

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA

CARACTERIZAÇÃO DE NANOESTRUTURAS ATRAVÉS DA TÉCNICA MEIS¹

Maurício de Albuquerque Sortica

Dissertação realizada sob a orientação do Prof. Pedro Luis Grande e apresentada ao Instituto de Física da UFRGS como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciências.

Porto Alegre

2009

¹Trabalho financiado pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq)

Agradecimentos

Ao Professor Pedro Grande pela orientação dedicada e pela amizade.

Aos amigos Samir Shubeita, Agenor Hentz, João Marcelo Lopes, Leonardo Miotti, Thiago Menegotto e Giovanna Machado pelo apoio e colaboração.

À equipe do Laboratório de Implantação Iônica Agostinho Bulla, Paulo Borba, Clodomiro Castello, Manoel Pinheiro e Péricles Castello pela ajuda indispensável e de alta qualidade.

Aos colegas do grupo de implantação iônica pela amizade e companheirismo.

À minha família pelo apoio incondicional.

Sumário

1	Introdução	1
1.1	Nanociência e Nanotecnologia	1
1.1.1	Histórico	2
1.1.2	Nanotecnologia na Atualidade	4
1.2	MEIS	4
1.3	Objetivos desse Trabalho	5
2	MEIS (Medium Energy Ion Scattering)	7
2.1	Introdução	7
2.2	Equipamento	9
2.2.1	Acelerador Eletrostático	9
2.2.2	Câmara de Análise	9
2.2.3	Goniômetro	10
2.2.4	Detector	10
3	Simulação e Ajuste de Espectros de MEIS	15
3.1	Princípios Físicos	15
3.1.1	Seção de Choque de Espalhamento	16
3.1.2	Perda de Energia Elástica no Espalhamento	18
3.1.3	Perda de Energia Inelástica no Espalhamento	18
3.1.4	Perda de Energia Antes e Depois do Espalhamento	19
3.1.5	Straggling Gaussiano	20

3.1.6	Distribuição Final da Perda de Energia	22
3.1.7	Neutralização de Carga	24
3.2	Simulação para Nanoestruturas	24
4	Espectro de MEIS para Nanoestruturas	28
4.1	Distribuição de Tamanhos	32
4.2	Densidade Média de Partículas	34
4.3	Geometria das Nanoestruturas	37
4.3.1	Espectros Típicos	37
5	Distribuição da Perda de Energia em Espectros de MEIS para Nanoestruturas	46
6	Perfilometria em Nanoestruturas	58
7	Medidas	66
7.1	Preparação das Amostras	66
7.2	Procedimentos Experimentais	66
7.3	Estudo de Nanopartículas Esféricas de Ouro	68
8	Conclusões	73
	Apêndice A – Programa PowerMeis	75
A.1	Descrição da Amostra	76
A.2	Configuração Experimental	78
A.3	Configuração da Simulação	78
	Apêndice B – Artigos Relacionados a Esse Trabalho	82

Lista de Figuras

1.1	Ilustração de uma molécula de fulereno	3
1.2	Logotipo da IBM desenhado com átomos de Xe sobre Ni	3
1.3	Ilustração de um nanotubo de carbono	4
2.1	Exemplo de espectro 3D obtido no MEIS	8
2.2	Tipos de espectros 2D que podem ser obtidos no MEIS	8
2.3	Representação esquemática do detector do MEIS	11
2.4	Representação esquemática das placas de microcanais	12
2.5	Ilustração do detector sensível à posição	13
2.6	Espectro gerado em uma medida de MEIS.	14
2.7	Espectro gerado em uma medida de MEIS, após as correções.	14
3.1	Processo de espalhamento do íon por um núcleo atômico.	15
3.2	Distribuição de perda de energia devido a sucessivas interações com átomos do material.	20
3.3	Probabilidade de perda de energia inelástica do espalhamento devido à excitação/ionização do átomo alvo.	23
3.4	Espalhamento em um filme	25
3.5	Espalhamento em uma nanopartícula	26
4.1	Forma geométrica das amostras de ouro	28
4.2	Comparação entre espectros de filme e nanopartículas com 1 nm de espessura e $\Theta=120^\circ$	29
4.3	Comparação entre espectros de filme e nanopartículas com 5 nm de espessura e $\Theta=120^\circ$	29

4.4	Comparação entre espectros de filme e nanopartículas com 10 nm de espessura e $\Theta=120^\circ$	30
4.5	Espectro de MEIS para um filme de ouro	30
4.6	Espectro de MEIS para uma nanopartícula de ouro	31
4.7	Comparação entre espectros de filme e nanopartículas com $\Theta = 110^\circ$ e $\Theta = 130^\circ$	31
4.8	Distribuição de diâmetros para nanopartículas semiesféricas de ouro	32
4.9	Influência da distribuição de tamanhos de nanopartículas no espectro de MEIS	33
4.10	Influência da distribuição de tamanhos de nanopartículas no espectro de MEIS em diferentes ângulos de espalhamento	34
4.11	Influência da densidade de nanopartículas no espectro de MEIS	35
4.12	Influência da densidade de nanopartículas no espectro de MEIS para diferentes ângulos de espalhamento	36
4.13	Espectro típico de um filme de ouro com 20 nm de espessura	37
4.14	Espectro típico de 100 keV de He^+ para amostras de ouro de diversas geometrias.	38
4.15	Espectro típico para uma partícula esférica	38
4.16	Espectro para uma amostra com alta densidade de partículas esféricas	39
4.17	Espectro típico para uma partícula em forma de meia esfera	40
4.18	Espectro para uma amostra com alta densidade de semiesferas	41
4.19	Espectro típico para um cilindro	41
4.20	Maior distância percorrida pelo íon dentro de uma nanopartícula cilíndrica	42
4.21	Espectro para uma amostra com alta densidade de cilindros	42
4.22	Espectro típico para um disco	43
4.23	Espectro para uma amostra com alta densidade de discos comparado ao espectro de um filme com 1 nm de espessura	43
4.24	Espectro típico para um fio	44

4.25	Espectro para uma amostra com alta densidade de fios	45
5.1	Importância da distribuição da perda de energia na análise de espectros de MEIS	46
5.2	Comparação entre espectros de filmes de várias espessuras, com perda de energia gaussiana e EMG	47
5.3	Comparação entre espectros de filmes de várias espessuras, com perda de energia gaussiana e EMG, para diferentes ângulos de espalhamento	48
5.4	Comparação entre espectros de nanopartículas esféricas de vários diâmetros, com perda de energia gaussiana e EMG, com $\Theta = 135^\circ$	49
5.5	Comparação entre espectros de nanopartículas esféricas de vários diâmetros, com perda de energia gaussiana e EMG, para diferentes ângulos de espalhamento	49
5.6	Espectro de MEIS para uma amostra com $4,44 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$ partículas esféricas de ouro	50
5.7	Ajuste com perda de energia gaussiana, do espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 1 nm de diâmetro, com feixe de 100 keV de H^+ e $\Theta = 115^\circ$	51
5.8	Ajuste com perda de energia gaussiana, com $\Theta=115^\circ$, variando diversos parâmetros do espectro de MEIS, para nanopartículas esféricas de ouro com 1 nm de diâmetro	51
5.9	Ajuste com perda de energia gaussiana, do espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 1,0 nm de diâmetro, espalhado a 130° , supondo duas distribuições de tamanho	52
5.10	Espectro de MEIS para uma amostra com $2,26 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ partículas esféricas de ouro	53
5.11	Ajuste com perda de energia gaussiana, do espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 5 nm de diâmetro, com feixe de 100 keV de H^+ e $\Theta = 115^\circ$	54
5.12	Ajuste com perda de energia gaussiana, do espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 5,0 nm de diâmetro, supondo partículas com 5,2 nm de diâmetro	54

