

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**EFEITOS DA IRRADIAÇÃO DE ELÉTRONS SOBRE A FORMAÇÃO E
ESTABILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE Au EM FILMES DE Si₃N₄**

Mariana de Mello Timm

Dissertação de Mestrado

Porto Alegre, julho de 2015.

Universidade Federal do Rio Grande do Sul
Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais

**EFEITOS DA IRRADIAÇÃO DE ELÉTRONS SOBRE A FORMAÇÃO E
ESTABILIDADE DE NANOPARTÍCULAS DE Au EM FILMES DE Si₃N₄***

Mariana de Mello Timm

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul em preenchimento parcial dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Porto Alegre, julho de 2015.

*Trabalho financiado pela agência CAPES.

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo F. P. Fichtner pela orientação, pela incansável dedicação e motivação durante todo o trabalho.

Ao pessoal do Laboratório de Implantação Iônica, Éder, Kovalick, Borba, Miro e Agostinho pela ajuda com as amostras e medidas e pelo bom convívio.

Aos colegas e ex-colegas do implantador Flavia, Zacarias, Cris, Dario, Maurício e William pela parceria e importantes discussões.

Ao CME, especialmente à Aline pela grande ajuda nos experimentos com o microscópio.

Ao Prof. Daniel L. Baptista pelas medidas de MET.

Aos meus amigos Vinícius, Lucas, Rafael, Guilherme O., Marion, Stock, Demetrius, Rui, Matheus e Guilherme K. pela ótima convivência e muitas conversas, churrascos, viagens...

À Amanda, pela amizade, compreensão e conversas de “frau” ao longo desses anos.

Ao Felipe, por toda a dedicação, amizade e paciência em todos os momentos.

À minha mãe Ana e aos meus irmãos Daniel e Celso pelo apoio incondicional.

Resumo

A formação e modificação de nanoestruturas têm atraído um grande interesse acadêmico e tecnológico, principalmente devido às diversas possibilidades de aplicação dessas estruturas no aperfeiçoamento de dispositivos de transmissão de informação e armazenamento de dados. Devido a este fato, técnicas que permitam a manipulação destes materiais são de grande importância para o desenvolvimento desta área de estudo. A irradiação por feixe de elétrons pode ser muito eficiente para a modificação destes materiais, apesar de ser uma técnica que ainda possui questões a serem analisadas. O presente trabalho trata do estudo da estruturação e crescimento de sistemas de nanopartículas de Au embebidas em filmes de Si_3N_4 frente a irradiação eletrônica e tratamento térmico. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Em um primeiro momento, filmes de Si_3N_4 implantados com Au foram submetidos a recozimentos a 500 e 800 °C e então irradiados com feixe de elétrons do microscópio de transmissão a uma energia de 200 keV. Observa-se que o tratamento térmico inicialmente estimula o crescimento de nanopartículas de Au, com um grande aumento de diâmetro durante a irradiação. Na sequência, realizaram-se irradiações com elétrons em filmes como-implantados com Au em diferentes energias: 80, 120, 160, 200 e 300 keV, sob doses de irradiação semelhantes. Os resultados mostram que na energia de 80 keV praticamente não há crescimento de NPs de Au, enquanto que para as outras energias os processos de formação e crescimento de NPs possuem comportamentos muito semelhantes. Estes fenômenos são discutidos com base em argumentos relacionados a efeitos de superfície e processos de *sputtering* devido à irradiação eletrônica, bem como a influência das diferentes energias de irradiação na seção de choque de deslocamento dos elementos presentes nas amostras.

Abstract

The nucleation and modification of nanostructures has been widely studied due to the various possibilities of applications of these structures in the technologies of information transmission and fabrication of data storage devices. So, the knowledge of techniques that allow the manipulation of these materials are of great importance for the development of this field of study. The electron beam irradiation can be a very effective technique for modifying these materials, but it still has issues to be analyzed. This work deals with the study of the nucleation and growth of Au nanoparticles embedded in Si_3N_4 films facing thermal treatments and electron irradiation. The samples were characterized by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

In a first set of experiments, Si_3N_4 films implanted with Au atoms were submitted to thermal annealing at 500 and 800 °C for 1 h and then irradiated with the transmission electron microscope electron beam at an energy of 200 keV. The thermal treatment stimulates an initial nucleation of gold nanoparticles, that afterwards grow significantly during the electron irradiation. In a second set of experiments, as-implanted samples were irradiated with electron beams of 80, 120, 160, 200 and 300 keV, all of them with similar electron doses. The results show that at the lowest energy of 80 keV there is practically no growth of gold nanoparticles, while for the other experiments at higher energies the NPs growths have a very similar behavior. These phenomena are discussed based on arguments related to surface effects and sputtering processes due to electron irradiation, as well as the influence of different radiation energies in the displacement cross sections of the elements present in the samples.

Sumário

1	Introdução.....	1
2	Revisão Bibliográfica.....	3
2.1	Interação de íons com a matéria.....	4
2.2	Interação de elétrons com a matéria.....	7
3	Técnicas e procedimentos experimentais.....	19
3.1	Confeção das amostras (filmes de Si ₃ N ₄).....	19
3.2	Implantação Iônica.....	20
3.2.1	Os aceleradores de íons.....	20
3.3	Tratamentos térmicos.....	22
3.4	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford – RBS.....	23
3.5	Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).....	26
4	Resultados e Discussão.....	33
4.1	Efeitos da irradiação com elétrons.....	33
4.1.1	Tratamento térmico e irradiação eletrônica.....	33
4.1.2	Irradiação eletrônica com variação de energia.....	38
4.1.2.1	Irradiação a 80 keV.....	38
4.1.2.2	Irradiação a 120 keV.....	39
4.1.2.3	Irradiação a 160 keV.....	40
4.1.2.4	Irradiação a 200 keV.....	41
4.1.2.5	Irradiação a 300 keV.....	42
4.2	Discussões.....	43
4.2.1	Regime de crescimento lento.....	44
4.2.2	Ponto de inflexão.....	49
4.2.3	Regime de crescimento rápido.....	52
5	Conclusões.....	59
6	Referências Bibliográficas.....	62

1 Introdução

Nanopartículas (NPs) metálicas ou semicondutoras são estruturas que, devido ao tamanho reduzido, equiparável ao comprimento de onda de excitações coletivas dos sistemas eletrônicos e fonônicos do material massivo, possuem uma alta razão de área de interface por volume. Devido a estas características, sistemas de NPs não são termodinamicamente estáveis e apresentam propriedades elétricas, ópticas e magnéticas que diferem substancialmente de seu respectivo material massivo, podendo ser modificadas em função de sua distribuição em tamanho. Sistemas densos de nanopartículas apresentam grandes vantagens em aplicações para o desenvolvimento, por exemplo, de dispositivos fotônicos e plasmônicos e catalisadores^{1,2}.

Quando submetidas a modificações estruturais induzidas por variações de parâmetros ambientais intensivos como temperatura, as vantagens funcionais das nanopartículas podem ser perdidas ou então durar por muito pouco tempo. Assim, para possibilitar a manipulação das propriedades destes sistemas é necessário conhecer mecanismos que permitam um controle eficiente da formação e crescimento do tamanho e número de nanopartículas. Uma maneira de controlar esses processos é através da combinação entre irradiação com feixes de partículas carregadas (íons ou elétrons) e tratamentos térmicos³.

A irradiação com partículas energéticas também pode ser considerada como um parâmetro termodinâmico intensivo, uma vez que ela pode ser usada como ferramenta para manipular, por exemplo, a distribuição em tamanho de um sistema de nanopartículas, levando a uma mudança de propriedades químicas e físicas do sistema. A irradiação também está presente na órbita da Terra, que é atingida tanto por partículas provenientes de erupções solares quanto por partículas presentes no próprio campo magnético terrestre (anéis de Van Allen)⁴. Nestes casos, partículas como elétrons e prótons podem atingir energias de keV a GeV. Além disso, reações em reatores nucleares também promovem processos que podem gerar íons, elétrons, prótons e raios gama^{5,6}. Assim, a compreensão dos efeitos de irradiação pode ser de grande importância para a prevenção da degradação de sistemas nanoestruturados presentes em ambientes agressivos por irradiação.

O presente trabalho abrange o estudo dos processos de nucleação, crescimento e estabilidade térmica de sistemas de nanopartículas de Au em filmes de nitreto de silício (Si_3N_4). Estas amostras são estudadas considerando tratamentos a altas temperaturas e efeitos

de irradiação com elétrons energéticos acelerados a energias no intervalo de 80 a 300 keV. As amostras são confeccionadas a partir de implantação de íons de Au em filmes autoportantes de Si_3N_4 e caracterizadas através de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados são discutidos considerando os processos de deslocamento atômico produzidos pelas interações elásticas e inelásticas entre os elétrons incidentes e os átomos do alvo.

Os fundamentos teóricos necessários para uma boa compreensão dos mecanismos que levam a modificação das nanoestruturas durante os procedimentos experimentais estão descritos no capítulo 2. Os resultados descritos neste trabalho foram obtidos utilizando-se técnicas de análise como microscopia eletrônica de transmissão para obtenção de imagens das microestruturas, bem como a realização de irradiações *in-situ* no próprio microscópio eletrônico, com acompanhamento em tempo real do comportamento dos sistemas de nanopartículas. Esta e demais técnicas necessárias para confeccionar e caracterizar as amostras estão descritas no capítulo 3. O capítulo 4 apresenta os resultados obtidos que são discutidos em função dos tratamentos térmicos e irradiações eletrônicas. O capítulo 5 traz as conclusões gerais e as perspectivas de continuidade do trabalho.

2 Revisão Bibliográfica

Sistemas de aglomerados atômicos embebidos em substratos sólidos possuem um vasto estudo documentado na literatura^{3,7,8}. Normalmente sua estruturação é discutida considerando-se mecanismos de nucleação, crescimento sustentado pelo campo de soluto e crescimento competitivo baseado na dissociação e absorção de átomos e vacâncias e sua difusão pelo material. Estes sistemas podem apresentar comportamentos diferentes dos do respectivo material massivo, como em casos em que ocorre a diminuição da temperatura de fusão com a diminuição de tamanho de NPs⁹, e em casos em que feixes de partículas¹⁰⁻¹² são utilizados para irradiar amostras e modificar a estrutura destes aglomerados.

Os efeitos de irradiação de partículas energéticas em sólidos tornou-se uma área de interesse a partir dos anos 1950, com estudos direcionados ao entendimento da resistência de metais, semicondutores e materiais isolantes quando submetidos a radiação, principalmente em ambientes de reatores nucleares. Desde então, a evolução de técnicas e instrumentos, como a microscopia eletrônica, permitiram que se compreendesse melhor os efeitos que a radiação pode causar em estruturas sólidas. De fato, experimentos realizados com o bombardeamento de elétrons em filmes de Au, C e Fe mostram que é possível investigar processos de desbastamento (*sputtering*) de átomos superficiais em filmes finos utilizando-se o microscópio eletrônico de transmissão operando em energias de 0,4 – 1,0 MeV^{13,14}. De maneira similar, análise de anéis de difração de Debye-Scherrer mostra que irradiações no MET com energia mais baixa (200 keV) são capazes de remover átomos de Au de partículas de Al₂Au de 25 nm considerando-se apenas deslocamentos atômicos¹⁵. Estudos sobre aglomerados de Ge embebidos em matrizes de sílica (SiO₂) irradiados com elétrons de 200 e 300 keV sugerem que a taxa de modificação de nanopartículas está diretamente relacionada à densidade de corrente do feixe que atinge a amostra¹⁶.

Apesar da existência de vários experimentos relacionados à modificação de nanoestruturas a partir de irradiação com feixes de partículas carregadas, o conhecimento nesta área ainda não está bem estabelecido e ainda não existem modelos que possam prever a evolução microestrutural dos sistemas irradiados em função dos parâmetros de irradiação. Os objetivos do presente trabalho, são os de apresentar um conjunto de experimentos que possibilitem um melhor entendimento dos processos de formação de NPs embebidas em substratos isolantes. O sistema escolhido pode servir como caso modelo e os resultados aqui descritos são originais e mostram como se pode correlacionar vários processos de

modificação por irradiação de elétrons que ocorrem simultaneamente.

A seguir, são apresentadas as fundamentações teóricas que serão importantes para subsidiar as discussões dos resultados. Inicialmente será apresentado algumas noções sobre a interação de íons com a matéria, uma vez que as amostras são preparadas a partir de implantação iônica e analisadas através da técnica de RBS, que também depende desse tipo de interação. Após, os conceitos principais de interação de elétrons com a matéria serão descritos.

2.1 Interação de íons com a matéria

Íons incidentes acelerados com uma energia cinética inicial E_0 penetram na matriz e interagem com os átomos do alvo, perdendo parte de sua energia durante o percurso dentro do material. Os íons incidentes sofrerão um tipo de resistência ao movimento promovido pelas colisões elásticas e inelásticas que acontecem durante a sua trajetória dentro do material alvo. A taxa (S) com a qual o íon perde energia (E) por unidade de comprimento (x) é chamada de poder de freamento (*stopping power*) e depende tanto das características do íon interagente (massa e energia), quanto das do alvo (densidade e composição química). Desta forma, considera-se que o poder de freamento dependerá da combinação de termos referentes à interação dos íons incidentes com os elétrons (processos eletrônicos) dos átomos do alvo e também à interação com os núcleos destes átomos (processos nucleares), considerados descorrelacionados, podendo ser determinado da seguinte maneira:

$$S = \frac{dE}{dx}_{\text{eletrônico}} + \frac{dE}{dx}_{\text{nuclear}} . \quad (1)$$

O poder de freamento nuclear S_n é resultado de interação íon-núcleo elásticas, ou seja, os íons transferem parte de sua energia para os átomos do alvo. As interações elásticas são geralmente consideradas como colisões binárias descritas por uma força ou potencial central. Devido à transferência de energia cinética, os átomos da matriz podem ser arrancados de sua posição de equilíbrio e provocar o deslocamento de outros átomos, podendo gerar defeitos pontuais como vacâncias e intersticiais em materiais cristalinos. O deslocamento desses átomos pode gerar um efeito de cascata de colisões promovendo a formação de

defeitos estendidos, como aglomerados atômicos e discordâncias, tanto durante como após o resfriamento da cascata de colisões. O poder de freamento nuclear é predominante nas regiões de energias baixas ($E < 25$ keV/uma) ou então no caso de íons pesados. Este tipo de interação é descrito por um potencial de Coulomb blindado. A função de blindagem depende da combinação específica íon-átomo alvo.

O poder de freamento eletrônico S_e provém da interação inelástica entre os íons incidentes e a nuvem de elétrons dos átomos do material alvo, acarretando na excitação e/ou remoção de elétrons. Devido a alta velocidade dos projéteis e pequena massa dos elétrons, a trajetória do íon através do alvo não sofre praticamente nenhum desvio. O freamento eletrônico passa a ser o processo dominante nas regiões de altas energias ($E > 200$ keV/uma) (Fig. 2.1).

A faixa de valores na qual define-se as regiões de energias baixa, intermediárias e altas depende da combinação formada entre íon e átomo alvo. Para íons leves como o Li incidindo em alvos pesados como o Fe, as energias intermediárias ficam em torno de 100 keV. Para o caso de íons pesados como o Au incidindo em alvos leves, como o Li, a faixa de energias intermediárias cai para em torno de 20 keV.

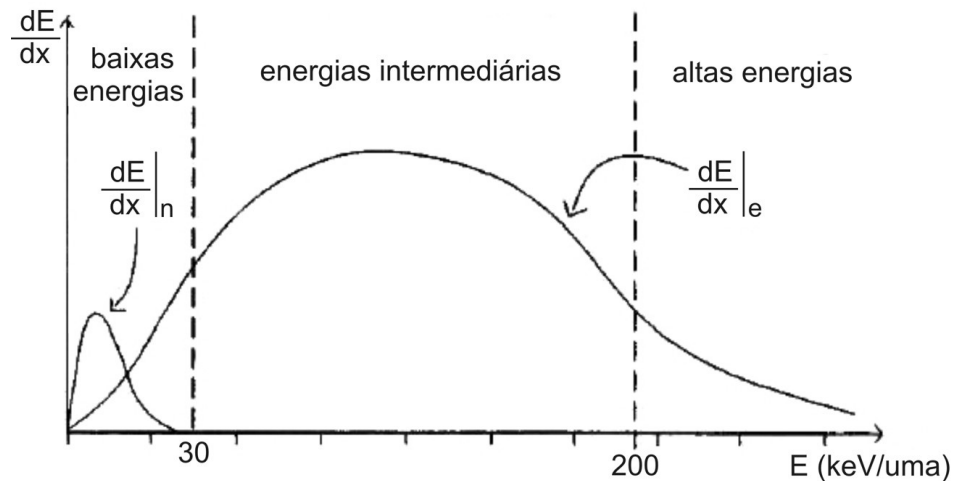


Figura 2.1: Perdas de energia eletrônica e nuclear em função da energia do feixe incidente.

Quando o íon transfere toda a sua energia cinética para os átomos do alvo, ele fica retido em determinada profundidade da amostra, que será definida pela energia de

implantação e pelas características do íon e da matriz. A trajetória e distribuição em profundidade dos íons através da amostra são processos estatísticos, assim, os átomos implantados estarão distribuídos em um perfil de implantação descrito por uma curva gaussiana:

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

onde Φ é a fluência de implantação (atm/cm^2), x é a profundidade em relação à superfície da amostra, R_p é o alcance projetado, ou seja, dispersão da posição do íon em torno de um valor máximo médio e ΔR_p é o desvio padrão desta distribuição, ou seja, é a largura da distribuição de implantação. Este perfil de implantação pode ser simulado numericamente pelo programa SRIM-2008 (*Stopping and Range of Ions in Matter*) que utiliza o método Monte Carlo para estimar valores de perda de energia nuclear e eletrônica, número de deslocamentos por átomo, R_p e ΔR_p ¹⁷. Um exemplo de simulação de perfil de implantação feito pelo programa SRIM foi obtido considerando íons de Au com energia de 80 keV incidindo em um filme de Si_3N_4 com 100 nm de espessura.

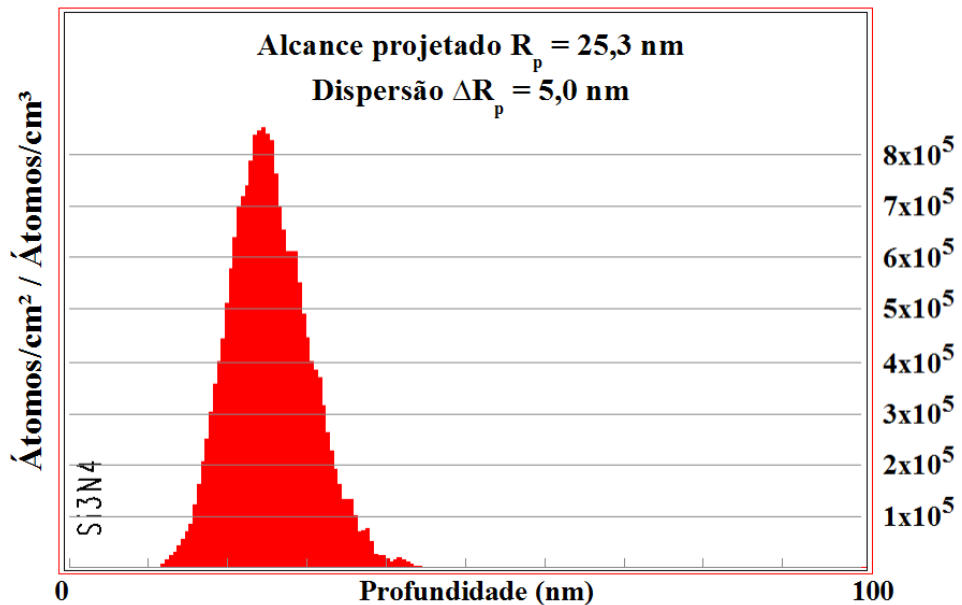


Figura 2.2: Simulação do perfil de implantação para íons de Au (80 keV) em Si_3N_4 .

Com isto, pode-se obter um modelo razoavelmente preciso dos perfis de implantação (e também irradiação iônica), além do cálculo aproximado da geração de vacâncias e intersticiais.

2.2 Interação de elétrons com a matéria

Partículas carregadas aceleradas em direção a uma matriz-alvo interagem com os átomos deste material através de forças de Coulomb¹⁸. A partir dos princípios do eletromagnetismo e mecânica clássica com correções relativísticas, pode-se determinar a energia e momentum que são transferidos entre os elementos interagentes. As partículas que formam o material alvo funcionam como centro espalhadores, podendo estes ser os elétrons das nuvens eletrônicas, com carga elementar $-e$ e massa muito pequena ($m_e \sim 10^{-27} g$), ou os núcleos atômicos, de carga proporcional ao número atômico Z (Ze) e massa significativamente maior que a do elétron ($M_n \sim 10^{-22} g$). Apesar da massa dos núcleos ser maior do que a dos elétrons, existem Z elétrons a mais do que núcleos no material, de maneira que os elétrons acabam absorvendo grande parte da energia das partículas incidentes.

