS. Mostra-se como o não-cruzamento de informações obtidas por diferentes técnicas que envolvem diferentes princípios pode levar a uma interpretação errônea.
- No capítulo 4, onde se investigam sistemas de NPs de Au sintetizadas através de deposição por *sputtering*, discutem-se novamente as vantagens e limitações

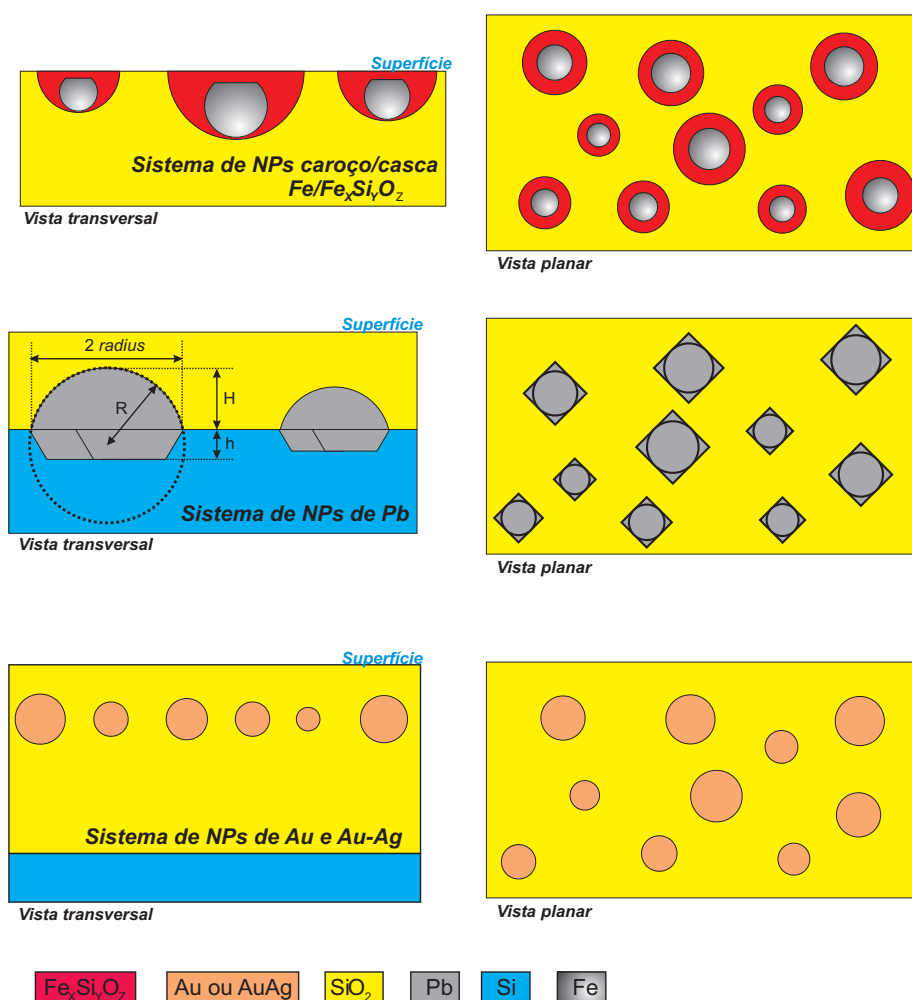


Figura 1.1: Ilustração dos sistemas planares de NPs embebidas em matriz de SiO_2 investigados no presente trabalho.

das técnicas empregadas combinadas (novamente MEIS, TEM e GISAXS) e, ainda, efeitos de tamanho e distribuição de tamanhos, assim como a presença de Au não nucleado em forma de NPs disperso no SiO_2 nas vizinhanças das NPs.

- No capítulo 5 apresenta-se o estudo de um sistema de NPs do tipo caroço/casca - $\text{Fe}/\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{O}_z$ em SiO_2 próximos à superfície, que envolve uma análise combinada das técnicas de MEIS, TEM e XPS, com as quais se conseguiu determinar a composição estequiométrica da casca. Ainda, através do resultado das análises de XPS correlacionou-se o estado de oxidação do Fe com a parte contida na casca e a parte de Fe contida no núcleo das NPs.

- No capítulo 6 apresentam-se as conclusões e perspectivas deste trabalho de doutoramento.
- Ainda, apresentam-se três anexos, sendo que no primeiro são anexados artigos e um capítulo de livro publicado, todos relacionados a este trabalho. No segundo, são descritos brevemente participações diversas durante o período do doutorado, como em escolas e conferências por exemplo. No último, descrevem-se brevemente alguns outros trabalhos de colaboração em andamento.

Capítulo 2

Análises e Técnicas Experimentais

Neste capítulo são apresentadas as principais técnicas de análise empregadas no trabalho. Para auxiliar o leitor pouco familiarizado, o capítulo tem por objetivo apresentar uma descrição sucinta das técnicas experimentais utilizadas no trabalho, com ênfase na técnica de MEIS, dado que o foco do presente trabalho é explorar a potencialidade desta técnica na caracterização de sistemas de nanoestruturas enterradas com distribuição espacial bidimensional. Outras técnicas também são descritas, uma vez que, como já citado anteriormente, o emprego de técnicas auxiliares é de grande importância num estudo desta natureza.

Visto que é apresentada aqui apenas uma breve descrição das técnicas, o leitor poderá recorrer a outras referências para um maior aprofundamento, a saber, a respeito de *análise de materiais com feixe de íons* [29], *microscopia eletrônica de transmissão* [30] e *espalhamento de raios-X a baixo ângulo com incidência rasante* [11, 31].

2.1 Análise de Materiais com Feixe de Íons

No presente trabalho foram utilizadas duas técnicas de espalhamento de íons, que serão descritas nesta seção. São estas a Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (*Rutherford Backscattering Spectrometry* - RBS) e Espalhamento de Íons com Energias Intermediárias (*Medium Energy Ion Scattering* - MEIS). Estas duas técnicas de caracterização de materiais são poderosas ferramentas usadas para determinar a composição em função da profundidade e, para o caso de MEIS, também se obtém informações sobre a microestrutura. Um experimento tanto de MEIS como

de RBS consiste em incidir, sobre uma amostra de um material em estudo, um feixe monoenergético de íons de um elemento mais leve que o elemento a ser detectado da amostra, e medir-se os íons retroespalhados. O perfil de intensidade retroespalhada em função do ângulo e energia de retroespalhamento pode fornecer informações da proporção em que se apresenta um determinado elemento, e de como está distribuído dentro deste material. Usualmente, as energias dos feixes de íons utilizadas em RBS é da ordem de MeV , enquanto em MEIS é de 20 a 200 keV .

Ao se analisar tanto um espectro de RBS quanto de MEIS, para uma correta interpretação dos dados, é necessário um razoável conhecimento da interação de íons com a matéria. Assim, apresenta-se a seguir uma breve descrição de quatro conceitos principais envolvidos na descrição de íons com a matéria.

1. **Seção de choque de Rutherford para espalhamento elástico:** Imagine-mos uma situação hipotética onde se incida um feixe de íons de algum elemento leve de número atômico Z_1 e massa M_1 , sobre uma amostra composta de algum elemento leve com impureza de algum elemento muito pesado na superfície, com número atômico Z_2 e massa M_2 , onde deseja-se medir em que quantidade apresenta-se esse elemento pesado na superfície. Sendo que o que se mede é a quantidade (ou intensidade) de íons retroespalhados, é preciso descrever essa intensidade de retroespalhamento em termos da energia E de incidência do feixe e ângulo de espalhamento θ no referencial do laboratório. A grandeza que descreve essa intensidade denomina-se seção de choque de Rutherford diferencial, que pode ser descrita como

$$\left(\frac{d\sigma}{d\Omega}\right) = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{16\pi\epsilon_0 E}\right)^2 \frac{1}{\sin^4 \theta} \frac{\left[M_2 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}\right]^2}{M_2 \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}, \quad (2.1)$$

que usualmente assume valores suficientemente pequenos de modo que a maioria dos íons incidentes não sofrem este espalhamento elástico.

Inspecionando a equação 2.1 conclui-se que a intensidade retroespalhada é maior para os elementos presentes no material de maior número atômico, o que significa que, tanto as técnicas de MEIS e RBS são mais sensíveis na detecção de elementos mais pesados.

2. **Fator cinemático:** Os íons retroespalhados perdem energia na colisão elástica. Assim, define-se uma grandeza denominada de *fator cinemático*, K , como a razão entre a energia E_1 com a qual o íon de massa M_1 é retroespalhado pelo

alvo de massa M_2 e a energia E' de incidência do íon. Aplicando as leis de conservação de momento e energia da mecânica clássica, pode-se descrever K como

$$K(\theta, M_1, M_2) = \frac{E_1}{E'} = \left[\frac{M_1 \cos \theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \theta}}{M_1 + M_2} \right], \quad (2.2)$$

onde pode-se observar sua dependência com o ângulo de espalhamento θ e a massa M_2 do elemento espalhador também.

Agora, como num experimento de MEIS e RBS, mede-se a intensidade retro-espalhada do íon de massa M_1 em função de sua energia e inspecionando a equação 2.2, observa-se que a dependência da energia de detecção do íon retro-espalhado com a massa do elemento espalhador proporciona uma sensibilidade para com as espécies elementares presentes no material analisado.

3. **Poder de freamento:** Os íons que penetram o material sofrem perdas de energia por unidade de distância ao atravessarem o interior deste material por processos inelásticos, ou mesmo elásticos. Estas perdas de energia se devem à colisões com elétrons ou colisões atômicas de baixo ângulo, que são correlacionadas à *perdas de energia eletrônica* e *perdas de energia nuclear*, respectivamente. Como ilustrado no gráfico da figura 2.1, ocorre que as perdas de energia devido à interação dos íons com os núcleos só são significativas para baixas energias, tipicamente abaixo de 10 keV por núcleo.

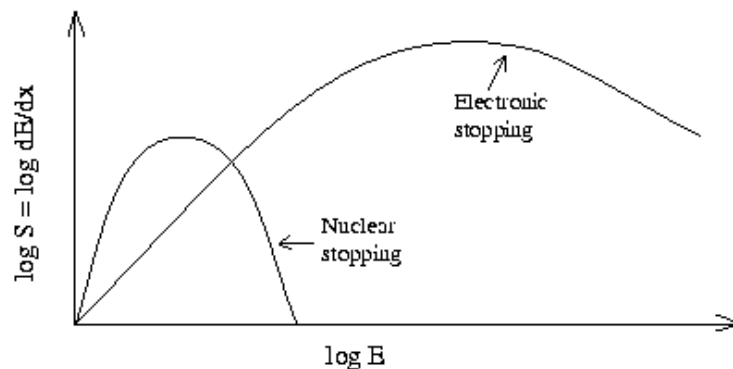


Figura 2.1: Ilustração de uma curva genérica do poder de freamento de íons na matéria.

Devido ao fato dos íons também sofrerem perdas de energia, muitas vezes não se pode associar a energia onde detecta-se um sinal de íons retroespalhados com uma determinada espécie elementar, considerando somente a equação 2.2,

pois este sinal pode ser resultado da soma de perda de energia elástica, descrita pela equação 2.2, e a perda de energia inelástica devida ao íon ter percorrido uma determinada espessura. Em outras palavras, o sinal presente no espectro medido referente a um determinado elemento não localizado na superfície do material analisado mas enterrado a uma certa profundidade, é detectado com energias menores pelo detector. Assim, tem-se uma sensibilidade para com os elementos presentes no material analisado, mas também à profundidade em que se encontram estes elementos.

4. **Distribuição de perda de energia:** Flutuações estatísticas na perda de energia dos íons ao atravessarem o interior de um material geram uma distribuição na perda de energia (*energy straggling*). Isto implica em uma limitação da resolução de massa e espessura destas técnicas, ou seja, há uma limitação do uso destas técnicas para a caracterização de elementos enterrados a grandes profundidades. Por exemplo, tipicamente não utiliza-se a técnica de MEIS na caracterização de profundidades maiores que algumas poucas dezenas de *nm*.

Para uma melhor visualização dos conceitos acima descritos é apresentada na ilustração da figura 2.2 uma visão esquemática de uma configuração experimental de uma medida de retroespalhamento de íons, onde é mostrado que a energia com que é detectado um íon retroespalhado é a energia E_0 do íon incidente subtraída a energia $\Delta E_{\text{espalh. elástico}}$ transferida na colisão elástica, que está relacionada à especificação elementar e das energias $\Delta E_{A, \text{entrada}}$, $\Delta E_{B, \text{entrada}}$, $\Delta E_{B, \text{saída}}$ e $\Delta E_{A, \text{saída}}$, perdidas por processos inelásticos ao atravessar a matéria, sendo que estas últimas podem fornecer a informação de como estão distribuídas as composições *A* e *B* na amostra analisada.

2.1.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

Tipicamente emprega-se no uso da técnica de RBS um feixe de íons com energia da ordem de 1 a 3 MeV e pequena massa (comumente utilizam-se feixes de prótons e partículas α), um detector semiconductor de estado sólido com uma resolução em energia típica para partículas α de 15 keV. Esta resolução em energia, considerando-se por exemplo o poder de freamento para um feixe de íons de He^+ com 2 MeV de energia, traduz-se em resolução em profundidade da ordem de 5 a 50 nm. Assim, nota-se que RBS não é uma técnica apropriada a ser empregada em

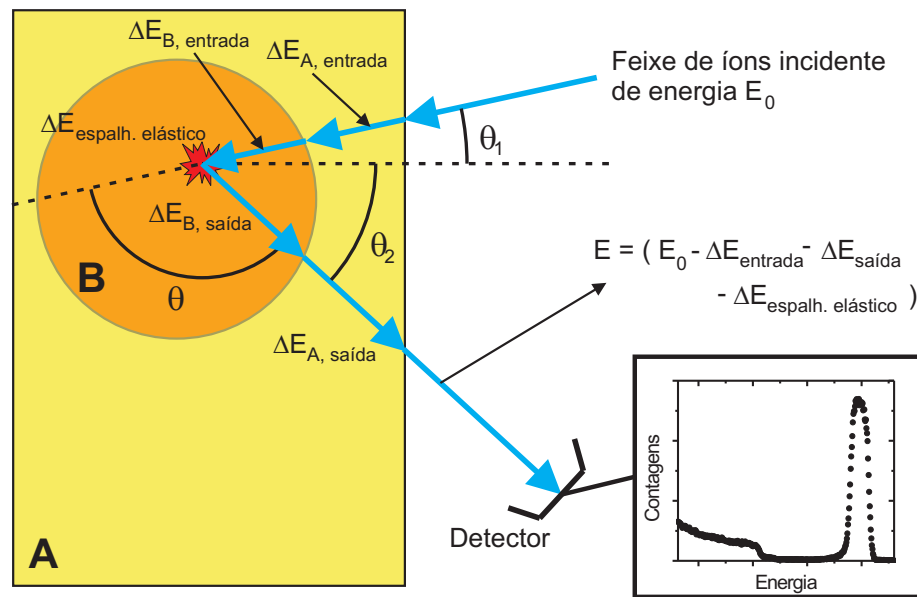


Figura 2.2: Esquema ilustrativo de uma configuração experimental de uma medida de retroespalhamento íons de um material heterogêneo composto pelas diferentes composições químicas/elementares *A* (em amarelo) e *B* (em laranja).

uma caracterização mais detalhada de sistemas nanoestruturados, porém, é muito útil como uma técnica auxiliar, pois RBS é uma técnica de rápido tempo de aquisição de simples análise para a determinação das quantidades totais de material presentes.

2.1.2 Espalhamento de Íons com Energias Intermediárias (MEIS)

Em MEIS, as energias típicas utilizadas dos feixes de íons são comumente da ordem de 100 keV, o que permite o emprego de um detector de maior resolução em ângulo e energia (resolução em energia aproximadamente 20 vezes maior) do que o utilizado em RBS. Devido aos altos valores do poder de freamento para grande parte dos materiais nessa faixa de energia de íons leves empregada, a resolução em profundidade do MEIS pode ser subnanométrica, o que torna esta técnica ideal para uma caracterização detalhada de nanoestruturas. E, como tipicamente adquire-se um espectro bidimensional em ângulo e energia, analisando a dependência do perfil de intensidade de íons detectados em função da energia para diferentes ângulos de espalhamento, pode-se determinar a forma geométrica das nanoestruturas presentes no material. Deste modo, pode-se empregar a técnica de MEIS na determinação da

distribuição elementar não somente em função da profundidade, como também na determinação da distribuição elementar tridimensional [13].

O detector utilizado em MEIS consiste em um analisador toroidal, onde duas placas toroidais são submetidas a uma tensão de aproximadamente 20 kV, criando um campo elétrico entre estas que cumpre a função de defletir os íons retroespalhados que emergem da amostra, de modo que íons de maior energia cinética são defletidos com menor intensidade que íons com energia cinética menor. Estes íons são capturados por uma placa de multicanais, criando uma cascata de elétrons, sendo que ao final desta placa estes elétrons são detectados por um detector sensível a posição. Este sistema é ilustrado na figura 2.3.

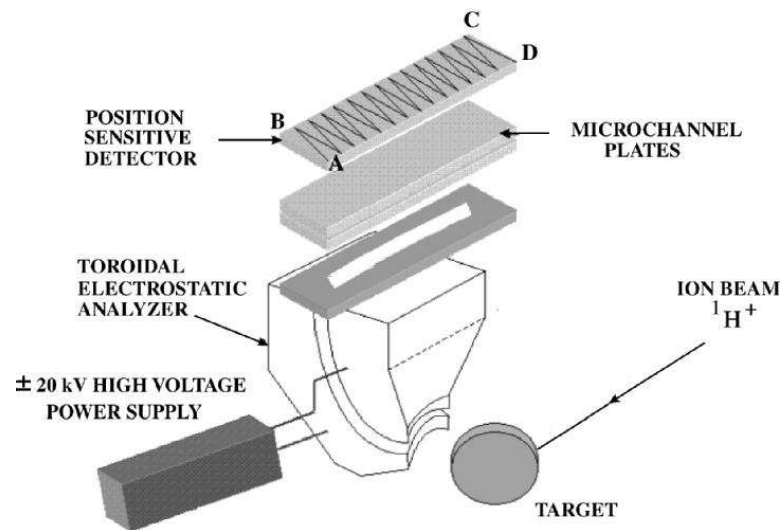


Figura 2.3: Ilustração do detector usado em MEIS.

Análise de nanoestruturas enterradas por MEIS

Tanto a técnica de RBS quanto a de MEIS tem sido utilizadas até poucos anos atrás apenas na análise de filmes, sendo que existem alguns softwares disponíveis para esse fim, tais como o SIMNRA [32] (simula MEIS e RBS), o RUMP [33] e o NDF [34], sendo que estes dois últimos não são próprios para simular espectros de MEIS. Com estes softwares é possível obter informações da amostra analisada tais como densidade ou espessura, composição e estequiometria do(s) filme(s). Também é possível modelar a amostra como um filme ou mesmo como multicamadas, não sendo possível modelar uma estrutura tridimensional.

No presente trabalho foi utilizado o software PowerMeis [13, 18]. Com o SIMNRA, modela-se um espectro de MEIS simulando um material virtual subdividindo-o em multicamadas, de modo a ajustar o espectro simulado com o experimental ajustando parâmetros de densidade, espessura e composição das diversas camadas. Já com o PowerMeis o modelamento do espectro se faz simulando uma amostra virtual a qual é dividida em multicamadas que, por sua vez, são subdivididas em cubos, podendo-se assim criar estruturas tridimensionais. Cada cubo é representado por um número inteiro, de modo que para cada número definem-se os seguintes parâmetros: composição, densidade, tamanho da aresta do cubo, *stragglng* de energia e poder de freamento sofrido pelo íon nesta composição. O exemplo de uma matriz composta por elementos de números inteiros está ilustrado na figura 2.4, na qual representa-se uma estrutura semi-esférica *construída* por cubos de número 1, que pode, por exemplo, representar uma nanopartícula semi-esférica de Au de raio igual a 2 nm se o tamanho da aresta do cubo for definida como igual a 2 Å. O número 0 usualmente é atribuído ao espaço vazio.

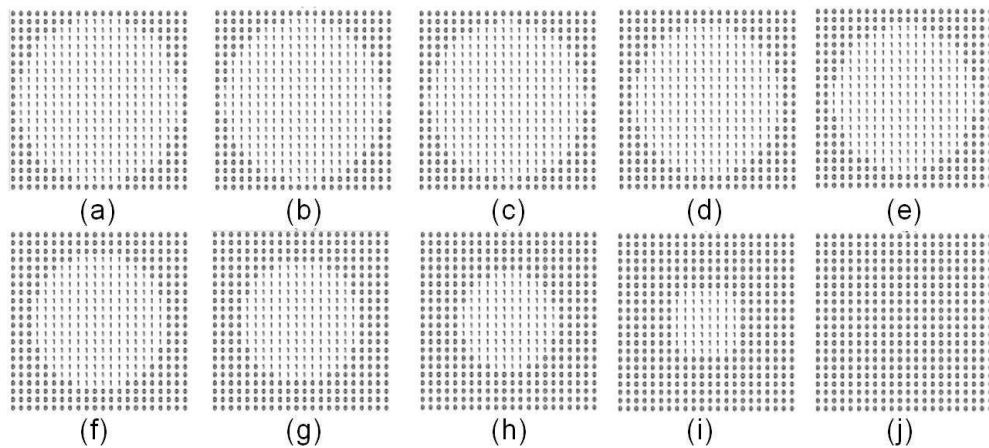


Figura 2.4: Ilustração do exemplo de uma matriz que representa uma estrutura de forma semi-esférica. A matriz é contruída de baixo para cima, assim, a primeira camada da estrutura acima é a figura (a), e a última é a (j).