5.13	Espectro de MEIS para uma amostra com $4,44 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ partículas esféricas de ouro	55
5.14	Ajuste com perda de energia gaussiana, do espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 10 nm de diâmetro	56
6.1	Espectro de MEIS para uma esfera de ZnSe de raio 0,25 nm recoberta por uma casca de 0,26 nm de CdSe	59
6.2	Ajuste do espectro de MEIS de uma esfera homogênea de ZnCdSe com o espectro da esfera em camadas ZnSe+CdSe	60
6.3	Ajuste do pico do Zn, supondo esfera homogênea	61
6.4	Ajuste do espectro de uma esfera homogênea de ZnCdSe, usando perda de energia gaussiana, com o espectro da esfera em camadas ZnSe+CdSe	61
6.5	Ajuste de espectro da amostra ZnSe coberta com CdSe, usando perda de energia gaussiana	62
6.6	Ajuste de espectro da amostra ZnSe coberta com CdSe, usando perda de energia gaussiana, para $\Theta = 120^\circ$	63
6.7	Espectro de MEIS para uma esfera de ZnSe de raio 2,5 nm recoberta por uma casca de 2,5 nm de CdSe	64
6.8	Ajuste do espectro de uma esfera homogênea de ZnCdSe, com o espectro da esfera em camadas ZnSe+CdSe	65
7.1	Espectro de nanopartículas esféricas de prata enterradas em óxido de silício.	67
7.2	Caracterização por TEM da amostra de nanopartículas esféricas de ouro	69
7.3	Espectro de MEIS da amostra de nanopartículas esféricas de ouro	70
7.4	Ajuste de espectro da amostra de nanopartículas esféricas de ouro em 120°	71
7.5	Ajuste de espectro da amostra de nanopartículas esféricas de ouro em 112° e 128°	72
A.1	Programa PowerMeis	75
A.2	Tela de configuração da simulação no PowerMeis	78
A.3	Espectro de energias gerado pelo PowerMeis	79
A.4	Espectro 3D gerado pelo PowerMeis	80

Lista de Tabelas

4.1	Parâmetros da simulação de espectros de MEIS para feixe de 120 keV de He ⁺ em amostra de ouro	28
5.1	Parâmetros para simulação dos espectros de amostras de ouro com feixe de 100 keV de H ⁺	47
5.2	Parâmetros do ajuste do espectro de MEIS da figura 5.7	50
5.3	Parâmetros do ajuste do espectro de MEIS da figura 5.11	53
6.1	Parâmetros da simulação para a amostra de ZnSe+CdSe com feixe de 100 keV de He ⁺	58
6.2	Parâmetros para a simulação do espectro de MEIS da amostra Zn _{0,14} Cd _{0,87} Se _{0,5}	59
6.3	Parâmetros da amostra Zn _{0,14} Cd _{0,87} Se _{0,5} para perda de energia gaussiana	60
6.4	Parâmetros da simulação da amostra de ZnSe+CdSe com 10 nm de diâmetro	63
6.5	Parâmetros da amostra Zn _{0,14} Cd _{0,87} Se _{0,5}	64
7.1	Parâmetros das medidas de MEIS da amostra de nanopartículas esféricas de ouro	69
7.2	Parâmetros do ajuste do espectro de MEIS da amostra de nanopartículas esféricas de ouro	71

Lista de abreviaturas e siglas

AFM	<i>atomic force microscopy</i> (técnica experimental) - microscopia de força atômica
EMG	<i>exponential modified gaussian</i> - distribuição gaussiana modificada exponencialmente para a perda de energia
ERDA	<i>elastic recoil detection analysis</i> (técnica experimental) - análise por detecção de recuo elástico
FWHM	<i>full width at half maximum</i> - largura a meia altura
IF-UFRGS	Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul
MCP	<i>micro-channel plates</i> (equipamento) - placa de microcanais
MEIS	<i>medium energy ion scattering</i> (técnica experimental) - espalhamento de ions com energia intermediária
MIT	<i>Massachusetts Institute of Technology</i>
N & N	nanociência e nanotecnologia
NRA	<i>nuclear reaction analysis</i> (técnica experimental) - análise por reação nuclear
PCA	<i>perturbative convolution approximation</i> - aproximação de convolução perturbativa
PSD	<i>position sensitive detector</i> (equipamento) - detector sensível à posição
RBS	<i>Rutherford backscattering spectrometry</i> (técnica experimental) - espectrometria de retroespalhamento Rutherford
SEM	<i>scanning electron microscopy</i> (técnica experimental) - microscopia eletrônica de varredura
STM	<i>scanning tunneling microscopy</i> (técnica experimental) - microscopia de varredura por tunelamento
TEA	<i>toroidal electrostatic analyzer</i> (equipamento) - analisador toroidal eletrostático

- TEM *transmission electron microscopy* (técnica experimental) - microscopia eletrônica de transmissão
- UCA *unitary convolution approximation* - aproximação de convolução unitária
- UHV *ultra high vacuum* - ultra alto vácuo
- XRD *x-ray diffraction* (técnica experimental) - difração de raios-x

Lista de símbolos

(x, y, z)	posição do espalhamento dentro da amostra
$[S]$	fator de perda de energia
ΔE_s	largura do espectro de energia
ΔE_{in}	perda de energia na entrada do íon
ΔE_{out}	perda de energia na saída do íon
ΔW_{in}^2	straggling na entrada do íon
ΔW_{out}^2	straggling na saída do íon
Δx_{in}	distância percorrida pelo íon no caminho de entrada
Δx_{out}	distância percorrida pelo íon no caminho de saída
Γ_{exp}	FWHM da incerteza em energia devido à resolução experimental
Ω	ângulo sólido do detector
$\Phi(r)$	função blindagem interatômica
Θ_c	ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa
Θ	ângulo de espalhamento
β	parâmetro de impacto reduzido, para cálculo da seção de choque
ε	energia reduzida, para cálculo da seção de choque
$\eta_+(x)$	fração de íons com carga $+e$
$\frac{dE}{dx}(E)$	taxa média de perda de energia
$\frac{dW^2}{dx}(E)$	straggling médio por distância unitária
$\frac{d\sigma}{d\Omega}(E_1, \Theta)$	seção de choque diferencial de espalhamento
κ	constante de proporcionalidade do TEA que relaciona E_p e V_p
$\mathcal{H}(\Delta E)$	função de Heaviside
ρ_0	densidade de elétrons do meio
$\sigma(\Theta)$	seção de choque do espalhamento
σ_0	desvio padrão da distribuição da perda de energia para colisão única com parâmetro de impacto próximo a zero

σ_E	desvio padrão da distribuição gaussiana da perda de energia
σ_{01}	seção de choque para perda de elétrons
σ_{10}	seção de choque para captura eletrônica
σ_{exp}	desvio padrão da energia devido à resolução experimental
θ_1	ângulo de incidência do feixe em relação à direção normal à superfície da amostra
θ_2	ângulo de detecção dos íons espalhados em relação à direção normal à superfície da amostra
a_0	raio de Bohr
a_U	comprimento de blindagem para o potencial interatômico universal
b	parâmetro de impacto do espalhamento
e	carga do elétron
E_0	energia inicial do feixe de íons
E_1	energia do íon antes do espalhamento
E_2	energia do íon após o espalhamento
E_c	energia no centro de massa
E_p	energia de passagem do TEA
E_{out}	energia média do íon ao ser detectado
$F^+(E)$	fração de íons com carga $+e$ no equilíbrio
$f_\gamma(\Delta E)$	distribuição final da perda de energia para espalhamento em uma posição γ dentro da amostra
$f_p(\Delta E)$	distribuição da perda de energia de penetração do íon no material
$f_{sc}(\Delta E)$	distribuição da perda de energia da colisão única íon-átomo alvo
$H_i(E)$	probabilidade de detecção com energia E , para íons retroespalhados no elemento i em uma posição (x,y,z)
K	fator cinemático
M_1	massa do íon
M_i	massa do i -ésimo elemento onde um íon é espalhado
N	densidade atômica
n_p	densidade superficial de nanopartículas

Q	número de íons incidentes
Q_0	perda de energia eletrônica média na colisão única para parâmetro de impacto próximo a zero
r	coordenada radial no referencial do centro de massa
t	espessura do filme
$V(r)$	potencial interatômico
v_0	velocidade de Bohr
V_p	tensão aplicada a cada eletrodo toroidal do TEA, para selecionar a energia de passagem (E_p) para o detector do MEIS
W^2	<i>stragglings</i> gaussiano
X	raio reduzido, para cálculo da seção de choque
x_i	concentração do elemento i
Z_1	número atômico do íon
Z_i	número atômico do i -ésimo elemento

Resumo

Espalhamento de íons de energia intermediária (MEIS) é uma técnica analítica de feixe de íons que pode determinar quantitativamente composições elementares e perfis de profundidade com resolução subnanométrica. Dessa maneira, MEIS pode ser uma poderosa ferramenta para caracterização de nanopartículas, em particular das suas composições internas, o que é dificilmente obtido por qualquer outra técnica analítica. Para esse propósito, foi desenvolvido uma simulação Monte Carlo de espectros de MEIS que considera qualquer geometria e distribuição de tamanhos das nanoestruturas. Esse método também considera a assimetria da distribuição da perda de energia devido a uma única colisão violenta, como a que ocorre no evento de retroespalhamento. Usando esse método, estudamos a influência da geometria das nanopartículas, densidade superficial, distribuição de tamanhos e forma de linha da perda de energia nos espectros 2D (energia) e 3D (energia e ângulo) de MEIS.