A interação entre os elétrons de um feixe de elétrons com os núcleos atômicos e os elétrons do material podem ser consideradas descorrelacionadas. A interação puramente eletrônica (espalhamento inelástico) pode causar ionizações e excitações eletrônicas e de plásmons. Além disso, os espalhamentos devido à interação entre elétrons podem dar origem a efeitos de radiólise, causando instabilidades atômicas e levando a quebra e rearranjos de ligações. Este efeito não é tão significativo em condutores e semicondutores (devido a grande mobilidade dos elétrons), mas sim em materiais isolantes. De maneira geral, pode-se dizer que a seção de choque para espalhamentos inelásticos, ou seja, a probabilidade de que espalhamentos inelásticos ocorram, diminui com o aumento da energia da partícula e aumenta com o aumento do número atômico do alvo. Já os espalhamentos elásticos, devido a interação elétron-núcleo, podem gerar excitação de fônons, deslocamentos atômicos (*knock-on displacements*) e, devido a massa nuclear, podem também modificar a direção dos elétrons incidentes, causando espalhamentos de alto ângulo e retroespalhamentos, bem como o *sputtering* (ejeção/remoção ou desbastamento de átomos da superfície de um material) de átomos da superfície (de entrada e/ou de saída) da amostra.

Normalmente, com o aumento da energia da partícula incidente, os efeitos de excitações diminuem, e os efeitos de deslocamento passam a ser principais. Além disso, quando consideram-se amostras metálicas ou semicondutoras, devido a maior densidade de elétrons não-localizados, os efeitos devido à radiólise deixam de ser predominantes e os efeitos de deslocamento atômico aumentam em importância. Em situações onde é possível atingir uma alta densidade de corrente ($>10^6 A/cm^2$), danos causados por deslocamentos atômicos podem ser observados principalmente em procedimentos com uma amostra estacionária ou então quando se irradia uma área limitada, como é o caso dos experimentos deste trabalho.

Para que se possa determinar a quantidade de energia transferida por um feixe de elétrons energéticos aos átomos do material alvo é necessário considerar os processos de conservação de energia e momentum linear. No espalhamento de um elétron por um núcleo, a diferença de massa entre os dois é muito grande, e a transferência de energia é pequena. Por isso, a transferência de momentum acontece principalmente devido à mudança de direção do elétron.

Para que um átomo seja deslocado de sua posição de equilíbrio estável, é preciso que o elétron do feixe incidente penetre próximo ao núcleo atômico e seja desacelerado pelas forças de Coulomb. É conveniente assumir que em uma colisão elástica coerente (efeitos de difração) não há mudança na energia do feixe transmitido, pois a interação se dá com muitos átomos ao mesmo tempo. Contudo, para colisões elásticas incoerentes, i.e. quando o elétron interage só com um núcleo atômico, pode haver transferência de energia conservando-se a energia e momentum totais.

As leis de conservação de energia e de momentum nos dizem que um elétron que é defletido pelo campo de um átomo em um ângulo θ de sua direção original deve transferir uma certa quantidade de energia E para o átomo, que pode ser obtida analisando as quantidades iniciais e finais de momentum linear (Fig. 2.3)¹⁹.

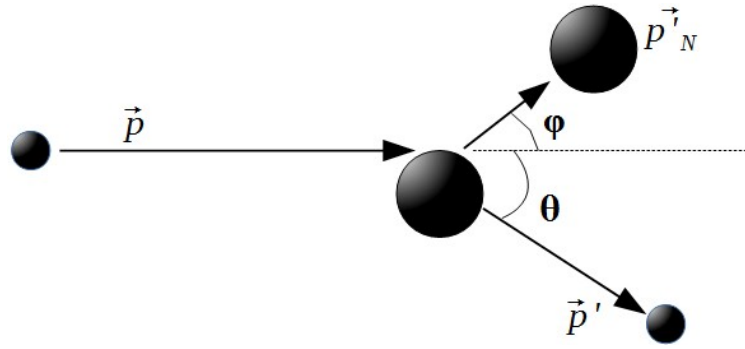


Figura 2.3: Esquema da geometria do espalhamento de uma partícula leve por um núcleo.

Neste caso, considera-se que o núcleo possui uma massa $M = A m_0$, onde A é a massa atômica e m_0 é a massa do elétron. Desta forma, temos que:

$$\vec{p} = \vec{p}' + \vec{p}'_N = \begin{cases} p = p' \cos \theta + p'_N \cos \varphi \\ 0 = p' \sin \theta - p'_N \sin \varphi \end{cases} . \quad (3)$$

E a conservação de energia dita que:

$$E = E' + E'_N , \quad (4)$$

onde E é a energia do elétron incidente, E' é a energia do elétron após a interação e E'_N é a energia transferida ao núcleo pelo elétron. Por ser uma partícula relativística (em um microscópio eletrônico o elétron pode chegar a velocidades da ordem de $0,7c$, onde c é a velocidade da luz.), o elétron possui o momentum linear dado por

$p = \sqrt{2 m_0 E (1 + E/2 E_0)}$, onde $E_0 = m_0 c^2$, enquanto que o momentum do núcleo pode ser descrito classicamente: $p'_N = \sqrt{2 M E'_N}$.

Resolvendo a segunda equação de (3) para $\sin \varphi$ e a equação (4) para E' e então substituindo os resultados na primeira equação de (3), obtém-se:

$$\frac{1}{c} [E (E + 2 E_0)]^{\frac{1}{2}} = \frac{1}{c} [(E - E'_N) (E - E'_N + 2 E_0)]^{\frac{1}{2}} \cos \theta + \left[2 M E'_N \left(1 - \frac{(E - E'_N) (E - E'_N + 2 E_0)}{2 M E'_N} \sin^2 \theta \right) \right]^{\frac{1}{2}} . \quad (5)$$

A energia transferida para o núcleo é muito pequena quando comparada com a energia inicial do feixe de elétrons, então pode-se fazer a aproximação que $E - E'_N \simeq E_0$. Agora, transferindo o primeiro termo do lado direito da equação (5) para o lado esquerdo, elevando ao quadrado ambos os lados e considerando que $2 \sin^2 \frac{\theta}{2} = 1 - \cos \theta$, encontra-se que a energia transferida ao núcleo atômico pelo elétron incidente é igual a:

$$E'_N = \frac{E(E + 2E_0)}{E + (1 + E_0/Mc^2)^2 Mc^2/2} \simeq \frac{2E(E + 2E_0)}{Mc^2} \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (6)$$

Para o caso em que $\theta = 180^\circ$,

$$E'_N = E_{\max} = \frac{2E(E + 2E_0)}{Mc^2}, \quad (7)$$

a energia transferida para o átomo é máxima, e o elétron é retroespalhado^{13,20}. Pode-se notar que E_{\max} aumentará se a energia inicial do elétron E_0 aumentar mas diminuirá caso a massa do átomo M aumente.

A Fig 2.4 mostra o gráfico de valores de E_{\max} calculados utilizando-se a equação 7, ou seja, para casos apenas de elétrons retroespalhados, para diversos valores típicos de energia do feixe de elétrons, considerando-se massas de diferentes elementos.

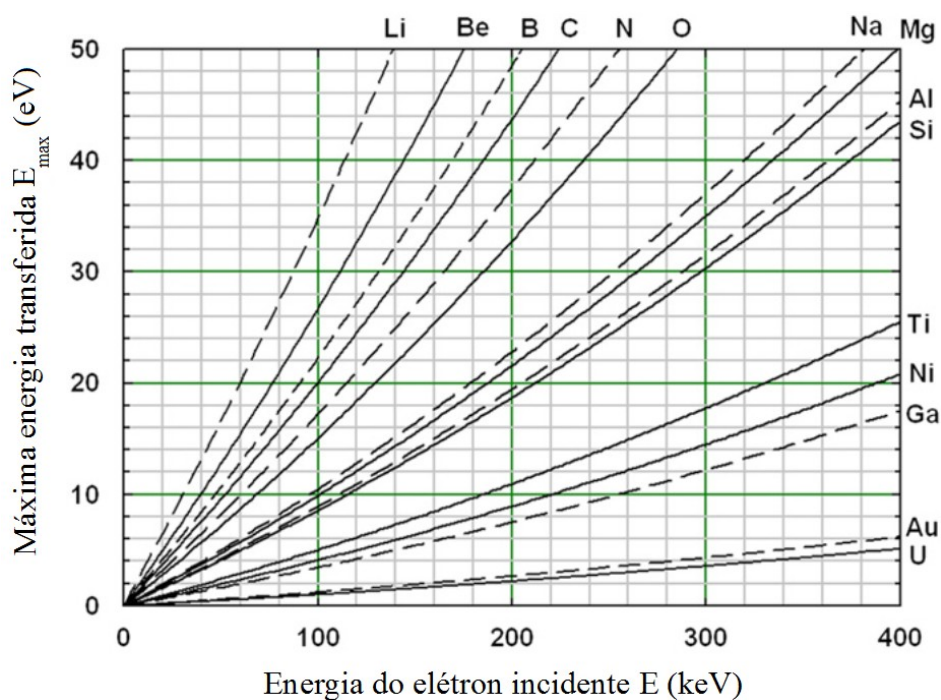


Figura 2.4: Energia máxima E_{\max} transferida por espalhamento elástico de 180° para vários elementos como função da energia do elétron incidente E (Adaptado de Egerton et al²⁰).

Para que um átomo seja deslocado permanentemente de sua posição de equilíbrio após interagir com o elétron incidente, é necessário que a energia transferida na colisão seja maior ou igual que uma energia mínima, chamada de energia de deslocamento E_d (*displacement energy*). Se a energia transferida E'_N for menor do que a energia de deslocamento, o átomo atingido irá apenas vibrar em torno sua posição, mas não será deslocado. Esta vibração será transferida para os átomos vizinhos e energia em forma de calor será gerada. A energia de deslocamento dependerá do potencial a que os átomos da amostra estão submetidos e também da direção da colisão entre as partículas. Pode-se estimar um valor para E_d considerando inicialmente que a energia de sublimação E_s para a maioria dos metais (para átomos na superfície do material) gira em torno de 3 a 9 eV²¹. Para átomos de uma região interna, necessita-se uma energia que seja capaz de quebrar o dobro de ligações quando comparado com átomos superficiais, supõe-se que a energia de sublimação seja da ordem de 10 a 12 eV. Considerando-se também que o átomo não será projetado sempre na direção que ofereça menor resistência a sua passagem, estima-se finalmente que a energia de deslocamento de

grande parte dos elementos seria da ordem de 15-50 eV.

Se a energia máxima E_{\max} exceder uma energia de deslocamento E_d apropriada, então espalhamentos de alto ângulo podem deslocar átomos de sua posição de equilíbrio, ou então da superfície do material, permanentemente. Pode-se calcular a energia mínima, E_{\min} (*threshold energy*), que o feixe de elétrons deve ter para que isso aconteça substituindo-se E_{\max} pela E_d na equação (7), obtendo-se:

$$E_{\min} = \left[\left(E_0 - \frac{E_d}{2} \right)^2 + \left(1 + \frac{E_0}{M c^2} \right)^2 M c^2 \frac{E_d}{2} \right]^{\frac{1}{2}} - E_0 + \frac{E_d}{2} , \quad (8)$$

Como $E_0 = 511 \text{ keV}$ é muito maior que E_d e $M c^2/E_0 \approx 1823A > 1$, sendo A o número atômico de massa, a energia mínima pode ser escrita como:

$$E_{\min} = E_0 \left\{ \left[1 + \left(\frac{M c^2}{2 E_0} \right) \left(\frac{E_d}{E_0} \right) \right]^{1/2} - 1 \right\} = (511 \text{ keV}) \left\{ \left[1 + \frac{A E_d}{(561 \text{ eV})} \right]^{1/2} - 1 \right\} . \quad (9)$$

Pode-se notar que a energia mínima aumenta com o aumento do número atômico e da energia de deslocamento.

As equações encontradas para as energias máxima e mínima envolvidas no espalhamento de elétrons por núcleos atômicos são importantes para o cálculo da probabilidade de que um evento de colisão seguido de deslocamento atômico acontecerá, ou seja, são necessárias para estimar a seção de choque de deslocamento σ_d (*displacement cross-section*).

Em uma colisão elástica, o elétron incidente pode ser defletido pela nuvem eletrônica resultando em espalhamentos a baixos ângulos. Se um elétron atravessa a nuvem eletrônica e fica próximo do núcleo, o elétron será atraído por ele e poderá ser defletido em ângulos maiores (Fig. 2.5).

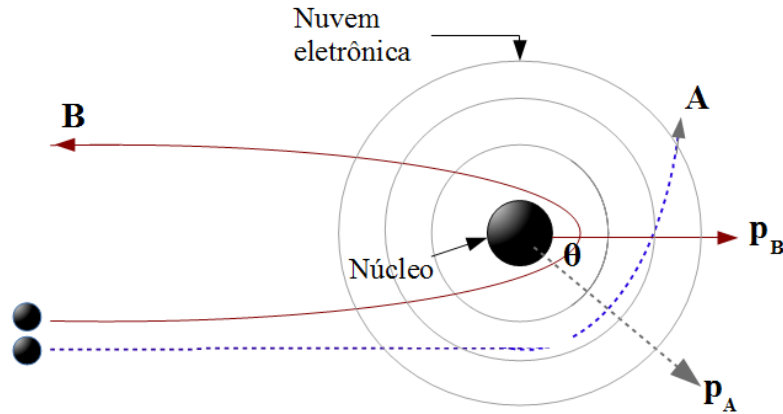


Figura 2.5: Esquema da geometria do espalhamento de uma partícula leve por um núcleo para ângulos altos (A) e a 180° (B - retroespalhamento).

Para o cálculo da seção de choque de deslocamento o espalhamento a baixos ângulos será ignorado e apenas o espalhamento de elétrons pelos núcleos atômicos será considerado, de forma que seja possível utilizar como analogia o experimento sobre o espalhamento de partículas α por uma folha fina de ouro, estudado por Ernest Rutherford. A expressão para a seção de choque diferencial de um espalhamento de alto ângulo causado por um núcleo foi derivada por Rutherford e é dada por:

$$\left(\frac{d\sigma}{d\theta}\right)_R = \frac{Z^2 r_0^2}{4} \left[\frac{2\pi \sin\theta}{\sin^4\theta/2} \right], \quad (10)$$

onde $r_0 = (4\pi\epsilon_0)^{-1} (e^2/m_0 c^2) = 2,81794 \text{ fm}$ é o “raio clássico” do elétron²². A expressão acima desconsidera o efeito de blindagem que a nuvem eletrônica produz. A blindagem pode fazer com que o núcleo pareça menos positivo para a partícula incidente, diminuindo a seção de choque diferencial e acarretando em uma menor quantidade de espalhamentos. Entretanto, o efeito de blindagem passa a ser importante apenas quando a partícula passa longe do núcleo atômico (espalhamento de baixo ângulo). Assim, este efeito pode ser negligenciado para espalhamentos de maior ângulo.

Para o caso de elétrons relativísticos, entretanto, outros efeitos precisam ser considerados e a seção de choque diferencial de Rutherford precisa passar por correções. A equação (11) mostra a correção relativística feita em (10):

$$\left(\frac{d\sigma}{d\theta}\right)_R = F \frac{Z^2 r_0^2}{4} \left[\frac{2\pi \sin\theta}{\sin^4\theta/2} \right], \quad (11)$$

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

Agora, integrando esta expressão entre valores de perda de energia entre E_d e E_{\max} (ou sobre o ângulo de espalhamento θ), chega-se a uma estimativa da equação para a seção de choque de deslocamento:

$$\sigma_d = \pi F Z^2 r_0^2 \left[\left(\frac{E_{\max}}{E_d} \right) - 1 \right]. \quad (12)$$

Para atingir-se uma maior precisão na determinação da seção de choque de deslocamento para elétrons interagindo com o núcleo atômico, pode-se usar a representação de Mott para a seção de choque, que inclui os efeitos do momentum magnético do elétron (spin). A seção de choque diferencial de Mott pode ser obtida multiplicando a equação (12) por um fator $r(\theta)$ dado por²³:

$$r(\theta) = 1 - \beta^2 \sin^2(\theta/2) + \pi \alpha \beta \sin(\theta/2) [1 - \sin(\theta/2)], \quad (13)$$

com $\alpha = Z/137$. Novamente, integrando $d\sigma/d\theta$ de Mott, obtém-se^{20,24}:

$$\sigma_d = D \left(\frac{1 - \beta^2}{m_0^2 c^4 \beta^4} \right) \left[\frac{E_{\max}}{E_d} + 2\pi\alpha\beta \sqrt{\frac{E_{\max}}{E_d}} - (\beta^2 + \pi\alpha\beta) \ln\left(\frac{E_{\max}}{E_d}\right) - (1 + 2\pi\alpha\beta) \right] \quad (14)$$

onde $D = Z^2 4\pi a_0^2 R^2$, $R = 13,6 \text{ eV}$ é a constante de Rydberg e $a_0 = 52,9 \text{ pm}$ é o raio de Bohr. O gráfico da Figura 2.4 mostra a seção de choque de deslocamento em função da energia do elétron incidente para átomos de Al. Considerando que a energia de deslocamento para Al puro é de aproximadamente $16 - 19 \text{ eV}$ ²¹, nota-se que em torno de uma energia típica de 200 kV para o feixe de elétrons, a seção de choque diminui rapidamente.

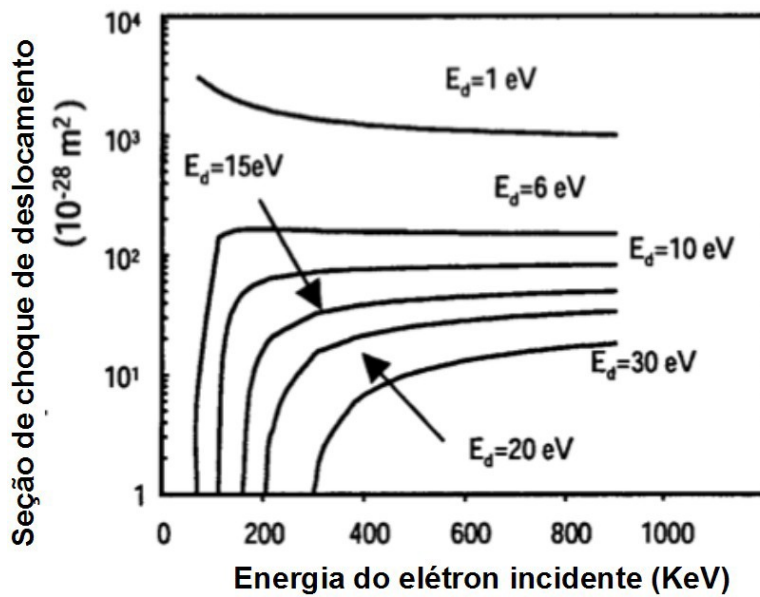


Figura 2.6: Variação da seção de choque de deslocamento de átomos de Al em função da energia do elétron incidente para várias energias de deslocamento (adaptado de Yokota et al.²⁴).

O deslocamento de átomos também pode ser causado, em alguns casos, por partículas com energia menor do que a mínima. Nestes casos, quando um elétron atinge um alvo que possua impurezas de um elemento leve, como o hidrogênio, por exemplo, uma quantidade considerável de energia pode ser transferida para o átomo, levando-o a colidir com átomos da rede. Outro efeito de deslocamento atômico causado por elétrons é a difusão induzida por radiação (*radiation-induced diffusion*)²⁵, que possui basicamente o mesmo efeito que a difusão térmica, e pode levar à difusão dos átomos do material mesmo se energias menores do que a mínima forem transferidas.

Além disso, *sputtering* de átomos da superfície da amostra provocado pela interação dos elétrons com o material também é um fenômeno que tem grandes chances de ocorrer mesmo em regimes bem abaixo da energia necessária para provocar deslocamentos atômicos permanentes, uma vez que os átomos da superfície possuem menos ligações e a energia de ligação de superfície (*surface binding energy*) (ou energia de sublimação, E_s) é normalmente entre 3 – 9 eV. Este efeito geralmente causa o afinamento do filme (Fig 2.7), e a taxa de *sputtering* pode ser estimada calculando-se o tempo até que uma amostra fure durante a

irradiação com o feixe de elétrons. Acredita-se que a ejeção de átomos do material se dê principalmente pela superfície de saída do feixe porque a transferência de momentum de colisões a altos ângulos ocorre geralmente na direção de incidência do elétron²⁶.