A exemplo dessa matriz simples ilustrada na figura 2.4, podem-se criar matrizes mais complexas, contendo não apenas uma partícula, mas centenas, cada uma com tamanho e forma geométrica distinta, com diferentes composições. Pode-se criar, por exemplo, uma matriz composta por um sistema de centenas de nanopartículas esféricas do tipo casca/caroço que obedece a uma distribuição gaussiana de tamanhos. Ainda, o distanciamento entre as partículas pode ser definido de modo

a tratar-se de um sistema de partículas aleatoriamente distribuídas numa superfície ou interface, ou então de uma rede planar hexagonal compacta de NPs ou, ainda, de um sistema distribuído não num plano, mas num volume formando uma distribuição tridimensional. Um exemplo de uma configuração com a qual se pode simular um espectro MEIS com o PowerMeis é ilustrado na figura 2.5. Outros exemplos podem ser vistos na figura 1.1, onde ilustram-se os sistemas planares de NPs enterradas estudados no presente trabalho.

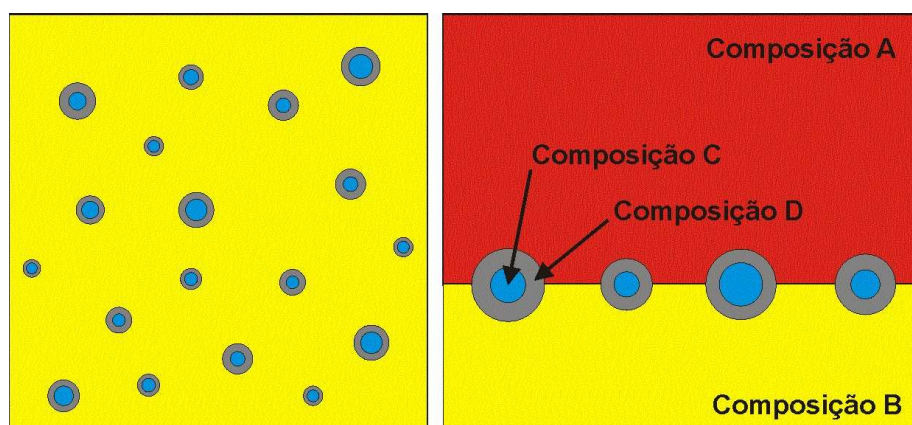


Figura 2.5: Ilustração de uma configuração com a qual se pode simular um espectro MEIS com o PowerMeis, em que trata-se de um sistema de partículas do tipo caroço/casca (casca de composição D e caroço de composição C) com dispersão em tamanhos, enterrada numa interface Composição A/Composição B. A figura da esquerda representa uma vista planar e a figura da direita representa uma vista transversal.

O PowerMeis não cria nenhuma destas matrizes que podem representar materiais nanoestruturados, apenas lê estas matrizes compostas de números inteiros e as informações associadas a estas, além, é claro, de informações como natureza do íon, energia do feixe de íon utilizada, geometria e resolução do experimento. Cabe ao usuário criar estas matrizes; e maior será a complexidade envolvida nesse processo quanto maior a complexidade das estruturas a serem analisadas.

Para o desenvolvimento do presente trabalho, todas as matrizes utilizadas como dados de entrada no PowerMeis para simular os espectros MEIS medidos das nanoestruturas estudadas foram geradas por algoritmos escritos em código Fortran90.

2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão

No estudo de materiais com sistemas de nanoestruturas/nanopartículas, microscopia eletrônica de transmissão (*Transmission Electron Microscopy* - TEM) é frequentemente a primeira técnica a ser utilizada na determinação de características microestruturais como distribuição de tamanhos, densidade de número e forma geométrica, sendo que consegue-se observar um detalhamento com resolução até sub-nanométrica, o que torna TEM uma ferramenta poderosa na caracterização desse tipo de sistemas. Porém, tipicamente a área inspecionada de uma amostra por TEM é da ordem de vários μm^2 de modo que não é possível, com uma única amostra por problema de amostragem, caracterizar com boa estatística a distribuição em tamanho de nanoestruturas dispersas numa matriz, sendo portanto conveniente combinar as observações por TEM com outras técnicas.

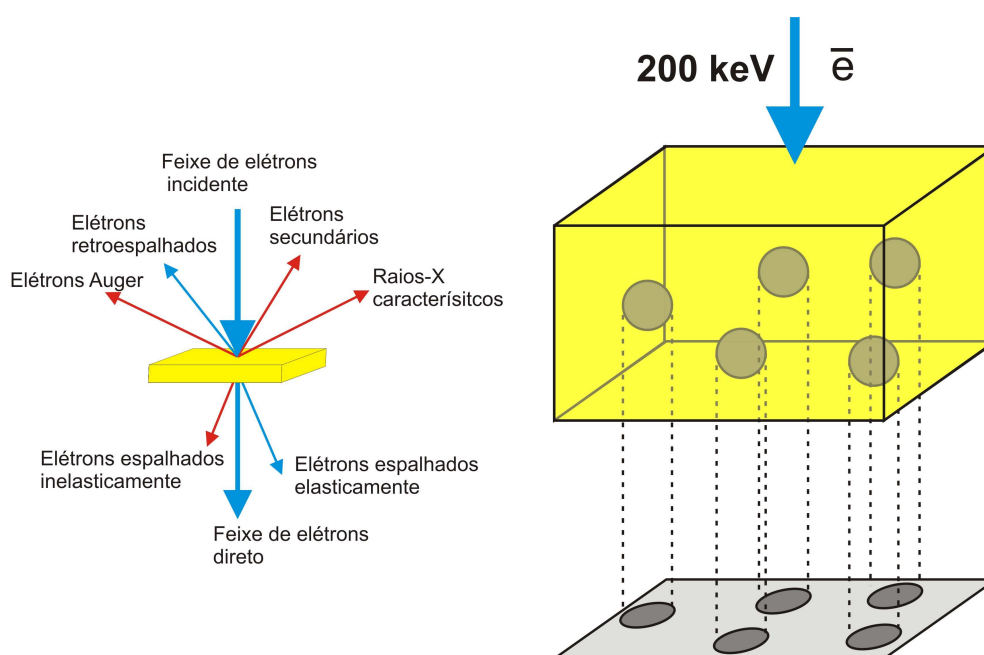


Figura 2.6: Esquema ilustrativo mostrando, à esquerda, efeitos causados por espalhamentos elásticos (ilustrado com flechas azuis na figura) e inelásticos (ilustrado com flechas vermelhas na figura). À esquerda, um feixe de elétrons de alta energia atravessando uma amostra composta por uma matriz leve (em amarelo) e nanopartículas esféricas da alta densidade mássica, e, após atravessarem o material, são detectados por um detector bidimensional sensível à posição onde é projetada a imagem da amostra (figura da direita).

Um microscópio eletrônico de transmissão consiste em um chamado “*canhão*

de elétrons”, ou, uma fonte de elétrons, que são em seguida acelerados usualmente com valores de energia tipicamente entre 80 e 300 keV, criando-se assim um feixe de elétrons cujo alinhamento é controlado por um conjunto de lentes magnéticas. Todo o sistema encontra-se no interior de uma coluna mantida em condição de alto vácuo, sendo que no final desta encontra-se a tela de observação onde é projetada a imagem, no espaço real (modo imagem) ou recíproco (modo difração), da amostra em análise. Como ilustrado na figura 2.6, um feixe de elétrons pode interagir com a matéria de modo a causar diferentes efeitos, basicamente devido aos espalhamentos elásticos (indicados com flechas azuis na figura) e inelásticos (indicados com flechas vermelhas na figura). Entre as interações elásticas, inclui-se o fenômeno de difração, onde o elétron se comporta como uma onda interagindo com diversos centros espalhadores (i.e. núcleos atômicos) e, portanto, tem sua trajetória definida pelas direções onde se dá interferência construtiva. Além disso, como onda, os elétrons interagem com o potencial médio do cristal, resultando em diferenças de fase entre frentes de onda que atravessam colunas de material com diferentes potenciais médios. Isto significa que a informação sobre a microestrutura do material depende do evento de interação predominante e pode ser ajustada pelas características do feixe incidente, inclinação da amostra e manipulação de foco da lente objetiva.

As potencialidades da técnica de TEM incluem, além da informação morfológica resultante de contrastes de massa/espessura, contraste de difração ou contraste de fase: tem-se ainda a difração de elétrons que fornece informações da estrutura cristalina e a formação de imagem de alta resolução (também um tipo de contraste de fase) que pode dar informações do arranjo atômico local. Finalmente, a técnica de espectroscopia de raios-X por energia dispersiva (EDS, do inglês *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy*) e espectroscopia de perda de energia de elétrons (EELS, do inglês *Electron Energy Loss Spectroscopy*) podem fornecer informações analíticas em alta resolução espacial.

Ainda, a combinação simultânea de TEM no modo varredura (STEM, do inglês *Scanning Transmission Electron Microscopy*) com EDS, EELS, utilizando filtro em energia ou ainda um detector anular a alto ângulo em campo escuro (HAADF, do inglês *High Angle Annular Dark Field*), permite a correlação direta entre a imagem e informação de composição química/elementar com resolução até da ordem de angstroms.

Devido aos elétrons interagirem fortemente com a matéria, a região das amostras preparadas a serem observadas por TEM deve ter uma espessura da ordem de

100 nm sendo que, dependendo do material, este valor deve ser de apenas algumas dezenas de nm. O modo como são preparadas estas amostras depende da informação que deseja-se obter do material, preparando-as ou de forma a ter-se uma vista planar (ou, do inglês, *plan view*) ou de forma a ter-se uma vista de secção transversal (ou, do inglês, *cross section*). Do primeiro modo privilegia-se a determinação da densidade de número de nanopartículas, e pelo segundo modo, o perfil em profundidade das estruturas analisadas. Em alguns casos, como o hipoteticamente ilustrado na figura 2.5, é preciso preparar duas amostras, uma de cada modo para uma compreensão mais completa do material.

2.3 Espalhamento de Raios-X a Baixo Ângulo com Incidência Rasante

Um experimento de espalhamento de raios-X a baixo ângulo com incidência rasante (*Grazing Incidence Small Angle X-ray Scattering - GISAXS*) consiste em incidir um feixe monocromático de raios-X sobre uma amostra, de modo que o ângulo de incidência (ângulo entre o feixe e a amostra) seja da ordem de décimos de graus. Mede-se então a intensidade espalhada de raios-X com um detector bidimensional sensível à posição, como ilustrado na figura 2.7.

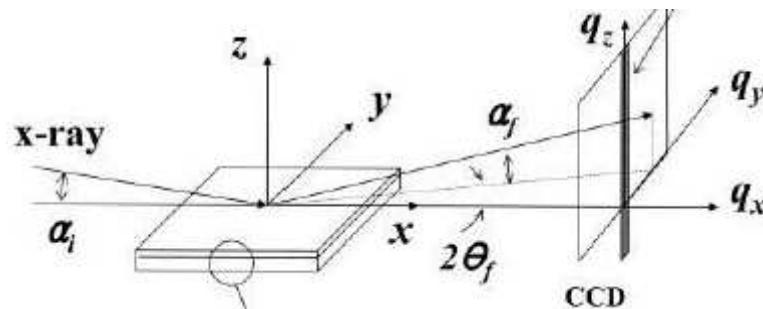


Figura 2.7: Ilustração de uma configuração típica de uma medida de GISAXS.

Diferentemente do caso de análises por feixe de íons como RBS e MEIS, ou de análises por feixe de elétrons como TEM, um feixe de raios-X interage predominantemente com os elétrons, podendo-se desprezar a interação com os núcleos atômicos. Assim, o que se mede e se analisa com GISAXS são as dimensões características das flutuações de densidade eletrônica. Normalmente estas flutuações são associadas a partículas, de modo que um interesse nesse caso é a caracterização das dimensões

destas partículas. Ainda, a sensibilidade da técnica é não somente com as dimensões destas flutuações de densidade eletrônica, mas também com a geometria típica como apresentam-se estas distribuições das flutuações, o que pode ser relacionado com a forma geométrica destas partículas. Estas características das partículas, como forma geométrica e dimensão, estão contidas numa função chamada *fator de forma*, sendo que a intensidade medida no experimento é proporcional ao quadrado do módulo desta função.

O fator de forma é a descrição no espaço recíproco da forma que assume o volume das partículas. Uma descrição do espaço recíproco de um sistema nada mais é do que a descrição deste em termos de suas frequências espaciais e suas respectivas direções e sentidos nas quais estão presentes. Assim, para sistemas densos de partículas, uma medida de GISAXS ainda é sensível às distâncias típicas entre partículas.

Em resumo, esta técnica é uma poderosa ferramenta para estudar sistemas nanoestruturados por ser possível obter informações como forma geométrica e dimensões destas nanoestruturas, assim como de sua organização espacial.

A seguir descreve-se brevemente o modelamento da intensidade de espalhamento de GISAXS.

Descreve-se a intensidade medida no detector em função de \vec{q} (vetor de espalhamento), no espaço recíproco, dado por

$$q = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ q_z \end{pmatrix} = \frac{2\pi}{\lambda} \begin{pmatrix} \cos(\alpha_f) \cos(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \cos(2\theta_i) \\ \cos(\alpha_f) \sin(2\theta_f) - \cos(\alpha_i) \sin(2\theta_i) \\ \sin(\alpha_f) + \sin(\alpha_i) \end{pmatrix} \quad (2.3)$$

onde λ é o comprimento de onda da radiação empregada, α_i e α_f são os ângulos de incidência e espalhamento, respectivamente, ambos com relação ao plano xy , e, θ_i e θ_f são os ângulos de incidência e espalhamento, respectivamente, ambos com relação ao plano xz (vide figura 2.7).

Assim, particularmente para sistemas bidimensionais de nanoestruturas, a intensidade espalhada é descrita como

$$I(\vec{q}) = S(\vec{q}_{\parallel}) \times |F(\vec{q})|^2, \quad (2.4)$$

onde $F(\vec{q})$ é o fator de forma, descrito pela transformada de Fourier

$$F(\vec{q}) = \int_V \rho(\vec{r}) e^{-i\vec{q}\cdot\vec{r}} dV, \quad (2.5)$$

onde se limita a integração dentro do volume V do elemento espalhador de densidade eletrônica $\rho(\vec{r})$, que pode tratar-se de uma partícula. $S(\vec{q}_{\parallel})$ é chamada de função interferência, descrita por [11]

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = 1 + 2\pi\rho_S \int_0^{\infty} [\text{PCF}(r_{\parallel}) - 1] J_0(r_{\parallel} \cdot \vec{q}_{\parallel}) r_{\parallel} \cdot dr_{\parallel}, \quad (2.6)$$

em função de $\vec{q}_{\parallel} = q_x \hat{i} + q_y \hat{j}$ pelo fato de que para sistemas bidimensionais de nanoestruturas a função de correlação de pares PCF(r_{\parallel}) apresenta sua dependência com $r_{\parallel} = x \hat{i} + y \hat{j}$. A função PCF(r_{\parallel}) contém a informação de como as NPs estão arranjadas espacialmente, sendo que esta fornece diretamente a probabilidade de se encontrar uma NPs vizinha a uma determinada distância e direção.

A informação estrutural está contida em $\rho(\vec{r})$ e PCF(r_{\parallel}), sendo que para sua obtenção, faz-se necessária uma análise que requer ou depende de hipóteses sobre a estrutura do sistema. Vale lembrar ainda que, uma medida de GISAXS oferece uma informação das características de um conjunto muito grande de partículas, diferentemente de TEM, com a qual se obtém informações de partículas individuais. Porém, em muitos casos, para elaborar alguma hipótese a respeito do sistema em estudo com a técnica de GISAXS, é necessária sua combinação com TEM. Um exemplo dessa combinação de GISAXS om TEM é apresentado no capítulo seguinte.

Capítulo 3

Sistemas planares e enterrados com nanopartículas não esféricas

Este capítulo trata do estudo de dois sistemas planares de nanopartículas (NPs) de Pb localizados na interface SiO₂/Si [35, 36] sintetizados por implantação iônica, distintos entre si devido à variação de um parâmetro de síntese, a saber, a fluência de implantação. No primeiro caso se explora o uso da técnica de MEIS e a importância de seu emprego em associação à técnica de TEM. Explora-se neste caso a sensibilidade de MEIS para com a forma e tamanho das NPs, assim como os efeitos de dispersão em perda de energia do feixe de íons e de espalhamentos múltiplos. No segundo caso, apresenta-se um estudo semelhante, sendo que o uso de uma fluência de implantação maior levou à formação de um sistema de NPs com tamanhos e forma geométrica distintas do primeiro caso. Com o intuito de testar a sensibilidade da técnica de MEIS com relação à estas diferenças estruturais entre estes dois sistemas, apresenta-se o estudo deste sistema em associação com outras duas técnicas, TEM e GISAXS.

Preparação das amostras

As amostras foram sintetizadas através da implantação de íons de Pb⁺ com fluências de $5,0 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm² e $7,8 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm² em filmes de SiO₂ de 200nm de espessura, crescidos termicamente sobre um substrato de Si (001). Os íons de Pb⁺ foram acelerados a uma energia de 300keV de modo a obter-se o pico de distribuição da concentração de Pb no centro do filme, a aproximadamente 100nm de profundidade [35, 37]. As implantações foram realizadas usando o acelerador

eletrostático de 500kV do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS.

Depois da implantação, as amostras foram submetidas a dois tratamentos térmicos de modo a obter-se a formação de NPs de Pb exclusivamente na interface SiO_2/Si [38]. Estes dois tratamentos consistem em:

1. Um primeiro chamado de envelhecimento, onde se submete a amostra a uma temperatura de 200°C durante 100 horas em ar;
2. Um segundo a uma temperatura de 1100°C durante 1 hora em ambiente de alto vácuo.

Observações por TEM

A posição, a cristalinidade e a composição das NPs foram examinados usando um microscópio da JEOL 2010F operando com uma tensão de 200kV , em amostras preparadas para serem examinadas em vistas de secção transversal (ST) e em vista planar (VP) preparadas na finalização com desbaste e polimento iônico. As amostras foram caracterizadas via difração de área selecionada (*selected area diffraction* – SAD) assim como com contraste de fase para determinação da forma geométrica, tamanho, distribuição de tamanhos e ordenamento espacial do sistema de NPs, como reportado em [35].

3.1 Primeiro caso de estudo

- *Estudo da amostra com fluência de implantação de $5,0 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm²*

Experimentos de MEIS

As medidas de MEIS foram realizadas utilizando o mesmo acelerador onde foram realizadas as implantações, com um feixe de íons de He^+ acelerados a uma energia de 100keV . As amostras foram colocadas em um goniômetro de 3 eixos dentro em uma câmara a uma pressão abaixo de 10^{-7}mbar . Cada amostra foi posicionada no goniômetro de modo à incidência do feixe ser normal com relação ao plano da amostra. Típica corrente de íons utilizada foi de 15 nA . Os íons retroespalhados de He^+ foram detectados usando um analisador eletrostático toroidal (TEA), posicionado a 120° com relação ao feixe de íons incidente. No final do TEA, uma placa de

microcanais acoplada a um detector sensível à posição permite detectar, para cada íon, sua energia e seu ângulo de espalhamento. A abertura angular detectada de 24° (usualmente de 108° a 132°) e cada canal corresponde a $0,08^\circ$. A resolução total do sistema é de $\Delta E/E = 3 \times 10^{-3}$.

Desbaste químico

Para reduzir efeitos indesejáveis como o alargamento da distribuição de perda de energia (*straggling*) e espalhamentos múltiplos, o filme de SiO_2 foi parcialmente removido por desbaste químico utilizando uma solução de ácido fluorídrico a temperatura ambiente com concentração volumétrica de 2% (0,578 Molar) [39]. Foram analisadas duas amostras submetidas a diferentes tempos de desbaste de modo a obter-se duas espessuras diferentes, 44 e 61 nm.

Resultados e Discussões

A figura 3.1-(i)-(a) mostra uma imagem em ST de alta resolução de TEM, onde se pode observar que as NPs estão parcialmente embebidas na região do substrato de Si e parcialmente na região do SiO_2 . Estas apresentam uma geometria que pode ser modelada como descrito na figura 3.1-(ii), com uma forma semi-esférica da região do SiO_2 e uma pirâmide invertida truncada na região do substrato de Si. Por simplicidade, esta geometria será referida como PF (sigla do inglês *pyramidal frustum*). Imagens de alta resolução de TEM, assim como observações de imagens com contraste de difração de dois feixes, sugerem que estas partículas são monocristalinas, assim como análises de difração de área selecionada indicam que estas são predominantemente epitaxiais, o que corrobora com o alinhamento de suas bases piramidais observado em imagens de TEM em VP, como é mostrado na figura 3.1-(i)-(c) [35], onde pode-se observar ainda, em conjunto com a figura 3.1-(i)-(b), que trata-se de fato de um arranjo bidimensional de nanopartículas.

Os mapas bidimensionais dos íons retroespalhados como função da energia e do ângulo de espalhamento, ou simplesmente, *espectros bidimensionais de MEIS*, experimentais e simulados, são mostrados na figura 3.2-(i), correspondentes à amostra mais fina (44nm de SiO_2) e à mais grossa (61nm de SiO_2). A intensidade dos íons retroespalhados correspondem aos átomos de Pb das NPs e ao Si do filme de SiO_2 .