Os principais resultados desse estudo podem ser resumidos como segue: i) observamos que a influência da distribuição da perda de energia no espectro de MEIS é significativa apenas para nanoestruturas pequenas (diâmetro < 10 nm) mas a especificação da geometria correta das estruturas é significativa para todos os tamanhos; ii) negligenciar a assimetria da perda de energia devido à colisão de retroespalhamento pode resultar na interpretação de uma falsa distribuição de tamanhos para nanopartículas pequenas; iii) simulações para um exemplo hipotético de pequenas nanopartículas esféricas de ZnSe mostram que a técnica MEIS é capaz de realizar perfil de profundidade dentro das nanoestruturas.

Finalmente, medimos uma amostra de nanopartículas de ouro, adsorvidas sobre um filme multicamadas de polieletrólitos fracos, a fim de obter a geometria e a distribuição de nanopartículas de ouro por MEIS. Os resultados concordam muito bem com a imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão (TEM). Além disso, mostramos que os espectros de MEIS não podem ser ajustados supondo um filme de ouro padrão.

Abstract

Medium energy ion scattering (MEIS) is an ion-beam analytical technique which can quantitatively determine elemental compositions and depth profiles with subnanometric depth resolution. In this way, MEIS can be a powerful tool for characterization of nanoparticles, in particular of their inner composition, which is hardly achieved by any other analytical technique. For this purpose a Monte Carlo simulation of MEIS spectra that considers any geometry and size distribution of the nanostructures was developed. This method also considers the asymmetry of the energy-loss distribution due to a single violent collision such as the backscattering event. Using this method we studied the influence of the geometry of the nanoparticles, superficial density, size distribution and the energy-loss line-shape on the 2D (energy) and 3D (energy and angle) MEIS spectra.

The main results of the present investigation can be summarized as follows: i) we observed that the influence of energy-loss distribution on the MEIS spectrum is significant only for small nanoparticles (diameter < 10 nm) but use of the actual nanoparticle geometry is significant for all sizes of nanostructures; ii) neglecting the asymmetry of the energy-loss due to the backscattering collision may be misinterpreted as a false size distribution for small nanoparticles; iii) simulations for a hypothetical example of small spherical ZnSe nanoparticles show that the MEIS technique is capable to perform depth profile inside the nanostructures.

Finally we have measured a sample of gold nanoparticles adsorbed on a multilayered film of weak polyelectrolytes in order to obtain the shape and the size distribution of gold nanoparticles by MEIS. The results agree quite well with the image obtained by transmission electron microscopy (TEM). Furthermore we show that the MEIS spectra cannot be fitted by assuming a standard Au film.

1 Introdução

Atualmente, nanociência e nanotecnologia figuram como o próximo passo no desenvolvimento tecnológico em todas as áreas de conhecimento. Conhecer as propriedades de nanoestruturas e a forma como elas se modificam frente a fenômenos físicos e químicos é de suma importância para a aplicação destas em novas tecnologias, daí a necessidade das técnicas de caracterização. Microscopia eletrônica de transmissão (TEM), difração de raios-x (XRD), microscopia eletrônica de varredura (SEM), microscopia de varredura por tunelamento (STM), microscopia de força atômica (AFM) e espalhamento de íons com energia intermediária (MEIS) são técnicas de análise muito utilizadas para caracterização de nanoestruturas quanto à morfologia, densidade superficial de nanoestruturas, distribuição de tamanhos e composição elementar. Por ser uma técnica de análise por feixe de íons com resolução em profundidade da ordem de poucos ângstrons, a técnica MEIS é ideal para caracterização de nanoestruturas. Em trabalhos recentes, MEIS foi usado para determinar o tamanho médio das nanopartículas, a composição e concentração dos elementos presentes na amostra [1] e para estimar a forma das nanoestruturas [2]. Para isso, propriedades inerentes às amostras nanoestruturadas devem ser levadas em conta na hora de analisar o espectro de MEIS, o que pode ser realizado com o uso de uma ferramenta para simulação e ajuste de espectros. Uma propriedade muito importante em amostras com dimensões nanométricas é a distribuição de perda de energia do íon ao atravessar a amostra, usualmente suposta como gaussiana em técnicas de retroespalhamento como espectrometria de retroespalhamento Rutherford (RBS). Para estudo de materiais com dimensões de poucos nanômetros, através da técnica MEIS, essa aproximação não é mais possível, como veremos na seção 3.1.6, e deve-se utilizar uma distribuição de perda de energia mais realista [3], o que ainda não tem sido feito [1, 2].

1.1 Nanociência e Nanotecnologia

Nanociência refere-se ao estudo de nanoestruturas, que são materiais com pelo menos uma das suas dimensões físicas na ordem de 0,1 a 100 nm. Nessas dimensões os efeitos

quânticos manifestam-se e por isso as nanoestruturas apresentam propriedades diferentes das apresentadas pelo mesmo material com maiores dimensões. Enquanto a nanociência busca a compreensão dessas nanoestruturas e suas propriedades físicas, químicas e biológicas, a nanotecnologia visa a criação de novos materiais e o desenvolvimento de novos produtos através da manipulação de átomos e moléculas, conferindo a esses produtos características superiores. Nanociência e nanotecnologia (N & N) estão associadas a diversas áreas tecnológicas, como física, química, biologia, medicina, eletrônica, engenharia de materiais, indústria farmacêutica e cosmética e muitas outras, além de serem responsáveis pelo surgimento de novas áreas de pesquisa, como a nanofotônica, plasmônica, nanobiologia e nanomedicina, por exemplo. Surgida no final dos anos 70, a nanotecnologia está emergindo como a próxima revolução tecnológica com grande abrangência e impacto, talvez sem precedentes na história.

1.1.1 Histórico

Em 29 de dezembro de 1959, em uma palestra no encontro anual da American Physical Society no California Institute of Technology, o físico Richard Feynman chamou a atenção do mundo científico sobre a possibilidade do desenvolvimento de componentes de alta tecnologia com dimensões na escala de átomos ou moléculas. Ele previu que seria possível diminuir o tamanho das máquinas e com isso aumentar a velocidade de processamento das informações através da redução dos seus componentes a escalas atômicas. Ele também previu que as propriedades nessas dimensões deveriam ser diferentes das propriedades da matéria em grande escala e que haveriam novos modos de interações e novos tipos de efeitos nos materiais com essas dimensões [4].

O termo nanotecnologia foi definido pela primeira vez em 1974 em um artigo de Norio Taniguchi, como “*Nanotecnologia consiste principalmente no processo de separação, consolidação e deformação de materiais por um átomo ou uma molécula*” [5]. Hoje em dia essa definição não se restringe a átomos e moléculas, mas se estende a nanoestruturas em geral. Em 1977, Kim Eric Drexler (na época estudante de mestrado no Massachusetts Institute of Technology - MIT) começou a desenvolver a nanotecnologia molecular. Em 1981 Drexler publicou o seu primeiro artigo sobre nanotecnologia [6]. Também nesse ano foi inventada por Gerd Binnig e Heinrich Rohrer (IBM) a microscopia de varredura por tunelamento (STM), que possui resolução para ver átomos individuais na superfície dos materiais. Esses dois desenvolvimentos impulsionaram a N & N. Em 1985, Harold W. Kroto, J. R. Heath, S. C. O'Brien, R. F. Curl e R. E. Smalley descobriram a molécula de

C_{60} e determinaram que sua forma mais estável seria a de um polígono com 60 vértices e 23 faces, sendo 12 delas pentagonais e 20 hexagonais, como mostrado na figura 1.1. Conhecida hoje como fulereno (fullerene, buckyball), foi denominada na época de buckminsterfullerene em homenagem ao arquiteto americano Richard Buckminster Fuller [7]. Também nesse ano Gerd Binnig e Christoph Gerber criaram a microscopia de força atômica (AFM), que foi desenvolvido no ano seguinte por Calvin Quate e Christoph Gerber.

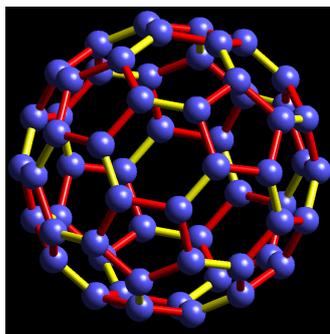


Figura 1.1: Ilustração de uma molécula de fulereno. Em amarelo as ligações duplas e em vermelho as ligações simples.