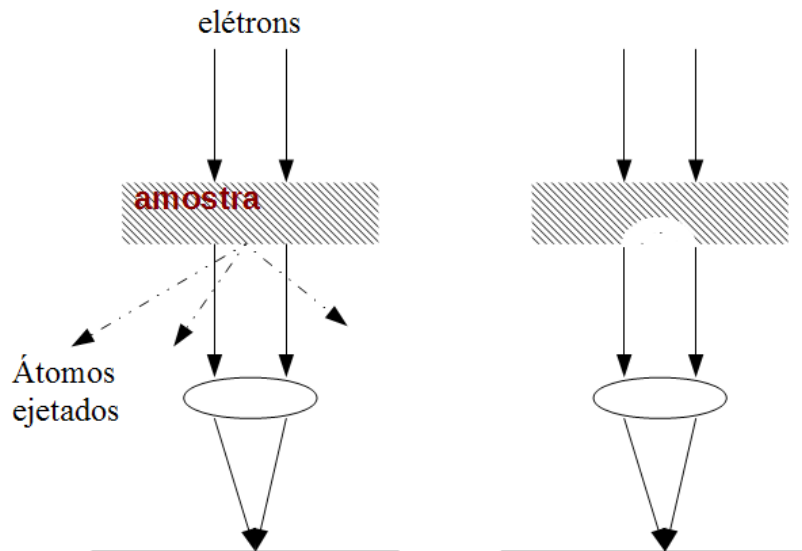


Figura 2.7: Processo de *sputtering* devido à irradiação eletrônica: (a) os átomos são espalhados em diversos ângulo pelo superfície de saída da amostra levando ao afinamento da amostra (b).

A seção de choque diferencial para o *sputtering* é calculada de maneira semelhante à seção de choque de deslocamento, considerando-se o modelo de espalhamento de Rutherford sem correção relativística. O fenômeno também acontece apenas para energias do elétron incidente E maiores do que um certo valor mínimo. Pode-se calcular a energia E necessária para que um evento de *sputtering* ocorra substituindo-se E_{\max} por E_s na equação (7). A Figura 2.8 mostra alguns valores de energia calculados para certos elementos.

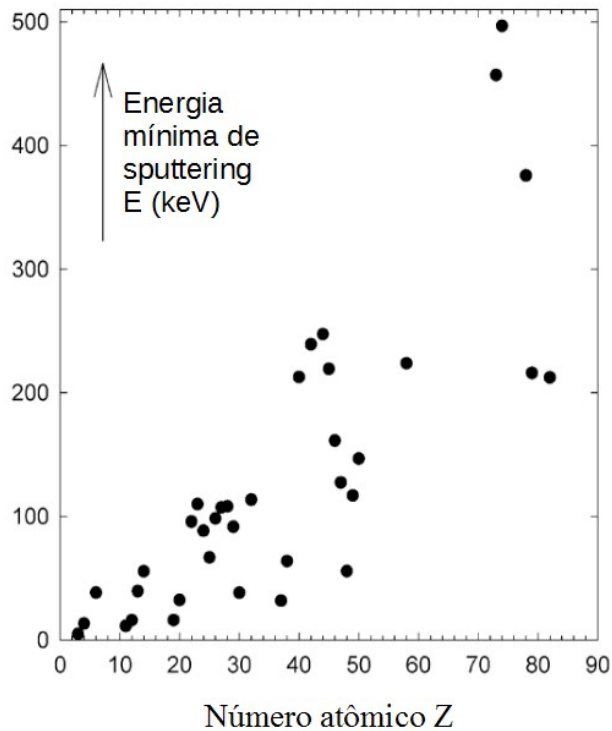


Figura 2.8: Energia mínima do elétron incidente para que ocorra *sputtering* para alguns elementos (Adaptado de Egerton et al.²⁷).

Nota-se que para átomos leves e intermediários, o fenômeno pode acontecer para energias em torno de 150 keV.

A taxa de *sputtering* S (monocamadas/s) pode ser calculada aproximadamente por²⁷:

$$S = \left(\frac{J}{e} \right) \sigma_d \left[\frac{u A}{\rho} \right], \quad (15)$$

onde J é a densidade de corrente em A/cm^2 , σ_d é a seção de choque de deslocamento, $u = 1,66 \cdot 10^{-24}$ g é a unidade de massa atômica, ρ é a densidade do material e A é a massa atômica.

Deslocamentos atômicos também podem ser causados pela radiólise, quando as excitações eletrônicas causadas pela interação entre elétrons incidentes com elétrons da amostra são convertidas em momentum, devido à formação de pares de Frankel. Para que deslocamentos atômicos ocorram por causa da radiólise, a energia armazenada em um

processo de excitação deve ser tão grande quanto a energia necessária para deslocar os átomos. A seção de choque de radiólise para movimentos atômicos devido à interação com elétrons relativísticos é dada por²⁸:

$$\sigma_r = \frac{8 \pi a_0^2 U_R^2}{m_0 c^2} \frac{Z}{E_d \beta^2} \zeta , \quad (16)$$

onde ζ é chamado de fator de eficiência e denota a probabilidade de que, para cada evento de ionização, ocorra rearranjo estrutural. Para materiais silicatos, por exemplo, $\zeta = 0,0001$.

A seção de choque de radiólise diminui com o aumento da energia do feixe devido à relação inversamente proporcional que ela tem com o quadrado da velocidade da partícula incidente, o que faz com que esse processo seja dominante em irradiações a baixas energias e secundário para energias altas ($E > 100$ keV).

Todos os materiais podem ter átomos deslocados quando recebem energias maiores que a energia mínima necessária para causar deslocamentos, e, acima dessa energia, a seção de choque para deslocamentos atômicos aumenta com o aumento da energia do feixe incidente.

3 Técnicas e procedimentos experimentais

Neste capítulo serão relatados os procedimentos experimentais realizados ao longo do trabalho, compreendendo tanto a obtenção e preparação de amostras de nitreto de silício como os mecanismos das técnicas utilizadas para caracterização das amostras e de coleta e análise de dados. Entre estas técnicas, serão descritas as técnicas de implantação iônica, tratamentos térmicos de recozimento a altas temperaturas, Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM – neste caso realizou-se o processo de irradiação eletrônica concomitante a imageamento).

3.1 Confeção das amostras (filmes de Si_3N_4)

As amostras de Si_3N_4 foram adquiridas comercialmente da empresa Silson, consistindo em membranas quadradas de nitreto de silício de 0.5 mm^2 suportadas em janelas de silício de medidas 2.65×2.65 e espessura de $200 \mu\text{m}$ (Figura 3.1). As membranas foram produzidas por meio da técnica de *Low-pressure chemical vapour deposition* em *wafers* de silício de 100 mm de espessura. As espessuras de membrana utilizadas neste trabalho foram de 100 (janelas Silson) e 200 nm (deposição de Si_3N_4 sobre substrato de Si).

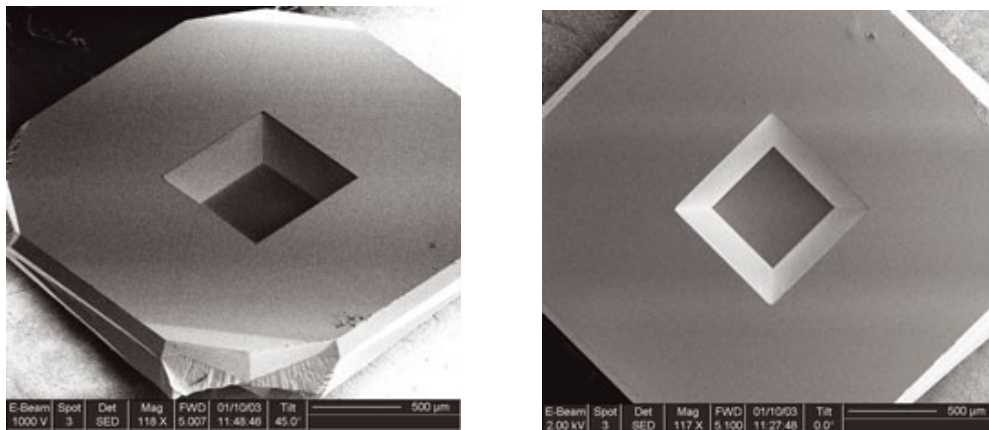


Figura 3.1: Imagem ampliada (118 X) das janelas de Si_3N_4 utilizadas.

Para a implantação, as janelas foram “coladas” (com o filme para cima) sobre um pedaço de *wafer* de Si (100) com pingos de resina misturada a acetona. Os pedaços de Si com as amostras foram então afixados no suporte para implantação.

3.2 Implantação Iônica

A técnica de implantação iônica permite inserir átomos de vários elementos químicos em uma matriz. Devido à interação dos íons incidentes com os átomos do alvo, a matriz pode sofrer modificações em sua estrutura, promovendo deslocamentos atômicos que podem levar à geração de vacâncias e defeitos. Além disso, a inserção de novos átomos na matriz pode gerar também modificações relacionadas às propriedades elétricas, magnéticas, ópticas e químicas do substrato. A quantidade de átomos implantados (fluência de implantação), bem como temperatura e energia de implantação são parâmetros que podem ser controlados e realizados com grande precisão. Na implantação iônica, as energias são da ordem de keV e são determinadas de acordo com a profundidade em que se deseja que os íons fiquem retidos na amostra.

3.2.1 Os aceleradores de íons

Os processos de implantação iônica e a análise por RBS foram realizados utilizando o acelerador HV500 (500 keV) e Tandetron (3 MeV) do Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS (LII – UFRGS). O processo de geração de íons do implantador acontece a partir da injeção de gás ou da evaporação térmica de uma amostra sólida contendo o elemento desejado a ser implantado a partir de uma fonte submetida a altas temperaturas. Para que os átomos sejam transformados em íons positivos, bombardeia-se com elétrons o vapor formado na evaporação. Aplica-se, então, um potencial negativo (10 a 30 keV) e extrai-se os íons positivos da fonte, que são então direcionados a um separador magnético, onde seleciona-se os íons desejados a partir da relação carga/massa. Os íons selecionados são, por fim, acelerados em um tubo linear submetidos a um potencial ajustado de maneira que se atinja a energia de implantação desejada.

No caso da utilização do acelerador Tandetron para as análises de RBS, o funcionamento é basicamente o mesmo do implantador de íons. Átomos de He e H são gerados em uma fonte RF e passam por um canal contendo átomos de Li; os átomos ficam carregados negativamente e são direcionados até um *magnetron* de injeção, onde é feita a primeira seleção de carga/massa. Os íons selecionados são acelerados até o *stripper*, que possui um fluxo de N₂ que retira os elétrons desses íons, tornando-os positivos. Após, esses íons passam por uma nova seleção carga/massa e são então acelerados para a câmara onde se

realizará a análise do material. Todo o processo, tanto de implantação quanto de análise, é realizado em alto-vácuo.

Para os casos estudados neste trabalho, as energias e fluências de implantação, valores de R_p e ΔR_p estão organizados na tabela 1. Considera-se a implantação de íons de Au em filmes de Si_3N_4 de 100 e 200 nm de espessura.

As tabelas 1 e 2 mostram os dados de implantação e alcance e projeção das amostras utilizadas neste trabalho.

Tabela 1: Implantações

Implantações				
Amostras	Substrato	Íon implantado	Energia (keV)	Fluência (cm^{-2})
NAu1, NAu2, NAu3, NAu4, NAu5, NAu6, NAu7	Si_3N_4 (100 nm)	Au	80	1×10^{16}
NAu10, NAu11	Si_3N_4 (200 nm)	Au	430	5×10^{15}

Tabela 2: Alcance e dispersão dos íons

Alcance projetado e dispersão			
Substrato	Íon	R_p (nm)	ΔR_p (nm)
Si_3N_4 (100 nm)	Au	25,3	5
Si_3N_4 (200 nm)	Au	81,9	16,3

3.3 Tratamentos térmicos

Tratamentos térmicos de curta duração e alta temperatura foram realizados nas amostras pós-implantação com o intuito de formar nanopartículas de Au nos filmes. As amostras foram recozidas em um tubo de quartzo inserido em um forno convencional submetido a alto-vácuo ($\approx 10^{-6}$ mbar) previamente aquecido. Este forno é aquecido através de um conjunto de resistências que fica fixado internamente nas paredes de tijolos refratários (Fig. 3.2). A temperatura é medida por meio de um termopar que está conectado a um controlador de temperatura. As temperaturas utilizadas para o recozimento de amostras neste trabalho foram de 500 e 800 °C, com tempo de tratamento de 1 h. Após, as amostras foram retiradas do forno e esfriaram dentro do tubo de tratamento. Recozimentos a temperaturas iguais ou acima de 1000 °C provaram-se danosas para as janelas de nitreto de silício, uma vez que as amostras quebraram em todas as tentativas de recozimento nestas temperaturas.

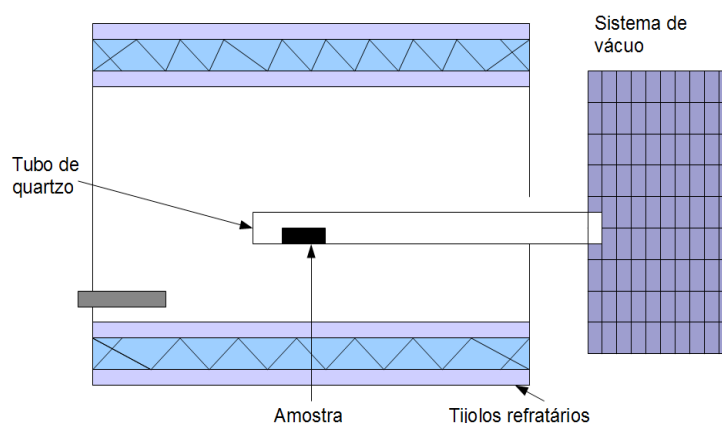


Figura 3.2: Representação do forno onde os recozimentos são feitos.

A tabela 3 mostra a relação de amostras que passaram ou não por recozimentos.

Tabela 3: Tratamentos térmicos

Tratamentos Térmicos			
Amostras	Substrato	Íon implantado	Recozimentos
NAu1	Si ₃ N ₄	Au	500 °C, 1h
NAu2	Si ₃ N ₄	Au	800 °C, 1h
NAu3, NAu4, NAu5, NAu6, NAu7, NAu8, NAu10/11	Si ₃ N ₄	Au	X

3.4. Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford – RBS

A técnica de RBS é uma técnica não-destrutiva que permite a análise do perfil de concentração por profundidade e distribuição de espécies atômicas presentes em uma amostra. Os espectros de RBS foram obtidos com um feixe colimado de íons de He⁺ de energia de 1.2 MeV (feito no acelerador Tandetron) incidindo sobre as amostras. Devido à baixa seção de choque para colisões elásticas, a maioria dos íons acelerados acabam sendo implantados na amostra, ou seja, ocorre uma grande quantidade de colisões de baixo ângulo entre os átomos. Entretanto, alguns dos íons incidentes (aproximadamente 1 para cada 10⁴ íons) podem ser defletidos da sua trajetória inicial por átomos da amostra em ângulos maiores do que 90°, sofrendo um retroespalhamento com consequente perda de parte de sua energia inicial. Quando o processo de retroespalhamento ocorre, a distância entre os íons do feixe e os núcleos dos átomos da amostra é maior que a dimensão atômica (10⁻¹⁵ m) mas menor que o raio de Bohr (5 Å). Desta forma, considera-se que não ocorrem interações nucleares mas sim colisões elásticas binárias, de acordo com a Lei de Coulomb. Pode-se relacionar a perda de energia do íon após as colisões com sua energia inicial definindo-se o fator cinemático K:

$$K(\theta) \equiv \frac{E_1}{E_0} \quad , \quad (17)$$

onde E_1 é a energia de espalhamento e E_0 é a energia inicial do feixe. K é função do

ângulo de espalhamento θ e também da relação entre as massas dos átomos do projétil M_1 e do alvo M_2 :

$$K(\theta, M_1, M_2) = \left[\frac{[1 - (M_1/M_2)^2 \sin^2 \theta]^{\frac{1}{2}} + (M_1/M_2) \cos \theta}{1 + (M_1/M_2)} \right]^2 . \quad (18)$$

Assim, pode-se perceber que para massas do alvo muito grandes, maior será a energia detectada para a partícula que sofre retroespalhamento. A figura TAL mostra um espectro de RBS de contagens em função da energia de um filme de $\text{Si}_3\text{N}_4(100\text{nm})/\text{Si}$ como-implantado com Au. Pode-se ver que, como o Au é o átomo mais pesado na amostra, ele aparece na região de maior energia, à frente dos sinais do silício e do nitrogênio, já que os íons incidentes do feixe de He do RBS transferem pouca energia para os átomos de Au (são retroespalhados com quase tanta energia quanto foram acelerados). Em termos do fator cinemático, pode-se dizer que a energia $E_1^{\text{Au}} = K_{\text{Au}} E_0$ será maior que ambas $E_2^{\text{Si}} = K_{\text{Si}} E_0$ e $E_2^{\text{N}} = K_{\text{N}} E_0$ e, devido ao fato do Si ser mais pesado que o N, $E_2^{\text{Si}} > E_2^{\text{N}}$. O sinal do Si presente no filme nitreto pode ser diferenciado do Si do substrato a partir da diferença de concentração entre eles.

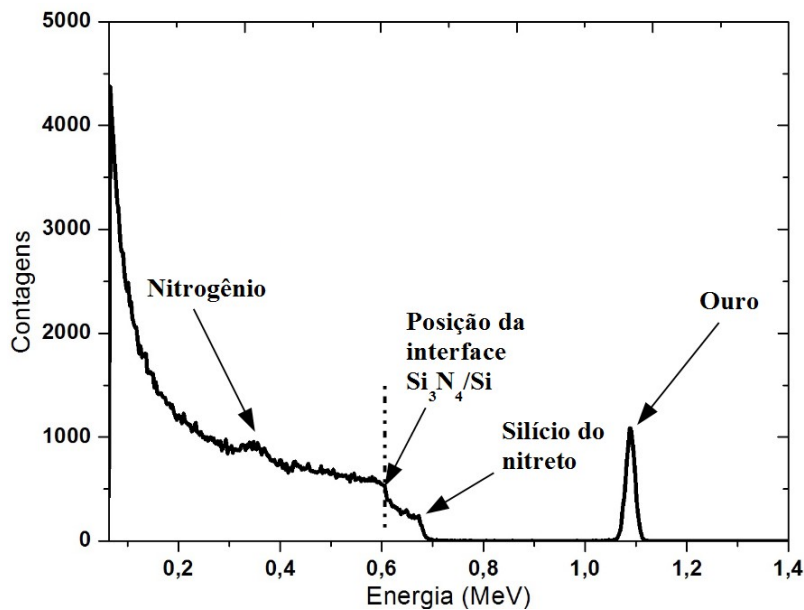


Figura 3.3: Espectro de medida de RBS obtido para amostra de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ implantada com Au.

Os valores de K para cada elemento podem ser encontrados na literatura²⁹ para diversos parâmetros experimentais.

Após o processo de retroespalhamento, os íons são coletados em um detector onde é feita a contagem do número de eventos e também a medida da energia de cada íon retroespalhado. A partir dos dados coletados, pode-se fazer a conversão dos eixos até chegar em um espectro de Concentração (at.%) x Profundidade (nm) considerando-se perdas de energia por interações inelásticas na aproximação de superfície:

$$\Delta E = KE_0 - E \quad , \quad (19)$$

onde E_0 é a energia do íon incidente, E é a energia do íon retroespalhado. Esta diferença de energias pode também ser escrita como:

$$\Delta E = x [S_0] \quad , \quad (20)$$

onde x é a profundidade da amostra e S_0 é conhecido como fator de perda de energia, dado por:

$$[S_0] = \frac{K}{\cos \theta_1} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{E_0} + \frac{1}{\cos \theta_2} \left(\frac{dE}{dx} \right)_{KE_0} \quad , \quad (21)$$

com θ_1 sendo o ângulo de incidência do feixe em relação à normal da amostra, θ_2 o ângulo entre a incidência do feixe e o detector e (dE/dx) é a perda de energia do íon ao longo de seu caminho dentro da amostra. Tendo determinado a conversão de energia para profundidade (x) através do fator de perda de energia, pode-se também obter a concentração de elementos detectados a partir da equação:

$$\frac{N_M}{N_{Si}} = \frac{H_M \sigma_{Si}(E) [S_0]_M^{Si_3N_4}}{H_{Si,N} \sigma_{Si}(E) [S_0]_{Si}^{Si_3N_4}} \quad , \quad (22)$$

Onde H_M e $H_{Si,N}$ são a altura do espectro do metal implantado e do Si, respectivamente e σ é a seção de choque de espalhamento, ou seja, é a probabilidade de ocorrer uma colisão com a detecção da partícula retroespalhada dentro de um ângulo sólido $d\Omega$ definido pelo detector.