O mapa bidimensional de intensidade retroespalhada associado às NPs de

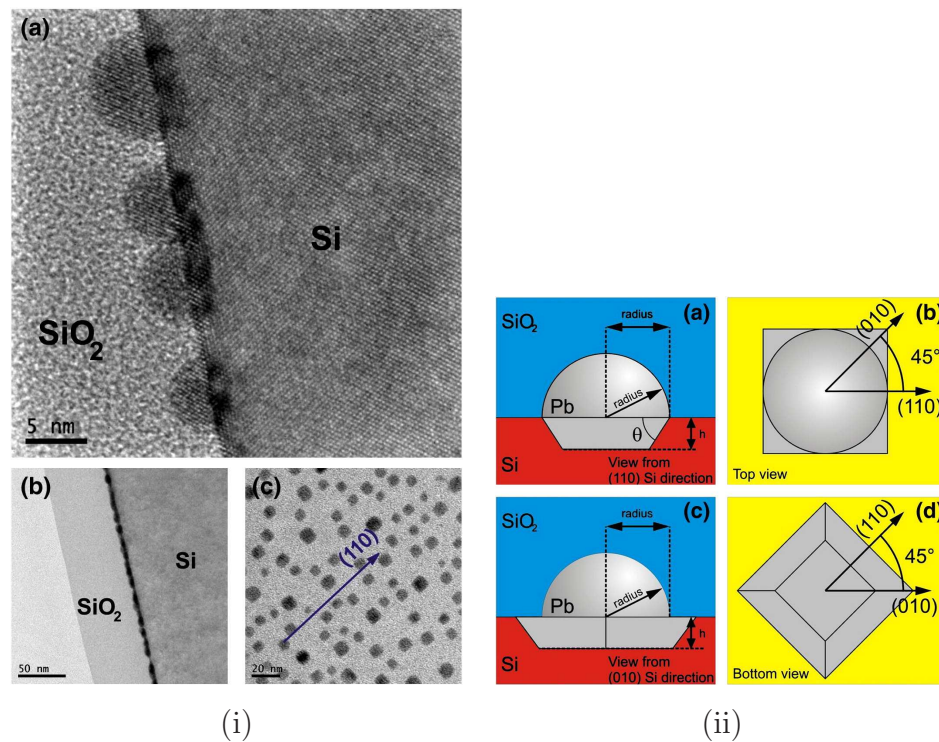


Figura 3.1: Figura (i): (a) Imagem de alta resolução de TEM de uma amostra com o Si orientado em $[110]$ onde apresenta-se uma visão em ST de NPs parcialmente dentro da matriz de Si; (b) Imagem do tipo campo claro em condição de dois feixes, *underfocus*, onde demonstra-se que as NPs estão exclusivamente na interface $\text{SiO}_2/\text{Si}(100)$. Nesta imagem a espessura do óxido foi reduzida por desbaste químico a uma espessura de 60 nm; (c) Imagem de TEM de vista planar (campo claro, em foco) próximo do eixo de zona (001), onde sob essa perspectiva observa-se as NPs apresentando-se como quadradas com um alinhamento preferencial paralelo aos planos (010) do Si da matriz. Figura (ii): O modelo de forma geométrica PF é descrito por 3 parâmetros: o *radius*, o ângulo θ e a profundidade h . A anisotropia observada por TEM foi levada em consideração (figura (i)-(c)). Em (a) uma perspectiva da NP de (110) e (c) (010) do Si do substrato, e vista por cima em (b) e por baixo em (d).

Pb apresenta um sinal com aspecto de arco, por tratar-se de um sistema de NPs enterradas. A origem dessa curvatura está associada à dependência da perda de energia com o caminho de saída do íon, que varia com o ângulo devido à presença do filme de SiO_2 . Características do sistema de NPs, como forma geométrica, tamanho e ordenamento espacial assim como o fator cinemático do Pb também influenciam na dependência do sinal do Pb com relação ao ângulo de espalhamento, mas em menor

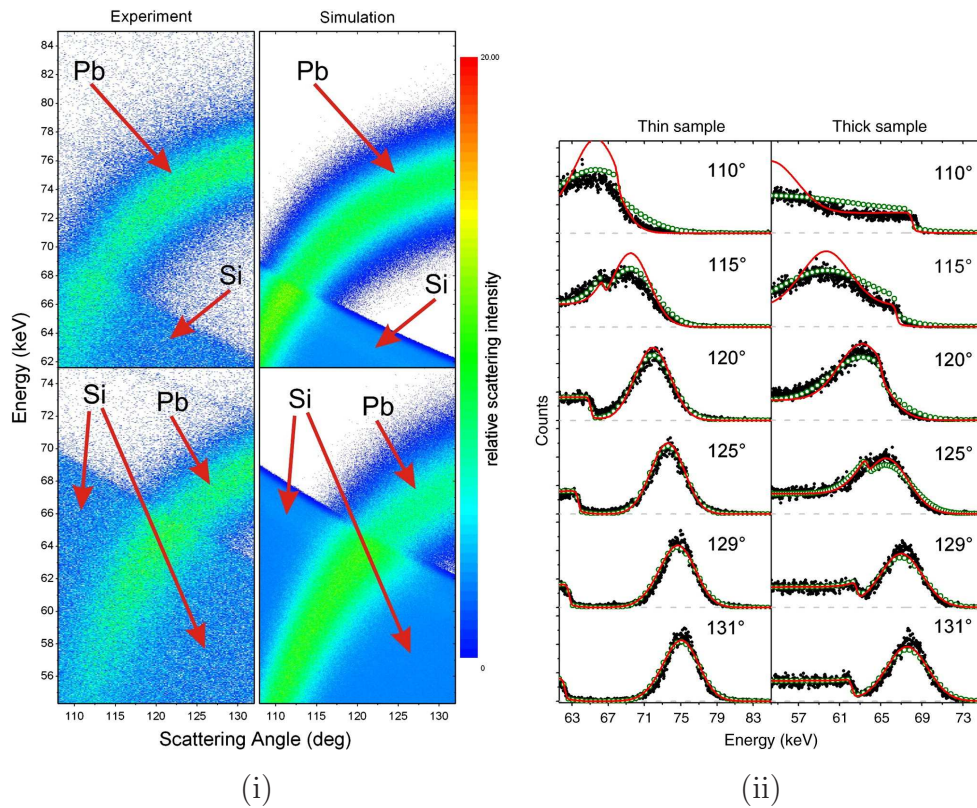


Figura 3.2: (i) Espectros bidimensionais de MEIS da amostra com filme mais fino (acima) e da amostra com filme mais grosso (abaixo). (ii) Espectros de MEIS em função da energia para ângulos de espalhamento fixos para a amostra de filme mais fino (*thin sample*) e mais grosso (*thick sample*). As linhas vermelhas representam o espectro simulado e os pontos em preto os dados experimentais e, os círculos brancos com contorno em verde correspondem ao simulado e corrigido devido aos efeitos de espalhamentos múltiplos.

grau de magnitude.

Com o objetivo de investigar efeitos com respeito às diferentes orientações azimutais da amostra, foram comparadas simulações com duas orientações azimutais diferentes da amostra com relação ao ângulo de saída dos íons retroespalhados com relação ao detector (as direções dos planos do Si (010) e (110)). Nenhuma diferença foi observada nos espectros tanto nos dados experimentais quanto nas simulações para estes dois ângulos distintos. Também, não foi observado nenhum efeito de *shadowing* ou *blocking* para o sinal de Pb, provavelmente devido à dispersão em energia dos íons incidentes e retroespalhados ao atravessarem o filme de SiO₂, devido aos efeitos de *straggling* e espalhamentos múltiplos.

As simulações mostradas na figura 3.2-(i) foram realizadas utilizando ρ_A de $3,5 \times 10^{11}$ NPs/cm², valor este próximo do valor obtido por TEM de amostras observadas em VP, a saber $3,75 \times 10^{11}$ cm⁻². Pode-se observar pelas imagens de TEM (figura 3.1-(i)) uma distribuição de tamanhos das NPs relativamente larga (i.e. com um desvio padrão relativamente grande). Porém, diferentemente do caso de NPs espostas na superfície [13], não observou-se nenhum efeito da distribuição de tamanhos nas análises dos espectro MEIS para tal característica estrutural. Assim, nas análises subsequentes foram considerados sistemas de NPs sem dispersão em tamanhos. A forma geométrica das NPs foi modelada de duas maneiras distintas: (1) como PF, geometria esta descrita na figura 3.1-(ii), e, (2) como esferas de raio igual a $3,53$ nm (geometria esta referida de agora em diante como SP), com um hemisfério no lado do Si e o outro no SiO₂. Os valores numéricos dos parâmetros geométricos (descritos na figura 3.1-(ii)) usados no caso da forma geométrica PF foram $h = 2$ nm, $radius = 3.71$ nm, e $\theta = 54.7^\circ$ (ângulo entre as direções dos planos (001) e (111) do Si).

Os espectros 2D de MEIS simulados (figura 3.2-(i)) para ambas as amostras usando a forma geométrica PF estão em bom acordo qualitativo com os dados experimentais. Usando uma densidade de $2,1$ g/cm² para o SiO₂, foram obtidas as espessuras de 44 nm para a amostra com filme mais fino, e de 61 nm para a amostra com o filme mais espesso de SiO₂, estando em bom acordo com as imagens de TEM.

Os espectros de MEIS foram também analisados através de simulações em ângulos de espalhamento fixos, comparando-se estas simulações com os perfis de intensidade dos espectros experimentais para determinados ângulos de espalhamento, integrando canais em ângulo correspondentes a aproximadamente $1,5^\circ$. A figura 3.2-(ii) mostra o perfil de intensidade em função da energia para diferentes ângulos de espalhamento. Nesta mesma figura também são mostradas as curvas simuladas para os respectivos ângulos de espalhamento, considerando-se a forma geométrica PF, onde pode-se observar um bom acordo com os dados experimentais, exceto para os ângulos de espalhamento mais rasantes (110° e 115°).

Para estes ângulos mais rasantes há uma maior probabilidade de se observarem efeitos de espalhamento plural e múltiplo [40], que até o momento da realização deste estudo ainda não estavam descritos nas simulações feitas usando o PowerMeis. Então, esses efeitos foram investigados usando o SIMNRA, que simula espectros de MEIS, porém apenas para filmes [32]. Para isto, simulou-se uma amostra como consistindo em um filme fino de Pb na interface SiO₂/Si, com a mesma quantidade de

Pb, em átomos $\cdot \text{cm}^{-2}$, que a do sistema de NPs de Pb em estudo. Nas simulações com o SIMNRA, variando os valores de espessura do filme de SiO_2 , observou-se que efeitos de espalhamento múltiplo são maiores para ângulos de espalhamento menores, quando o feixe de íons percorre uma distância maior dentro do filme no caminho de saída, depois de sofrer um restroespalhamento por um átomo de Pb. Quanto maior o efeito de espalhamentos múltiplos, maior é o alargamento do sinal do Pb no espectro. Assim, foram realizadas correções dos espectros simulados de MEIS pelo PowerMeis, aplicando o mesmo aumento no alargamento observado nas simulações via SIMNRA do sinal do Pb ao comparar simulações com e sem a opção de espalhamento múltiplo no SIMNRA. Assim, pode-se observar na figura 3.2-(ii) que obtém-se um melhor acordo dos dados experimentais usando a correção para espalhamento múltiplo.

Para testar a sensibilidade com relação à forma geométrica das NPs, foram comparadas simulações de espectros MEIS de sistemas de NPs com duas formas geométricas, PF e SP, não sendo observada nenhuma diferença entre os dados simulados ao comparar o perfil de intensidade para diferentes ângulos de espalhamento. O raio e ρ_A das NPs foram ajustados de modo a manter sempre a mesma quantidade total de Pb determinada por MEIS, a saber $(Nt)_{Pb,MEIS} = 2,26 \times 10^{15}$ átomos/ cm^2 , valor este muito próximo do valor obtido por RBS, a saber $(Nt)_{Pb,RBS} = 2,5 \times 10^{15}$ átomos/ cm^2 .

Com o objetivo de aumentar a sensibilidade da análise de MEIS e aumentar a estatística dos dados experimentais, analisou-se o espectro de um modo diferente: as intensidades dos íons retroespalhados pelos átomos de Pb foram somadas em um intervalo angular maior, ao longo do sinal de Pb em forma de arco, a partir do ângulo de espalhamento $120,6^\circ$ até o final do espectro, 132° , região esta onde os efeitos de espalhamentos múltiplos e *straggling* são minimizados e, também, onde o sinal referente ao Pb não se soma ao sinal referente ao Si. Este procedimento, ilustrado na figura 3.3, foi realizado no espectro 2D experimental assim como nos simulados também, fixando nas simulações sempre a mesma quantidade total de Pb. Para ambas as formas geométricas foram testadas diferentes densidades areais de NPs, sendo que para isso apenas se variou o tamanho das NPs. Foram consideradas 4 densidades areais diferentes: $1,9 \times 10^{11} \text{ cm}^2$, $3,5 \times 10^{11} \text{ cm}^2$, $5,9 \times 10^{11} \text{ cm}^2$ e $9,9 \times 10^{11} \text{ cm}^2$. Os resultados são apresentados na figura 3.4.

A figura 3.5 mostra o quanto as análises são sensíveis com respeito às características microestruturais do sistema estudado. As razões entre as alturas dos perfis simulados e do perfil experimental (dados estes da figura 3.4) são graficadas

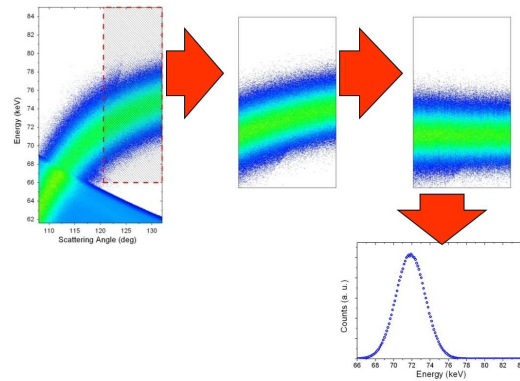


Figura 3.3: Ilustração do procedimento de soma de contagens ao longo do sinal de Pb em forma de arco no espectro MEIS.

como função das densidades areais das NPs. O modo como se estima a densidade com a qual se obtém o melhor ajuste com os dados experimentais é através de uma análise direta da figura 3.5, que corresponde ao ponto onde a curva é igual a 1. O erro associado é determinado pela área hachurada, que representa o desvio experimental de aproximadamente 3,3%. Assim, as densidades obtidas foram $(4,2 \pm 1,6) \times 10^{11} \text{ NPs} \cdot \text{cm}^{-2}$ e $(5,3 \pm 1,7) \times 10^{11} \text{ NPs} \cdot \text{cm}^{-2}$ para as formas geométricas PF e SP, respectivamente. Esses valores de densidades areais correspondem aos valores de raios de $(3,7 \pm 0,5) \text{ nm}$ para PF e $(3,2 \pm 0,4) \text{ nm}$ para a forma esférica. Observa-se que o valor obtido para a forma geométrica PF está em melhor acordo com o valor obtido por TEM, a saber $(4 \pm 1) \text{ nm}$. Porém, não é possível afirmar qual a geometria mais adequada através de uma análise exclusivamente por MEIS, pois, para ambas as formas geométricas se observam bons ajustes. Além disso, a figura 3.5 mostra que a diferença entre as curvas correspondentes a cada geometria aumenta quando as dimensões das NPs aumentam, o que indica que haveria uma melhora na acurácia com respeito à forma geométrica das NPs se estas fossem maiores.

É importante notar que os dados extraídos das imagens de TEM dependem da correlação entre dois conjuntos de amostras preparadas de formas diferentes: (1) ST e (2) VP. As informações obtidas das imagens preparadas em VP incluem as dimensões laterais das partículas além de ρ_A , e em ST, a altura da partícula. A correlação de informações obtidas destes dois conjuntos de amostras introduz erros estatísticos que podem afetar as medidas das dimensões das NPs. No caso de partículas muito pequenas (com dimensões características de 5 nm ou menos), as dimensões observadas por TEM podem sofrer variações de até 20% dependendo das condições

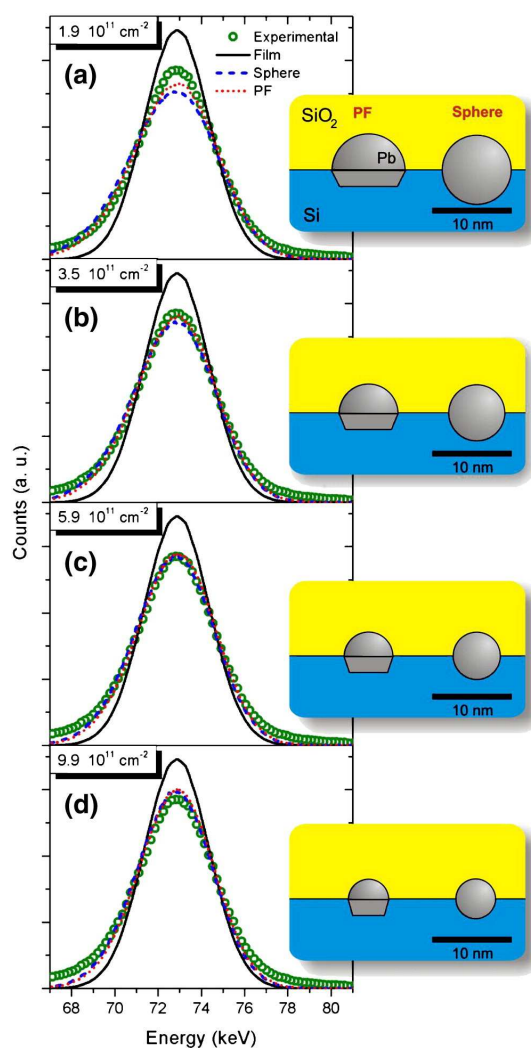


Figura 3.4: Perfis de intensidade em função da energia com a soma das contagens realizadas do ângulo $120,6^\circ$ ao 132° , depois de realizada a correção deslocando a posição dos perfis em energia para cada ângulo de espalhamento na faixa na qual foi feita a soma. Operação esta realizada para os dados experimental (círculos verdes não preenchidos), dados simulados para as formas geométricas das NPs PF (ponto vermelhos) e esférica (curva tracejada azul), e também para dados simulados de um filme fino de Pb na interface SiO_2/Si (linha preta), onde foi mantida a mesma quantidade total de Pb usada nas simulações das nanoestruturas. Diferentes densidades areais foram simuladas em (a), (b), (c) e (d) para as duas formas geométricas de modo que as dimensões das NPs foram escolhidas de maneira a manter sempre a mesma quantidade total de Pb, como ilustrado.

de foco, o que pode induzir a um erro na avaliação da quantidade total de Pb obtida por TEM. Por outro lado, as medidas de MEIS são muito precisas no que diz

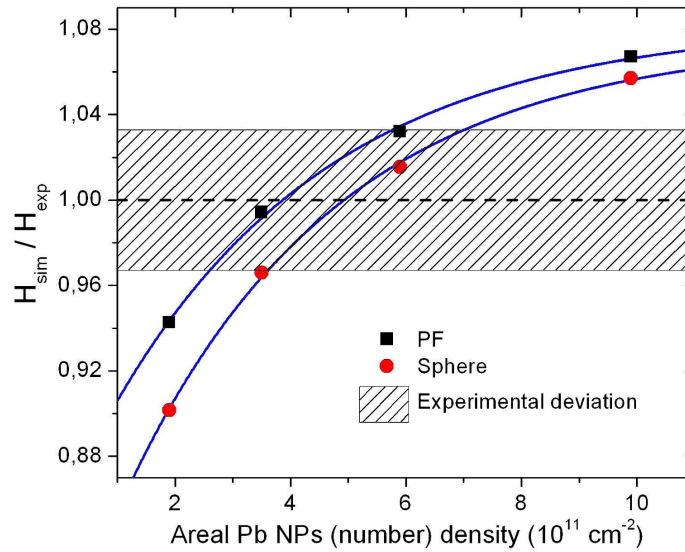


Figura 3.5: Altura dos perfis simulados no gráfico da figura 3.4 divididos pela altura do perfil experimental. As curvas de linha cheia são apenas ajustes matemáticos indicando o comportamento da razão entre as curvas para cada forma geométrica. A incerteza experimental observada na curva experimental é em torno de 3,3%, e está indicada pela área hachurada.

respeito à quantidade total de Pb. Por isso, considerando que o tamanho das NPs e sua respectiva densidade areal ρ_A estão acopladas à quantidade total de Pb presente na interface SiO_2/Si , análises de medidas de MEIS podem oferecer uma informação estatística acurada a respeito das dimensões das NPs como função da densidade areal ρ_A .

Conclusões Parciais

Neste trabalho foram investigados os parâmetros geométricos de um sistema planar de NPs distribuídas na interface SiO_2/Si sintetizado via implantação iônica, através do uso das técnicas de MEIS e TEM. A exemplo de recentes trabalhos sobre análise de nanoestruturas expostas à superfície, foi mostrado no presente trabalho que mesmo para sistemas de nanoestruturas enterradas a mais de 40 nm sob uma camada de SiO_2 é possível usar a técnica de MEIS para estudar características estruturais de um sistema de NPs. Para o caso da amostra com 45 nm de espessura de SiO_2 a análise mostrou-se sensível com respeito à densidade areal ρ_A , embora este valor seja dependente do modelo de forma geométrica utilizada. Demonstrou-se também que,

caso as NPs fossem maiores, teria-se obtido uma melhor sensibilidade com respeito à forma geométrica. Importantes efeitos de espalhamento múltiplo foram observados.

Inclusão do efeito de espalhamentos múltiplos no PowerMeis

Estes resultados inspiraram a realização do trabalho de mestrado do aluno Gabriel Marmitt, que compreende a inclusão dos efeitos de espalhamentos múltiplos no PowerMEIS, visto da importância de se considerar este efeito na análise de materiais enterrados em matriz sólida por MEIS. Para isto, usou-se o sistema recém descrito aqui como caso modelo para avaliar esta modificação feita no código do PowerMEIS, particularmente, os dados de MEIS da amostra submetida ao maior tempo de corrosão, com espessura de 45 nm de SiO₂ (vide figura 3.6-(a)).

Avaliando a região espectral nos intervalos em energia de 65 a 85 keV e no intervalo angular de 120° a 130° do dado experimental (figura 3.6-(b)) e de dados simulados (figura 3.6-(c)) com diferentes valores de *radius*, através da minimização do coeficiente R^2 , onde

$$R^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_{\text{exp},i} - I_{\text{sim},i})^2, \quad (3.1)$$

e $I_{\text{exp},i}$ e $I_{\text{sim},i}$ são as intensidades experimental e simulada, respectivamente, na coordenada i (dentre as N coordenadas) do mapa espectral bidimensional de MEIS. Graficando valores de R^2 para espectros simulados com diferentes valores de *radius*, com espalhamento simples (SS, do inglês *single scattering*) e espalhamento múltiplo (MS, do inglês *multiple scattering*), obtem-se dois valores diferentes de R^2 mínimo, como indicado na figura 3.6-(e), ressaltando a importância de se levar em conta efeitos de espalhamentos múltiplos. Na figura 3.6-(f) apresentam-se perfis experimentais e simulados (com SS e MS) de intensidade em função da energia para diferentes ângulos de espalhamento onde, novamente assim como na figura 3.2-(ii), observa-se efeitos mais significativos de MS para ângulos de restroespalhamento mais rasantes.