Assim como o STM, o AFM pode analisar materiais com resolução atômica. Cada uma dessas técnicas apresenta vantagens ou desvantagens dependendo do material a ser analisado. Em 1986, foi publicado o primeiro livro sobre nanotecnologia, *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology* de K. E. Drexler [8]. Em 1989 Donald Eigler e Erhard Schweizer do laboratório da IBM em Almaden CA escreveram o logotipo IBM precisamente posicionando 35 átomos de xenônio sobre uma superfície de níquel, como mostrado na figura 1.2. Em 27-29 de outubro, na universidade de Stanford, foi realizada a primeira

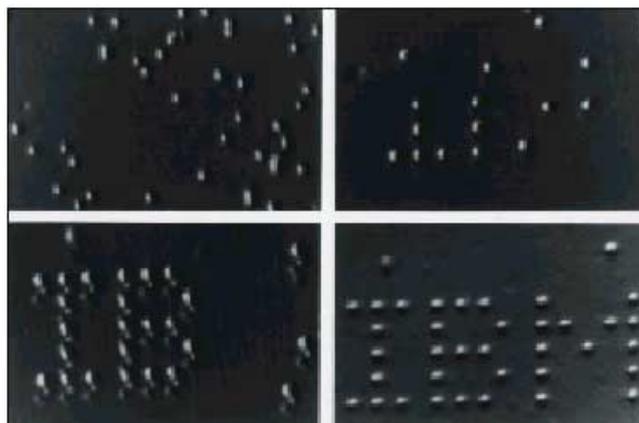


Figura 1.2: Logotipo da IBM desenhado com átomos de xenônio sobre níquel

conferência sobre nanotecnologia, reunindo pesquisadores de três continentes e diversas áreas de conhecimento. Em 1990 surge o *Nanotechnology*, a primeira revista científica

de nanotecnologia. Em 1991 Sumio Iijima descobriu o nanotubo de carbono, que é uma nanoestrutura cilíndrica de carbono com estrutura atômica semelhante à do fulereno (figura 1.3), podendo ter uma razão comprimento a diâmetro da ordem de 28.000.000:1. Os

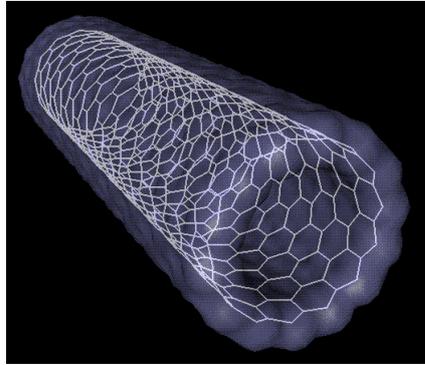


Figura 1.3: Ilustração de um nanotubo de carbono.

nanotubos de carbono apresentam novas e únicas propriedades com aplicação em muitas áreas tecnológicas.

A partir dos anos 90 muito aconteceu na nanotecnologia. Destaca-se aqui:

1998 primeiro dispositivo nano-mecânico baseado em DNA [9];

1999 primeiro livro em biomedicina;

2005 lançamento do Programa Nacional para o Desenvolvimento da Nanociência e Nanotecnologia no Brasil;

2008 inauguração do Centro de Nanociência e Nanotecnologia Cesar Lattes no Brasil.

1.1.2 Nanotecnologia na Atualidade

Nos dias atuais N & N é uma realidade. Produtos nanotecnológicos já estão à disposição no mercado, nos cosméticos, nos medicamentos, nos automóveis, nos dispositivos eletrônicos, entre outros. Ainda há muito a ser descoberto em termos de N & N. Existe hoje um investimento muito grande no desenvolvimento nanotecnológico no mundo todo. Somente nos dois primeiros meses de 2009 mais de 3400 artigos científicos foram publicados em N & N (alguns exemplos de trabalhos recentes: [10, 11, 12, 13, 14, 15, 16]).

1.2 MEIS

Nos anos 70, com o surgimento e popularização da implantação iônica, surgiram várias técnicas de análise de materiais através de feixes iônicos, como o RBS [17], a análise por

reação nuclear (NRA) e a análise por detecção de recuo elástico (ERDA). Entre estas a técnica RBS é a mais utilizada, sendo consagrada no estudo de composição elementar, perfilometria e determinação quantitativa de espessura de filmes finos. Muitos equipamentos de RBS foram adaptados para operar em ultra alto vácuo (UHV), para utilização na análise de superfícies, através da técnica de canalização do feixe (alinhamento da direção de incidência do feixe com a direção de um eixo cristalino da amostra), o que permite analisar as primeiras camadas atômicas. À medida que crescia a exigência tecnológica e surgia a necessidade de análise em dimensões cada vez menores, surgia também a necessidade de uma técnica de análise de superfície mais precisa. Assim foi desenvolvida a técnica MEIS, que combina as qualidades do RBS com uma alta resolução em energia (de 10-20 keV em RBS para ~ 120 eV em MEIS, equivalente a uma resolução máxima em profundidade de 3-5 Å). Tendo sido desenvolvido para o estudo de superfícies, MEIS rapidamente se tornou uma ferramenta muito utilizada para determinar quantitativamente composição e concentrações elementares em filmes finos amorfos [18, 19, 20]. A alta resolução da técnica MEIS revela características do espectro que não podem ser resolvidas por detectores de estado sólido (usados em RBS). A mais relevante é a assimetria na distribuição da perda de energia do íon na interação com a amostra, devido aos efeitos de excitação e ionização do alvo na colisão de retroespalhamento [3].

Naturalmente o MEIS tem as suas limitações. MEIS não é suficiente para fazer uma completa caracterização do material. É necessário ter alguma informação prévia sobre a amostra para obter as informações desejadas através do MEIS. Sem dúvida uma ferramenta indispensável para caracterização de nanoestruturas é a microscopia, entretanto TEM requer um processo elaborado na preparação das amostras, o que não é necessário com MEIS. MEIS é uma técnica que pode ser realizada in-situ, em processos de preparação de nanopartículas feitas por feixes de íons. Assim como no RBS, MEIS não é capaz de analisar materiais leves sobre substratos pesados, devido à superposição do espectro desejado com o espectro do próprio substrato. Entretanto, quando o substrato é cristalino é possível reduzir sua contribuição ao espectro através da técnica de canalização. A análise quantitativa da concentração de dois elementos presentes na amostra só é possível se não houver sobreposição dos respectivos picos no espectro de MEIS.

1.3 Objetivos desse Trabalho

Nesse trabalho, desenvolvemos o software PowerMeis (apêndice A) para simulação de espectros de MEIS de nanoestruturas em geral, capaz de simular espectros de amostras

contendo nanoestruturas com diversas geometrias, densidades de estruturas e tamanhos. O PowerMeis simula o espectro normal de contagens por energia (ou por ângulo) e também o espectro 3D (contagens por ângulo e energia). Além disso o PowerMeis possibilita simular espectros utilizando uma distribuição assimétrica para a perda de energia, considerando os efeitos de colisão única (mais realista), ou uma distribuição gaussiana. Com o uso desse software estudamos o espectro de nanoestruturas tridimensionais frente aos conhecidos espectros de filmes ultrafinos, avaliando a influência de novas propriedades existentes em amostras nanoestruturadas como distribuição de tamanhos e densidade média de partículas por unidade de área. Investigamos a possibilidade de determinar a geometria de nanoestruturas em espectros de MEIS, através da comparação dos espectros típicos de algumas geometrias comuns em nanopartículas. Fizemos um estudo da importância da distribuição da perda de energia na análise de espectros de MEIS. Aplicamos então nosso método na caracterização de nanopartículas de ouro. Finalmente testamos a capacidade do MEIS em fazer perfilometria dentro de nanoestruturas, através de simulações de espectro de MEIS para nanopartículas de ZnSe recobertas por CdSe.

2 *MEIS (Medium Energy Ion Scattering)*

2.1 Introdução

MEIS é uma técnica analítica com alta resolução em energia e ângulo, baseada no mesmo princípio físico da técnica RBS [17]. Um feixe de íons com energia bem definida (normalmente H^+ ou He^+ com energia entre 40 e 400 keV) incide sobre a amostra e os íons retroespalhados são então detectados. Enquanto o RBS convencional utiliza um detector de estado sólido o MEIS utiliza um sistema de detecção composto por um analisador toroidal eletrostático (TEA), um conjunto de placas de microcanais (MCP) e um detector de carga sensível à posição (PSD), conseguindo assim uma resolução em energia de até duas ordens de grandeza melhor do que o RBS, o que pode corresponder a resolução de profundidade da ordem de alguns ângstrons. Com esse método, obtém-se um espectro 3D de contagens por energia e por ângulo, como é mostrado na figura 2.1. Nesse espectro podemos ver a capacidade da técnica MEIS em identificar os dois isótopos de oxigênio presentes na amostra. Também podemos identificar os ângulos de bloqueio (*blocking*), que são ângulos nos quais a direção de saída dos íons coincide com a direção de um eixo cristalino do material. Nesses ângulos, íons espalhados em camadas abaixo da superfície são bloqueados no caminho de saída. A partir do espectro 3D, podemos obter o espectro de energia, somando um estreito intervalo de ângulos, ou o espectro angular, somando um estreito intervalo de energias. A partir da deconvolução do espectro de energia, podemos obter o perfil de profundidade das camadas que compõem o material, como mostrado na figura 2.2(a) e a partir de simulação Monte Carlo do espectro angular podemos obter a estrutura da superfície para materiais cristalinos, como mostrado na figura 2.2(b).