3.5 Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica utilizada para a análise e caracterização detalhada da morfologia e da microestrutura de materiais sólidos. As informações obtidas a partir desta técnica são resultados da interação dos elétrons do feixe do microscópio com os átomos que compõem o alvo analisado. Este feixe é acelerado com uma certa energia, que tipicamente varia entre 80 e 300 keV, em direção a uma amostra que deve ser suficientemente fina (~100 nm) para que o feixe possa atravessá-la e transmitir as características de sua estrutura. Como neste trabalho as implantações e tratamentos térmicos foram realizados em amostras prontas para análises em MET, a etapa de preparação de amostra pelos processos de polimentos e desbastes mecânico e iônico foi desnecessária. Estas amostras possibilitam a análise em geometria de visão planar, possibilitando o estudo da distribuição e densidade de nanopartículas da região analisada. Como o feixe de elétrons incide perpendicularmente à superfície da amostra, obtém-se uma melhor visualização das partículas.

O funcionamento de um microscópio eletrônico de transmissão consiste primeiramente na extração de um feixe de elétrons de um canhão ou fonte por emissão termiônica ou por emissão de efeito de campo e sua aceleração em direção a um alvo. O feixe inicialmente passa por uma abertura que o deixa mais coerente, ou seja, diminui-se a diferença entre trajetórias percorridas pelos elétrons do feixe (coerência espacial) e de energia (coerência temporal), e então o feixe é encaminhado para um conjunto de lentes magnéticas (lentes condensadoras) que controla a área de iluminação e também o ângulo com o qual o feixe incidirá na amostra. A amostra, por sua vez, está localizada acima da lente objetiva, que fará a focalização dos elétrons em pontos específicos localizados no ponto focal inferior (PFI) e permitindo a formação de uma primeira imagem intermediária logo abaixo deste ponto. Um próximo conjunto de lentes, denominado de lentes intermediárias, seleciona a informação gerada no plano focal interior (difração) ou da informação contida no ponto de formação da imagem da lente objetiva para que, na sequência, o conjunto de lentes projetoras seja capaz de ampliar estas informações, possibilitando a sua visualização na tela fluorescente ou na câmera CCD. Um esquema com os componentes de um MET pode ser visto a seguir.

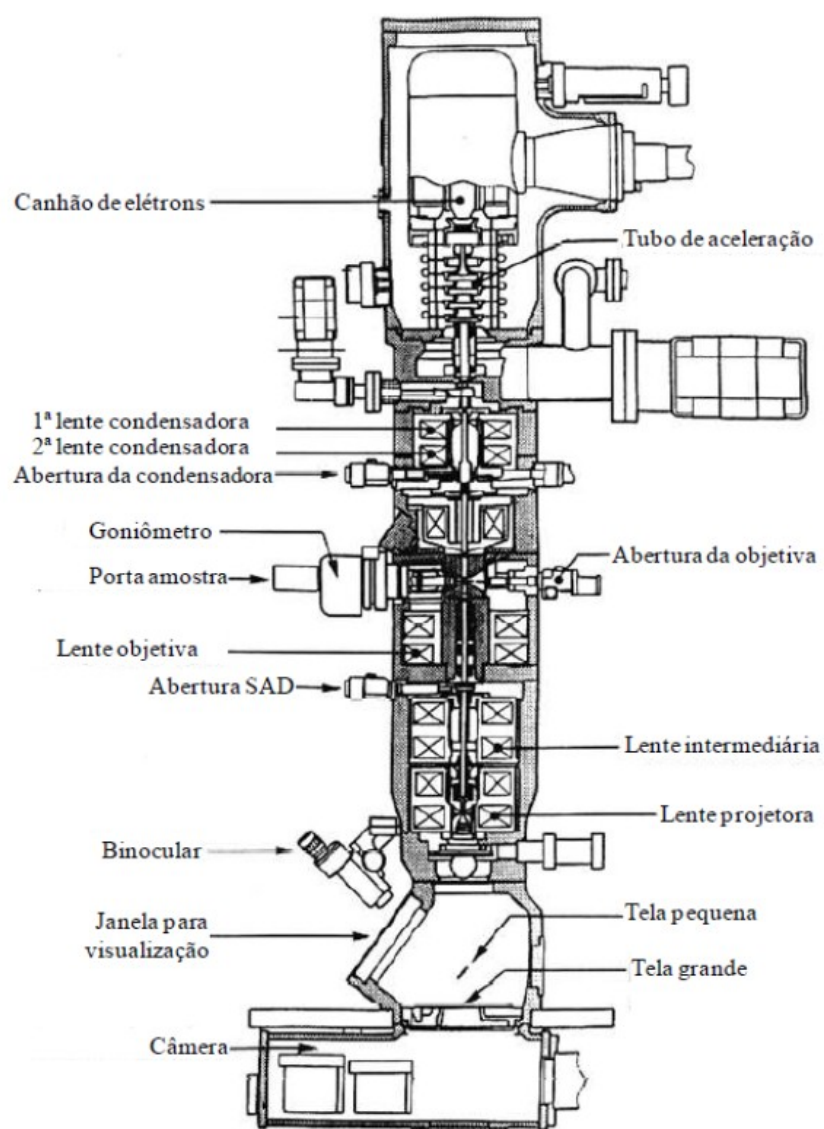


Figura 3.4: Imagem esquemática dos principais componentes de um microscópio eletrônico de transmissão.

As informações obtidas sobre a amostra analisada provêm de dois processos de espalhamento: elástico e inelástico. No espalhamento elástico, os elétrons do feixe do microscópio interagem com o potencial de Coulomb efetivo dos núcleos dos átomos da amostra, não ocorrendo perdas de energia. Quando os espalhamentos elásticos ocorrem devido à interação dos elétrons incidentes com um único átomo sem carregar informação estrutural, considera-se que o espalhamento é incoerente. Já quando a interação ocorre com vários átomos, possibilitando-se informação estrutural, o espalhamento é denominado

coerente e de alto ângulo. Este último caso resulta no fenômeno de difração, que pode ser descrito pela lei de Bragg. As características do padrão de difração gerado são essenciais para obter informações sobre a cristalografia da amostra. No espalhamento inelástico, os elétrons incidentes interagem com os elétrons presentes na amostra, com consequente perda de energia e deflexão a ângulos baixos (Fig. 3.5).

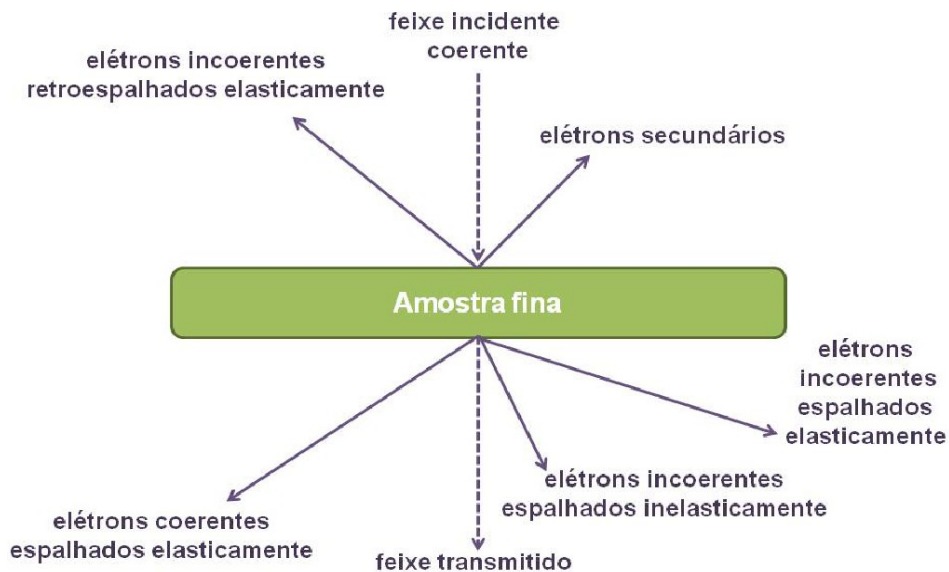


Figura 3.5: Ilustração com alguns processos de espalhamento sofridos pelos elétrons do feixe ao interagir com a amostra.

As informações contidas nas imagens geradas pelo microscópio são determinadas a partir de certas condições de contraste que serão analisadas brevemente a seguir.

i) **Contraste de massa-espessura:** depende dos diferentes números atômicos de elementos presentes na amostra ou da combinação entre densidade e variação de espessura. Quanto maior a densidade de centros espalhadores, maior a quantidade de elétrons espalhados inelasticamente. Ao introduzir-se a abertura da objetiva, pode-se selecionar apenas os elétrons que não sofreram espalhamento, resultando em imagens que terão regiões mais escuras, onde houve mais espalhamentos eletrônicos. Assim, a imagem final representará a distribuição espacial de regiões com maior densidade de massa ou de maior espessura da amostra.

ii) **Contraste de difração:** ocorre devido ao espalhamento elástico dos elétrons do feixe que

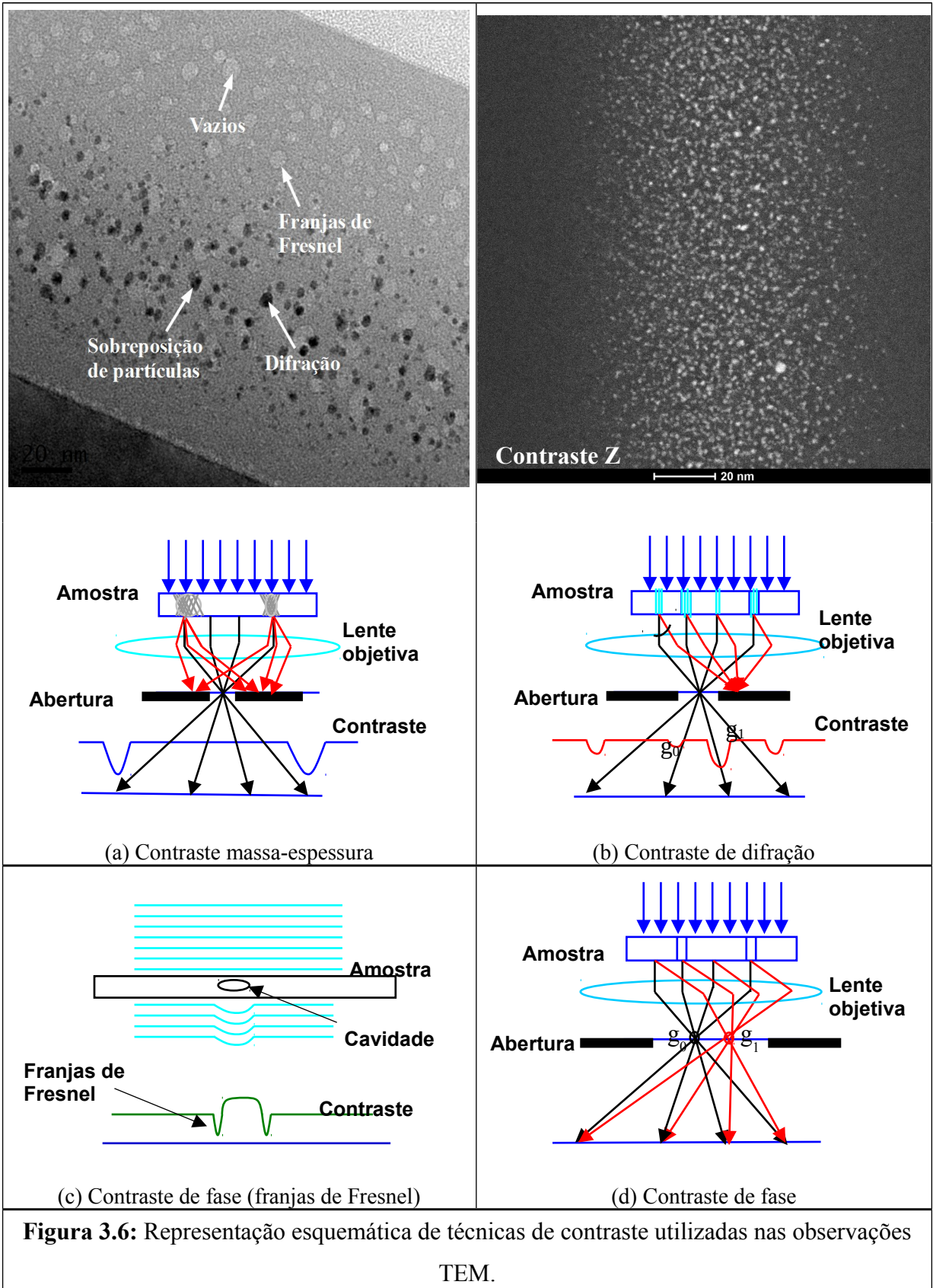
interagem como uma onda espalhada simultaneamente por diversos átomos e ocorre em ângulos específicos determinados pela Lei de Bragg. Neste caso a abertura da objetiva pode ser usada para barrar o feixe transmitido ou o feixe difratado, obtendo-se imagens de campo escuro (*DF – dark field*) ou de campo claro (*BF – bright field*), respectivamente. Este contraste possibilita diferenciar regiões que apresentem defeitos estendidos ou algum tipo de estrutura cristalina e/ou parâmetro de rede.

iii) **Contraste de fase (franjas de Fresnel)**: o contraste de fase resulta da interferência de ondas espalhadas pelo potencial interno médio da amostra ou pelos átomos individuais. A diferença de fase pode ocorrer quando a onda atravessa regiões que possuem diferentes densidades ou espessura como, por exemplo, regiões que apresentam fronteiras de grãos, interfaces ou cavidades. O efeito de franjas de fresnel é observado apenas quando a lente objetiva está fora de foco. Quando a imagem está sub-focada (*underfocus*), as cavidades aparecem como regiões mais claras circundadas por um anel (franjas de Fresnel) mais escuro. Já quando a imagem está sobre-focada (*overfocus*), as cavidades aparecem como regiões mais escuras circundadas por um anel mais claro.

iv) **Contraste de fase (imagem de rede / alta resolução)**: orienta-se o feixe de elétrons de maneira que ele incida alinhado com um eixo cristalino, gerando diversos “spots” de difração. As diferenças de caminho óptico entre os feixes difratado e direto, bem como as imperfeições da lente objetiva, promovem uma diferença de fases, resultando em uma imagem relacionada à periodicidade dos planos cristalinos que estão difratando, permitindo a sua visualização.

v) **Contraste Z**: o feixe de elétrons possui um diâmetro entre 0.2 e 1 nm. O feixe incide na amostra e os elétrons são espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos da amostra e coletados em um detector em forma de anel localizado abaixo da amostra. O ângulo em que os elétrons são espalhados depende do número atômico Z^2 do alvo (seção de choque de Rutherford), e pode ser selecionado especificamente. Assim, a quantidade de elétrons detectados é proporcional a concentração de elementos em cada ponto varrido pelo feixe.

A figura 3.6 mostra um esquema e exemplos que especificam os tipos de contrastes em MET.



Além da possibilidade de fazer os imageamentos dos experimentos, neste trabalho o MET foi usado principalmente com o intuito de simular a irradiação eletrônica. Para isto, concentrou-se o feixe de elétrons em uma determinada região da amostra durante aproximadamente 200 minutos com uma magnificação de 600.000 vezes, possibilitando a nucleação e crescimento de nanopartículas. Para o cálculo da dose de elétrons por área de irradiação, considerou-se a quantidade de corrente que incide no *écran* pequeno do microscópio, que possui um diâmetro de aproximadamente 2 cm (Fig. 3.7).

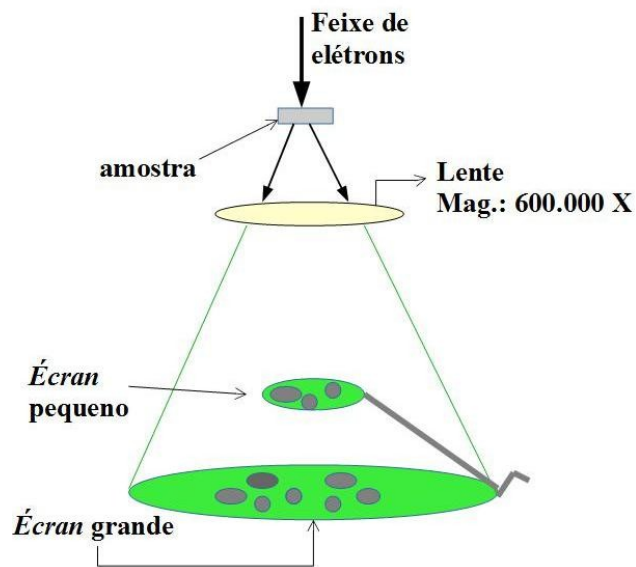


Figura 3.7: Esquema ilustrativo da estimativa de área e densidade de corrente na amostra durante a irradiação.

Assim, a área de amostra irradiada pode ser estimada por:

$$A_A = \frac{A_E}{(600.000)^2} = \frac{\pi}{3,6} \cdot 10^{-11} \text{ cm}^2, \quad (23)$$

onde A_A é a área da amostra e A_E é a área do *écran*.

A densidade de corrente j_E vista no computador do MET é medida em relação ao *écran* pequeno e possui um valor da ordem de pA/cm². Assim, considera-se que a corrente no *écran* pequeno i_E seja:

$$i_E = j_E A_E = Y \cdot 10^{-12} \times \pi [A] , \quad (24)$$

onde Y é o valor densidade de corrente. Assim, a densidade de corrente na região irradiada da amostra será:

$$j_A = \frac{i_E}{A_A} = \frac{Y \cdot 10^{-12} \cdot \pi}{3,6 \cdot 10^{-11}} = Y \cdot 0,36 [A/cm^2] . \quad (25)$$

Considerando o tempo t de irradiação em segundos, temos a forma final da dose de irradiação de elétrons por área na região da amostra:

$$D = Y \cdot 0,36 \cdot t [C/cm^2] . \quad (26)$$

4 Resultados e Discussão

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com a análise de filmes de Si_3N_4 implantados com íons de Au. Os resultados serão discutidos com base na formação e crescimento de nanopartículas mediante a irradiação com elétrons energéticos, considerando-se os processos de transferência de energia, energia mínima para deslocamento atômico, seção de choque de deslocamento por *knock-on* e por radiólise, efeitos de superfície e de *sputtering* causado por elétrons na amostra.

Os experimentos de irradiação com energias de 80, 120, 160 e 200 keV foram realizados no MET da JEOL modelo JEM-2010 do CME-UFRGS, a irradiação a 300 keV foi feita no MET-HR (JEOL-3010) do LNNano no CNPEM-SP e a irradiação com contraste Z (também a 300 keV) foi realizada em colaboração com o Prof. Dr. Daniel L. Baptista no MET modelo Titan 80-300TM da FEI *Company* alocado no INMETRO-RJ.

4.1. Efeitos da irradiação com elétrons

4.1.1. Tratamento térmico e irradiação eletrônica

Filmes de Si_3N_4 foram implantados com Au e após passaram por recozimentos em forno tubular durante uma hora nas temperaturas de 500 °C (amostra N Au1) e 800 °C (amostra N Au2). As amostras então foram irradiadas com o feixe de elétrons do microscópio eletrônico de transmissão operando em uma voltagem de 200 keV. A Figura 4.1 (a) mostra a etapa de antes do início da irradiação e a Figura 4.1 (b) mostra o crescimento das nanopartículas de Au na amostra recozida a 500 °C após uma dose de irradiação de aproximadamente $1,21 \cdot 10^6 \text{ C/cm}^2$.

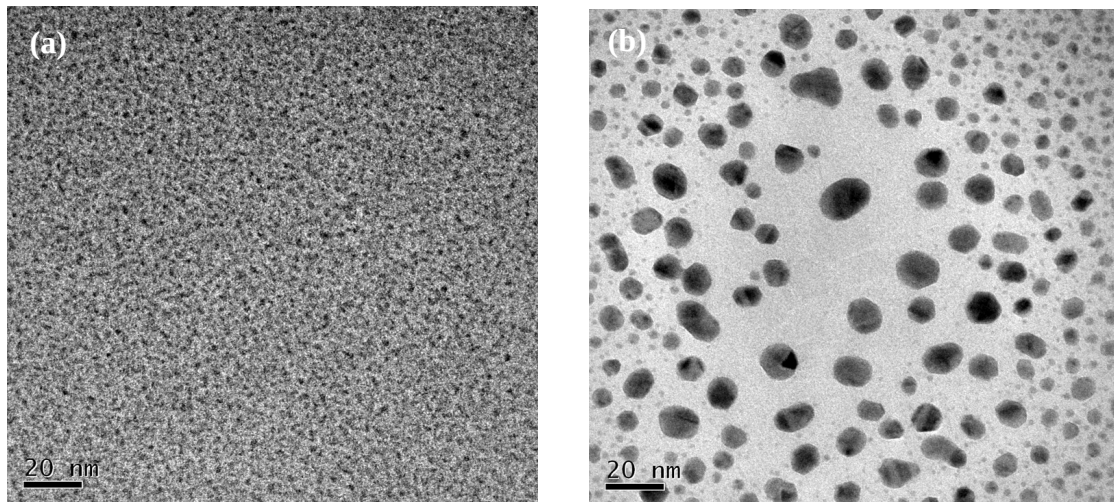


Figura 4.1. Amostra recozida a 500 °C (a) antes de ser irradiada e (b) após a irradiação eletrônica.