Nos demais trabalhos apresentados nesta tese as análises de MEIS com o PowerMEIS foram realizadas tendo em conta efeitos MS, que foram implementados no código.

3.2 Segundo caso de estudo

- *Estudo da amostra com fluência de implantação de $7,8 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm²*

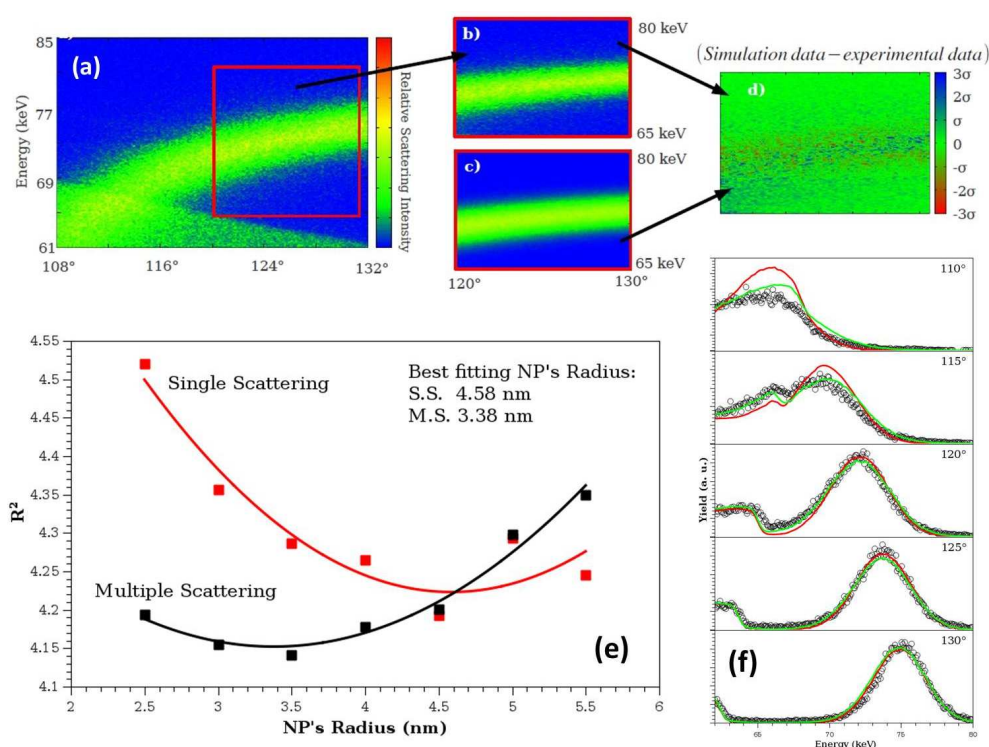


Figura 3.6: (a) Espectro experimental de MEIS da amostra com 44 nm de SiO_2 e (b) sua respectiva região a ser comparada com (c) outra de um espectro simulado, sendo então calculado (d) $(I_{\text{exp},i} - I_{\text{sim},i})$ para o cálculo de R^2 (vide equação 3.1). Com isto, se obteve (e) um gráfico de R^2 em função do tamanho simulado das NPs, com e sem espalhamento múltiplo. Em (f), perfis de intensidade experimental (círculos brancos com contorno em preto) e simulados, com (linhas em verde claro) e sem espalhamento múltiplo (linhas em vermelho escuro), em função da energia para diferentes ângulos de espalhamento.

Apresenta-se agora o estudo da amostra com a maior fluência de implantação, onde acrescenta-se ainda a técnica de GISAXS e TEM no modo varredura (STEM) com detector anular no estudo deste sistema.

Procedimentos Experimentais

Desbaste químico

As amostras com fluência de implantação de $7,8 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm^2 também foram submetidas ao mesmo processo de desbaste químico que as amostras com a menor fluência de implantação durante 20, 25 e 30 minutos, sendo obtidas as

espessuras aproximadas de 75, 52 e 29 nm, respectivamente, valores estes determinados por MEIS.

Medidas de MEIS

Para reduzir os efeitos de *straggling* e espalhamentos múltiplos, foram usados dois parâmetros diferentes com relação aos utilizados na amostra com menor fluência: (1) energia de aceleração do feixe de íons de He⁺ igual a 150 keV e (2) ângulo de incidência do feixe igual a 10° com relação ao plano da amostra, de modo o TEA estava posicionado a 110° com relação ao feixe de íons incidente. A resolução total do sistema para 150 keV de He⁺ é de 600 eV.

Medidas de GISAXS

As medidas de GISAXS foram realizadas na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [41], com a energia do feixe de raios-X de 8,5 keV e ângulo de incidência de 0,3°. Foi utilizado um detector bidimensional Pilatus digital 100K. Para investigar a simetria da orientação das NPs com relação à cristalinidade do substrato de Si, foram realizadas medidas em dois diferentes ângulos azimutais Φ , a 0° e 45° entre a direção do feixe de raios-X e a direção [110] do substrato de Si, como ilustrado na figura 3.7.

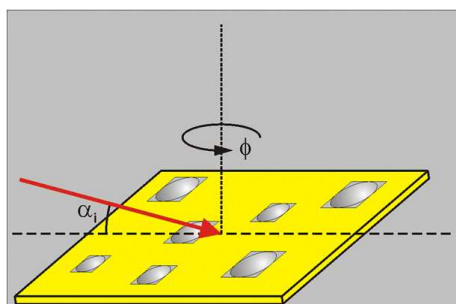


Figura 3.7: Ilustração da configuração experimental de GISAXS.

Medidas de STEM-HAADF

As medições de STEM foram feitas num microscópio eletrônico de transmissão Cs-corrected FEI Titan 80/300 que opera a 300 e 80 kV, foram executadas pelo

professor Dr. Daniel L. Baptista, no Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (Inmetro), na cidade do Rio de Janeiro. As imagens com alto contraste de massa foram adquiridas usando um detector anular a alto ângulo em campo escuro (HAADF, do inglês *High-Angle Annular Dark-Field*). Típica resolução lateral foi melhor que 0,1 nm.

Resultados e Discussões

Resultados de TEM

Comparando as imagens de TEM da figura 3.1-(i) com a figura 3.8-(a) nota-se que, em uma primeira vista, ao aumentar a fluência de implantação as NPs formadas na interface SiO₂/Si adquirem uma forma mais achatada, de modo que pode-se modelar a forma geométrica destas como descrito na figura 3.8-(b), onde a parte inferior da NP, embebida na matriz de Si, permanece sendo descrita como no caso anterior, porém a parte superior, embebida na matriz do SiO₂, passa a ser descrita não mais como uma semi-esfera mas como uma calota esférica com o seu centro de curvatura enterrado abaixo da linha da interface SiO₂/Si. Das imagens de TEM, obteve-se $h = (2,1 \pm 0,6)$ nm, $H/R = (0,88 \pm 0,08)$ e $radius = (5 \pm 1)$ nm. Também, na figura 3.8-(c) apresenta-se a distribuição de tamanhos de $radius$ obtida por TEM.

A partir de imagens de TEM de amostras preparadas para serem observadas em vista planar calculou-se a função correlação de pares (PCF(r_{\parallel}), definida no capítulo anterior), mostrada no gráfico da figura 3.8-(d). Esta informação é de grande importância, tanto para a posterior análise dos espectros MEIS afim de usar modelos mais realistas, como como na posterior análise dos espectros de GISAXS afim de fixar parâmetros e usar dados de entrada para refinamento.

Com o objetivo de investigar, além dos parâmetros estruturais referentes às NPs, também a possibilidade de haver distribuição de Pb em forma atômica e/ou de pequenos clusters, foram realizados experimentos de STEM com detector HAADF. Este detector, como seu nome indica, tem uma forma anular e localiza-se logo após a amostra dentro do microscópio de transmissão, de tal forma que apenas detecta os elétrons que sofrem espalhamento a alto ângulo, privilegiando assim o sinal proveniente de espécies atômicas de maior massa. Na figura 3.9-(a) se apresenta uma imagem típica de uma NP, onde se pode observar um sinal de grande intensidade que compreende a NP em si. Também, na região do Si observam-se alguns pontos mais claros nas proximidades das NPs que podem corresponder a átomos e/ou pequenos

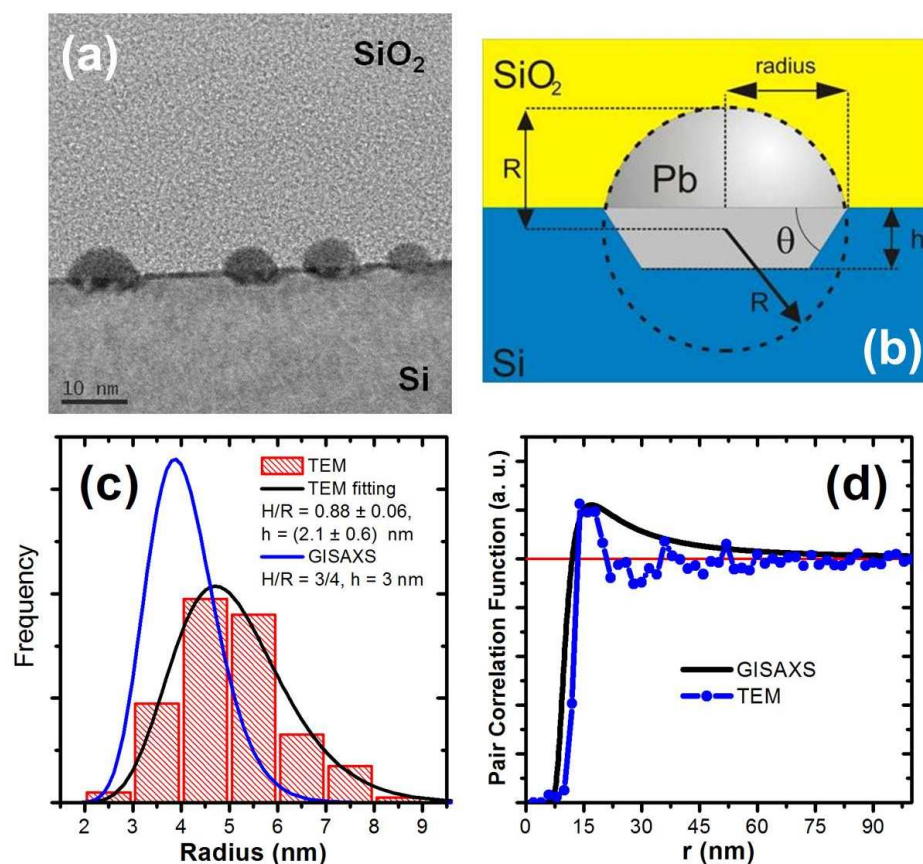


Figura 3.8: (a) Imagem de TEM onde observa-se que as NPs de Pb na interface SiO₂/Si (100), (b) mesmo modelo PF do caso anterior, porém com uma calota esférica com centro de curvatura enterrada, na região do substrato do Si ao invés do centro de curvatura na interface, com $H/R > 1$. Das imagens de TEM, obteve-se $h = (2,1 \pm 0,6)$ nm, $H/R = (0,88 \pm 0,08)$ e $radius = (5 \pm 1)$ nm, sendo que a distribuição de tamanhos de $radius$ é apresentada em (c). Em (d), função correlação de pares de NPs obtida a partir de imagens de TEM de visão planar (curva com pontos em azul) e obtida através do ajuste dos dados de GISAXS (linha preta).

clusters de Pb. Através da análise das imagens de STEM-HAADF não foi possível obter dados quantitativos, ou seja, qual a porcentagem em massa a qual corresponde essa quantidade de Pb não nucleada em forma de NPs na interface.

Para estimar um limite inferior de detecção via STEM-HAADF, foram realizadas implantações de íons de Pb⁺ em filmes de SiO₂ de 200 nm de espessura, crescidos termicamente sobre um substrato de Si (001), com três diferentes fluências distintas. A quantidade total retida de Pb foi determinada por RBS, a saber,

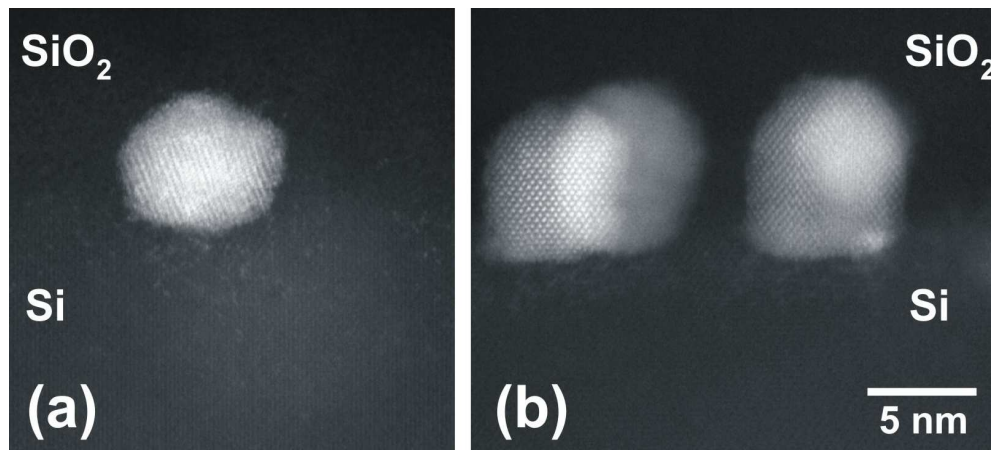


Figura 3.9: (a) Imagem de STEM-HAADF de uma NP típica na interface Si (abaixo)/SiO₂ (acima), onde podem-se observar uma coleção de pontos de mais alta intensidade distribuídos na região do Si, logo abaixo da NP, que correspondem a átomos/clusters de Pb, e, (b) outra imagem de STEM-HAADF que oferece semelhante informação, porém de algumas NPs de geometria exótica, mais alongadas do que a maior parte das NPs observadas. Não se observou este tipo de geometria em nenhuma outra região da amostra através de observações por TEM.

$0,5 \times 10^{13}$, $1,5 \times 10^{14}$ e $1,1 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm², usando a energia de implantação no valor de 350 keV. Através da análise de medidas de RBS (ver figura 3.10-(a)) realizadas nestas amostras obteve-se a concentração percentual atômica para as estas fluências implantadas, que foram da ordem de 0,0015 %, 0,02 % e 0,2 %, respectivamente, numa região de profundidade de aproximadamente (111 ± 22) nm.

Foram realizados experimentos de STEM-HAADF com duas das amostras acima citadas, a de maior e a de menor fluência de implantação. As amostras foram preparadas para serem observadas em vista de ST. Para ambas as amostras não foram observadas NPs. Para a amostra com maior fluência observou-se uma grande densidade de pontos mais claros que podem corresponder a átomos e/ou clusters de Pb. Para a amostra com menor fluência, através de imagens de mais baixa magnificação em regiões mais espessas da amostra, observou-se uma mancha mais clara, muito sutil, na região do filme de SiO₂ correspondente à profundidade na qual deveria se encontrar o Pb dada a energia de implantação utilizada. Contudo, em imagens de mais alta magnificação em regiões mais finas da amostra (vide figura 3.10-(b)), observa-se também uma grande densidade pontos mais claros como no caso da amos-

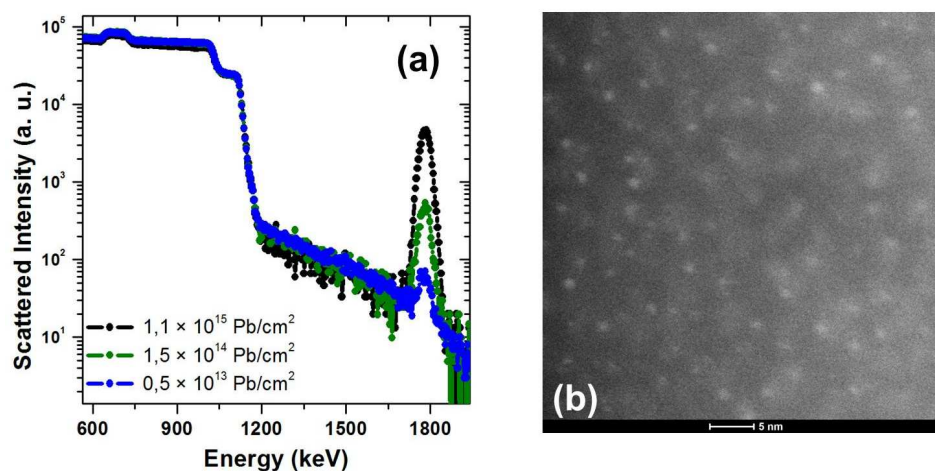


Figura 3.10: Espectros medidos de RBS de amostras de filmes de 200nm de sílica sobre silício implantadas com diferentes fluências de Pb^+ , indicadas no gráfico. (b) Imagem de STEM-HAADF da amostra com menor fluência de implantação, onde é possível observar inhomogeneidades no contraste, possivelmente devido à presença de clusters de Pb menores que 1 nm.

tra com maior fluência de implantação, porém, de difícil definição se estes se tratam de átomos e/ou clusters de Pb ou se trata-se de flutuações de densidade/espessura da própria sílica amorfa.

Assim, desta análise pode-se concluir que os clusters detectados na região do Si, logo abaixo das NPs da interface, podem corresponder a densidades muito baixas de Pb, de modo que podem ser desprezadas na análise dos espectros MEIS.

Interessante notar que as medidas dos parâmetros estruturais medidos por TEM provêm da análise de 117 NPs observadas de amostras preparadas em ST, dada a relativa baixa amostragem, estes valores podem não ser representativos de toda a amostra.

Resultados de MEIS

Amostras que foram submetidas a diferentes tempos de desbaste químico, 20, 25 e 30 minutos, foram medidas e analisadas por MEIS. Assim, considerando a densidade para o SiO_2 de $2,2 \text{ g/cm}^3$, obtiveram-se as respectivas espessuras de 75, 52 e 29 nm (vide figura 3.11). Foi observado tanto por MEIS quanto por RBS, que não

houve variação na quantidade total de Pb na amostra, confirmando que não houve perdas de material proveniente do processo de desbaste químico.

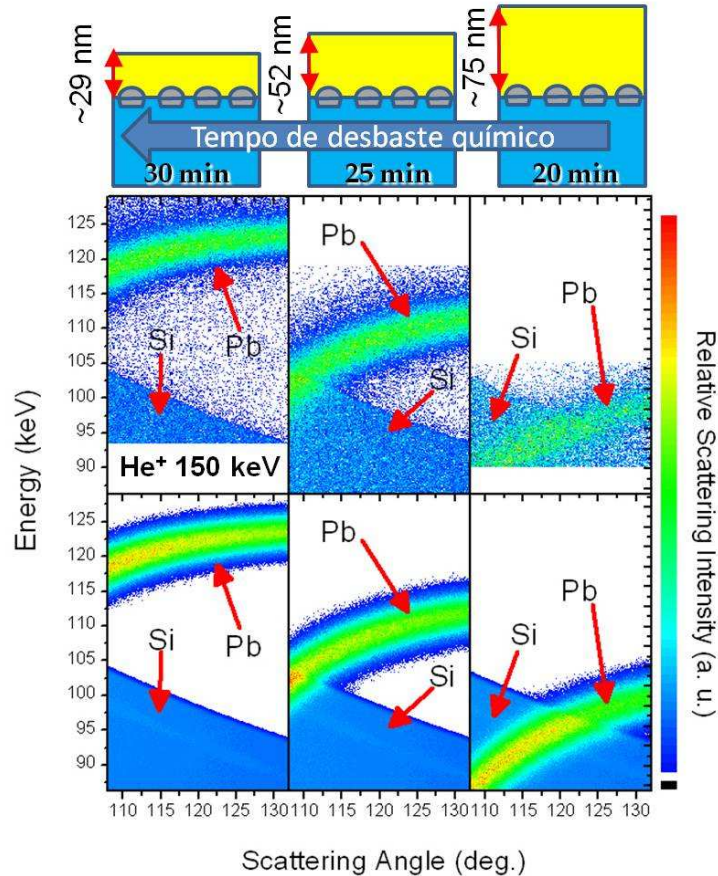


Figura 3.11: Espectros experimentais (gráficos de cima) e simulados (gráficos de baixo) bidimensionais de MEIS de amostras submetidas a diferentes tempos de desbaste químico. Simulações correspondentes ao modelo PF com centro de curvatura enterrado com $radius = 5$ nm. Acima, ilustrações indicando as respectivas espessuras correspondentes dos gráficos experimentais e simulados logo abaixo.

Resultados de GISAXS

Por outro lado, como a área iluminada pelo feixe de raios-X numa medida de GISAXS é da ordem de alguns mm^2 , este experimento pode fornecer valores representativos dada a boa amostragem (da ordem de $10^{10} \sim 10^{11}$ NPs para este caso, assim como para MEIS, contra $10^2 \sim 10^3$ NPs para o caso de TEM). Então, foram

realizadas medidas de GISAXS posicionando a mesma amostra em duas posições, com dois ângulos azimutais distintos, a saber, 0° e 45° com relação à direção $[110]$ do substrato de Si, como ilustrado na figura 3.7.

Como pode-se observar nas figuras 3.12 e 3.13, os espectros de GISAXS medidos nos dois diferentes ângulos azimutais apresentam uma dependência angular, indicando que a projeção da transformada de Fourier da forma geométrica das NPs é diferente para estes dois ângulos, o que corrobora com as imagens de TEM (figura 3.1-(c)-(i)) onde observa-se que todas as NPs estão orientadas com relação à cristalinidade do substrato de Si.