Em resumo, a técnica MEIS é uma ferramenta poderosa na análise estrutural de superfícies e interfaces em escala subnanométrica, capaz de obter resolução de monocamada em superfícies cristalinas [21], perfil de profundidade em filmes finos amorfo com resolução de profundidade da ordem de 2 a 3 Å [22], entre outras aplicações. Recentemente, a técnica foi estendida para geometrias não planas [1, 2], como veremos em mais detalhes

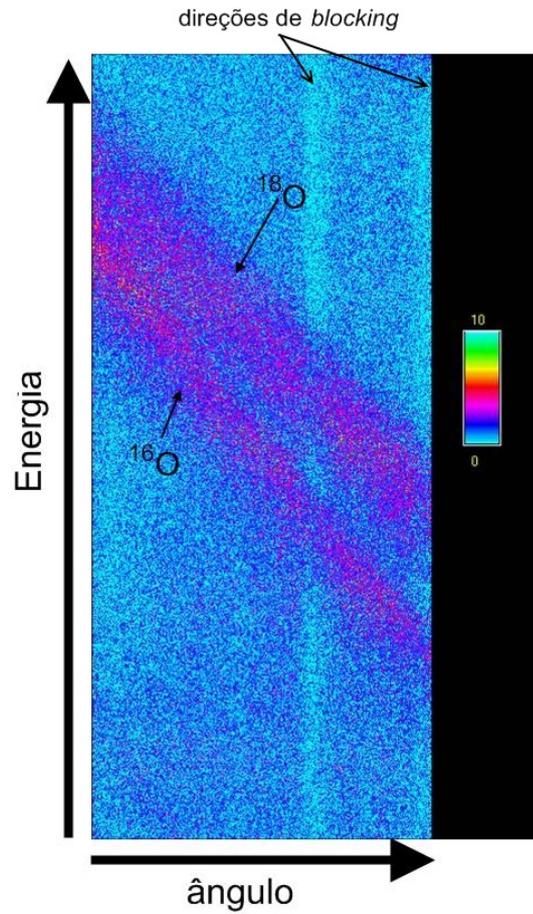


Figura 2.1: Espectro 3D (contagens por ângulo e energia) de um filme de $\text{SiO}_2/\text{Si-c}$ obtido por MEIS com feixe de H^+ , incidente na direção de um dos eixos cristalinos do Si-c. Podemos ver a presença dos isótopos ^{16}O e ^{18}O presentes na amostra.

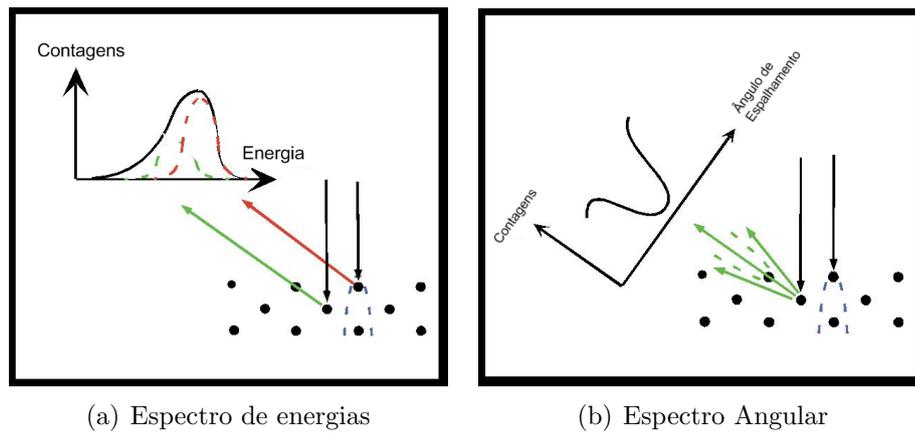


Figura 2.2: Tipos de espectros 2D obtidos no MEIS

nesse trabalho.

2.2 Equipamento

O arranjo experimental do MEIS consiste de uma câmara de análise em UHV¹ que contém o goniômetro e o detector, acoplada à saída de um acelerador de íons onde o feixe é gerado e acelerado. Acoplado à câmara principal existe uma pré-câmara, onde as amostras podem ser preparadas em alto vácuo antes de serem introduzidas na câmara principal [23]. O goniômetro permite posicionar a superfície da amostra em relação ao feixe ou em relação à pré-câmara para carga na câmara principal. O detector, composto pelo TEA, por um conjunto de MCPs e pelo PSD é capaz de identificar a energia e o ângulo por íon detectado. A pré-câmara possui um mecanismo tipo carrossel que suporta até sete amostras e uma haste para inserir na câmara principal a amostra a ser medida.

2.2.1 Acelerador Eletrostático

No laboratório de implantação de íons do instituto de física da UFRGS (IF-UFRGS), o feixe é gerado por um acelerador eletrostático de 500 kV. Esse sistema possui uma excelente estabilidade da fonte de alta tensão, baixa divergência do feixe de íons (com dispersão do feixe de ~ 80 eV para um feixe de 100 keV de H^+) e opera tipicamente em uma faixa de energia entre 10-450 keV. A separação em massa é feita antes da aceleração principal por um analisador magnético, gerando um feixe composto apenas por um elemento, sendo possível acelerar íons com massa entre 1 e 125 u.m.a. com corrente de 10 nA a 100 μA , dependendo do íon utilizado.

2.2.2 Câmara de Análise

A Câmara de análise é onde ocorre o retroespalhamento dos íons para o detector. Trata-se de uma câmara cilíndrica de aço contendo o goniômetro e o detector, no interior da qual se produz UHV. O detector é apoiado sobre um suporte móvel que pode girar em torno do centro da câmara. Isso possibilita selecionar o intervalo angular a ser medido. Uma bomba de vácuo iônica (200 L/s), uma bomba turbomolecular (330 L/s) e uma bomba de sublimação de titânio (2000 L/s) são utilizadas para obter UHV. Também para obtenção de UHV existe um sistema de aprisionamento criogênico por nitrogênio líquido acoplado à tampa da câmara.

¹UHV corresponde a uma pressão $< 1 \times 10^{-9}$ mbar, e é necessário para o estudo de superfícies. Entretanto a técnica pode operar normalmente em alto vácuo (pressão $< 1 \times 10^{-6}$). Nesse trabalho utilizamos uma pressão de $\sim 10^{-8}$ mbar.

2.2.3 Goniômetro

O goniômetro é o dispositivo responsável pelo posicionamento da amostra em relação ao feixe, indispensável para canalização das amostras cristalinas (necessária, por exemplo, para analisar estrutura de superfícies de monocristais).

O goniômetro pode girar a amostra em torno de 3 eixos independentes e pode transladar a amostra também ao longo de três eixos ortogonais entre si. Isso possibilita não só a canalização, mas também posicionar o goniômetro para realizar a troca da amostra da câmara por outra da pré-câmara. Os movimentos de translação também possibilitam pequenos deslocamentos na amostra durante a medida para evitar que o feixe permaneça muito tempo sobre um mesmo ponto da mesma.

Os movimentos de rotação são comandados eletronicamente através de motores de passo externos à câmara, enquanto os movimentos de translação são comandados manualmente através de potenciômetros.

2.2.4 Detector

A detecção dos íons retroespalhados acontece em 3 estágios. Primeiro o feixe passa pelo TEA que seleciona o intervalo de energia e de ângulo dos íons que serão detectados. Após passarem por uma fenda, esses íons incidem sobre as MCPs, onde cada íon que entra em um dos microcanais (de acordo com a eficiência do MCP) é convertido em uma nuvem de elétrons. A nuvem de elétrons é então acelerada até o PSD, onde é obtida sua posição, que é convertida em energia e ângulo do íon. O detector é ilustrado na figura 2.3.