Como a fluência de implantação é bastante alta, já se percebe a presença de alguns aglomerados. Após a irradiação, entretanto, ocorre o crescimento de nanopartículas que alcançam um diâmetro médio de 6,59 nm. A Figura 4.2 mostra as difrações feitas (a) antes e (b) depois do processo de irradiação. Observa-se que, no início, não se pode dizer que as nanopartículas presentes sejam apenas de Au, uma vez que a difração da região a ser irradiada é de uma substância amorfa. Durante a irradiação, nota-se que a difração começa a mostrar padrões cristalinos na medida em que as nanopartículas vão crescendo (a partir de uma dose de irradiação de $D \simeq 5,9 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$). A Figura 4.2 (c) apresenta uma imagem dos planos atômicos de uma NP.

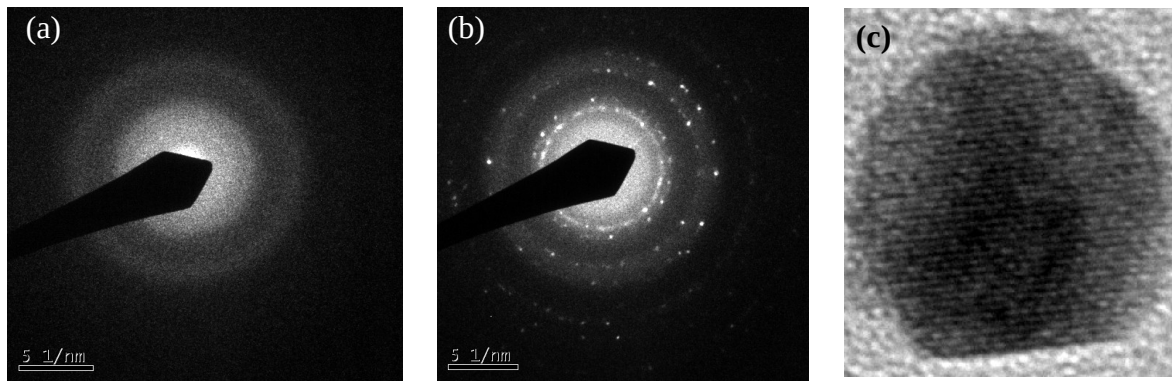


Figura 4.2. (a) Difração da região antes de ser irradiada, (b) após a irradiação e (c) detalhe de micrografia mostrando uma NP cristalina após o término da irradiação eletrônica.

Para o caso da amostra recozida a 800 °C, o comportamento foi semelhante. A Figura 4.3 mostra a micrografia feita (a) antes da irradiação e (b) após uma dose de irradiação de $D=1,04 \cdot 10^6 \text{ C/cm}^2$. No final do processo, as nanopartículas formadas estão com um diâmetro médio de 7,1 nm e também apresentam cristalinidade (Figura 4.4 (c)). Neste caso o padrão de difração começa a mostrar os anéis cristalinos a partir de uma dose de aproximadamente $7,25 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$.

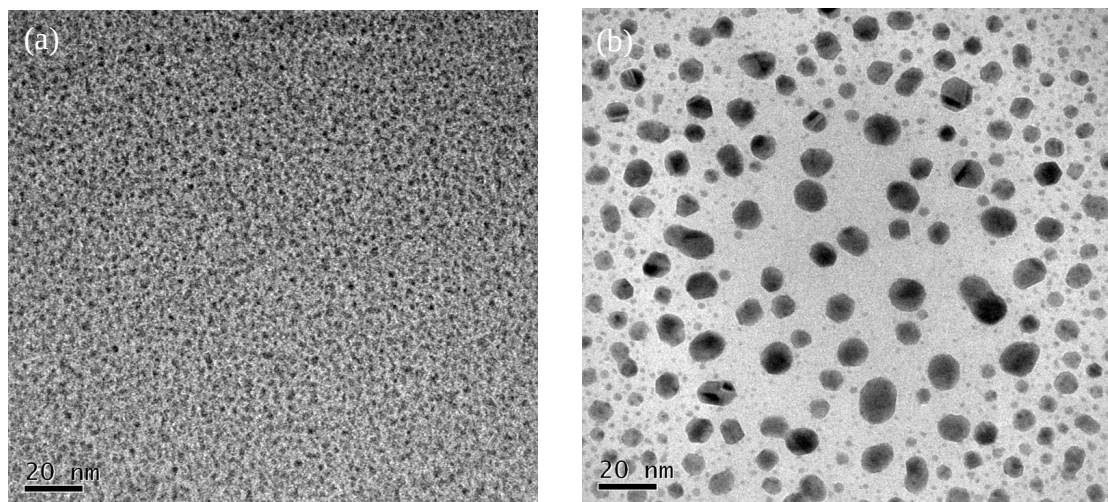


Figura 4.3. Amostra recozida a 800 °C (a) antes de ser irradiada e (b) após a irradiação eletrônica.

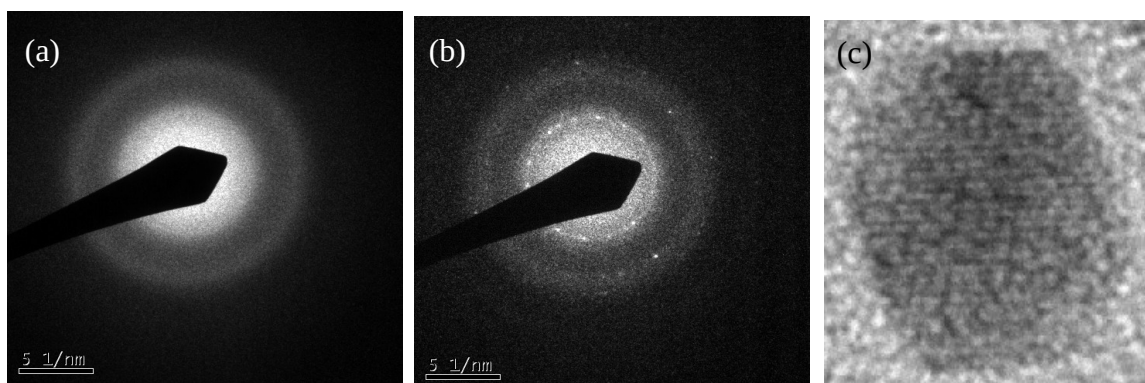


Figura 4.4. Amostra recozida a 800 °C: (a) Difração da região antes de ser irradiada, (b) após a irradiação e (c) detalhe de micrografia mostrando uma NP cristalina após o término da irradiação eletrônica.

Todos os padrões de difração coletados neste trabalho foram analisados com o programa *Diffraction Ring Profiler*, desenvolvido para a identificação de fases em microestruturas complexas³⁰. A figura 4.5 mostra que tanto para a amostra recozida a 500 °C quanto a 800 °C os padrões de difração mostram a presença dos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) correspondentes ao sistema cúbico (Fm3m (225)) do ouro.

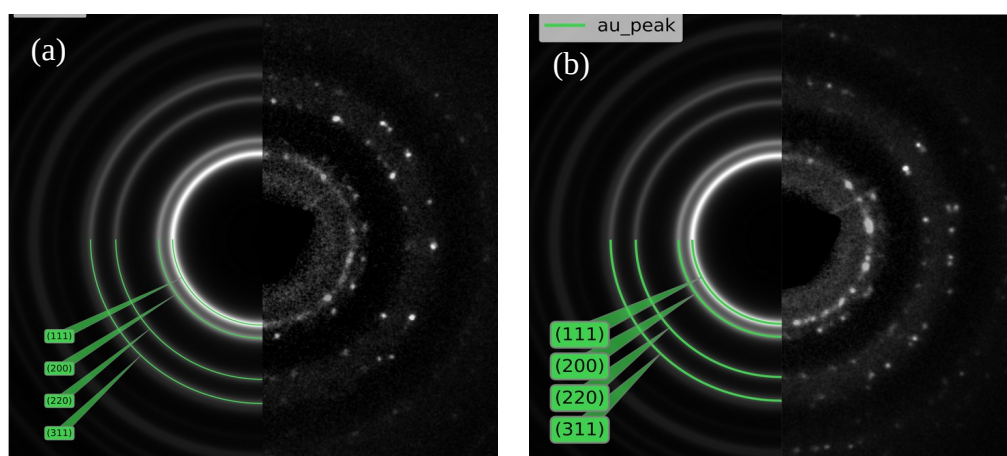


Figura 4.5. Padrão de difração da amostra (a) recozida a 500 °C e (b) recozida a 800 °C após o término da irradiação eletrônica.

Analisando e comparando o crescimento das nanopartículas em função da dose de

irradiação com elétrons nas duas temperaturas de recozimento, observa-se um comportamento muito semelhante (Figura 4.6). Nota-se que a amostra recozida a maior temperatura apresenta um crescimento do diâmetro das NPs de Au ao longo do processo de irradiação levemente mais significativo, apesar da dose de irradiação ter sido um pouco menor.

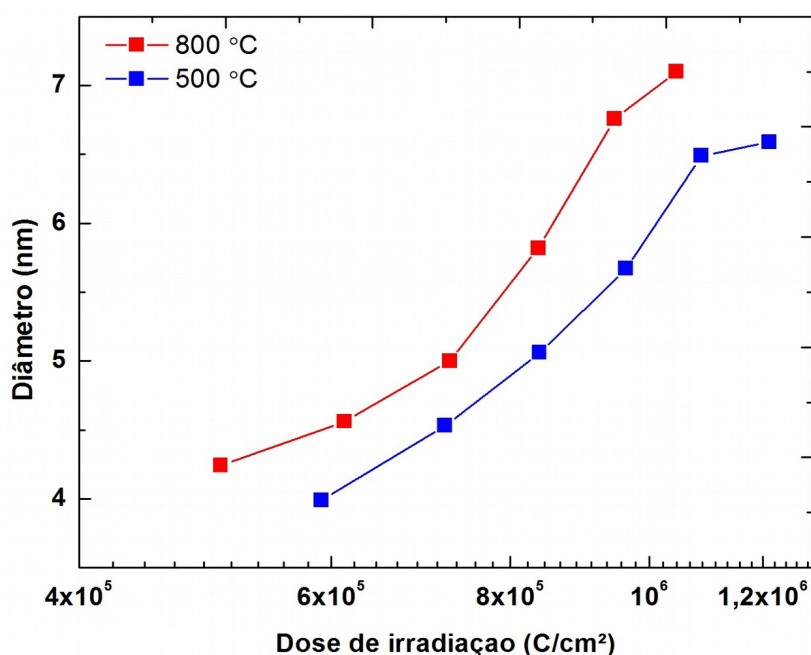


Figura 4.6. Gráfico diâmetro x dose de irradiação para as amostras recozidas a 500 e 800 °C.

Este comportamento pode ser explicado considerando que o tratamento térmico feito a 800 °C dá uma maior energia térmica para os átomos de Au se movimentarem, podendo já formar inicialmente alguns aglomerados de Au. Assim, quando o processo de irradiação inicia, já existem alguns núcleos formados, e o feixe de elétrons acaba acelerando um pouco mais o processo de crescimento, pois os átomos em solução tendem a se incorporar nos núcleos já formados.

Além disso, a análise do espectro de RBS das amostras recozidas (Fig. 4.7) mostra que praticamente não há mudança na concentração de ouro quando comparado com a amostra como-implantada, ou seja, o recozimento nas temperaturas de 500 e 800 °C não é suficiente para fazer com que o ouro evapore da amostra ou migre para regiões mais internas do filme.

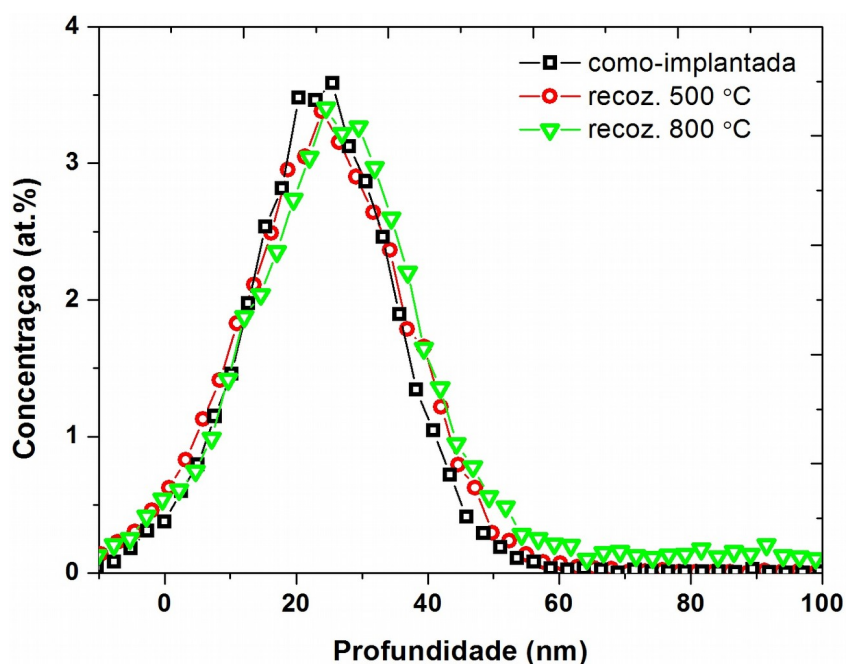


Figura 4.7. Perfil de concentração por profundidade obtido por RBS das amostras recozidas a 500 e 800 °C bem como da amostra como-implantada.

4.1.2 Irradiação eletrônica com variação de energia

Amostras foram irradiadas no MET com diferentes energias: 80, 120, 160, 200 e 300 keV. A amostra irradiada a 80 keV apresentou uma formação de nanopartículas ao longo da irradiação cujo crescimento não foi significativo.

4.1.2.1. Irradiação a 80 keV

Uma amostra implantada com 80 keV de Au (NAu3) foi irradiada com o feixe de elétrons do MET operando em uma voltagem de 80 keV até chegar a uma dose de

$D = 7,25 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$. A Figura 4.8 mostra as micrografias dos momentos pré (a) e pós irradiação (b). Observa-se que o crescimento de nanopartículas não foi significativo; o diâmetro máximo obtido foi de aproximadamente 2 nm.

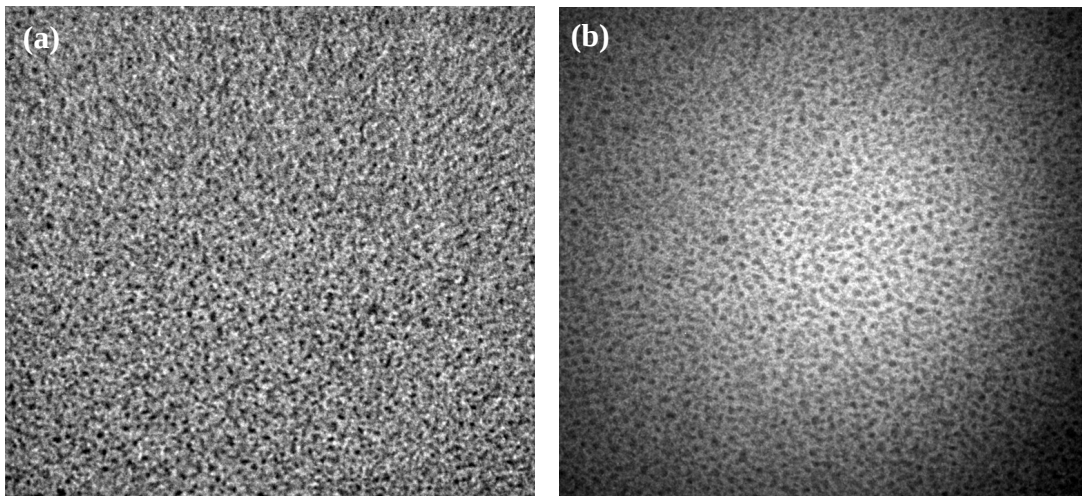


Figura 4.8. Amostra irradiada a 80 keV (a) antes de ser irradiada e (b) após a irradiação eletrônica.

A interpretação direta deste resultado é considerar que, para elétrons de 80 keV, a probabilidade de eventos de deslocamento atômico (seção de choque) é muito baixa. Este resultado será discutido mais adiante quando compara-se os efeitos das irradiações em função da energia.

4.1.2.2. Irradiação a 120 keV

Na irradiação a 120 keV, a amostra N_{Au}4 foi bombardeada até uma dose de irradiação máxima de aproximadamente $D = 7,92 \times 10^5 \text{ C/cm}^2$. Inicialmente, a amostra apresenta um padrão de difração de material amorfo e ao longo de irradiação adquire padrão cristalino. O tamanho máximo médio atingido pelas nanopartículas é de aproximadamente 4,12 nm. A Figura 4.9 mostra o momento (a) anterior, (b) ao atingir a dose final de irradiação e (c) padrão de difração final.

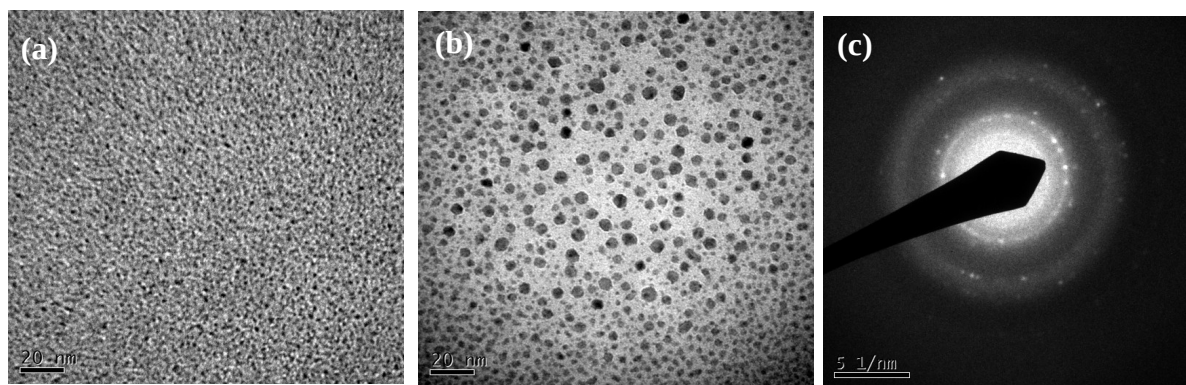


Figura 4.9. Amostra irradiada a 120 keV (a) antes de ser irradiada, (b) após a irradiação eletrônica e (c) difração da região irradiada na situação final.

Nota-se que nessa energia o crescimento das NPs já é bem mais pronunciado quando comparado com a irradiação a 80 keV, mas não chega a ser tão eficiente comparado a irradiação a energias maiores, como será visto a seguir.

4.1.2.3. Irradiação a 160 keV

Nesta etapa, uma amostra (NAu5) foi irradiada com um feixe de elétrons de 160 keV. A dose de irradiação final foi de $D=8,32 \cdot 10^5 C/cm^2$. A Figura 4.10 mostra a etapa anterior (a) e posterior (b) à irradiação. Pode-se observar que neste caso há um visível aumento de tamanho de nanopartículas no filme, chegando a um diâmetro médio final de 4,85 nm. Nota-se também que, ao contrário dos casos em que as amostras passaram por recozimentos, neste experimento o filme em torno das maiores nanopartículas está cheio de nanopartículas menores, enquanto que nas amostras tratadas termicamente, quase não há presença de NPs pequenas no final da irradiação. A Figura 4.10 (c) mostra o espectro de difração da amostra quando irradiada a uma dose de $4,56 \cdot 10^5 C/cm^2$. Neste caso também foi possível observar que a região irradiada vai adquirindo uma certa cristalinidade ao longo do processo.

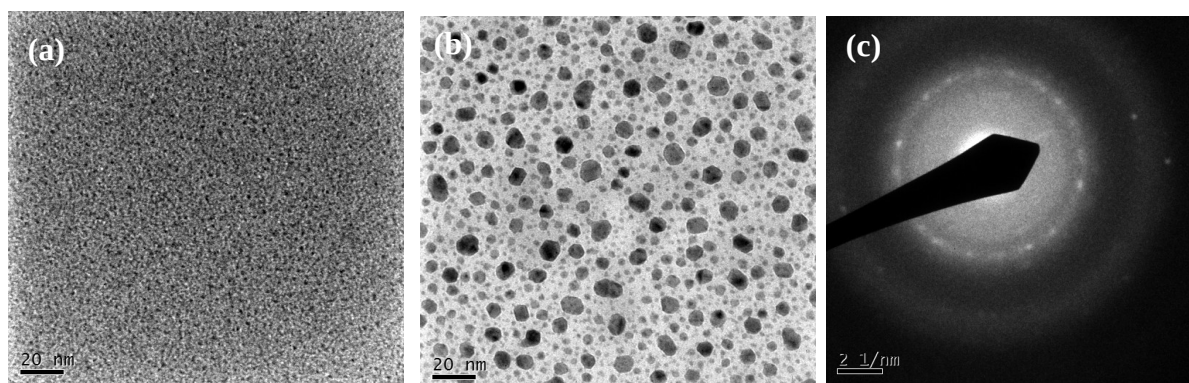


Figura 4.10. Amostra irradiada a 160 keV (a) antes de ser irradiada, (b) após a irradiação eletrônica e (c) difração após certa dose de irradiação.