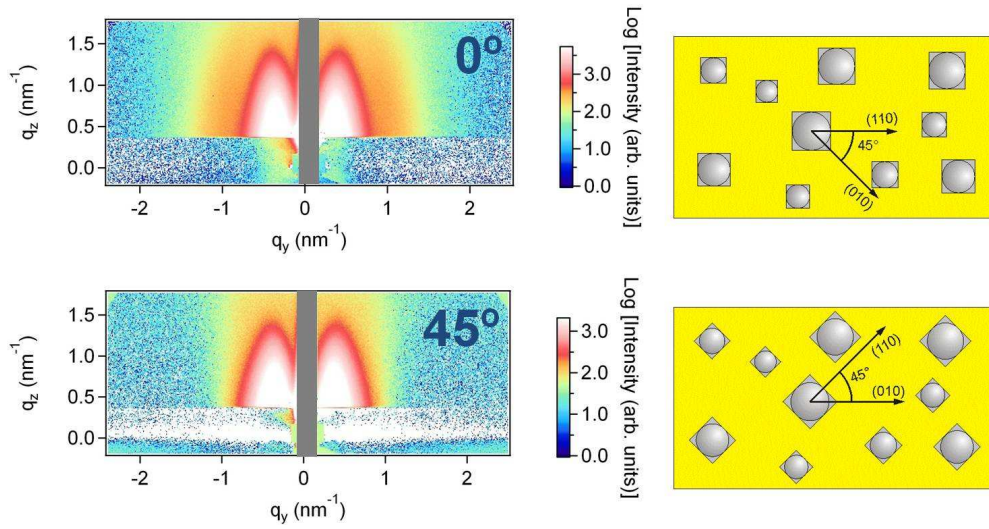
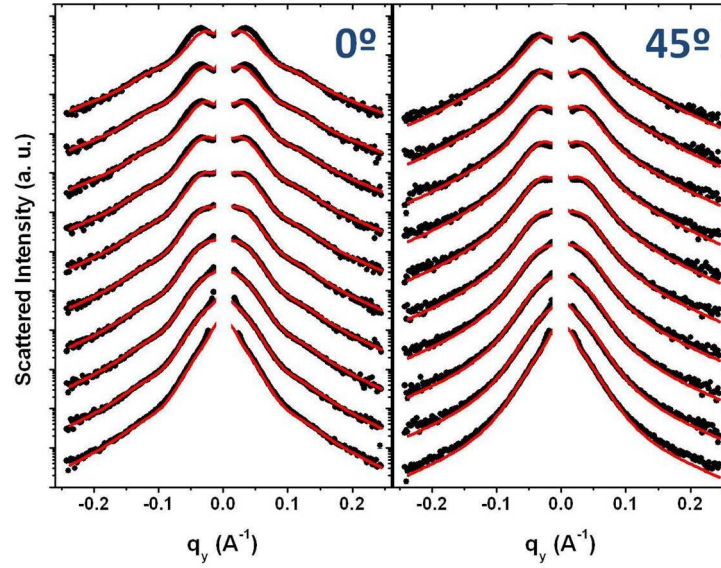


Figura 3.12: Espectros de GISAXS (à direita) medidos de amostras posicionadas com dois diferentes ângulos azimutais, 0° (acima) e 45° (abaixo).

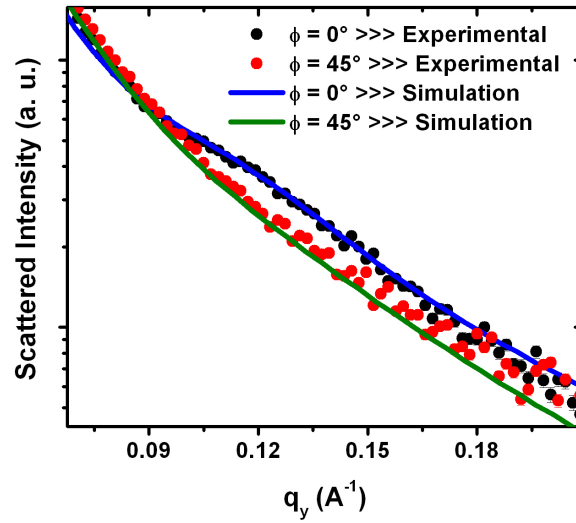
Com a finalidade de entender melhor a estrutura do sistema, os dados de GISAXS foram simulados modelando o sistema como tratando-se de NPs distribuídas na interface SiO_2/Si com uma forma geométrica como descrita na figura 3.8-(b). Ainda, através de imagens de amostras preparadas em VP, calculou-se a função correlação de pares (PCF) das NPs, para usar como dado de entrada nas análises dos dados de GISAXS. Com base nisto, modelou-se a PCF como tratando-se de uma PCF de Lennard-Jones [31], tal como

$$\text{PCF}(r) = \exp \left\{ \omega \left[2 \left(\frac{D}{r} \right)^4 - 4 \left(\frac{D}{r} \right)^2 \right] \right\}, \quad (3.2)$$

onde ω é um parâmetro relacionado com a densidade areal ρ_A e grau de organização de NPs, D é a distância média entre as NPs e r é a variável que indica a distância



(i)



(ii)

Figura 3.13: (i) Comparação dos perfis de intensidade para q_z 's fixos, no intervalo de $q_z = 0,42\text{\AA}^{-1}$ até $q_z = 0,88\text{\AA}^{-1}$, e (ii) no detalhe para $q_z = 0,62\text{\AA}^{-1}$. Os dados experimentais estão representados por pontos pretos, e os simulados por linhas cheias.

radial entre as NPs, dada por

$$r = \|\vec{r}_{\parallel}\|^2 = \sqrt{x^2 + y^2}, \quad (3.3)$$

onde $\vec{r}_{\parallel} = x\hat{i} + y\hat{j}$, é um vetor paralelo ao plano onde estão distribuídas as NPs. Usou-

se ainda a aproximação chamada de *local monodispersive approximation* (LMA), onde assume-se que as NPs estão distribuídas de modo que formam domínios de NPs de mesmos tamanhos. A escolha da PCF da equação 3.2 deve-se ao fato de se haver conseguido um bom ajuste com a PCF obtida por TEM. Não foram obtidos bons ajustes dos dados de GISAXS com o modelo de esferas rígidas para a PCF. Assim, a função interferência foi modelada como sendo [11]

$$S(\vec{q}_{\parallel}) = 1 + 2\pi\rho_A \int_0^{\infty} [\text{PCF}(r) - 1] J_0(\vec{r}_{\parallel} \cdot \vec{q}_{\parallel}) \vec{r}_{\parallel} \cdot d\vec{r}_{\parallel}, \quad (3.4)$$

onde ρ_A é a densidade areal (número de NPs por área) da interface e q_{\parallel} é dado por

$$\vec{q}_{\parallel} = q_x \hat{i} + q_y \hat{j}. \quad (3.5)$$

Assumiou-se ainda haver um conjunto de NPs esféricas de aproximadamente 20 nm de raio distribuídas no filme, totalmente embebidas na matriz de SiO₂. A presença destas NPs maiores no interior do filme de SiO₂ corrobora com dados de RBS que indicam haver a presença de Pb no meio do filme em pequena quantidade ($\sim 0,5 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm²) [37]. A presença destas NPs maiores foi detectada tanto por TEM quanto por RBS (vide figura 3.14), técnicas estas que confirmam tratar-se de um sistema de baixa densidade de número e correlação desprezível, e ainda localizado aproximadamente na metade do filme.

Para as dimensões dos raios das NPs usou-se uma distribuição de tamanhos do tipo log-normal para ambos os sistemas de NPs presentes na amostra, as esféricas embebidas no óxido e as presentes na interface SiO₂ /Si, dada por

$$P(R) = \frac{1}{R \log(\sigma/R_0) \sqrt{2\pi}} \exp \left\{ -\frac{1}{2} \left[\frac{\log(R/R_0)}{\log(\sigma/R_0)} \right]^2 \right\}, \quad (3.6)$$

onde R é o raio das NPs, R_0 é o raio médio e σ a largura da distribuição de tamanhos de raios.

Assim, a intensidade total do espectro de GISAXS é dado por

$$I = W_{\text{interface}} |F_{\text{interface}}(\vec{q})|^2 \cdot S(\vec{q}_{\parallel}) + W_{\text{esféricas}} |F_{\text{esféricas}}|^2, \quad (3.7)$$

onde $F_{\text{interface}}$ e $F_{\text{esféricas}}$ são os fatores de forma das NPs da interface e das esféricas embebidas na matriz de SiO₂, respectivamente. O fator de forma de uma NP é a transformada de Fourier da forma geométrica da partícula, ou seja, a transformada realizada nos limites do volume da NP. $W_{\text{interface}}$ e $W_{\text{esféricas}}$ são os pesos relacionados com a porcentagem das NPs na região da interface e das embebidas no filme de SiO₂.

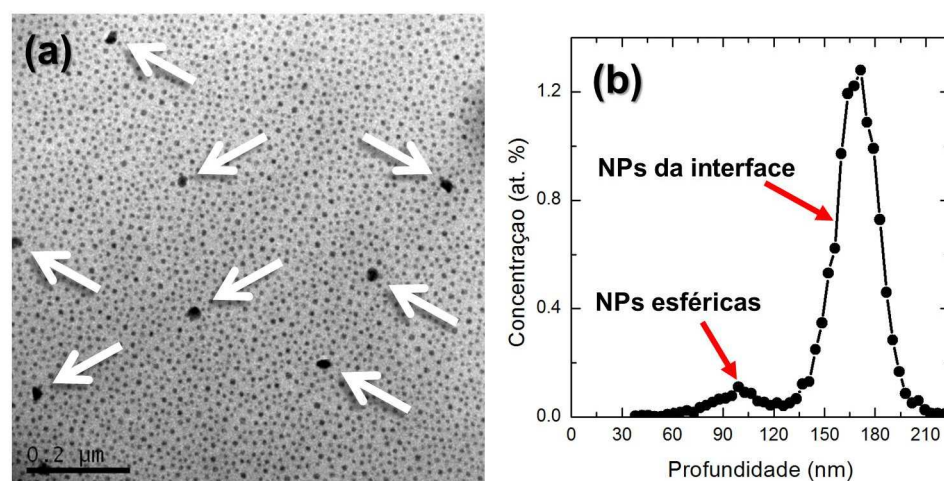


Figura 3.14: (a) Imagem de TEM em vista planar onde, além do sistema de grande densidade de número de pequenas NPs da interface SiO₂/Si, ainda observam-se algumas partículas maiores (indicadas por flechas brancas), aproximadamente esféricas localizadas aproximadamente no meio do filme de SiO₂, como indicado no gráfico de concentração em at. % em função da profundidade, obtido por RBS em (b).

Através do modelamento da equação 3.7, obteve-se um excelente ajuste com os dados experimentais ao compararem-se os perfis de intensidade para q_z 's fixos, no intervalo de $q_z = 0,42\text{\AA}^{-1}$ até $q_z = 0,88\text{\AA}^{-1}$, como pode-se observar nos gráficos da figura 3.13.

Para o melhor ajuste das simulações com os dados de GISAXS, os parâmetros geométricos das NPs, descritos na figura 3.8-(b), foram $H/R = 3/4$ e $h = 3,0$ nm. Ainda, o resultado para a distribuição de tamanhos das NPs está graficado na figura 3.8-(c), onde para as NPs da interface obteve-se $radius = 4,0$ nm e $\sigma = 1,0$ nm, valor este que é consideravelmente menor que o obtido por TEM. Foi necessária inclusão de partículas maiores de forma esférica (raio de 20 nm e FWHM de 9,5 nm) embebidas no SiO₂ para a obtenção de um melhor ajuste, principalmente na região de baixo q_z dos espectros. Por virtude da relativa baixa contribuição para o sinal assim como ao fato de seu sinal estar convoluído com o sinal das NPs menores da interface, a distribuição do tamanho dos raios destas partículas maiores é um tanto imprecisa. É a região de mais altos valores de q_z e q_y que apresenta maior contribuição das NPs menores da interface e contribuição desprezível das partículas grandes e esféricas do meio do filme de sílica.

Análise dos resultados

Como no caso anterior, foram realizadas medidas em duas orientações azimutais das amostras (as direções dos planos do Si (010) e (110)) com relação entre o ângulo de saída dos íons retroespalhados e o detector, sendo que, a exemplo do caso anterior, novamente não foi observada nenhuma diferença nos espectros, tanto nos dados experimentais quanto nas simulações para estes dois ângulos. Também, não foi observado nenhum efeito de *shadowing* ou *blocking* que afetasse o sinal de Pb.

Os tamanhos das NPs obtidos através das análises de TEM e GISAXS diferem consideravelmente. Agora, levando em conta a densidade do Pb massivo como $11,34 \text{ g/cm}^3$, a densidade areal das NPs como $3,2 \cdot \text{NPs} \times 10^{11}/\text{cm}^2$ obtida através de análises de imagens de TEM, além de todos os demais parâmetros geométricos incluindo a distribuição de tamanhos obtidos por GISAXS (cujo valor médio do parâmetro *radius* é de $(4,0 \pm 0,3) \text{ nm}$), obtemos que a quantidade total de Pb presente nas NPs corresponde a $(85 \pm 15) \%$ da quantidade total de Pb presente na região da interface SiO_2/Si , a saber $2,6 \times 10^{15}$ átomos de Pb por cm^2 , valor este obtido por RBS e confirmado por MEIS. Por outro lado, realizando semelhante cálculo, levando em conta os parâmetros geométricos e distribuição de tamanhos obtidos através da análise de imagens de TEM, obtemos que a quantidade total de Pb presente em forma de NPs corresponde a $(178 \pm 16) \%$, o que indica que os resultados obtidos por TEM nos forneceram, neste caso, valores de tamanhos de NPs maiores do que de fato são.

Para investigar estas diferenças foram realizadas simulações de espectros MEIS levando em conta os parâmetros estruturais obtidos por TEM e GISAXS, incluindo suas respectivas distribuições em tamanho. Foi então realizado um procedimento semelhante ao descrito na figura 3.3, diferindo apenas no fato da correção angular e soma foram realizadas em toda o intervalo angular, e no intervalo em energia onde apenas há o sinal correspondente ao do Pb. São observados efeitos de espalhamentos múltiplos significativos em ângulos de espalhamento menores que 120° no caso da amostra com maior tempo de corrosão, de modo que as simulações foram realizadas levando em conta este efeito. Nos gráficos da figura 3.15 mostram-se estes resultados, tanto para os espectros simulados quanto para o experimental da amostra com maior tempo de desbaste químico.

Os resultados mostrados na figura 3.15-(a) confirmam que os tamanhos das NPs obtidos pela análise de TEM são maiores do que são de fato dada a maior

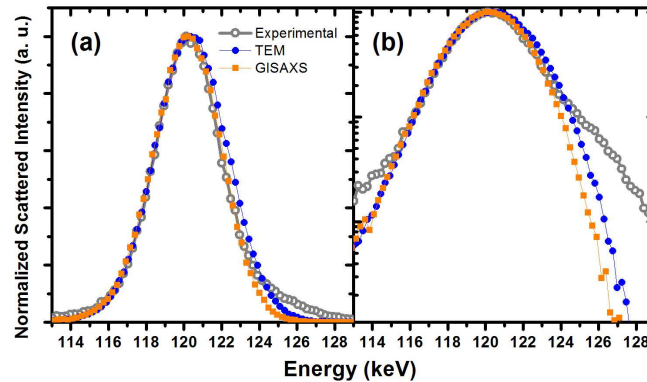


Figura 3.15: Sinal do Pb do espectro experimental (traço-círculo em cinza) e simulados de MEIS (escala (a) linear e (b) logarítmica) somados em todo o intervalo angular (vide descrição da figura 3.3). Simulações realizadas levando em conta a distribuição de tamanhos e parâmetros geométricos obtidos por TEM (em azul) e GISAXS (em laranja).

largura em energia do sinal, e observa-se um acordo melhor quando levado em conta os dados de GISAXS na simulação do espectro de MEIS. Porém, este acordo se dá apenas na região do pico principal. Interessante ressaltar que tanto MEIS e GISAXS, ao contrário de TEM, são técnicas que oferecem informações mais representativas de toda a amostra. Quando analisados estes resultados em escala logarítmica (figura 3.15-(b)) fica mais evidente que para nenhuma das duas simulações consegue-se um bom acordo para a região do sinal de Pb estendida a mais altas energias do pico, de mais baixa intensidade. Esta região corresponde à Pb em regiões mais afastadas da interface, mais próximo da superfície. Esta característica da forma do sinal de Pb pode ser interpretada como sendo devido à presença de Pb em solução atômica, visto que estas são detectáveis por TEM convencional e GISAXS enquanto MEIS é sensível à presença de todo o Pb. Os autores das referências [38] e [35], onde se investigam sistemas semelhantes ao estudado aqui, sustentam a hipótese da presença de pequenos aglomerados atômicos menores que 1 nm, não detectáveis por TEM ou mesmo por GISAXS, a menos se medido em condições experimentais distintas das utilizadas no presente trabalho.

Assim, para avaliar esta possibilidade da presença de Pb em solução ou na forma de aglomerados atômicos, foram testados dois modelos distintos através de simulações de espectros MEIS para subsequente comparação com o espectro experimental. São estes modelos os mostrados em “*modelo 1*”, ilustrados na figura 3.16. Estes consistem num sistema de NPs com densidade areal obtida por TEM, forma

geométrica e distribuição de tamanhos obtidos por GISAXS, acrescido ainda de camadas de SiO_2 com concentrações atômicas de Pb de 0,5 a 3,0 %, de modo que as camadas de maior concentração encontram-se mais próximas das interface SiO_2/Si e Pb/Si , e as de menor concentração encontram-se mais próximas da superfície. Estes apenas diferem da forma como estão distribuídas estas camadas.

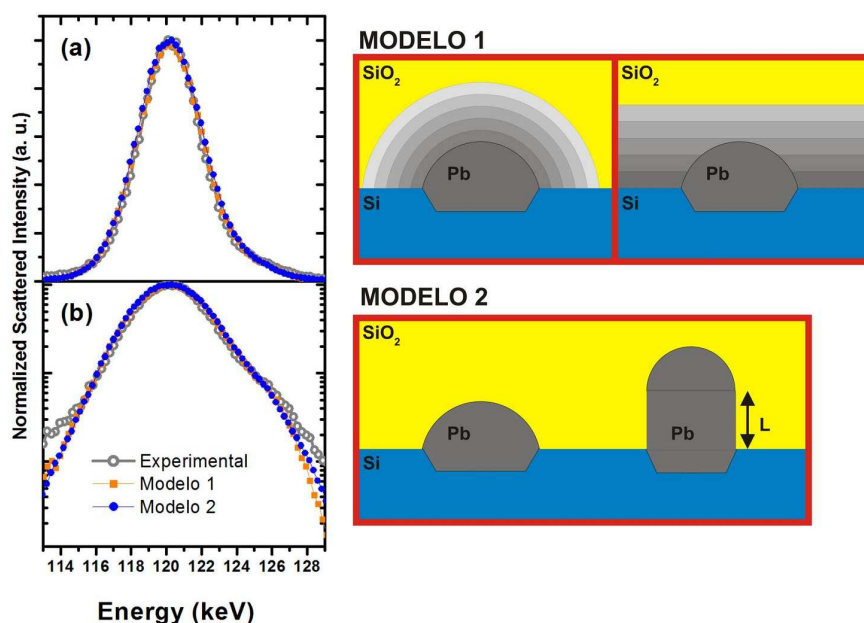


Figura 3.16: Sinal do Pb do espectro experimental (traço-círculo em cinza) e simulados de MEIS (escala (a) linear e (b) logarítmica) somados em todo o intervalo angular (vide descrição da figura 3.3). Simulações realizadas levando em conta a distribuição de tamanhos e parâmetros geométricos obtidos por GISAXS, (a) acrescido de camadas de SiO_2 com diferentes concentrações de Pb (chamado de modelo 1, com linhas em laranja nos gráficos), e, (b) de NPs com geometria exótica, suportada por dados de STEM-HAADF, de forma mais alongada que as mais comuns (chamado de modelo 2, com linhas em azul nos gráficos).

Para as duas formas de distribuições destas camadas em *modelo 1* se conseguiu um bom acordo com espectro de MEIS experimental, não apenas na região do pico principal do Pb como no caso em que apenas se incluiu as NPs com dados de GISAXS, mas agora, também na região estendida a mais altas energias do pico, de mais baixa intensidade.

Contudo, esta hipótese não está em acordo com os resultados obtidos através de experimentos de STEM-HAADF, como mostrado nas imagens da figura 3.9, onde

não é observado nenhum sinal na região do SiO_2 que poderia corresponder à presença de Pb na forma atômica ou na forma de pequenos clusters não detectáveis por TEM convencional e de difícil detecção por GISAXS.

A imagem da figura 3.9-(b) oferece suporte para uma outra hipótese. Nesta imagem observam-se NPs de geometria exótica, com NPs mais alongadas, não tendo sido observada este tipo de forma em nenhuma outra região da amostra. Então, para a testar a hipótese de que a origem do sinal de mais alta energia do pico e de mais baixa intensidade se deve à presença rara de NPs mais alongadas, realizou-se simulações de espectros MEIS de NPs com $H/R = 1$, $h = 2,1$ nm, $radius = 5$ nm e $L = 5$ nm (vide partícula mais alongada ilustrada no *modelo 2* da figura 3.16). Assim como no caso do *modelo 1*, conseguiu-se um bom acordo com os dados experimentais (vide gráficos da figura 3.16) quando estas somavam 14 % da quantidade total de Pb presente na amostra, mas apenas 4 % das NPs, devido ao seu maior volume em comparação com as NPs com forma geométrica e distribuição em tamanhos obtidos por GISAXS que somaram 86 % da quantidade total de Pb e 96 % das NPs presentes.

Conclusões Parciais

Dado que a estatística das contagens para obtenção da distribuição de tamanhos e parâmetros geométricos obtida através da análise de imagens de TEM se deve apenas à análise de um pouco mais de 100 NPs, obtidas sobre apenas algumas poucas centenas de nm's da amostra, dificilmente consegue-se obter dados representativos da amostra toda. Por outro lado, espectros de MEIS e GISAXS podem ser considerados como portadores de sinal medido que corresponda a uma informação representativa de toda a amostra, dado que o tamanho do feixe de íons e de raios-X é da ordem de 10^{-2} m. Porém a análise para estas duas técnicas pode requerer modelos relativamente complexos que podem incluir demasiados parâmetros a serem refinados. Dentre estas duas técnicas, GISAXS tem maior sensibilidade para com a forma geométrica, mas devido (1) à correlação do sistema de alta densidade e (2) ao sistema de baixa densidade de número de partículas esféricas e maiores enterradas na metade da profundidade total do filme de 200 nm de SiO_2 , a análise dos espectros exigiu a inclusão de muitos parâmetros, razão pela qual a inclusão de ainda mais parâmetros provenientes das NPs mais alongadas poderiam trazer maior inacurácia à análise. Do ponto de vista da análise dos espectros MEIS, mesmo reduzindo a espessura da camada de SiO_2 para aproximadamente 29 nm, não foi possível obter

sensibilidade para com a geometria das NPs devido tanto a efeitos de *straggling*, de espalhamentos múltiplos e ao baixo contraste de perda de energia por unidade de massa/espessura percorrida pelo íon (comparando os valores para Si, Pb e SiO₂). Por este motivo se faz necessária a inclusão de parâmetros estruturais de outras técnicas complementares, tais como TEM e GISAXS por exemplo. Por outro lado, MEIS oferece uma boa resolução da distribuição em profundidade do Pb.