Analizador Toroidal Eletrostático (TEA)

O TEA é um conjunto de dois eletrodos toroidais paralelos entre si sobre os quais são aplicadas tensões V_p e $-V_p$, respectivamente. Assim, o campo eletrostático gerado entre os eletrodos deflete os íons de forma que somente os íons com determinada energia conseguem emergir na outra extremidade em direção à MCP. Assim, é possível determinar a energia do íon variando a tensão no TEA através da relação linear

$$E_p = \kappa V_p \quad (2.1)$$

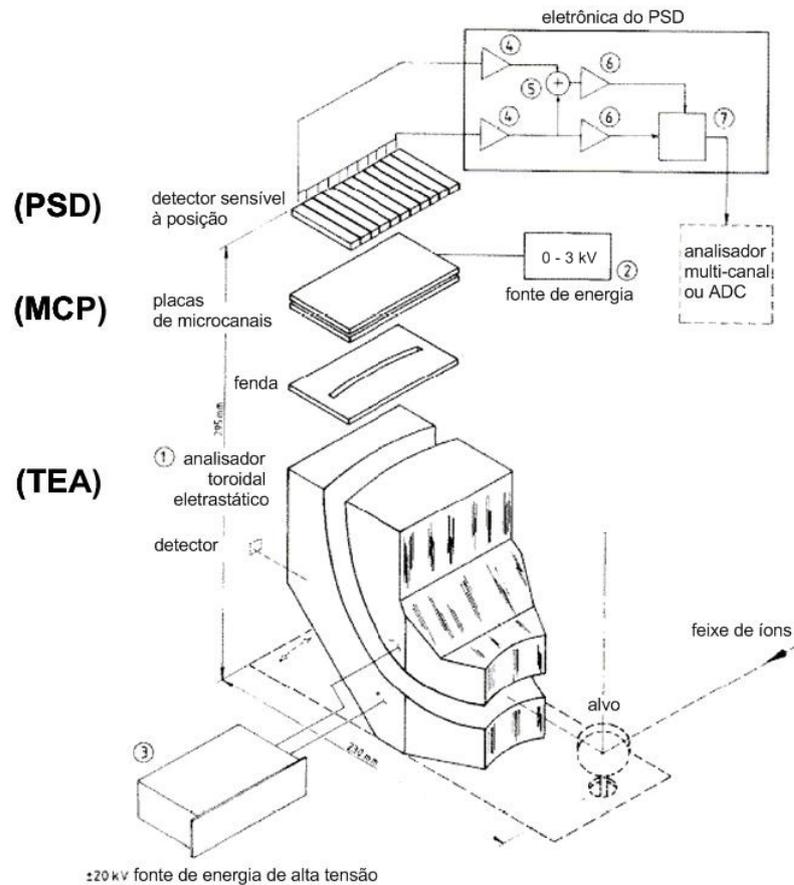


Figura 2.3: Representação esquemática do detector do MEIS

onde $\kappa = \frac{100}{6} \frac{keV}{kV}$. No MEIS do IF-UFRGS essa varredura é feita automaticamente através do software MEIX². A abertura angular do TEA é de 30°, sendo o ângulo central desse intervalo definido pela posição do detector dentro da câmara. No MEIS do Laboratório de Implantação iônica do IF-UFRGS o detector está centrado a 60° em relação à direção de incidência do feixe, equivalendo a um intervalo de ângulos de espalhamento de (105°-135°).

Placa de Microcanais (MCP)

MCP é uma matriz de tubos de vidro (canais) fundida em forma de um disco fino. Cada canal tem um diâmetro interno de aproximadamente 25 μm e uma superfície resistiva interna tal que haja uma alta taxa de emissão de elétrons secundários. No sistema de detecção do MEIS se usa um conjunto de 2 MCPs. Uma diferença de potencial, selecionada em uma fonte de tensão de 0-3 kV, é aplicada ao conjunto. A escolha do valor de tensão de operação está relacionada ao melhor ganho possível no sistema em questão, onde a aplicação de tensões mais elevadas pode provocar mal funcionamento da MCP,

²Software para aquisição de dados do MEIS desenvolvido no IF-UFRGS

como o acúmulo de carga e posteriores descargas elétricas (no MEIS do IF-UFRGS o MCP opera com 1,8 kV sobre o conjunto de placas). A eficiência da MCP é de 4-60 % para íons positivos com energia de 50-200 keV. O íon incide sobre a extremidade de potencial mais baixo, colide com a parede do canal liberando elétrons secundários. Esse elétrons são acelerados no canal pela diferença de potencial e produzem mais elétrons secundários. Esse efeito acontece em cascata até que um grande número de elétrons sai pela extremidade oposta do canal. O ganho de elétrons depende da tensão aplicada, da razão comprimento/diâmetro do canal e das características da parede do canal quanto à emissão de elétrons (tipicamente entre 10^3 , para tensão de 0,9 kV, e 10^8 , para tensão de 3,0 kV).

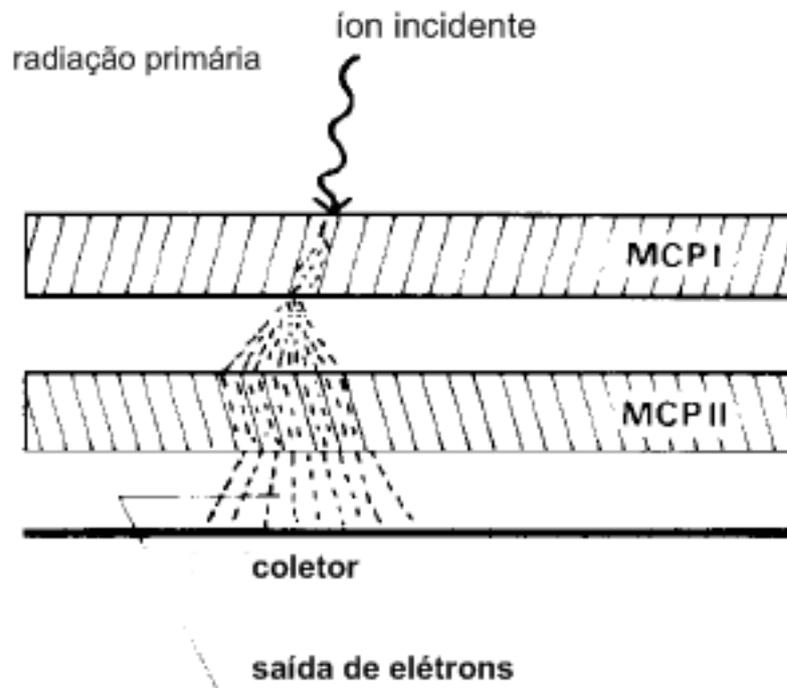


Figura 2.4: Representação esquemática das MCPs. O íon detectado gera uma cascata de elétrons que é amplificado pelo conjunto de placas de microcanais

Detector Sensível à Posição (PSD)

O PSD consiste de dois conjuntos de eletrodos triangulares, eletricamente isolados entre si, dispostos um de frente para o outro com os vértices dos triângulos apontando para o centro do detector, conforme ilustrado na figura 2.5. Em cada conjunto, triângulos adjacentes são interligados por um circuito r-c e os triângulos das extremidades (pontos A, B, C e D na figura 2.5) são ligados a pré-amplificadores sensíveis a carga. Quando elétrons provenientes das MCPs incidem sobre o detector, a carga recebida por cada