4.1.2.4. Irradiação a 200 keV

Agora, a irradiação eletrônica foi feita com o microscópio eletrônico de transmissão operando na voltagem de 200 keV. Uma amostra semelhante (NAu6) às anteriores foi irradiada até uma dose de $D = 7,16 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$. A Figura 4.11 mostra o momento (a) antes do início do experimento e (b) após receber a dose total de irradiação. Nota-se que há um significativo crescimento de nanopartículas cujo diâmetro final médio é de aproximadamente 6,03 nm. Neste caso, a análise da difração mostra que a região passa a mostrar a presença de nanopartículas cristalinas a partir de uma dose de aproximadamente $3,9 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$. A Figura 4.11 (c) mostra o padrão de difração após o término da irradiação eletrônica.

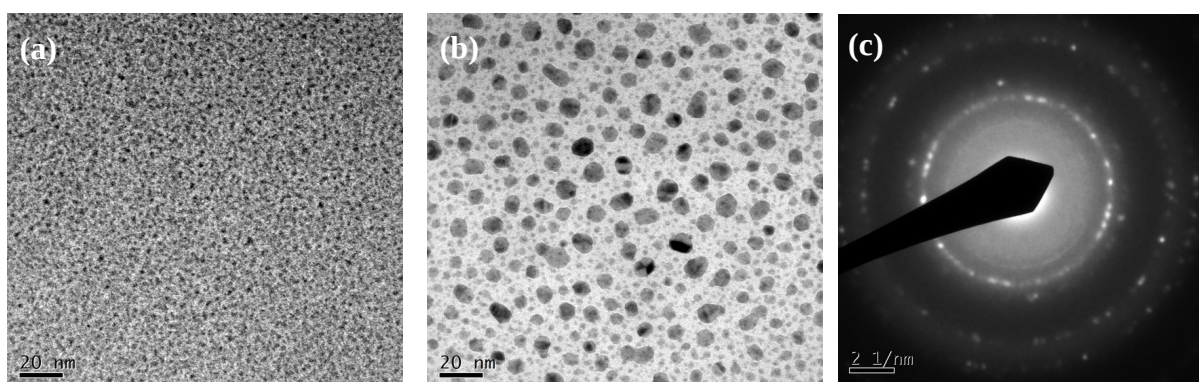


Figura 4.11. Amostra irradiada a 200 keV (a) antes de ser irradiada, (b) após a irradiação eletrônica e (c) difração após a dose total de irradiação.

4.1.2.5. Irradiação a 300 keV

Finalmente, utilizou-se um feixe de elétrons de 300 keV para irradiar a amostra NAu7, cujos parâmetros de implantação são os mesmos das amostras irradiadas anteriormente. Neste experimento, observou-se também o crescimento de nanopartículas no filme, mas em menor número quando comparado com os outros experimentos. O diâmetro final médio das nanopartículas foi de aproximadamente 4,8 nm. A dose de irradiação final atingida foi de $D=4,69 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$. A Figura 4.12 mostra as micrografias da região (a) não-irradiada e (b) após o final da irradiação.

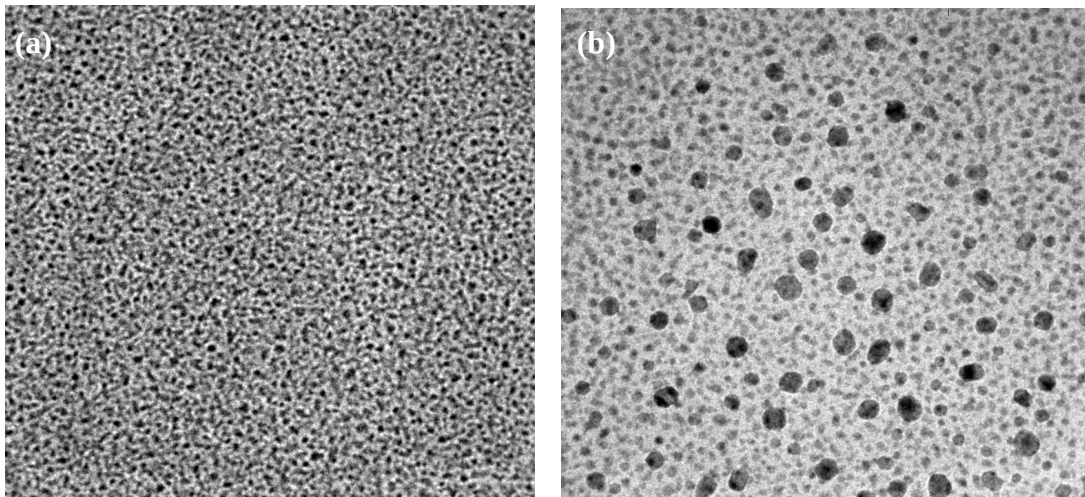


Figura 4.12. Amostra irradiada a 300 keV (a) antes de ser irradiada, (b) após a irradiação eletrônica.

Os padrões de difração obtidos no final das irradiações com energias de 120, 160, 200 e 300 keV são semelhantes aos obtidos com a irradiação das amostras recozidas a 500 e 800 °C. Em todos os casos, observa-se a presença dos planos cristalinos (111), (200), (220) e (311) correspondentes ao sistema cúbico (Fm3m (225)) do ouro em maior ou menor intensidade.

4.2. Discussões

A Figura 4.13 mostra uma comparação do tamanho de nanopartículas por fluência de irradiação eletrônica entre as diferentes energias. Nota-se que as irradiações feitas a 120, 160, 200 e 300 keV em amostras implantadas com Au apresentaram comportamentos parecidos, com um crescimento inicial pequeno e lento e, após chegar a uma dose semelhante de irradiação nos três casos, as nanopartículas formadas começaram a crescer de modo mais rápido.

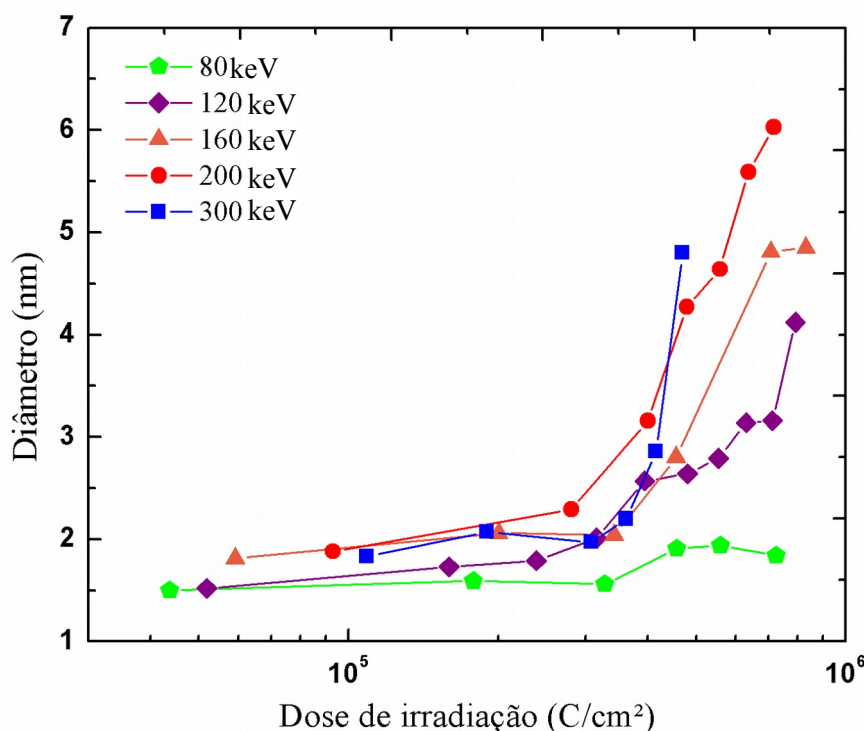


Figura 4.13. Gráfico do diâmetro por dose de irradiação das amostras irradiadas a 80, 120, 160, 200 e 300 keV.

Para discutir os resultados pode-se fazer as seguintes suposições sobre os dados obtidos conforme a figura esquemática abaixo (Fig. 4.14):

- 1) regime de crescimento lento considerado em primeira aproximação como independente da energia do feixe;
- 2) ponto de inflexão coincide para todas as curvas de energia;
- 3) regime de crescimento rápido dependente da energia do feixe de elétrons.

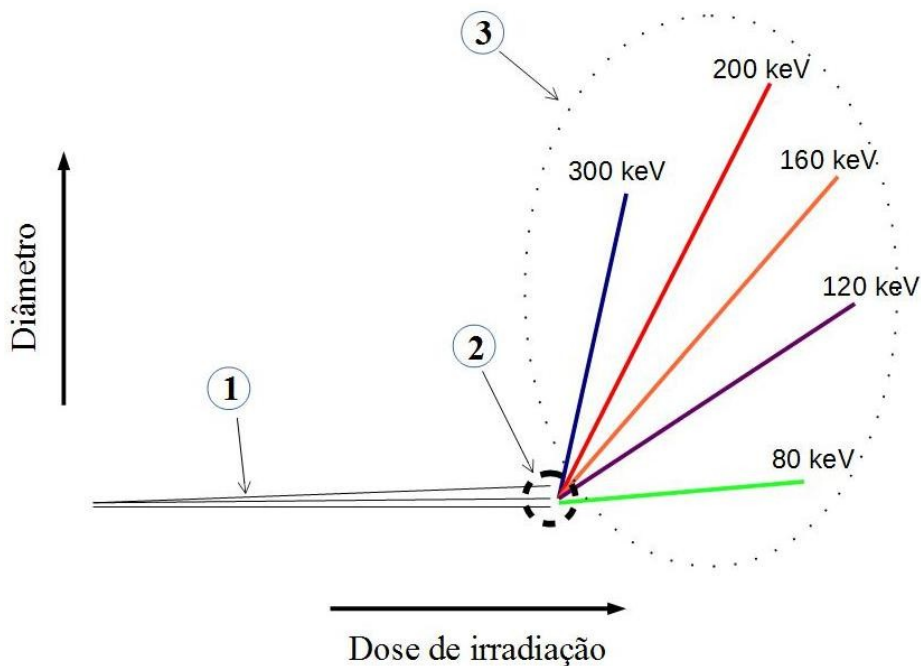


Figura 4.14. Esquema ilustrativo do comportamento dos experimentos de irradiação realizados a 80, 120, 160, 200 e 300 keV.

Estes três pontos serão discutidos nas sub-seções abaixo:

4.2.1. Regime de crescimento lento

Nota-se que, em todas as amostras irradiadas, o comportamento inicial das nanopartículas foi semelhante; até atingir-se uma dose de irradiação de aproximadamente $2,9 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$ ocorre um crescimento pequeno no diâmetro médio das nanopartículas, atingindo tamanhos que vão de 1,57 nm para irradiação a 80 keV a um máximo de 2,28 nm para 200 keV. Na figura 4.14 este regime é denotado pela região de número 1.

Para discutir o regime de crescimento lento considera-se inicialmente a seção de choque de deslocamento devido a colisões elásticas (*knock-on*). Utilizando a equação (14) derivada anteriormente, pode-se plotar a seção de choque de deslocamento (σ_D) em função da energia do elétron incidente (E) para diversas energias de deslocamento (E_d) para os átomos de N (Fig. 4.15), Si (Fig. 4.16) e Au (Fig. 4.17). Considera-se que a energia E_d para que ocorra deslocamento de átomos de N e Si dentro de substratos sólidos seja de aproximadamente de 5 a 15 eV e de 10 a 20 eV, respectivamente^{16,31-33}. Essas energias podem

ser transferidas para os átomos de N e Si por feixes de elétrons com energias a partir de 90 keV para o nitrogênio e de 200 keV para o silício, como pode ser observado nas figuras 4.14 e 4.15.

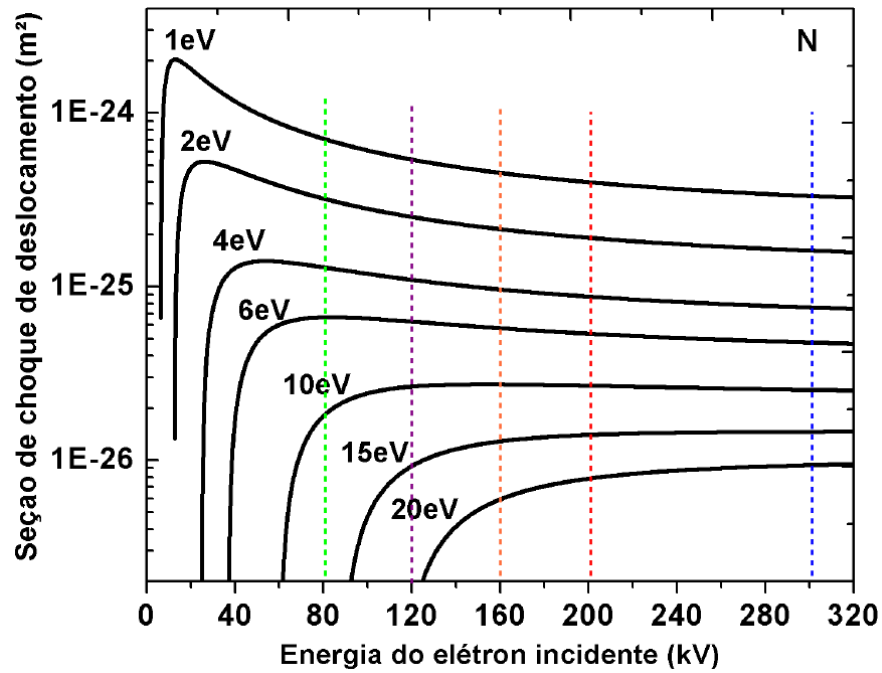


Figura 4.15. Gráfico da seção de choque de deslocamento por energia de irradiação para átomos de nitrogênio. As linhas verticais pontilhadas denotam as energias de irradiação utilizadas neste trabalho.

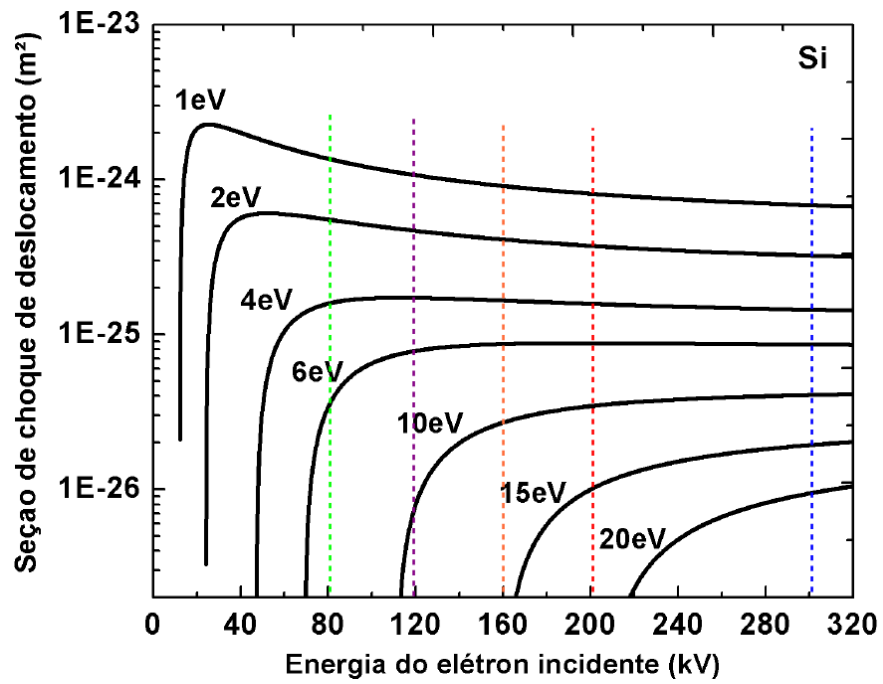


Figura 4.16. Gráfico da seção de choque de deslocamento por energia de irradiação para átomos de silício.

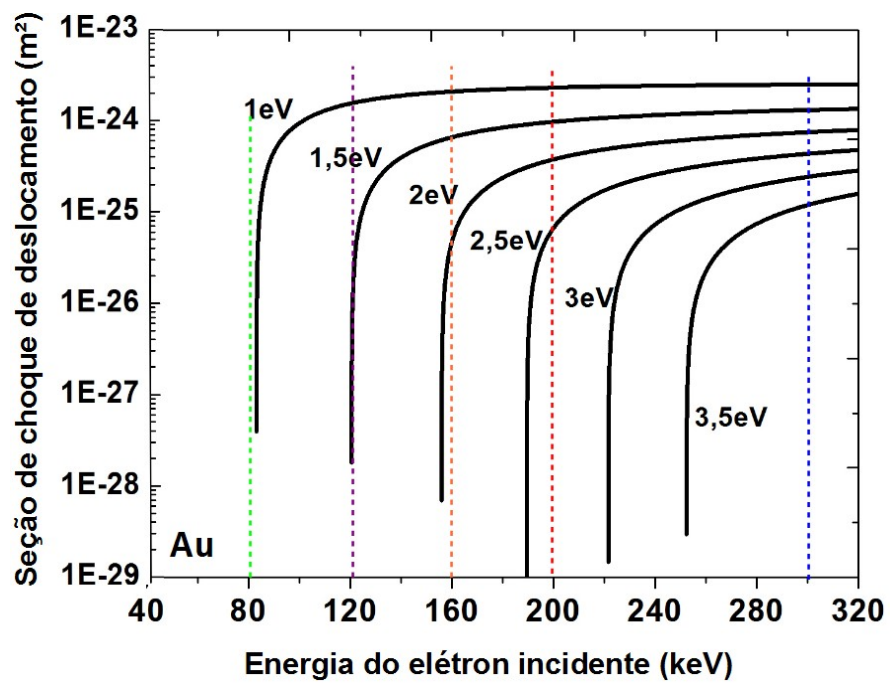


Figura 4.17. Gráfico da seção de choque de deslocamento por energia de irradiação para átomos de Au.

Átomos de Au são muito pesados ($A = 197$, $Z = 79$), e a energia que este elemento pode receber devido à colisão com elétrons é pequena: dentro da faixa de energias utilizadas nos experimentos deste trabalho estima-se que os elétrons consigam transferir energias que variam de 1 a 3,5 eV (Fig. 2.4). A seção de choque de deslocamento por *knock-on* em função da energia do elétron incidente para o ouro pode ser vista na figura 4.17. Observa-se que para energias menores que 80 keV a energia máxima transferida para o átomo é muito pequena (menor do que 1 eV). Considera-se que para que ocorram deslocamentos permanentes de átomos de Au a energia de deslocamento necessária seria de $E_d = 34 \text{ eV}$ ^{13,34}.

Para explicar o crescimento lento que ocorre na parte inicial dos experimentos de irradiação pode-se considerar a hipótese sugerida por Klimenkov et al.¹⁶ em um estudo realizado com nanopartículas de Ge embebidas em filmes de SiO_2 . No estudo, observou-se o crescimento de NPs de Ge quando submetidas a irradiação com elétrons de 200 e 300 keV. Este crescimento é atribuído à movimentação dos átomos de Si e O, que possuem uma energia de deslocamento menor que a do Ge, e a movimentação desses átomos acaba por forçar o deslocamento dos átomos de Ge pelo filme, promovendo a formação das NPs.

A análise das seções de choque de deslocamento mostra que a energia transferida pelos elétrons de energias entre 80 e 300 keV para os átomos de Au implantados no filme é insuficiente para movimentá-los. Desta forma, pode-se considerar que o crescimento lento das NPs de Au acontece devido a movimentação de átomos de Si e N, que recebem energia suficiente dos elétrons incidentes para se deslocarem.

Outra hipótese que se deve considerar para explicar este crescimento lento inicial é a da contribuição de efeitos de radiólise promovidos pela interação entre elétrons incidentes e elétrons do alvo (interação inelástica).

Supondo-se que a E_d tanto dos átomos de nitrogênio quanto de silício seja de aproximadamente 10 eV, a seção de choque para que a radiólise ocorra é significativa principalmente para os átomos de Si no caso de elétrons incidindo com energia em torno de 80 keV. De fato, para estas energias de incidência e de deslocamento, os átomos de Si só poderiam se movimentar devido a efeitos de radiólise. A figura 4.18 mostra uma comparação entre as seções de choque por *knock-on* (σ_d) e de radiólise (σ_r) para os átomos de silício e nitrogênio supondo $E_d = 10 \text{ eV}$. Nota-se que a radiólise torna-se o efeito substancialmente predominante para energias do feixe incidente abaixo de 40 keV.