Ainda, análises de imagens de STEM-HAADF foram determinantes na identificação da não existência de Pb que não estava presente em forma de NPs na região do SiO₂ logo acima das NPs (que poderia estar na forma atômica e/ou de pequenos clusters menores que 1 nm), o que permitiu uma interpretação mais realista do sistema através da análise MEIS.

Capítulo 4

Sistemas planares com nanopartículas esféricas embebidas em matriz não homogênea

Sistemas com arranjos planares de NPs de Au e Ag em matriz de SiO₂ são de grande interesse em aplicação para dispositivos conversores de energia solar em elétrica por apresentarem um grande aumento na eficiência destes dispositivos em sua presença, sendo que este ganho de eficiência é dependente do tamanho e da forma geométrica destas NPs [1]. Assim, investigam-se aqui estas características microestruturais em sistemas planares enterrados em SiO₂ de NPs de Au sintetizadas através de deposição por *sputtering*. Forma geométrica, tamanho e distribuição de tamanhos foram obtidos com sucesso através de análises de TEM e GISAXS e, combinando ainda com a técnica de MEIS, investiga-se aqui a potencialidade desta técnica em resolver não somente o Au presente em forma de NPs, mas também a distribuição de Au não nucleado em forma de NPs, mas distribuído no SiO₂ nas vizinhanças das NPs, não tendo sido detectado nem por TEM convencional nem por GISAXS.

Preparação das amostras

Foram sintetizadas amostras de sistemas planares de NPs de Au embebidas em SiO₂ por deposição por *sputtering* à temperatura ambiente. Todas as deposições foram feitas em substrato de Si (100) com um filme de 200 nm de espessura crescido termicamente. Sobre o filme de SiO₂, foram feitas deposições de Au com uma fonte RF com potência de 20 W, utilizando uma vazão de Ar de 20 sccm (*standard*

cubic centimeters per minute), mantendo-se uma pressão de 2 mTorr. Foram feitas deposições com 3 tempos diferentes, 25, 50 e 100 s, obtendo-se assim amostras com 3 diferentes quantidades de material depositado. Por simplicidade, as amostras receberão o nome de 25s, 50s e 100s, respectivamente. Logo após as deposições de Au, foram feitas deposições de SiO₂, com idênticas condições, sobre as amostras recém depositas com Au. As deposições de SiO₂ foram feitas utilizando-se a mesma fonte, vazão de Ar e pressão com as quais foram feitas as deposições de Au, utilizando uma potência de 90 W, por um tempo de 67 min. Deste modo, foram obtidas amostras com SiO₂ sobre uma fina camada de Au, ambos depositados por *sputtering*, que por sua vez estão sobre um filme de SiO₂ de 200nm crescido termicamente sobre um substrato de Si (100).

Experimentos de MEIS

As medidas de MEIS foram realizadas com um feixe de íons de He⁺ acelerados a uma energia de 150 keV e com 10° de ângulo de incidência. As amostras foram colocadas em um goniômetro de 3 eixos dentro de uma câmara a uma pressão abaixo de 10⁻⁷ mbar. Típica corrente de íons utilizadas foi de 15 nA. Demais condições foram as mesmas utilizadas anteriormente.

Experimentos de GISAXS

As medidas de GISAXS foram realizadas na linha de luz XRD2 do Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS) [41], com a energia do feixe de raios-X de 8,5 keV, ângulo de incidência de 0,3°. Foi utilizado um detector bidimensional Pilatus digital 100K.

Observações por TEM

A posição, a cristalinidade, arranjo estrutural e a composição das NPs foram examinados usando um microscópio da JEOL 2010F operando com uma tensão de 200 kV, em amostras preparadas para serem examinadas em vistas de secção transversal (ST) e em vista planar (VP) preparadas na finalização com desbaste e polimento iônicos.

A forma geométrica, tamanho, distribuição de tamanhos e ordenamento espacial dos sistemas de NPs foram caracterizados por TEM. A figura 4.1 mostra

três casos onde se formaram NPs de Au com forma aproximadamente esférica, num arranjo de distribuição planar. Observa-se ainda que, para maiores tempos de deposição de Au, as NPs são maiores. Os raios e dispersão em tamanho (FWHM), em nm, medidos das NPs das amostras 25s, 50s e 100s foram 1,40 e 0,54, 1,7 e 1,2, e, 2,6 e 1,8, respectivamente. Para o caso da amostra de 100s, observações de alta resolução comprovam que as NPs são cristalinas, como pode-se observar na micrografia de TEM de uma amostra preparada para observação em ST na figura 4.1.

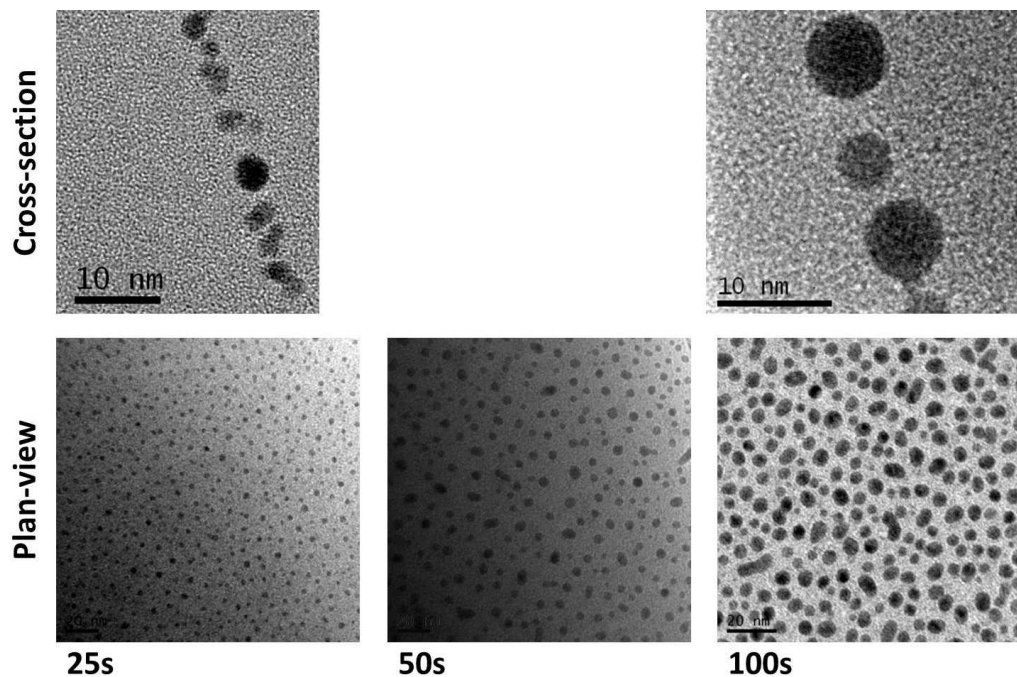


Figura 4.1: Imagens de TEM em ST (superior) e em VP (inferior), das amostras 25s, 50s e 100s, onde é possível observar NPs de Au em forma de NPs com geometria aproximadamente esférica, com um arranjo de distribuição planar.

Análises de MEIS e RBS

As quantidades de Au para os 3 distintos tempos de deposição foram medidas por RBS, obtendo-se como resultados as quantidades de $1,8 \times 10^{15}$ átomos de Au/cm², $3,1 \times 10^{15}$ átomos de Au/cm² e $7,4 \times 10^{15}$ átomos de Au/cm² para os tempos de 25, 50 e 100 s, respectivamente.

Foram realizadas medidas de MEIS nas amostras como depositadas com os

mesmos parâmetros experimentais nas medidas das amostras com NPs de Pb na interface SiO_2/Si com fluência de implantação de $7,8 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm². As medidas são apresentadas na figura 4.2. A espessura do SiO_2 obtida via análise dos espectros MEIS é de aproximadamente 35 nm para todos os casos.

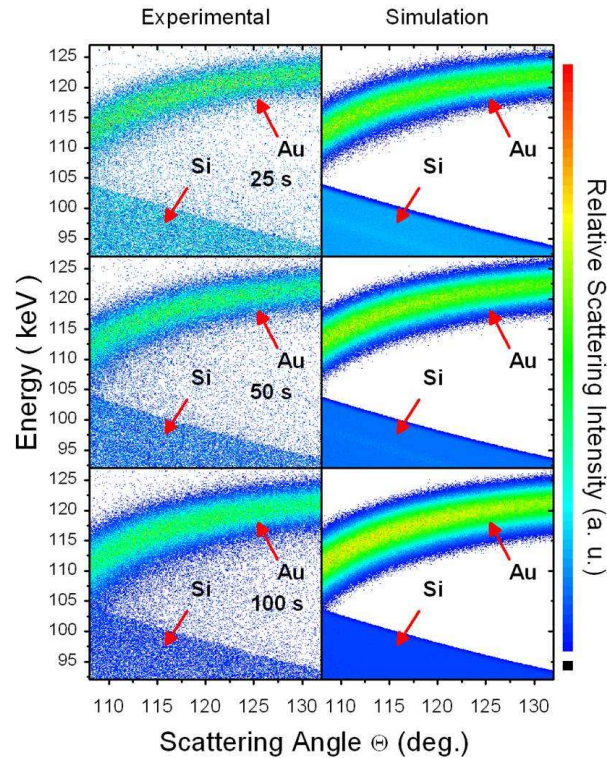


Figura 4.2: Espectros bidimensionais experimentais (à direita) e simulados (à esquerda) de MEIS para diferentes tempos de deposição de Au.

Análises de GISAXS

Através de uma primeira inspeção qualitativa nos espectros de GISAXS (figura 4.3), confirma-se um incremento de tamanho das NPs de Au com tempo de deposição, dada a maior concentração de contagens nos espectros medidos para valores de q_y e q_z menores para as amostras com maior quantidade de Au depositada. Também, observa-se um forte efeito de correlação bidimensional para os três casos devido à queda de intensidade para valores de q_y pequenos.

Os espectros de GISAXS respectivos às amostras 25 e 50 s foram analisados

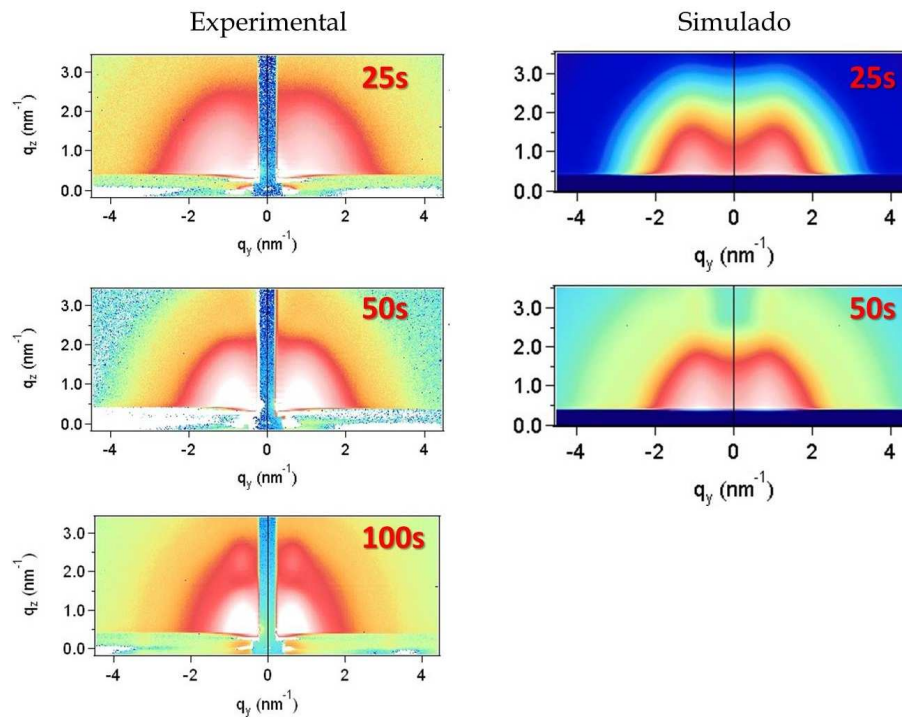


Figura 4.3: Espectros de GISAXS, experimentais (à esquerda) e simulados (à direita).

com o pacote de programa GitGISAXS, de autoria do prof. Dr. David Babonneau [42], criado em linguagem IGOR Pro scripting. Estes sistemas foram modelados como sistemas de NPs esféricas com dispersão normal em tamanhos e com um arranjo planar, com um fator de estrutura do tipo Perkus-Yevick 2D, que usa uma função correlação do tipo esferas rígidas. Para o refinamento dos dados, foram usados valores iniciais de dispersão em tamanhos e grau de ordenamento provindas da análise das imagens de TEM. Para a inclusão do grau de ordenamento como dados de entrada, foram calculadas as funções correlação de pares através da análise de imagens em modo de vista planar. Como resultados, os raios e as FWHM, em nm, obtidos das NPs das amostras 25 e 50 s foram 1, 2 e 0, 4, e, 1, 6 e 0, 4, respectivamente.

Resultados e Discussões

Ao analisar as medidas de MEIS verificou-se que as amostras como depositadas não se tratam de filmes finos de Au, pois apenas conseguiram-se bons ajustes modelando as amostras como tratando-se de sistemas de arranjos planares de NPs esféricas. Assim, foram feitas simulações com diferentes tamanhos de raios das NPs

e, comparando-se estas simulações com os dados experimentais determinaram-se os raios das NPs com os quais se conseguiu os melhores ajustes com os espectros MEIS experimentais. As simulações via PowerMEIS dos espectros MEIS foram realizadas simulando arranjos planares de NPs de Au embebidas em SiO₂, a profundidades que variaram em torno de 35 nm. As densidades areais de número dos arranjos de NPs utilizadas como parâmetros de entrada nas análises MEIS foram escolhidas de modo a respeitar as quantidades totais de Au obtidas por RBS para cada amostra. Efeitos significativos de espalhamentos múltiplos foram observados para ângulos de espalhamento menores que 115°, de modo que todas as simulações com o PowerMEIS foram feitas levando em conta este efeito.

Então, em todo o intervalo angular e no intervalo de energia entre 105 e 127 keV (região esta onde apenas foram detectados íons que sofreram espalhamento pelos átomos de Au), foi minimizado o coeficiente R^2 , onde

$$R^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (I_{\text{exp},i} - I_{\text{sim},i})^2, \quad (4.1)$$

semelhantemente ao procedimento descrito na figura 3.6. O resultado deste procedimento é mostrado no gráfico da figura 4.4, onde observa-se que para cada sistema obtem-se um melhor ajuste com os dados experimentais usando um determinado valor de raio das NPs. Mostra-se assim que não somente não se consegue ajustar os dados experimentais ao simular um filme fino de Au, mas também que o melhor ajuste conseguido foi para um determinado tamanho das NPs.

Até o momento não se conseguiu analisar o espectro GISAXS da amostra de 100s, possivelmente devido a diversas possíveis razões, entre elas (i) a forma geométrica de todas as NPs não corresponder à forma esférica, como pode-se ver pela imagem em vista planar na figura 4.1, (ii) devido ao modelo de correlação a ser utilizado ser mais complexo do que o utilizado, e (iii) possivelmente o modelo comumente chamado de *Local Monodisperse Approximation* (LMA) não ser adequado. Em outras palavras, o modelo considerado para simular o espectro de GISAXS não é adequado, precisando ainda ser mais refinado.

Na figura 4.5 são apresentados os resultados dos tamanhos de NPs para cada sistema obtidos por TEM, GISAXS e MEIS. Os tamanhos das NPs para 25 e 50 s obtidos por TEM e GISAXS estão em relativo bom acordo, sendo que os tamanhos obtidos por GISAXS são aproximadamente 9% menores e com menor dispersão em tamanhos, especialmente para 50s. Porém, comparando com os resultados obtidos

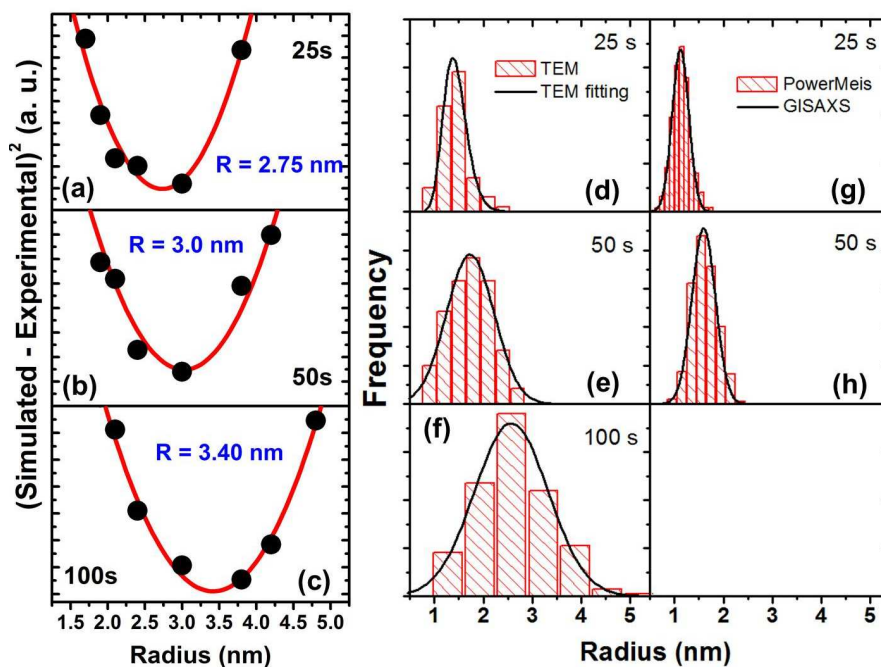


Figura 4.4: (a-c) Valores da grandeza (pontos pretos) descrita pela equação 4.1 para os três tempos de deposição de Au, acompanhados de ajustes quadráticos, cujos mínimos indicam o raio das NPs com o qual se obtém o melhor acordo com os dados de MEIS. (d-f) Distribuição em tamanhos das NPs obtidos via análise de imagens de TEM e (g-h) dispersões em tamanhos obtidas através da análise de espectros GISAXS (linhas pretas), e distribuição de tamanhos utilizados posteriormente para simulação de espectros MEIS (colunas vermelhas).

via análise MEIS, pode ser que a discrepância dos resultados se faz notar mais, obtendo-se valores de tamanhos muito superiores aos obtidos por TEM e GISAXS (vide figura 4.5).

Porém, ao comparar o valor de tamanho dos raios obtidos pela análise dos espectros MEIS com os dados obtidos por imagens de TEM e pela análise dos espectros de GISAXS, mostrados nos gráficos da figura 4.4 e sumarizados no gráfico da figura 4.5, observa-se que o valor do raio mais provável obtido por MEIS apenas está em razoável acordo para a amostra com tempo de deposição de Au de 100 s, e o desacordo entre as duas análises é maior para a amostra com menor tempo de deposição.

Ainda, levando em consideração a densidade areal de número para as amos-

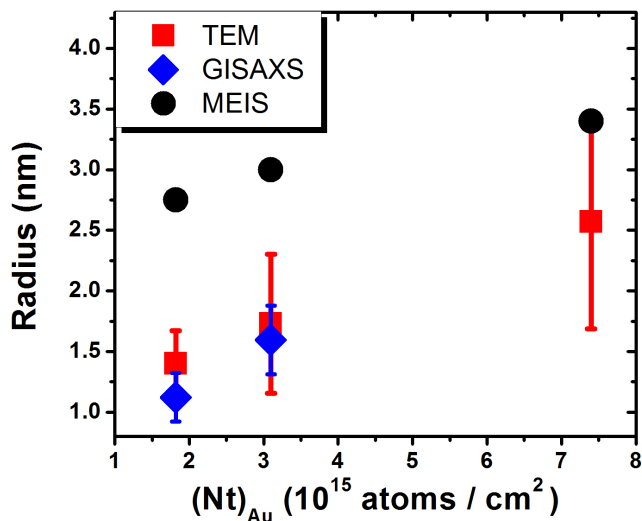


Figura 4.5: Resultados dos tamanhos de NPs para cada sistema obtidos por TEM, GISAXS e MEIS.

tras de 25 e 50 s, a saber $(13 \pm 2) \cdot \text{NPs} \times 10^{11}/\text{cm}^2$ e $(11 \pm 2) \cdot \text{NPs} \times 10^{11}/\text{cm}^2$, respectivamente, e a distribuição de tamanhos de NPs obtida através da análise de GISAXS (visto GISAXS oferece dados mais representativos dos sistemas), conclui-se que apenas $(28 \pm 5) \%$ e $(39 \pm 9) \%$ da quantidade total de Au está nucleada em forma de NPs para as amostras de 25 e 50 s, respectivamente.

Uma hipótese para tal discrepância é que a quantidade de Au faltante estaria presente na forma atômica ou de pequenos clusters não visíveis por TEM e de difícil detecção por GISAXS. Para investigar a validade desta hipótese, realizaram-se simulações de espectros MEIS das amostras de 25s e 50s, levando em consideração a densidade areal de número, a distribuição de tamanhos obtidas por GISAXS e, ainda, acrescentando concentrações atômicas de Au de 2,8 at.% (para 25s) e 4,2 at.% (para 50s) numa camada de 7 nm de SiO₂, posicionando as NPs no centro desta mesma camada, de modo a satisfazer a quantidade total de Au detectada por MEIS (vide ilustração da figura 4.6). Então foi realizado um procedimento semelhante ao descrito na figura 3.3, diferindo apenas no fato de que a correção angular e soma foram realizadas em toda o intervalo angular, no intervalo em energia onde apenas há o sinal correspondente ao do Au. São observados efeitos de espalhamentos múltiplo significativos apenas em ângulos de espalhamento menores que 115°, de modo que todas as simulações foram realizadas levando em conta este efeito. Nos gráficos da

figura 4.6 mostram-se estes resultados.