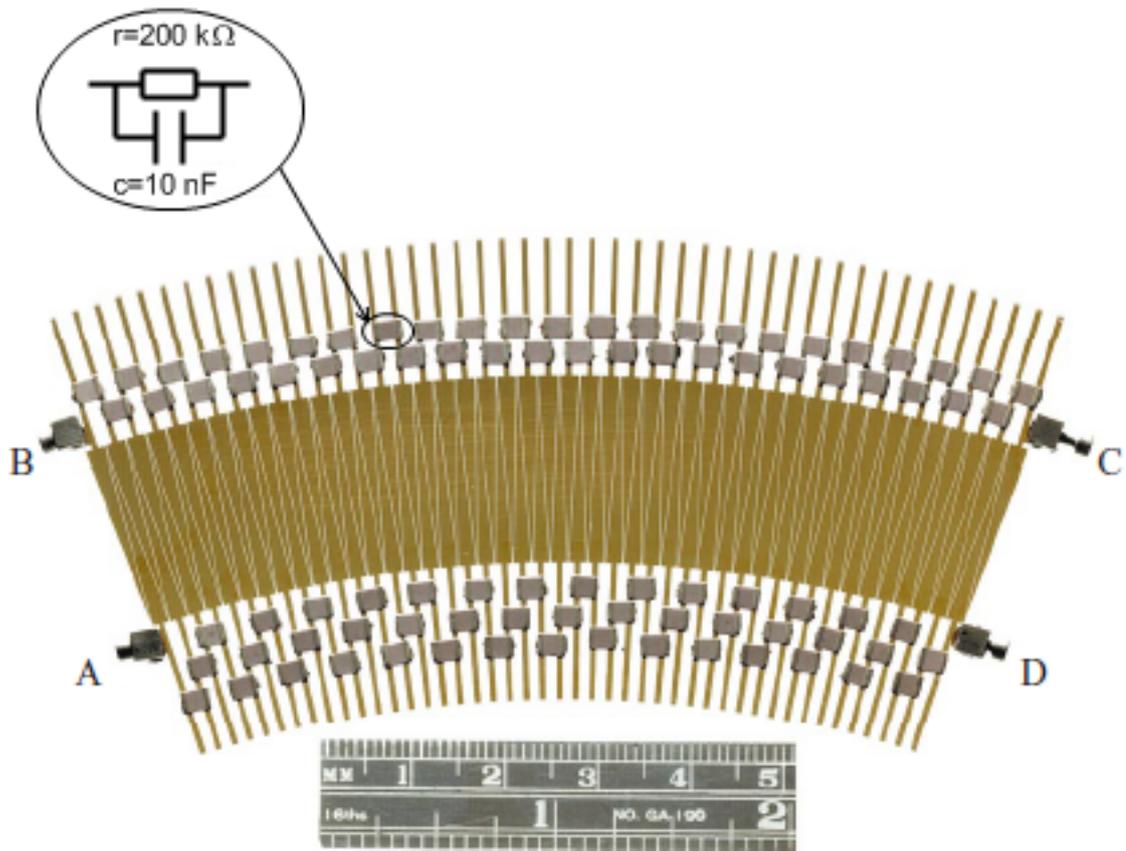


Figura 2.5: (Foto extraída de [20]) Ilustração do detector sensível à posição

amplificador indica a posição de origem. O ângulo de espalhamento pode ser determinado pela razão $(A + B)/(A + B + C + D)$ e a energia pela razão $(B + C)/(A + B + C + D)$. Esse sinal referente aos pré-amplificadores é enviado a um decodificador de posição 2D, que possui uma matriz de 512 x 1024 canais (ângulo x energia) e essa informação é armazenada em forma de histograma [24], conforme mostrado na figura 2.6.

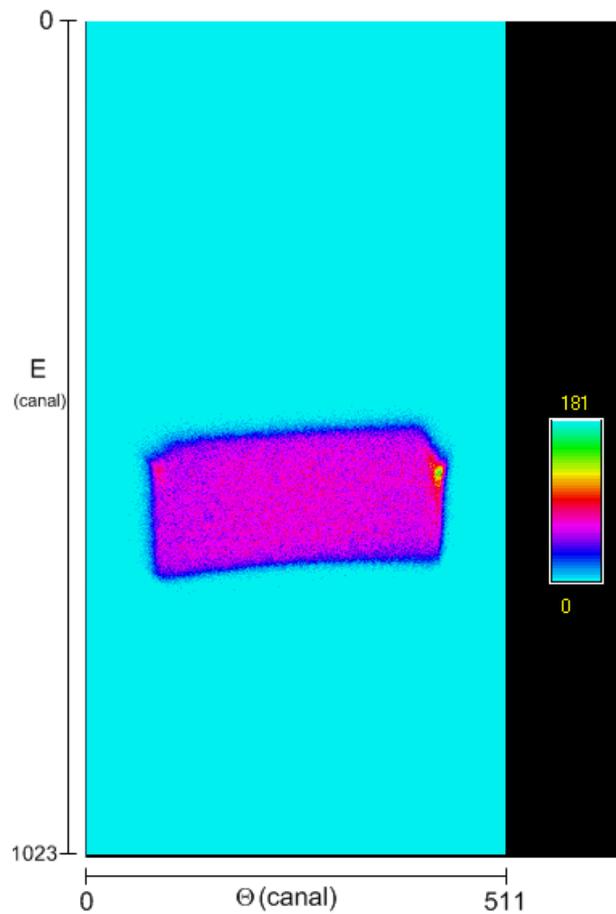


Figura 2.6: Espectro gerado em uma medida de MEIS.

O espectro para uma janela de energia é gerado a partir desse histograma, após fazer uma correção da distorção devido à construção do PSD (efeito “dente de serra”) e uma correção da diferença de eficiência de cada canal. Finalmente é feito um corte em ângulo e em energia para eliminar os efeitos de borda. O espectro final tem 300 x 120 canais, conforme mostrado na figura 2.7.

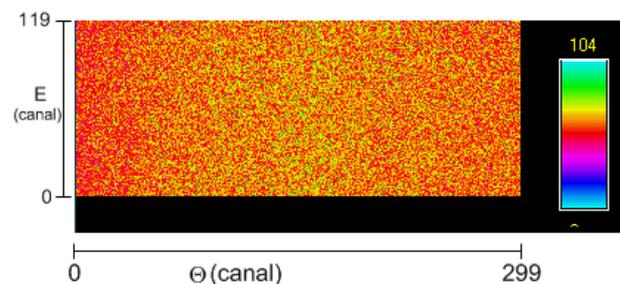


Figura 2.7: Espectro gerado em uma medida de MEIS, após as correções.

3 Simulação e Ajuste de Espectros de MEIS

Frequentemente a caracterização de materiais é realizada através da comparação entre o espectro experimental e um espectro simulado, método conhecido como ajuste (*fitting*). Nesse capítulo discutiremos a simulação de espectros de MEIS para nanoestruturas.

3.1 Princípios Físicos

O espectro de retroespalhamento de íons é um histograma da energia final dos íons após serem espalhados na amostra com um determinado ângulo de espalhamento, ou seja, é uma medida da quantidade de energia que os íons perdem na sua interação com a amostra. Quando o íon sofre espalhamento com o átomo alvo, ele muda a sua trajetória e transfere parte de sua energia para esse átomo. Esse processo pode ser descrito como uma colisão entre duas partículas isoladas como ilustramos na figura 3.1. Além disso, conforme

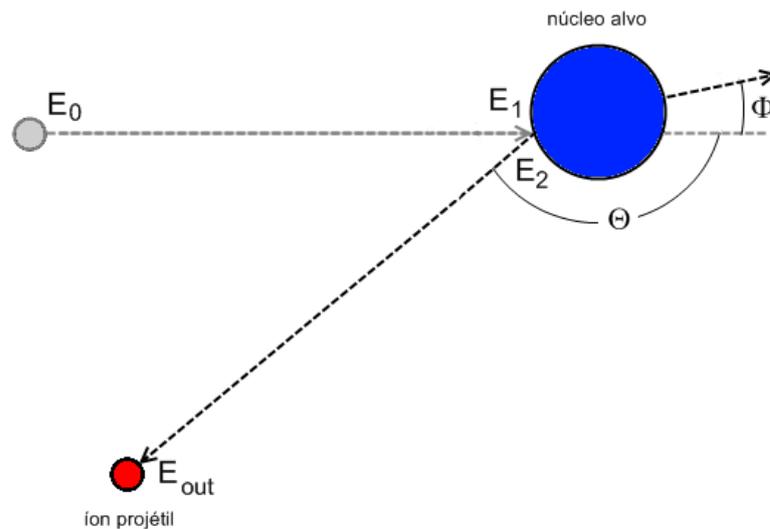


Figura 3.1: Processo de espalhamento elástico de um íon, inicialmente com energia E_0 , por um núcleo atômico.

o íon penetra no material tanto na sua trajetória de entrada quanto na de saída, ele perde energia para o meio devido à interação com os elétrons e núcleos atômicos. Portanto para

reproduzir o espectro de MEIS, temos que levar em conta a probabilidade de acontecer o espalhamento com cada elemento i em um determinado ângulo de espalhamento Θ , a perda de energia do íon ao atravessar o material e a perda de energia devido ao espalhamento com o núcleo atômico, levando em conta as flutuações estatísticas dessa perda de energia (*straggling*). Outro fator importante é a probabilidade de neutralização do íon, já que o MEIS utiliza um detector eletrostático em que partículas sem carga não podem ser detectadas.