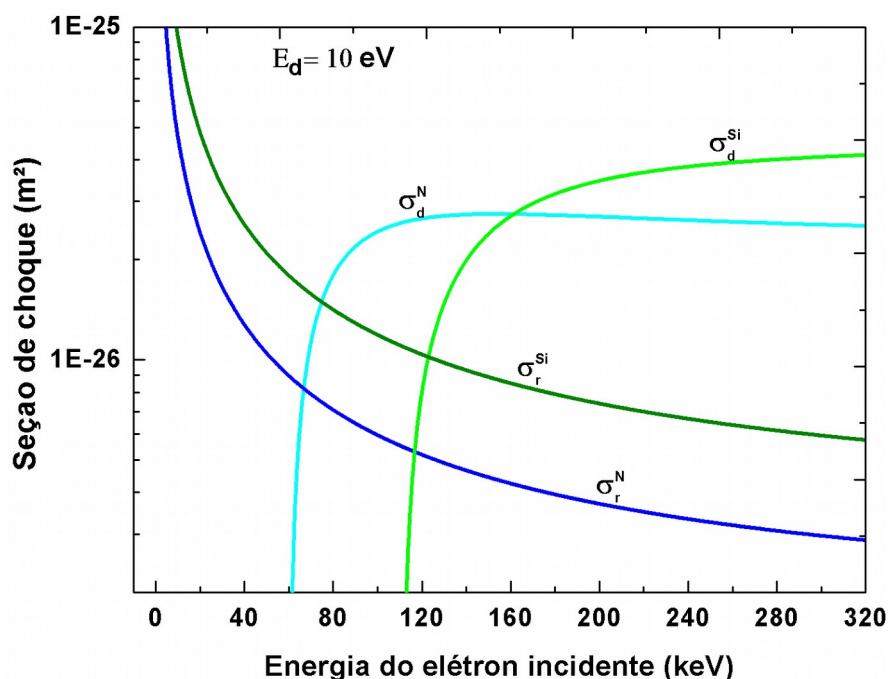


Figura 4.18. Gráfico da seção de choque por energia de irradiação para os processos de *knock-on* e radiólise para átomos de nitrogênio e de silício.

Deslocamentos atômicos causados por radiólise seguido de *knock-on* é um efeito que foi observado em experimentos onde zeolites foram submetidos a irradiações com elétrons com energias entre 60 a 200 keV³³. Concluiu-se que tanto formas cristalinas quanto amorfas de SiO_2 que apresentem energias de ligação em torno de 5 eV sofrem radiólise predominantemente a energias abaixo de 70 keV e, para elétrons com energias acima de 200 keV, o deslocamento atômico devido a *knock-on* é predominante, mas o deslocamento de átomos devido a radiólise continua presente.

Desta forma, sugere-se que o crescimento inicial das NPs de Au ocorre por causa dos deslocamentos dos átomos de Si e N, que se movimentam pelo filme forçando a aglomeração dos átomos de Au. Os deslocamentos atômicos são causados pela combinação de efeitos de *knock-on* e radiólise.

4.2.2. Ponto de inflexão

O ponto de inflexão em $D \simeq 2,9 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$ (região 2 no gráfico da Fig 4.14) demarca o momento em que o crescimento das NPs de Au passa a acontecer de forma mais rápida. Se os mecanismos que dominam a próxima etapa fossem os mesmos considerados para o caso do crescimento inicial então seria de se esperar a continuidade desse comportamento. Entretanto, não é isso que se observa. Como este novo regime poderia ser explicado? Se nenhum dos processos de deslocamento atômico dentro do filme são viáveis para acelerar o crescimento das NPs então deve-se considerar outras possibilidades. Neste ponto considera-se o efeito de desbastamento (*sputtering*) dos átomos do alvo. A nossa hipótese é de que o efeito de *sputtering* já estava ocorrendo no regime de crescimento lento, mas não influenciava na formação dos aglomerados atômicos por se tratar de um fenômeno que ocorre próximo a superfície de saída dos elétrons.

Feixes de elétrons energéticos que incidem em amostras finas podem transferir energias suficientes para que ocorra o *sputtering* de átomos da superfície do filme de Si_3N_4 . Pode-se aproximar a energia de sublimação E_s como sendo em torno de 6 a 10 eV para átomos de silício e nitrogênio. Essas energias podem ser transferidas para os átomos de N e Si por feixes de elétrons com energias a partir de 80 keV para o nitrogênio e de 120 keV para o silício, como pode ser observado nas figuras 4.15 e 4.16.

Os elétrons do feixe do microscópio podem promover o afinamento da amostra a partir da superfície de saída do feixe e, como o ouro está implantado mais próximo da superfície de entrada, a interação elástica entre os elétrons do feixe com os núcleos atômicos faz com que átomos de nitrogênio e de silício da superfície de saída da amostra sofram o processo de *sputtering* continuamente, ocorrendo o afinamento da amostra até o ponto em que o a região mais interna do filme que contém o ouro implantado fique exposta na superfície. Além disso, para amostras inorgânicas, a existência de um processo radiolítico aumenta a taxa de afinamento do material, podendo até superar a taxa de *sputtering* causado pelo uso de feixes de elétrons²⁷.

Analisando-se o espectro de RBS para 80 keV de Au implantado em 100 nm de nitreto de silício percebe-se que a implantação possui um pico em torno de 20 nm e que a distribuição dos átomos chega até a uma distância máxima de aproximadamente 50 nm, até o meio do filme (Fig. 4.19).

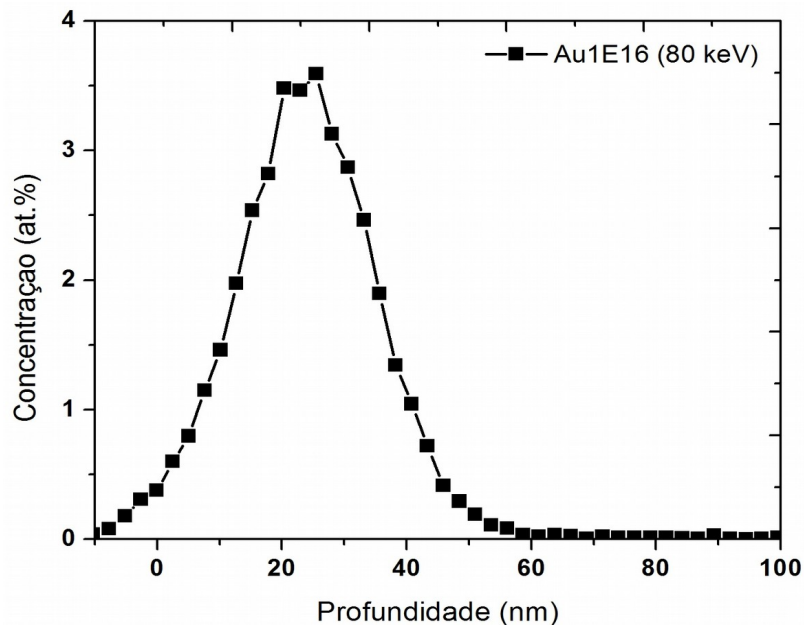


Figura 4.19. Perfil de concentração por profundidade dos átomos de Au implantados com energia de 80 keV em uma matriz de 100 nm de Si_3N_4 .

Se o afinamento se dá a partir da superfície de saída da amostra, então o filme de nitreto de silício deve perder em torno de 50 nm de material até que o ouro implantado comece a ficar na superfície (Fig. 4.20).

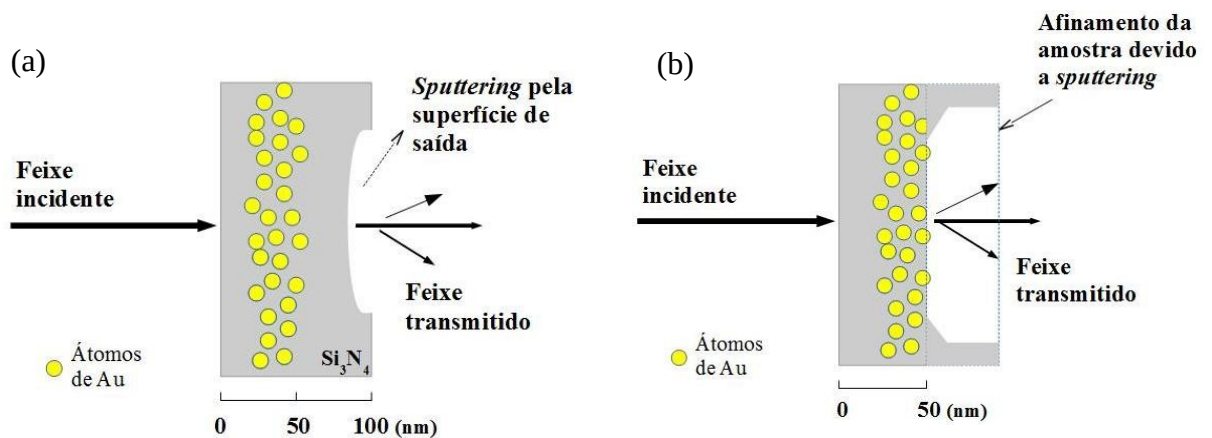


Figura 4.20. Esquema ilustrativo das etapas de (a) *sputtering* e (b) amostra é afinada até que os átomos e aglomerados de Au fiquem na superfície.

Pode-se estimar uma taxa de *sputtering* S considerando-se que:

$$S = \frac{\Delta x}{t} \text{ [nm/s]} . \quad (27)$$

Escrevendo t (tempo) como função da densidade de corrente (em torno de 130 A/cm² na maioria dos experimentos) e da dose de irradiação (dose limite em que o comportamento do crescimento das NPs muda: 2,9·10⁵C/cm²), obtém-se:

$$S = \frac{\Delta x}{t} = \Delta x \cdot \frac{J}{D} = 50 \cdot 10^{-9} \cdot \frac{130}{2,9 \cdot 10^5} = 0,0217 \text{ nm/s} . \quad (28)$$

Agora, igualando esse resultado à expressão para a taxa de *sputtering* dada pela equação (15), podemos estimar um valor para a seção de choque de deslocamento:

$$\sigma_d = \frac{S}{\left(\frac{J}{e}\right) \cdot \left[\frac{u A}{\rho}\right]^{(1/3)}} = 6,56 \cdot 10^{-27} \text{ m}^2 , \quad (29)$$

onde $\rho = 3,44 \text{ g/cm}^3$, A é a massa atômica: neste caso utilizou-se a equação da massa atômica efetiva para um composto; para o Si₃N₄, $A = 3 A_{\text{Si}} + 4 A_{\text{N}} = 140$, com $A_{\text{Si}} = 28$ e $A_{\text{N}} = 14$.

A estimativa encontrada para a seção de choque está de acordo com as suposições feitas até agora. Analisando as figuras 4.15 e 4.16 este valor para a seção de choque seria equivalente à transferência de no mínimo 6 eV e 10 eV para átomos de Si e N, respectivamente, considerando-se, por exemplo, irradiação à 80 keV. Entretanto, considerando-se cada átomo separadamente para calcular o valor de σ_d , encontra-se para o silício e nitrogênio seções de choque iguais a $1,12 \cdot 10^{-26} \text{ m}^2$ e $1,41 \cdot 10^{-26} \text{ m}^2$, respectivamente. Apesar destes valores serem uma ordem de grandeza maior que o caso composto, praticamente não há mudança nas energias que poderiam ser transferidas com estas probabilidades.

Assim, propõe-se que a irradiação com elétrons faz com que o filme de nitreto de silício seja desgastado através do processo de *sputtering* por meio da transferência de energias em torno de poucos eV para os átomos de nitrogênio e silício até que se chegue na

profundidade onde o ouro está implantado, quando se começa a perceber um crescimento mais acelerado das nanopartículas. Este processo de afinamento se mostra praticamente independente da energia do feixe de elétrons mas dependente da dose de irradiação acumulada e acontece durante o regime de crescimento lento das NPs de Au denotado por 1 na Fig. 4.14.

Presume-se que os deslocamentos atômicos sejam primeiramente causados tanto por radiólise quanto por *knock-on*. Estes dois mecanismos também contribuem para o sputtering de átomos do filme, além de provocar a movimentação interna de Si e N que geram a aglomeração pequena de Au. Pode-se notar na figura 4.18 que a diferença entre as seções de choque para radiólise e *knock-on* não é muito grande, sendo praticamente da mesma ordem de grandeza.

O afinamento do material foi observado também realizando-se um experimento teste com uma amostra de Si₃N₄ de espessura de 50 nm sendo irradiada com um feixe concentrado de elétrons (300 keV) em uma determinada região durante alguns minutos. A experiência resultou no clareamento gradativo da região irradiada até que, após 12 minutos de irradiação, o filme rompeu, formando um buraco de 50 nm de diâmetro. O mesmo clareamento é observado durante os experimentos relatados neste trabalho, entretanto, a região irradiada é maior (~ 130 nm) e a amostra é mais espessa (100 nm).

4.2.3. Regime de crescimento rápido

A partir da dose de irradiação de $2,9 \cdot 10^5 \text{ C/cm}^2$ o crescimento das nanopartículas passa a ser mais acelerado e dependente da energia do feixe. Pode-se observar na figura 4.14 que, se aproximarmos o comportamento do diâmetro das NPs para cada energia de irradiação a partir desta dose por uma reta e analisarmos sua inclinação, a inclinação aumentará de acordo com o aumento da energia do feixe de elétrons incidente, ou seja, as amostras irradiadas com o feixe de 120 keV têm um crescimento de NPs de ouro mais lento do que o da amostra irradiada com energia de 160 keV, cujo crescimento é menor que a 200 keV e 300 keV é a energia onde as NPs crescem mais rapidamente.

Retomando a suposição feita anteriormente, a irradiação eletrônica promove o *sputtering* dos átomos que compõem o filme de nitreto de silício até que, ao atingir-se determinada dose (denotada pelo momento em que o comportamento do crescimento das NPs muda significativamente) a região onde os átomos de ouro estão implantados fica exposta (Fig. 4.20). A partir deste momento, os átomos de ouro passam também a estar na superfície

do filme e sua movimentação é estimulada pelas interações elásticas (processo balístico) entre os núcleos atômicos e os elétrons do feixe do microscópio.

No caso de átomos de Au que estejam na superfície de uma amostra irradiada com elétrons energéticos, a energia de sublimação (E_s) é de aproximadamente $3,8 \text{ eV}^{13,20}$. Supondo que a energia de deslocamento E_d seja igual a E_s , então seria necessário que o elétron incidente tivesse uma energia mínima de $E = 270 \text{ keV}$ para transferir esta E_d .

Contudo, os experimentos realizados neste trabalho mostram que existe a movimentação de átomos de Au mesmo quando irradiados com energias que estariam muito abaixo do necessário para promover deslocamentos atômicos, e que nessas condições os átomos de ouro recebem energias tão pequenas quanto 2 eV .

Estudos realizados com a irradiação de nanopartículas de Al_2Au com elétrons de 150 keV mostram que átomos de ouro são seletivamente removidos das nanopartículas e sugerem uma energia de sublimação para o ouro de $1,9 \text{ eV}^{35}$. Além disso, estudos sobre a dinâmica de átomos de superfície aplicando-se o potencial de Lennard-Jones e parâmetros do ouro para uma rede atômica bidimensional sugerem que a energia do feixe mínima necessária para que ocorra difusão superficial dos átomos de Au seja em torno de 135 keV^{36} . Desta forma, pode-se inferir que a irradiação eletrônica nas energias de 120 a 300 keV transferem energias de $1,5$ a $3,5 \text{ eV}$ para os átomos de ouro e que estas energias são suficientes para promover seu deslocamento considerando que o ouro esteja agora na superfície (de saída) da amostra. Os átomos de ouro passam, então, a agregar-se e formar nanopartículas que aumentam de tamanho com o aumento da dose de irradiação. Pode-se explicar este crescimento de tamanho devido ao processo de *sputtering* que continua a ocorrer com o substrato de nitreto de silício. O contínuo afinamento do filme faz com que átomos e os pequenos aglomerados de ouro já formados durante o regime de crescimento lento e que estão nas regiões mais internas do filme passem a ser trazidos para a superfície, onde outras nanopartículas de ouro estão aglomerando (Fig. 4.21). Esses átomos então recebem energia do feixe e são agregados às nanopartículas, num crescimento devido ao campo de soluto. Desta forma, pode-se sugerir que as energias para que haja o deslocamento de átomos de silício e nitrogênio sejam também tão baixas quanto 2 eV .

A tabela 4 abaixo mostra alguns valores de seção de choque de deslocamento (*knock-on*) para átomos de Au considerando a faixa de energia que pode ser transferida pelos elétrons com energias de 120 , 160 , 200 e 300 keV .

Tabela 4

Valores de seção de choque para átomos de Au				
	$E_d = 1,5 \text{ eV}$	$E_d = 2 \text{ eV}$	$E_d = 2,5 \text{ eV}$	$E_d = 3 \text{ eV}$
Energia do feixe (keV)	Seção de choque (m^2)	Seção de choque (m^2)	Seção de choque (m^2)	Seção de choque (m^2)
120	$4,56 \times 10^{-26}$	---	---	---
160	$7,05 \times 10^{-25}$	$6,8 \times 10^{-26}$	---	---
200	$1,42 \times 10^{-24}$	$4,0 \times 10^{-25}$	$7,5 \times 10^{-26}$	---
300	$1,53 \times 10^{-24}$	$7,43 \times 10^{-25}$	$4,4 \times 10^{-25}$	$2,4 \times 10^{-25}$

Pode-se notar que os elétrons com energia de 120 keV conseguem transferir apenas uma energia da ordem de 1,5 eV e mesmo assim ocorre crescimento de NPs de Au. Elétrons com energia de 300 keV conseguem transferir energias que vão de 1,5 até 3,5 eV com seções de choque mais altas do que em energias mais baixas, explicando o crescimento de NPs mais acelerado nessa energia. Pela mesma razão pode-se explicar o crescimento maior de NPs a 200 keV quando comparado com o experimento a 160 keV.

Outra explicação que pode existir para o movimento de átomos de Au e crescimento das NPs por irradiação com elétrons é a partir da difusão devido a mudanças no campo elétrico na região irradiada. O feixe de elétrons pode causar a ejeção de elétrons secundários e elétrons Auger da amostra até a câmara de vácuo do microscópio^{37,38} e, se a densidade de corrente for muito alta, o sistema não tem tempo de neutralizar a carga excedente, resultando no aparecimento de um potencial superficial positivo na região irradiada. O modelo de Das e Chakravorty³⁹ sugere que um campo elétrico pode induzir cargas opostas na superfície de partículas metálicas, e. g., Au embebidas em materiais dielétricos. Irradiações com elétrons de 100 keV feitas em nanopartículas de Cu embebidas em filmes de SiO_2 amorfo⁴⁰ mostram que quando o feixe de elétrons é concentrado apenas sobre uma determinada nanopartícula, outras nanopartículas se alongam em direção à NP irradiada, mesmo esta sendo menor do que as nanopartículas não-irradiadas e distando vários nanômetros umas das outras. A NP irradiada acaba aumentando de tamanho às custas das outras NPs que estão em seu entorno. Este fenômeno é explicado com base na hipótese da variação do campo elétrico causada pela irradiação. No caso das nanopartículas de Au dos experimentos realizados neste trabalho, não se observa nenhuma alongação de nanopartículas em direção a outras; entretanto, a irradiação

não se concentra apenas em uma NP, mas sim em uma região que ao longo do tempo passa a apresentar diversos aglomerados atômicos. Se o crescimento destes aglomerados se dá de fato devido à diferença de campo elétrico gerada pelo feixe de elétrons, poderia se considerar que a região superficial da amostra fica positiva, enquanto que a parte mais interna está negativa. Os átomos internos seriam então atraídos para frente, agregando-se a outros átomos e/ou NPs. Contudo, esta hipótese não pode ser efetivamente comprovada através da metodologia utilizada neste trabalho.

Pode-se também, analisar a questão de difusão de átomos em uma matriz que esteja sendo irradiada devido a um possível aumento de temperatura no local. A interação inelástica entre elétrons incidentes e os átomos na amostra causa um aumento na temperatura da região irradiada, e a expressão que calcula este aumento é dada por¹⁹:

$$\Delta T = \frac{J \rho}{2 e \lambda} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta x} \right) l_0^2 \ln \frac{R}{l_0} , \quad (30)$$

onde λ é a condutividade do substrato, l_0 é o raio da região irradiada, R é o raio da região onde não se observou mudanças. O termo $\Delta Q/\Delta x$ denota a geração de calor na amostra, e, para energias relativísticas ($E > 60$ keV), é proporcional a β^2 , de acordo com a fórmula de Bethe¹⁹.