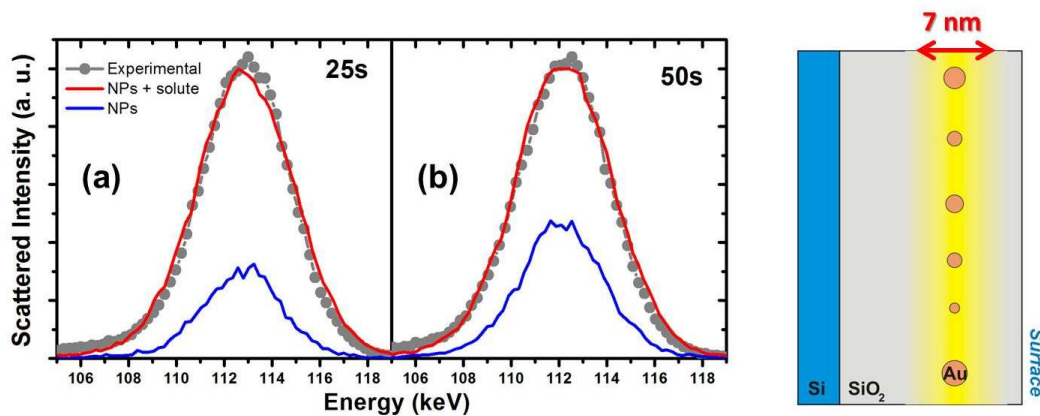


Figura 4.6: Para (a) 25 e (b) 50 s, espectros de MEIS simulados e experimentais, após sofrerem um procedimento semelhante ao descrito na figura 3.3, somados em todo o intervalo angular, e no intervalo de energia de 105 a 127 keV. Simulações realizadas levando em conta a distribuição de tamanhos obtida por GISAXS, com (linhas vermelhas) e sem (linhas azuis) Au homogeneamente dissolvido numa camada de 7 nm de SiO_2 , como ilustrado à direita.

Conclusões Parciais

A densidade areal de número de NPs obtida por observações TEM e a distribuição de tamanhos obtida por GISAXS levam a se concluir que parte do Au presente na amostra não se encontra em forma de NPs, visto que a quantidade total de material obtida por RBS e MEIS é até aproximadamente 3 vezes maior. Ainda, análises de MEIS sem se considerar a distribuição em tamanhos obtida por nenhuma destas outras duas técnicas, levam a obtenção de tamanhos médios de NPs até aproximadamente 80% maiores. Isso se deve ao fato que MEIS é sensível à quantidade total de Au presente na amostra e não somente à sua presença em forma de NPs como TEM convencional e GISAXS, motivo pelo qual foi interpretado o sistema como se tratanto de um sistema planar de NPs aproximadamente esféricas de Au, embebida numa matriz de SiO_2 com presença de Au na forma atômica e/ou de pequenos clusters menores que 1 nm, de difícil detecção por TEM convencional e GISAXS.

Apesar do razoável acordo dos dados experimentais com as simulações onde se inclui Au dissolvido na sílica, possivelmente se conseguiria um melhor acordo variando o perfil de distribuição do Au, diferentemente da distribuição homogênea

utilizada. Além disso, maiores pistas sobre a forma como estaria distribuída esta parcela de Au faltante seriam muito importantes de se adquirir.

Para isso, estão previstos experimentos de STEM-HAADF para investigar a presença de Au não nucleado em forma de NPs mas, possivelmente, na forma atômica ou de pequenos clusters. Além de semelhante experimento poder fornecer uma evidência adicional e independente desta hipótese, ainda poderia oferecer a informação *qualitativa* adicional da forma do perfil de distribuição do Au, que, em complemento com a análise de MEIS, se poderia obter a informação *quantitativa* da concentração atômica local deste perfil.

Capítulo 5

Estudo de sistema planar com nanopartículas de estrutura casca/caroço próximas à superfície

Sistemas de NPs do tipo carço/casca são de grande interesse porque algumas de suas propriedades físicas e químicas podem ser modificadas controlando composição e dimensões relativas do carço e da casca. Sistemas de NPs do tipo carço/casca magnéticas são de particular interesse para o desenvolvimento de dispositivos armazenamento de memória de alta densidade, sendo que, com a diminuição do tamanho de NPs magnéticas, consegue-se uma densidade de armazenamento maior, porém a coercividade magnética tende a desaparecer. Um dos caminhos para aumentar a coercividade de nanoestruturas magnéticas se dá através do emprego de sistemas do tipo carço/casca, ferromagnético/anti-ferromagnético ou sistemas bimagnéticos [43, 44]. Assim, neste capítulo apresenta-se um estudo estrutural a respeito de um sistema de nanopartículas próximas à superfície compostas de Fe em matriz de SiO₂ do tipo carço/casca, com o emprego de MEIS em associação com TEM e XPS em função da energia. Mostra-se a potencialidade do emprego destas técnicas na determinação de características microestruturais e das composições elementares do sistema [45]. Análises de XPS permitiram a correlação do estado de oxidação do Fe com a parte contida na casca e a parte contida no núcleo das NPs.

Preparação da amostra

A amostra foi sintetizada no *National Isotope Centre – GNS Science* (Lower Hutt, Nova Zelândia), via implantação a baixa energia de íons de Fe^+ , seguido por um tratamento durante 1 minuto por feixe de elétrons (*electron beam annealing – EBA*). A síntese foi realizada com as mesmas condições descritas na referência [8], com baixa energia de implantação (15 keV) de íons de Fe^+ em um substrato de $\text{SiO}_2(400 \text{ nm})/\text{Si}$, utilizando uma fluência igual a $10^{16} \text{ Fe}^+/\text{cm}^2$. Na sequência, a amostra foi submetida durante 1 minuto a um tratamento térmico com feixe de elétrons [10, 8, 9], aquecendo desse modo esta a uma temperatura de 1000°C , sendo que as taxas de aquecimento e resfriamento foram $+5$ e $-5^\circ\text{C}/\text{s}$, respectivamente.

Experimentos de MEIS

As medidas de MEIS foram realizadas com um feixe de íons de H^+ acelerados a uma energia de 150 keV . As amostras foram colocadas em um goniômetro de 3 eixos dentro de uma câmara a uma pressão abaixo de 10^{-7} mbar . Típica corrente de íons utilizadas foi de 15 nA . Demais condições foram as mesmas utilizadas anteriormente. Na figura 5.1 apresenta-se o espectro como medido.

Observações por TEM

A posição, a cristalinidade e a composição das NPs foram examinados usando um microscópio da JEOL 2010F operando com uma tensão de 200 kV , em amostras preparadas para serem examinadas em vistas de secção transversal (ST) e em vista planar (VP) preparadas na finalização com desbaste e polimento iônico. As medidas foram realizadas na Austrália pelo grupo do *National Isotope Centre – GNS Science*.

Medidas XPS

Perfilometria com a técnica de *Energy-resolved XPS* é particularmente de grande utilidade para estudar sistemas de NPs do tipo caroço/casca [46]. Medidas realizadas na linha *soft X-ray microscopy* no *Australian Synchrotron* (Victoria, Austrália) pelo grupo do *National Isotope Centre – GNS Science*. Diferentes energias do feixe de fótons incidentes na amostra foram usadas para sondar diferentes profundidades da amostra. O espectro de XPS foi coletado usando uma incidência dos feixes

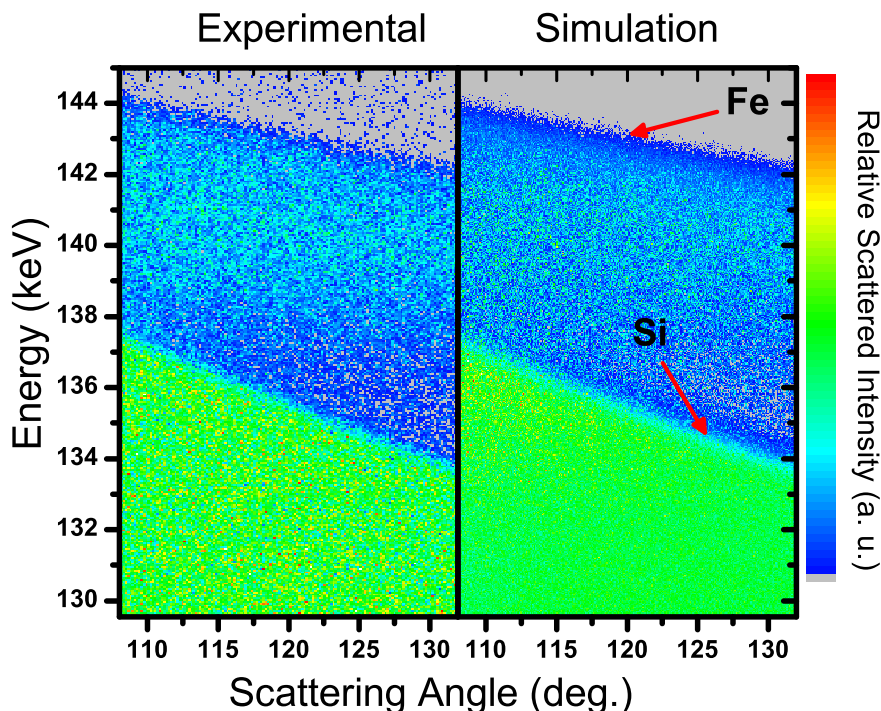


Figura 5.1: Espectros de MEIS experimental (à esquerda) e simulado (à direita).

de raios-X de 45° e um analisador hemisférico eletrostático posicionado a -10° . Foram feitos os ajustes do sinal de XPS com o software CASA XPS e a altura dos picos do Fe $2p_{3/2}$ correspondente ao ferro metálico Fe^0 (707,8 eV) e ao Fe^{2+} (710,7 eV) foram comparadas. O perfil em profundidade foi calculado tratando-se o material como sendo composto de 4% de Fe homogeneamente dissolvido em SiO_2 de *bandgap* igual 8,6 eV e densidade de $2,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [47].

Resultados e Discussões

Como mostra-se na figura 5.2, depois de submetida ao tratamento EBA por 1 min, a amostra apresenta a formação de NPs do tipo caroço/casca (*core/shell*). Por análise de contraste de massa/espessura e difração, observa-se que o caroço das NPs apresenta um forte contraste com relação à casca e à matriz de SiO_2 (figura 5.2-a), o que sugere a composição do caroço em um núcleo cristalino de Fe. Em algumas imagens foram observadas franjas da rede cristalina compatível com o Fe metálico, não sendo possível excluir a estrutura cristalina do óxido Fe_3O_4 , devido ao parâmetro de rede ser muito próximo. Ainda, observa-se via análises por TEM que a

forma geométrica no núcleo pode ser descrita como uma esfera truncada, com o plano de truncamento voltado para a superfície e paralelo a esta (figuras 5.2-c,d). A casca destas NPs consiste em um material amorfo que apresenta um contraste de massa mais escuro que o SiO_2 , porém mais claro que o núcleo de Fe cristalino. Apenas via análises de TEM não é possível resolver a estrutura desta parte das NPs, não se podendo descartar óxidos de ferro nem mesmo estruturas mais complexas como $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{O}_z$.

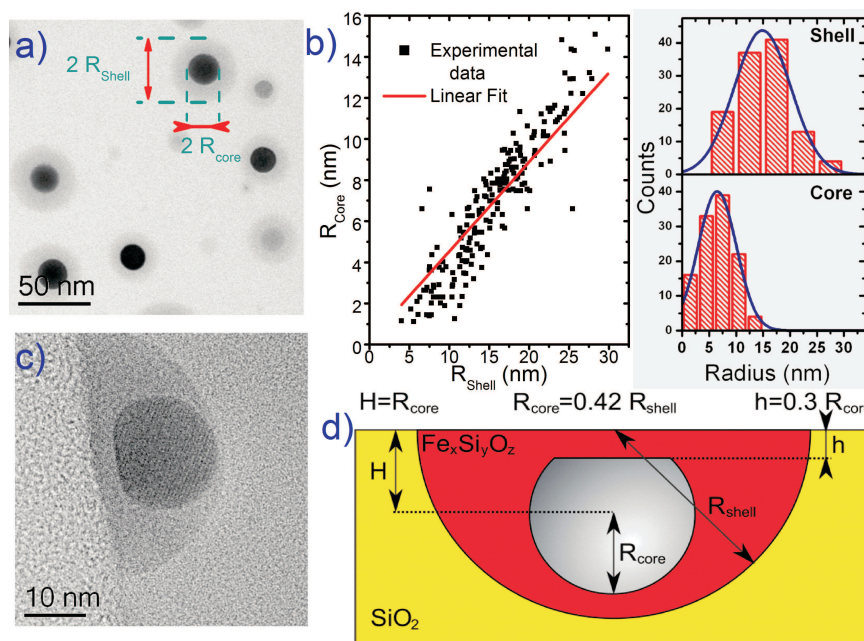


Figura 5.2: Análise das imagens de TEM: a) Típica vista planar; c) Imagem do tipo ST de alta resolução de uma típica nanoestrutura do tipo caroço/casca; b) À direita, distribuição de tamanhos dos raios do caroço e dos raios da casca e seus respectivos ajustes gaussianos, e à esquerda a razão entre os dois raios e seu respectivo ajuste linear; d) o modelamento da forma geométrica a partir das imagens de TEM em ST e VP.

As análises de XPS/XANES indicam a presença de Fe metálico que pode corresponder ao Fe na região do caroço das NPs. Medidas de XPS em função da energia dos raios-X incidentes permitem sondar os estados de oxidação de diferentes compostos químicos a diferentes profundidades. Assim, ao aumentar-se a energia do feixe de raios-X incidentes na amostra, observou-se um aumento da intensidade do pico a $707,8 \text{ eV}$, correspondente ao ferro metálico (estado de oxidação Fe^0) e uma diminuição da intensidade do pico a energia de $710,7 \text{ eV}$ (gráfico da figura 5.3), correspondente ao ferro de estado de oxidação Fe^{2+} . A razão entre a quantidade de

Fe^0 e o Fe^{2+} em função das respectivas profundidades onde se encontram presentes foi estimada assumindo o material como tratando-se de 4% de Fe homogeneamente dissolvido em SiO_2 de *bandgap* igual 8,6 eV e densidade de $2,26 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ [47]. Analisando essa razão (vide gráfico da figura 5.4), pode-se concluir que a estrutura das NPs é a de um caroço de ferro metálico com uma casca rica em Fe^{2+} , porém, ainda não é possível determinar precisamente a composição da casca.

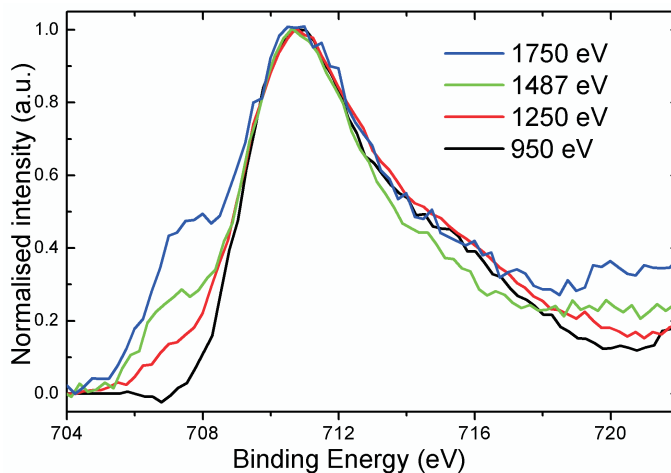


Figura 5.3: Espctros de XPS onde se observam sinais correspondentes ao Fe 2p_{3/2} para distintas energias dos fótons incidentes.

Com o objetivo de determinar com maior detalhe a composição da casca das NPs, foram realizadas análises das medidas de MEIS, usando para isto como dados de entrada, informações obtidas por TEM. Analisando várias imagens de TEM de amostras preparadas para serem vistas por ST e por VP, permitiu-se obter as distribuições de tamanhos dos raios do caroço (R_{core}) e dos raios da casca (R_{shell}) (figura 5.2-b) por vistas planares (figura 5.2-a), assim como a profundidade H do centro do caroço e a profundidade h do plano de truncamento do caroço esférico por vistas em corte transversais (figura 5.2-b). Desse modo observou-se que a razão $R_{\text{core}}/R_{\text{shell}}$ sofre uma pequena flutuação em torno do valor 0,42, como apresentado no gráfico da figura 5.2-b.

Usando o modelo de forma geométrica ilustrado na figura 5.2-d obtida por TEM, incluindo até mesmo a distribuição de tamanhos, foram testadas em simulações de espectros de MEIS diferentes composições para a casca das NPs a fim de tentar obter-se o melhor ajuste com os dados experimentais. Observou-se que não se conseguiu um bom ajuste ao supor a casca como sendo composta unicamente de

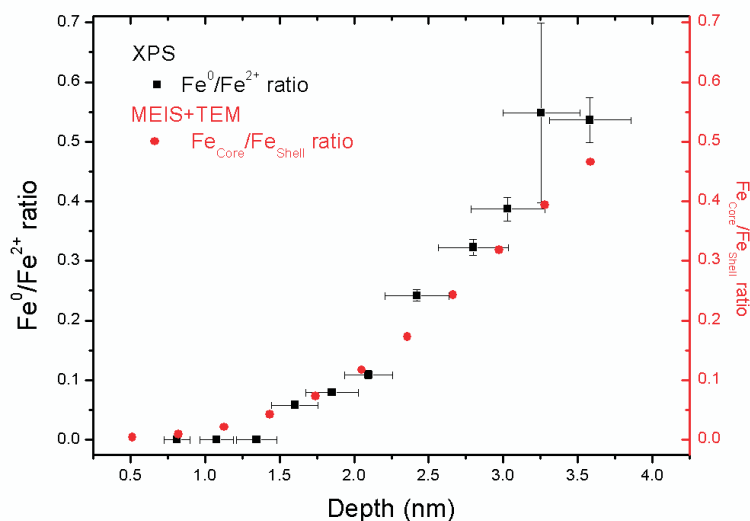


Figura 5.4: Razão entre as concentrações em função da profundidade de Fe presente no caroço e presente na casca das NPs obtidas por MEIS + TEM e relativo entre Fe⁰ and Fe²⁺ obtido por XPS.

algum tipo de óxido de ferro conhecido na literatura. Desse modo, foi incluído o Si à sua composição, passando-se a supor a casca com uma composição do tipo $\text{Fe}_x\text{Si}_y\text{O}_z$. Isto foi feito fixando-se o valor da densidade igual a $6,2 \times 10^{22}$ átomos/cm³, valor este correspondente à densidade atômica do SiO₂ com densidade de massa de 2,2 g/cm³, e com uma estequiometria do tipo $\text{Fe}_x\text{Si}_{33-x}\text{O}_y$, com $y = 67$. Obteve-se assim um melhor ajuste com os dados experimentais com $x = 14$. Também se obteve um bom ajuste (não tanto para os ângulos de retroespalhamento menos rasantes) com $x = 14$ e $y = 52$, mas neste caso alterando a densidade para $5,3 \times 10^{22}$ átomos/cm³. Para a composição com $y = 67$ (correspondente à composição $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{19}\text{O}_{67}$) obteve-se um excelente ajuste para o extremo do espectro dos ângulos de espalhamento menos rasantes (131° na figura 5.5-a) porém não tanto para o extremo dos ângulos mais rasantes (109° na figura 5.5-a), sendo que o inverso ocorre para a composição com $y = 52$ (correspondente à composição aproximada de $\text{Fe}_{16}\text{Si}_{22}\text{O}_{61}$). Deste modo, através desta análise por MEIS se obtém uma composição para a casca entre $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{19}\text{O}_{67}$ e $\text{Fe}_{16}\text{Si}_{22}\text{O}_{61}$. Na figura 5.1 apresentam-se espectros de MEIS experimental e simulado para $x = 14$.

Com a composição obtida por MEIS em conjunto com os dados de TEM, foi possível calcular a razão entre a quantidade de ferro dentro caroço e a do ferro dentro da casca em função da profundidade, que estão em excelente acordo com

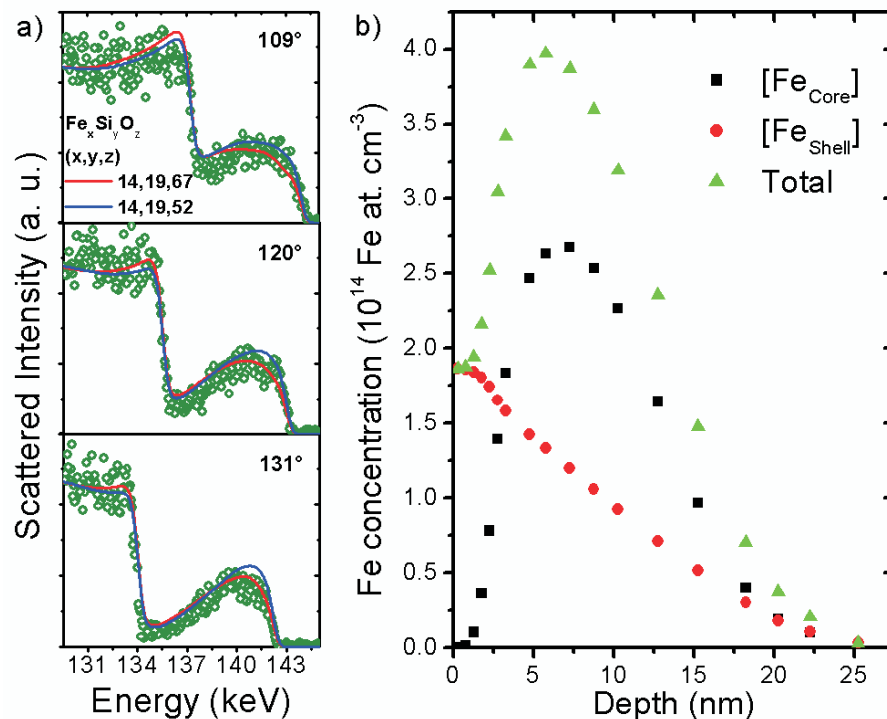


Figura 5.5: a) Comparação dos dados experimentais de MEIS com simulações para diferentes estequiometrias da casca das NPs. b) Perfis em função da profundidade relativos à quantidade de Fe presente no caroço e à quantidade presente na casca das NPs obtidas por MEIS + TEM.

a razão Fe^0/Fe^{2+} em função da profundidade obtida por XPS, pelo menos até a profundidade de 3,5 nm (figura 5.4).

Conclusões Parciais

Para NPs de Fe sintetizadas via implantação a baixa energia de Fe^+ seguido pelo tratamento de *electron beam annealing* por 1 min a $1000^\circ C$, observa-se que há a formação de NPs do tipo caroço/casca. Pela combinação de diferentes técnicas de análise, a saber TEM, XPS e MEIS, foi possível determinar a composição do caroço como tratando-se de Fe metálico puro e a da casca, esta com uma composição entre $Fe_{14}Si_{19}O_{67}$ e $Fe_{16}Si_{22}O_{61}$, com o Fe apresentando grau de oxidação 2+. Este sistema também foi caracterizado com RBS que, dada a escala do sistema, esta técnica ofereceu apenas a informação da composição global do sistema. Por outro lado, TEM e XPS são técnicas que oferecem informação local do sistema, a primeira destas ofere-

cendo uma informação estrutural com alta resolução lateral assim como em profundidade (estrutura tridimensional) e a segunda uma informação química/composicional cuja análise oferece alta resolução apenas em profundidade. Com a combinação destas duas com MEIS, que oferece **informação química/composicional** e cuja análise oferece **alta resolução tanto lateral como em profundidade** foi possível correlacionar com grande precisão estas duas características.

Capítulo 6

Conclusões e Perspectivas

Pode-se concluir pelos casos investigados aqui apresentados que o emprego da técnica de MEIS na análise de sistemas planares de NPs enterradas em matriz sólida é uma poderosa ferramenta na determinação das características microestruturais deste tipo de sistema, tais como tamanhos, densidade areal ρ_A e a correlação da composição estequiométrica local com a forma geométrica. Mostrou-se também a importância da utilização da combinação de MEIS com outras técnicas, tais como GISAXS, XPS, RBS e, especialmente, TEM. Particularmente, para cada caso estudado neste trabalho, pontuam-se a seguir as principais conclusões, que já foram discutidas nos três capítulos anteriores e aqui são sumarizados.

6.1 Conclusões

Nanopartículas de Pb na interface SiO₂/Si - fluência de implantação de $5,0 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm²

- Para sistemas de NPs de Pb enterradas a mais de 40 nm sob um filme de SiO₂ é possível obter por MEIS sensibilidade para a densidade areal ρ_A , embora o resultado seja dependente do modelo de forma geométrica utilizada. Ainda, caso as NPs fossem maiores, obter-se-ia uma melhor sensibilidade para com a forma geométrica.
- Importantes efeitos de espalhamento múltiplo são observados para ângulos de espalhamento mais rasantes, o que motivou a inclusão destes efeitos no software

PowerMEIS. Este trabalho já está tendo continuidade através do projeto de dissertação do aluno Gabriel Marmitt.

Nanopartículas de Pb na interface SiO₂/Si - fluência de implantação de $7,8 \times 10^{15}$ átomos de Pb/cm²

- A baixa estatística das contagens para obtenção da distribuição de tamanhos e parâmetros geométricos obtida por observações TEM dificulta a obtenção de dados representativos da amostra toda. Já por espectros de MEIS e GISAXS, dado que o tamanho do feixe de íons e de raios-X é da ordem de 10^{-2} m, este problema pode ser minimizado. Porém, para estas duas técnicas, a análise pode requerer modelos relativamente complexos que podem incluir demasiados parâmetros a serem refinados. Dentre estas duas técnicas, com GISAXS se tem maior sensibilidade para com a forma geométrica mas, devido (1) à correlação do sistema de alta densidade e (2) ao sistema de baixa densidade de número de partículas esféricas e maiores enterradas na metade da profundidade total do filme de 200 nm de SiO₂, a análise dos espectros exigiu a inclusão de muitos parâmetros, razão pela qual a inclusão de ainda mais parâmetros provenientes das NPs mais alongadas poderia trazer maior inacurácia à análise. Do ponto de vista da análise dos espectros MEIS, mesmo reduzindo a espessura da camada de SiO₂ para aproximadamente 29 nm, não foi possível obter sensibilidade para com a forma das NPs devido tanto a efeitos de *straggling*, de espalhamentos múltiplos quanto ao baixo contraste de perda de energia por unidade de massa/espessura percorrida pelo íon (comparando os valores para Si, Pb e SiO₂). Por este motivo se faz necessária a inclusão de parâmetros estruturais obtidos por outras técnicas complementares, como TEM e GISAXS, por exemplo. Por outro lado, MEIS oferece uma boa resolução da distribuição em profundidade do Pb. Ainda, análises de imagens de STEM-HAADF foram determinantes para testar se havia conteúdo de Pb localizado na matriz de sílica em região entre ou próxima às NPs, tanto em solução sólida como na forma de nanoaglomerados atômicos que não são identificados por TEM convencional na região do SiO₂ logo acima das NPs. Isto permitiu uma interpretação mais realista do sistema através da análise MEIS.

Nanopartículas de Au enterradas em SiO₂

- A combinação de análise por TEM e GISAXS permitiu a caracterização de propriedades microestruturais das NPs como tamanho médios e distribuição de tamanhos, correlação, forma e localização. Enquanto a primeira destas técnicas permitiu a observação direta destas propriedades, a segunda permitiu a obtenção destas informações mais representativas de toda a amostra, tendo sido usados dados obtidos por TEM como entrada para o refinamento e modelamento dos espectros GISAXS.
- Comparando-se quantidade total de Au presente em forma de NPs obtida por MEIS e RBS com a quantidade calculada levando-se em conta a distribuição de tamanhos obtida por GISAXS e a densidade areal de número de NPs obtida por TEM, conclui-se que a maior parte do Au presente na amostra, para pelo menos dois dos casos investigados, não está na forma de NPs.
- Apesar do razoável acordo com os dados experimentais com as simulações onde se incluiu Au dissolvido na sílica, possivelmente se conseguiria um melhor acordo variando o perfil de distribuição do Au, diferente da distribuição homogênea utilizada. Além disso, mais pistas sobre a forma como estaria distribuída essa suposta parcela de Au faltante seriam muito importantes de se adquirir.
- Para isso estão previstos experimentos de STEM-HAADF para investigar a presença de Au não nucleado em forma de NPs mas, possivelmente, na forma atômica ou de pequenos clusters. Além deste experimento poder fornecer uma evidência adicional e independente desta hipótese, este ainda poderia oferecer a informação *qualitativa* adicional da forma do perfil de distribuição do Au, que, em complemento com a análise de MEIS, se poderia obter a informação *quantitativa* da concentração atômica local deste perfil.

Nanopartículas de Fe em SiO₂ próximos à superfície

- Observações TEM permitiram modelar a forma geométrica das NPs, como tratando-se de nanoestruturas do tipo caroço/casca, cujo caroço é de Fe cristalino, além de obter-se a distribuição de tamanhos tanto do caroço quanto da casca, além ainda da relação entre estes. Ainda, obteve-se densidade areal e correlação deste sistema planar de NPs.

- Todos estes parâmetros estruturais obtidos por TEM foram levados em consideração na análise de MEIS, tendo sido usados como restrição de modo a se modelar os dados de MEIS variando apenas a estequiometria e densidade da composição da casca. Obteve-se assim uma composição estequiométrica entre $\text{Fe}_{14}\text{Si}_{19}\text{O}_{67}$ e $\text{Fe}_{16}\text{Si}_{22}\text{O}_{61}$, conseguindo-se um bom acordo com dados de XPS, que confirmam que o núcleo trata-se de Fe metálico e ainda indicam que o Fe da casca apresenta grau de oxidação +2.

6.2 Perspectivas

O emprego de MEIS na investigação *in situ* de sistemas de arranjos planares de NPs enterradas em matriz sólida é uma das perspectivas de trabalho mais interessantes visto que, como conclusões gerais deste trabalho, a técnica de MEIS se aponta como uma poderosa ferramenta, podendo-se obter informações de características microestruturais como tamanhos, densidade areal de número de NPs e a correlação da composição e da estequiometria local com a forma geométrica das NPs.

Um exemplo interessante de investigação que pode ser realizado com experimento *in situ* é o estudo dos efeitos nas propriedades microestruturais com a variação da temperatura, por exemplo. Particularmente, o estudo de misturas eutéticas em escala nanométrica envolvendo sistemas de NPs, é de grande interesse tanto do ponto de vista científico quanto tecnológico [48, 49]. É conhecido que estas misturas, quando compostas por elementos em determinada proporção de tal modo que a temperatura do ponto de fusão é a mais baixa possível (mais baixa também que a temperatura de fusão dos elementos puros), quando sofrem um resfriamento a partir de sua fase líquida (com temperatura acima do ponto de fusão), esta se transforma em pelo menos outras duas fases sólidas [50].

Misturas Au-Ge, cuja temperatura de fusão de seus elementos puros é de 1337 K e 1216 K, respectivamente, quando com concentração atômica de 26,9% de Ge, tem esta temperatura reduzida para 634 K. Porém, na escala nanométrica, sua cinética de transformação de fase não está bem compreendido. Ainda, sistemas de NPs de Au-Ge apresentam-se como promissores candidatos a serem aplicados em dispositivos de memória a base de materiais de rápida mudança de fase [49]. Assim, o emprego de MEIS no estudo *in situ* (com variação de temperatura) de sistemas de NPs compostas por Au e Ge pode auxiliar a entender como va variação da temperatura e composição

estequiométrica influenciam em propriedades microestruturais tais como tamanho e dispersão em tamanhos e, ainda, correlação da forma com composição estequiométrica local.

Também, a modificação de nanoestruturas frente à irradiação de íons tem atraído grande atenção nos últimos anos devido à possibilidade de, através do controle dos parâmetros de irradiação, alterar tamanho e forma destas por exemplo, conseguir aprimorar propriedades para aplicação em dispositivos optoeletrônicos e de memória. fotônica, dispostiópticas, eletrônicas [51].

Deste modo, desenvolver experimentos *in situ* de MEIS para estudo da dependência de características microestruturais de sistemas de NPs embebidas em matrizes sólidas frente à irradiação de íons é outra investigação que se torna possível depois de se haver adquirido um melhor entendimento do uso desta técnica de análise para este tipo de sistema.

Apêndice A

Publicações

1. D. F. Sanchez, F. P. Luce, Z. E. Fabrim, M. A. Sortica, P. F. P. Fichtner, P. L. Grande, *Surface Science*, v. 605, 654-658 (**2011**).
2. J. Leveneur, D. F. Sanchez, J. Kennedy, P. L. Grande, G. V. M. Williams, J. Metson, C. C. Cowie, *Journal of Nanoparticle Research*, v. 14, 1149 (**2012**).
3. F. P. Luce, F. Kremer, S. Reboh, Z. E. Fabrim, D. F. Sanchez, F. C. Zawislak, P. F. P. Fichtner, *Journal of Applied Physics*, v. 109, 014320 (**2011**).
4. M. A Sortica, D. F. Sanchez, P. L. Grande, *Caracterização de materiais por feixe de íons*, páginas 65-67; e-book *Engenharia de Superfícies*, ISBN 978-85-66176-00-1 (**2012**).

Apêndice B

Participação em Cursos e Eventos

B.1 Cursos

1. **Higher European Research Course for Users of Large Experimental Systems, HERCULES - 2012**

Carga horária: 160 horas.

Organizada pela Université Joseph Fourier, e realizada na cidade de Grenoble, França, nas instituições no laboratório de luz síncrotron ESRF, no instituto Laue Langevin (ILL) e no *Centre national de la recherche scientifique* CNRS; na cidade de Villigen, Suíça, no síncrotron SLS e, na cidade de Saint-Aubin, França, no laboratório de luz síncrotron SOLEIL.

Grenoble, França (04/03/2012 a 04/04/2012)

2. **Escola de Caracterização de Materiais Nanoestruturados usando Técnicas de Luz Síncrotron**

Carga horária: 50 horas.

Instituto de Investigaciones Fisicoquímicas Teóricas y Aplicadas (INIFTA)

Fac. de Cs. Exactas. Universidad Nacional de La Plata - CONICET

La Plata, Provincia de Buenos Aires, Argentina (08/11/2010 a 12/11/2010)

B.2 Eventos

1. 7th International Conference on Ion Beam Modification of Materials

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

Poster - Structural characterization of Pb nanoislands in SiO₂/Si interface synthesized by ion implantation through MEIS analysis

2. 20th International Conference on Ion Beam Analysis

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

Poster - MEIS, TEM and GISAXS investigation of structural properties of Pb nanoparticles in SiO₂/Si interface synthesized by ion implantation

3. V Encuentro Sud Americano de Colisiones Inelásticas en la Materia

Valparaíso - Chile (30/11/2010 a 02/12/2010)

Oral - Structural characterization of Pb nanoislands in SiO₂/Si interface synthesized by ion implantation through MEIS analysis

4. 20th Reunião Anual dos Usuários do LNLS

Campinas - Brasil (22/02/2011 a 23/02/2011)

Oral - GISAXS, TEM and MEIS investigation of structural properties of Pb nanoparticles implanted in SiO₂/Si thin film

5. 6th High-Resolution Depth Profiling Conference

Paris - França (27/06/2011 a 30/06/2011)

Oral - Structural characterization of buried nanostructured materials through Medium Energy Ion Scattering technique

B.3 Outras Participações Diversas

1. **Março de 2010:** Realização de experimentos de GISAXS no LNLS por um período de três turnos (72 horas). Campinas, Brasil.

2. **Janeiro de 2011:** Trabalho de colaboração no Korea Research Institute of Standards and Science (KRISS) por um período de duas semanas a convite do Dr. Dae-Won Moon. O trabalho consistiu no auxílio ao grupo do Dr. Moon

na análise de sistemas nanoestruturados pela técnica de MEIS. Daejon, Coréia do Sul.

3. **Fevereiro de 2011:** Trabalho de colaboração no Departamento de Física da UFPR por um período de duas semanas com o prof. Dr. Guinther Kellerman. O trabalho consistiu no auxílio do prof. Dr. G. Kellerman na análise dos espectros de GISAXS medidos em março de 2010 no LNLS. Curitiba, Brasil.
4. **Agosto de 2011:** Pela segunda vez, realização de experimentos de GISAXS no LNLS por um período de três turnos (72 horas). Campinas, Brasil.
5. **Fevereiro e Abril de 2012:** Trabalho de colaboração no CEA por um período de três semanas com o Dr. Denis Jalabert. Grenoble, França.

Bibliografia

- [1] H. A. Atwater and A. Polman. *Nature Materials*, **9**:205, 2010.
- [2] Jon A. Schuller, Edward S. Barnard, Wenshan Cai, Young Chul Jun, Justin S. White, and Mark L. Brongersma. *Nature Materials*, **9**:193, 2010.
- [3] G. Xu, M. Tazawa, P. Jin, S. Nakao, and K. Yoshimura. *Appl. Phys. Lett.*, **82**:3811, 2003.
- [4] A. P. Alivisatos. *Science*, **271**:933, 1996.
- [5] J. Moritz, L. Buda, B. Dieny, J. P. Nozieres, R. J. M. van de Veerdonk, T. M. Crawford, and D. Weller. *Appl. Phys. Lett.*, **84**:1519, 2004.
- [6] J. Wang and X. C. Zeng. *Nanoscale Magnetic Materials and Applications*. Springer, 2009.
- [7] R. P. Cowburn. *Appl. Phys. Lett.*, **93**:9310, 2003.
- [8] J. Kennedy, J. Leveneur, G. V. M. Williams, D. R. G. Mitchell, and A. Markwitz. *Nanotechnology*, **22**:115602, 2011.
- [9] J. Kennedy, J. Leveneur, Y. Takeda, G. V. M. Williams, S. Kupke, D. R. G. Mitchell, A. Markwitz, and J. Metson. *J. Mater. Sci., in press*, 2011.
- [10] J. Leveneur, J. Kennedy, G. V. M. Williams, J. Metson, and A. Markwitz. *Appl. Phys. Lett.*, **98**:05311, 2011.
- [11] G. Renaud, R. Lazzari, and F. Leroy. *Surface Science Reports*, **64**:255 – 380, 2009.
- [12] P.D. Quinn, N.R. Wilson, S.A. Hatfield, C.F. McConville, G.R. Bell, T.C.Q. Noakes, P. Bailey, and S. Al-Harhi. *Appl. Phys. Lett.*, **87**:153110, 2005.

- [13] M. A. Sortica, P. L. Grande, G. Machado, and L. Miotti. *Journal of Applied Physics*, **106**:114320, 2009.
- [14] T. Okazawa, M. Kohyama, and Y. Kido. *Surf. Sci.*, **600**:4430, 2006.
- [15] I. Konomi, S. Hyodo, and T. Motohiro. *J. Catal.*, **192**:11, 2000.
- [16] M. A. Sortica, P. L. Grande, C. Radtke, L. G. Almeida, R. Debastiani, J. F. Dias, and A. Hentz. *Journal of Physics Letters*, **101**:023110–1, 2012.
- [17] H. Matsumoto, K. Mitsuhara, A. Visikovskiy, T. Akita, N. Toshima, and Y. Kido. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. Sect. B*, **268**:2281, 2010.
- [18] M. A. Sortica, CARACTERIZACAO DE NANOESTRUTURAS ATRAVES DA TECNICA MEIS , Dissertação de Mestrado, PPGFis-UFRGS, 2009.
- [19] G. Biasiol and S. Heun. *Physics Reports*, **500**:117 – 173, 2011.
- [20] M. Schimdbauer. *X-Ray Diffuse Scattering from Self-Organized Mesoscopic Semiconductor Structures*. Springer, 2004.
- [21] T. H. Metzger, T. U. Schulli, and M. Schimdbauer. *C. R. Physique*, **6**:47 – 59, 2005.
- [22] A. I. Frenkel, C. W. Hills, and R. G. Nuzzo. *J. Phys. Chem. B*, **105**, 2001.
- [23] L. L. Araujo, P. Kluth, G. M. Azevedo, and M. C. Ridgway. *Phys. Rev. B*, **74**:184102, 2006.
- [24] A. Gasperini, A. Malachias, G. Fabbris, G. Kellermann, A. Gobbi, E. Avendano, and G. M. Azevedo. *J. Appl. Cryst.*, **45**, 2012.
- [25] F. Bernardi, G. H. Fecher, M. C. M. Alves, and J. Morais. *J. Phys. Chem. Lett.*, **1**:912 – 917, 2010.
- [26] D. R. Baer and M. H. Engelhard. *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*, **178 - 179**:415 – 432, 2010.
- [27] M. Copel. *IBM J. Res. Develop.*, **44**:571–582, 2000.
- [28] T. Gustafsson. *Ion Beams in Nanoscience and Technology*.
- [29] W. K. Chu, J. W. Mayer, and M. A. Nicolet. *Backscattering Spectrometry*.

- [30] B. Fultz and J. Howe. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*.
- [31] A. Guinier and G. Fournet. *Small-angle scattering of X-rays*. Jonh Wiley and Sons, New York, EUA, 1955.
- [32] SIMNRA (Simulation Program for the Analysis of NRA, RBS and ERDA) desenvolvido por M. Mayer, <http://www.rzg.mpg.de/mam/>.
- [33] RUMP, <http://www.genplot.com/RUMP/index.htm>.
- [34] NDF, Nuno Barradas, http://www.surrey.ac.uk/ati/ibc/research/ion_beam_analysis/ndf.htm.
- [35] F. P. Luce, F. Kremer, S. Reboh, Z. E. Fabrim, D. F. Sanchez, F. C. Zawislak, and P. F. P. Fichtner. *Journal of Applied Physics*, **109**:014320, 2011.
- [36] D. F. Sanchez, F. P. Luce, Z. E. Fabrim, M.A. Sortica, P.F.P. Fichtner, and P.L. Grande. *Surface Science*, **605**:654–658, 2011.
- [37] 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**, 2010.
- [38] F. Kremer, J.M.J. Lopes, F.C. Zawislak, and P.F.P. Fichtner. *Applied Physics Letters*, **91**:083102, 2007.
- [39] D. M. Knotter. *J. Am. Chem. Soc.*, **122**:4345, 2000.
- [40] H. Sugiyama. *Nucl. Instrum. Methods*, **159**:543, 1979.
- [41] Laboratório Nacional de Luz Síncrotron (LNLS), <http://www.lnls.br/>.
- [42] D. Babonneau. *J. Appl. Cryst.*, **43**:929–936, 2010.
- [43] A. C. Johnston-Peck, J. Wang, and J. B. Tracy. *ACS Nano*, **3**(5):1077 – 1084, 2009.
- [44] Q. K. Ong, A. Wei, and X.-M. Lin. *Phys. Rev. B*, **80**:134418, 2009.
- [45] J. Leveneur, D. F. Sanchez, J. Kennedy, P. L. Grande, G. V. M. Williams, J. Metson, and C. C. Cowie. *Journal of Nanoparticle Research*, **14**:1149, 2012.

-
- [46] R. G. Haverkamp, A. T. Marshall, and B. C. C. Cowie. *Surf. Interface Anal.*, **43**:847–855, 2011.
- [47] Powell, C. J; Jablonski A., 2001 NIST Electron Effective-Absorption-Length Database: Version 1.2 (Gaithersburg, MD: National Institute of Standards and Technology).
- [48] H. S. Cho and T. I. Kamins. *Journal of Crystal Growth*, **312**:2494, 2010.
- [49] J. Guzman, C. N. Boswell-Koller, J. W. Beeman, K. C. Bustillo, T. Conry, and *et al.* *Appl. Phys. Lett.*, **98**:193101, 2011.
- [50] Jr William D. Callister. *Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução*.
- [51] L. L. Araujo, R. Giulian, D. J. Sprouster, C. S. Schnohr, D. J. Llewellyn, B. Johannessen, A. P. Byrne, and M. C. Ridgway. *Phys. Rev. B*, **85**:235417, 2012.