A geração de calor é proporcional à espessura da amostra; se a amostra for grossa, ocorrerão mais espalhamentos, e, como uma amostra típica de MET é muito fina, o caminho médio livre de elétrons energéticos é maior do que esta espessura, assim, o aumento de temperatura será muito pequeno. Alguns experimentos realizados em filmes de SiO_2 ¹⁶ mostram que a irradiação eletrônica pode causar um aumento de temperatura da região irradiada em torno de 10-30 K, o que é muito pouco para estimular a nucleação e crescimento de aglomerados/nanopartículas (a energia de ativação necessária para o processo de difusão térmica é em torno de 1000 K)⁴⁰⁻⁴². Isto sugere que estes processos são induzidos pela radiação, não por variações na temperatura.

Desta maneira, podemos concluir que a nucleação e o crescimento de nanopartículas de Au embebidas em filmes de Si_3N_4 deve-se majoritariamente a efeitos de radiação. Neste trabalho propõe-se que a irradiação com elétrons energéticos promove inicialmente o afinamento do filme de nitreto de silício devido ao *sputtering* de átomos de Si e N da superfície de saída da amostra, pois os elétrons incidentes possuem energias suficientes para transferir a energia mínima necessária, algo entre 2 e 10 eV, para promover deslocamentos

atômicos desses elementos tanto devido ao mecanismo de interação inelástica entre elétrons incidentes e elétrons do material (radiólise) quanto a interações elásticas ou balísticas entre elétrons-núcleos (*knock-on*). Através da análise das seções de choque para ambos os mecanismos e da estimativa de uma taxa de *sputtering*, chega-se a valores coerentes com o previsto pela teoria e comparados com alguns trabalhos da literatura. Propõe-se também que o afinamento da amostra é um efeito praticamente independente da energia do feixe mas dependente da dose da irradiação; a partir de uma mesma dose de irradiação considera-se que os átomos de ouro implantados na amostra passam a estar na superfície e, a partir desse ponto, o crescimento de nanopartículas de ouro se dá devido a deslocamentos atômicos provocados por colisão elástica.

Nesta etapa o crescimento das NPs é claramente dependente da energia do feixe incidente, ocorrendo mais rapidamente para a irradiação com mais alta energia (300 keV) e mais lentamente para as energias mais baixas. A análise da seção de choque mostra que para essas energias o feixe de elétrons consegue transferir apenas energias da ordem de 1,5 a 3,5 eV, o que seria insuficiente para promover deslocamentos de átomos pesados como o ouro em certos sistemas analisados em estudos presentes na literatura, mas que, considerando-se o modelo de difusão na superfície proposto como explicação aos dados obtidos neste trabalho, esses valores devem ser suficientes para movimentar o ouro e fazer com que os átomos agreguem-se em sistemas de nanopartículas. Para a menor energia, 80 keV, quase não se observa crescimento de NPs de Au.

Assim, o feixe de elétrons pode ser um instrumento muito eficiente para a produção de sistemas nanoestruturados, podendo ser utilizado para manipular características como tamanho e localização de sistemas densos de nanopartículas. Outros exemplos de como o feixe de elétrons pode ser usado de maneira mais controlada serão mostrados a seguir.

Em outro experimento, realizado com um feixe de elétrons de aproximadamente 1,8 nm de diâmetro com uma energia de 300 keV, o feixe varreu uma região retangular de aproximadamente 10 x 60 nm de uma amostra de nitreto de silício também implantada com Au (NAu10). O experimento resultou na formação de um sistema de pequenas nanopartículas de Au de aproximadamente 2 nm de diâmetro ao longo da região irradiada (Fig. 4.21).

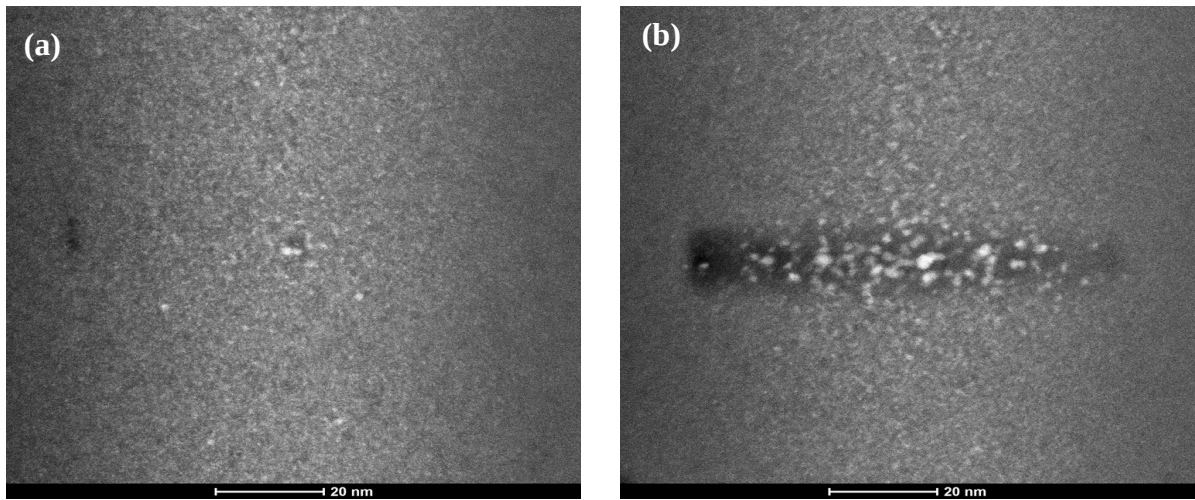


Figura 4.21. Micrografia do momento (a) inicial da irradiação e (b) após o feixe ter varrido toda a região retangular.

Similarmente, utilizando-se o mesmo equipamento e parâmetros onde realizou-se a experiência anterior, irradiou-se uma amostra de nitreto de silício também implantada com ouro (NAu11) e foi possível criar um sistema de nanopartículas com diâmetro em torno de 2 nm consideravelmente mais organizado do que o anterior (Fig. 4.22).

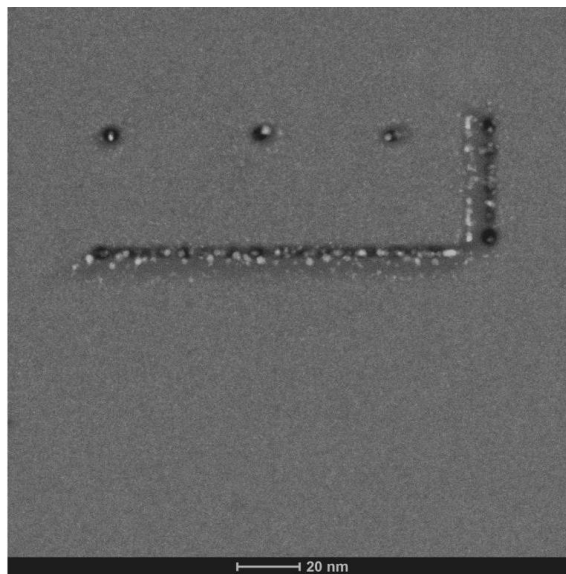


Figura 4.22. Sistema de nanopartículas produzido através de irradiação com feixes de elétrons energéticos

Os resultados apresentados neste trabalho fazem parte de um conjunto de experimentos que teve como objetivo avaliar o comportamento de nanopartículas quando submetidas a interações com elétrons energéticos. As experiências mostram que é possível fazer uso de feixes de MET para modificar a morfologia de filmes e que esta pode ser uma ferramenta poderosa para a fabricação de nanoestruturas que podem servir para a fabricação de dispositivos como sensores fotoelétricos, transistores de elétron único, dispositivos de memória flash etc.

5 Conclusões

Neste trabalho estudou-se a evolução de nanopartículas de Au embebidas em filmes de Si_3N_4 submetidas a irradiação com elétrons de energias de 80, 120, 160, 200 e 300 keV em experimentos realizados em microscópios eletrônicos de transmissão. Efeitos de tratamentos térmicos na evolução de nanopartículas bombardeadas com elétrons energéticos também foram analisados. As amostras foram produzidas por implantação iônica e caracterizadas através das técnicas de RBS e MET.

Os filmes que passaram por recozimento a 500 e 800 °C e então foram irradiados apresentaram taxas de crescimento de nanopartículas de ouro muito semelhantes entre si, sendo que o filme tratado termicamente a 800 °C apresentou nanopartículas um pouco maiores em todas as etapas analisadas. Possivelmente, a energia térmica que os átomos de ouro recebem durante o recozimento a 800 °C é maior que a 500 °C, possibilitando uma movimentação maior dos átomos, que podem começar a agregar-se em pequenos nanoaglomerados já nesta etapa, o que facilitaria a formação e crescimento das NPs de Au durante o processo de bombardeamento eletrônico. Em ambos os casos, no final da irradiação as NPs de Au apresentam padrões de difração de estrutura cúbica.

A amostra irradiada com elétrons de 80 keV apresentou um crescimento muito pequeno das NPs, com um diâmetro médio inicial de 1,5 nm e atingindo no final da irradiação um diâmetro médio de aproximadamente 1,9 nm. A análise das seções de choque de deslocamento devido *knock-on* mostra que para essa energia de elétron incidente os átomos de Au recebem energias menores do que 1 eV, o que é insuficiente para promover a movimentação de átomos de ouro. O pequeno crescimento das NPs pode ocorrer devido a deslocamentos de átomos de Si e N, que nesta faixa de energia podem receber energias da faixa de 1 a 10 e 1 a 6 eV, respectivamente. A pequena movimentação de átomos de N e Si poderia provocar uma certa movimentação de átomos de Au, o que explicaria o pequeno crescimento de NPs nessa energia. Para as irradiações com energias de 120, 160, 200 e 300 keV podemos considerar dois mecanismos que contribuem para a formação de NPs de Au:

i) até a dose de irradiação de $2,9 \times 10^5$ C/cm² ocorre um pequeno crescimento de NPs de ouro; considera-se que nesta etapa a energia que os átomos de N e Si recebem dos elétrons incidente promove o deslocamento destes átomos via radiólise (interações inelásticas – elétron-elétron) e *knock-on* (interações elásticas – elétron-núcleo), o que contribui para o *sputtering* destes átomos da superfície de saída do feixe de elétrons da amostra. A

movimentação desses átomos mais internamente ajuda a promover o crescimento inicial das NPs de Au. Ao longo desse processo de irradiação, o filme de nitreto de silício vai afinando, até que a região onde os átomos de Au estão implantados fique na superfície; o afinamento é praticamente independente da energia do feixe, mas sugere-se que seja dependente da dose de irradiação.

ii) Para doses maiores que $2,9 \times 10^5$ C/cm², o crescimento das NPs de Au dispara, passando a ser dependente da energia de irradiação. As NPs irradiadas com 300 keV crescem mais rapidamente que as irradiadas com 200 keV, que crescem mais que a irradiação com 160 keV e o experimento a 120 keV apresenta o crescimento de NPs de Au mais lento. Isto está de acordo com as seções de choque plotadas para essas energias considerando-se o *knock-on* de átomos de Au, elétrons de maiores energias conseguem transferir uma quantidade maior de energia para os átomos. Apesar das energias transferidas serem da ordem de 1,5 a 3,5 eV, o que em alguns estudos seria muito pouco para movimentar átomos pesados como o ouro, considera-se que estas energias sejam suficientes para promover o deslocamento de átomos que não estejam completamente ligados, ou seja, que estejam numa superfície. Devido a isso, os átomos de ouro se aglomeram com outros átomos e/ou a NPs de Au já existentes e o contínuo afinamento do filme de Si₃N₄ faz com que ocorra um suprimento de átomos de ouro (da região mais interna para a superfície) para as NPs da superfície, que continuam crescendo. A hipótese de que o feixe de elétrons promove uma mudança no campo elétrico da superfície tornando-o positivo em torno das NPs metálicas também é considerado. Além disso, descarta-se a influência de variações de temperatura provocadas pelo feixe de elétrons na amostra no crescimento das nanopartículas.

Apresentou-se, também, configurações de sistemas de nanopartículas organizados em áreas melhor delimitadas e com distribuições de tamanho mais uniforme, comprovando-se que o uso de feixe de elétrons para a fabricação de sistemas nanoestruturados pode ser uma ferramenta bastante eficiente.

Este trabalho apresenta um conjunto de resultados que possui algumas questões em aberto, possuindo um vasto campo de perspectivas. Um exemplo seria a realização de uma análise mais sistemática e quantitativa sobre a perda de material resultante dos processos de *sputtering*, bem como a variação de parâmetros da amostra, como, por exemplo, espessura e perfil de implantação. Outro estudo interessante seria sobre o comportamento desses sistemas frente a combinação de feixes de elétrons energéticos e altas temperaturas.

Finalmente, cabe ressaltar que os resultados aqui apresentados talvez possam ser utilizados com outros propósitos. A irradiação de partículas energéticas em sistemas nanoestruturados pode provocar a destruição dessas estruturas ou o comprometimento de suas propriedades, e este trabalho consegue mostrar que, para energias de irradiação baixas, menores do que 80 keV, os efeitos de *sputtering* e deslocamentos atômicos devido a *knock-on* podem ser diminuídos e até mesmo evitados. Entretanto, deve-se considerar que existem outros efeitos que também podem influenciar no comportamento desses sistemas mesmo a baixas energias, como é o caso da radiólise.

6 Referências Bibliográficas

1. Atwater, H. a & Polman, A. Plasmonics for improved photovoltaic devices. *Nat. Mater.* **9**, 205–213 (2010).
2. Polman, A. S. T.-P. A. Plasmonics Applied. 868–869 (2008).
3. Luce, F. P. *et al.* Aging effects on the nucleation of Pb nanoparticles in silica. *J. Appl. Phys.* **109**, 1–4 (2011).
4. Barkhouse, D. A. R., Gunawan, O., Gokmen, T., Todorov, T. K. & Mitzi, D. B. Device characteristics of a 10.1% hydrazine-processed $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{Se,S})_4$ solar cell. *Prog. Photovoltaics Res. Appl.* **20**, 6–11 (2012).
5. Raj, B., Vijayalakshmi, M., Rao, P. R. V. & Rao, K. B. S. Challenges in Materials Research for Sustainable Nuclear Energy. *MRS Bull.* **33**, 327–337 (2008).
6. Wirth, B. D., Nordlund, K., Whyte, D. G. & Xu, D. Fusion materials modeling: Challenges and opportunities. *MRS Bull.* **36**, 216–222 (2011).
7. Rizza, G., Ramjauny, Y., Gacoin, T., Vieille, L. & Henry, S. Chemically synthesized gold nanoparticles embedded in a SiO_2 matrix: A model system to give insights into nucleation and growth under irradiation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **76**, 1–9 (2007).
8. Kremer, F., Lopes, J. M. J., Zawislak, F. C. & Fichtner, P. F. P. Low temperature aging effects on the formation of Sn nanoclusters in SiO_2/Si films and interfaces. *Appl. Phys. Lett.* **91**, 3–5 (2007).
9. Li, H., Han, P. D., Zhang, X. B. & Li, M. Size-dependent melting point of nanoparticles based on bond number calculation. *Mater. Chem. Phys.* **137**, 1007–1011 (2013).
10. Giulian, R. *et al.* Shape transformation of Sn nanocrystals induced by swift heavy-ion irradiation and the necessity of a molten ion track. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **82**, 1–4 (2010).
11. Krasheninnikov, a. V. & Nordlund, K. Ion and electron irradiation-induced effects in nanostructured materials. *J. Appl. Phys.* **107**, (2010).
12. Silva-Pereyra, H. G. *et al.* High stability of the crystalline configuration of Au nanoparticles embedded in silica under ion and electron irradiation. *J. Nanoparticle Res.* **12**, 1787–1795 (2010).
13. Cherns, D., Minter, F. J. & Nelson, R. S. Sputtering in the high voltage electron microscope. *Nucl. Instruments Methods* **132**, 369–376 (1976).
14. Scalò, J. M., Haff, P. K., Switkowski, Z. E., Tombrello, T. A. Sputtering by fast electrons.

- Phys. Lett.* **70**, 137–140 (1977).
15. Lee, J. G. & Mori, H. Electron-irradiation-induced phase change in nanometer-sized Al₂Au particles. *Surf. Interface Anal.* **44**, 1527–1530 (2012).
 16. Klimenkov, M., Matz, W. & V. Borany, J. In situ observation of electron-beam-induced ripening of Ge clusters in thin SiO₂ layers. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **168**, 367–374 (2000).
 17. Ziegler, J. F. & Biersack, J. P. Stopping and range of ions in matter: SRIM. <http://www.srim.org/> (2003).
 18. Jackson, J. D. Classical electrodynamics. *American Journal of Physics* **271** (1962).
 19. Reimer, L. & Kohl, H. *Transmission Electron Microscopy. Book* (2008). doi:10.1007/978-0-387-34758-5
 20. Egerton, R. F., McLeod, R., Wang, F. & Malac, M. Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM. *Ultramicroscopy* **110**, 991–997 (2010).
 21. Was, G. S. *Fundamentals of Radiation Materials Science*. (Springer, 2007).
 22. Williams, D. B. & Carter, C. B. *Transmission electron microscopy - a textbook for materials science*. (Springer, 2009).
 23. McKinley, W. a. & Feshbach, H. The coulomb scattering of relativistic electrons by nuclei. *Phys. Rev.* **74**, 1759–1763 (1948).
 24. Yokota, T., Murayama, M. & Howe, J. M. In situ transmission-electron-microscopy investigation of melting in submicron Al-Si alloy particles under electron-beam irradiation. *Phys. Rev. Lett.* **91**, 265504 (2003).
 25. Banhart, F. Irradiation effects in carbon nanostructures. **62**, 1181–1221 (1999).
 26. Crozier, P. a., McCartney, M. R. & Smith, D. J. Observation of exit surface sputtering in TiO₂ using biased secondary electron imaging. *Surf. Sci.* **237**, 232–240 (1990).
 27. Egerton, R. F., Li, P. & Malac, M. Radiation damage in the TEM and SEM. *Micron* **35**, 399–409 (2004).
 28. Csencsits, R. & Gronsky, R. Damage of zeolite Y in the TEM and its effects on TEM images. *Ultramicroscopy* **23**, 421–431 (1987).
 29. Chu, W.-K., Mayer, J. W. & Nicolet, M.-A. *Backscattering Spectrometry*. (Academic Press, INC., 1978).
 30. Zhang, L. *et al.* High rate electrochemical capacitors from three-dimensional arrays of vanadium nitride functionalized carbon nanotubes. *J. Phys. Chem. C* **115**, 24381–24393 (2011).

31. Howitt, D. G., Chen, S. J., Gierhart, B. C., Smith, R. L. & Collins, S. D. The electron beam hole drilling of silicon nitride thin films. *J. Appl. Phys.* **103**, (2008).
32. Zobelli, a., Gloter, a., Ewels, C. P., Seifert, G. & Colliex, C. Electron knock-on cross section of carbon and boron nitride nanotubes. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **75**, 1–9 (2007).
33. Ugurlu, O. *et al.* Radiolysis to knock-on damage transition in zeolites under electron beam irradiation. *Phys. Rev. B - Condens. Matter Mater. Phys.* **83**, 1–4 (2011).
34. Bauer, W. & Sosin, A. Point Defect Studies in Gold by Electron Irradiation at Low Temperatures. I. Threshold Displacement Energy and Displacement Cross Section. *Phys. Rev.* **135(2A)**, A521–A526 (1964).
35. Lee, J. G. & Mori, H. Electron-irradiation-induced sputtering of gold atoms from isolated nanometer-sized particles of Al₂Au. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **5**, 51–55 (2004).
36. Ma, Y. & Marks, L. D. Ballistic surface diffusion. *Ultramicroscopy* **31**, 193–197 (1989).
37. Cazaux, J. Scenario for time evolution of insulator charging under various focused electron irradiations. *J. Appl. Phys.* **95**, 731–742 (2004).
38. Jiang, N. & Spence, J. C. H. On the dose-rate threshold of beam damage in TEM. *Ultramicroscopy* **113**, 77–82 (2012).
39. Das, G. C. & Chakravorty, D. Memory switching in glass-metal particulate systems. *J. Appl. Phys.* **51**, 3896 (1980).
40. Ito, Y., Jain, H. & Williams, D. B. Electron-beam induced growth of Cu nanoparticles in silica glass matrix. *Appl. Phys. Lett.* **75**, 3793–3795 (1999).
41. Heinig, K. H., Müller, T., Schmidt, B., Strobel, M. & Möller, W. Interfaces under ion irradiation: Growth and taming of nanostructures. *Appl. Phys. A Mater. Sci. Process.* **77**, 17–25 (2003).
42. Nakamura, R., Ishimaru, M., Yasuda, H. & Nakajima, H. Atomic rearrangements in amorphous Al₂O₃ under electron-beam irradiation (2013).