3.1.1 Seção de Choque de Espalhamento

A probabilidade de um íon do feixe sofrer espalhamento em um elemento i , num ângulo sólido diferencial $d\Omega$ no detector localizado a um ângulo de espalhamento Θ , está diretamente associada ao conceito de seção de choque de espalhamento. A seção de choque diferencial em um dado ângulo de espalhamento é definida como a razão entre número de partículas espalhadas em um ângulo sólido $d\Omega$ por unidade de tempo e a intensidade de partículas incidente. A sua dependência com o ângulo de espalhamento, para o caso de forças centrais, é mostrada na equação

$$\sigma(\Theta) = \frac{b}{\sin \Theta} \left| \frac{db}{d\Theta} \right| \quad (3.1)$$

onde b é o parâmetro de impacto do espalhamento [25]. O ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa como função do parâmetro de impacto pode ser obtido através da equação da órbita [25]

$$\Theta_c(b, r, E_c) = \pi - 2 \int_{r_{min}}^{\infty} \frac{b dr}{r \sqrt{r^2 \left(1 - \frac{V(r)}{E_c}\right) - b^2}} \quad (3.2)$$

onde Θ_c é o ângulo de espalhamento no referencial do centro de massa e

$$E_c = E_1 \frac{M_i}{M_1 + M_i} \quad (3.3)$$

é a energia no centro de massa. Em geral, no regime de feixe de altas energias, utilizado em RBS, podemos supor que os íons sofrem espalhamento pela interação com um potencial $V(r)$ de Coulomb e nesse caso obtém-se a seção de choque de Rutherford [17, 25]

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega} \right)_{R,c} = \left[\frac{Z_1 Z_i e^2}{4E_c \sin^2(\frac{\Theta_c}{2})} \right]^2 \quad (3.4)$$

que transformada para o referencial do laboratório fica

$$\left(\frac{d\sigma_i}{d\Omega}\right)_R = \left(\frac{Z_1 Z_i e^2}{4E_1}\right)^2 \frac{4}{\sin^4 \Theta} \frac{\left\{ \left[1 - \left(\frac{M_1}{M_i} \sin \Theta\right)^2 \right]^{1/2} + \cos \Theta \right\}^2}{\left[1 - \left(\frac{M_1}{M_i} \sin \Theta\right)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.5)$$

Entretanto, para o regime de médias energias utilizado no MEIS os efeitos de blindagem dos elétrons no potencial do espalhamento não podem ser desprezados. Nesse caso, deve-se usar um potencial mais realista que combine o potencial coulombiano do núcleo positivo com uma função que represente a blindagem dos seus elétrons, tal que

$$\Phi(r) = \frac{V(r)}{\frac{Z_1 Z_i e^2}{r}} \quad (3.6)$$

é a função blindagem interatômica, como por exemplo o potencial de Moliere e o de Lenz-Jensen. Aqui destacamos o potencial interatômico universal dado pela função blindagem

$$\begin{aligned} \Phi_U(X) &= 0,1818e^{-3,2X} + 0,5099e^{-0,9423X} + 0,2802e^{-0,4028X} + 0,02817e^{-0,2016X} \quad (3.7) \\ X &= \frac{r}{a_U} \\ a_U &= 0,8854 \frac{a_0}{Z_1^{0,23} + Z_i^{0,23}} \end{aligned}$$

onde $a_0 = 0,529 \times 10^{-8} \text{Å}$ é o raio de Bohr, X é definido como raio reduzido e a_U é o comprimento da blindagem para o potencial universal [26]. O potencial universal pode então ser obtido das equações 3.6 e 3.7. Substituindo

$$\begin{aligned} X &= \frac{r}{a_U} \quad (3.8) \\ \beta &= \frac{b}{a_U} \\ \varepsilon &= \frac{E_c}{Z_1 Z_i \frac{e}{a_U}} \end{aligned}$$

na equação 3.2 obtemos a seção de choque para o potencial universal pela equação

$$\Theta_c(\beta, X, \varepsilon) = \pi - 2 \int_{X_0}^{\infty} \frac{\beta dX}{X^2 \left[1 - \frac{\Phi(X)}{X\varepsilon} - \left(\frac{\beta}{X}\right)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.9)$$

3.1.2 Perda de Energia Elástica no Espalhamento

A quantidade de energia transferida pelo projétil ao alvo no processo de espalhamento elástico é dada pelo *fator cinemático*

$$K \equiv \frac{E_2}{E_1} \quad (3.10)$$

Aplicando os princípios de conservação de energia e momentum ao processo de colisão elástica entre um projétil com massa M_1 , energia cinética E_1 e velocidade v_1 e um alvo estacionário com massa M_i , podemos obter a relação

$$K_i(\Theta) = \left[\frac{(M_i^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta)^{1/2} + M_1 \cos \Theta}{M_i + M_1} \right]^2 \quad (3.11)$$

para o fator cinemático do i -ésimo elemento da amostra [17]. Para um dado feixe de íons M_1 espalhados a um determinado ângulo Θ , o fator cinemático relaciona a massa M_i do elemento alvo com a energia transferida durante o espalhamento, possibilitando assim a identificação dos elementos presentes na amostra.

3.1.3 Perda de Energia Inelástica no Espalhamento

Além da perda de energia elástica devido à colisão do íon com o núcleo blindado do alvo, a perda de energia de espalhamento tem uma componente inelástica devido à interação do íon com os elétrons do alvo através dos processos de excitação e ionização. Os processos de ionização e excitação de camadas internas atômicas em função do parâmetro de impacto podem ser descritos por cálculo de canais acoplados [27, 28, 29, 30, 31, 32]. Trabalhos recentes [33, 34] propõem modelos mais simples para obter a perda de energia eletrônica média ($Q(b)$), como o modelo de aproximação de convolução perturbativa (PCA) e o de aproximação de convolução unitária (UCA), que são implementados no programa CasP [35]. Nesse trabalho utilizaremos a perda de energia média para parâmetro de impacto próximo a zero (Q_0), obtida pelo programa CasP. Assim, a energia de um íon após o espalhamento, considerando as componentes elástica e inelástica da perda de energia, é

$$E_2 = KE_1 - \frac{1+K}{2} Q_0. \quad (3.12)$$

3.1.4 Perda de Energia Antes e Depois do Espalhamento

Quando o íon se desloca dentro do material ele interage com esse meio através de vários processos pelos quais perde energia. Esses processos podem ser separados em dois tipos: perda de energia nuclear e perda de energia eletrônica. A perda de energia nuclear elástica deve-se à interação do íon com o potencial blindado dos núcleos atômicos do material, enquanto a perda de energia eletrônica inelástica deve-se a vários processos, como por exemplo, colisões dos elétrons do íon com os elétrons do material, excitação ou ionização do meio e ionização ou captura eletrônica do próprio íon. A quantidade de energia perdida pelo íon ao penetrar no material é expressa pela taxa média de perda de energia $\frac{dE}{dx}(E)$. É através dela que obtemos a informação de espessura a partir dos espectros de retroespalhamento. A distância percorrida pelo íon no material para chegar na posição onde é espalhado é

$$\Delta x_{in} = - \int_{E_0}^{E_1} \left[\frac{dE}{dx}(E) \right]^{-1} dE \quad (3.13)$$

e o caminho percorrido para sair do material é

$$\Delta x_{out} = - \int_{KE_1}^{E_{out}} \left[\frac{dE}{dx}(E) \right]^{-1} dE \quad (3.14)$$

Ao analisar o espectro de energias sabemos o valor de E_0 e de E_{out} , mas não o de E_1 . Normalmente ao analisar filmes finos costuma-se aproximar $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_{in} \simeq \frac{dE}{dx}(E_0)$ e $\left[\frac{dE}{dx}(E) \right]_{out} \simeq \frac{dE}{dx}(KE_0)$, o que é conhecido como *aproximação de energia de superfície*. Podemos determinar a espessura t de um filme fino através da largura do espectro de um dos elementos que o compõem, usando a relação

$$t = \frac{\Delta E_s}{[S]} \quad (3.15)$$

onde

$$[S] = \left[\frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(KE_0) \right] \quad (3.16)$$

é definido como o fator de perda de energia na aproximação de energia de superfície, θ_1 e θ_2 são respectivamente o ângulo de incidência e o ângulo de detecção do feixe em relação à direção normal à superfície da amostra e

$$\Delta E_s = KE_0 - E_{out} \quad (3.17)$$

é a largura do espectro. Podemos então expressar a energia final do íon espalhado a uma profundidade Δx pela relação

$$E_{out} = K \left[E_0 - \frac{\Delta x}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx}(E_0) \right] - \frac{\Delta x}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx}(KE_0) - \frac{1+K}{2} Q_0. \quad (3.18)$$

3.1.5 Straggling Gaussiano

Os processos responsáveis pela perda de energia do íon ao atravessar a amostra estão sujeitos a flutuações estatísticas, por isso a perda de energia para duas partículas com mesma energia percorrendo uma mesma distância Δx , não será necessariamente a mesma, havendo uma distribuição de perda de energia. Ao atravessar uma certa espessura no material, o íon interage com um grande número de átomos e a distribuição da perda de energia tende a ser uma gaussiana, de acordo com o teorema do limite central, conforme ilustrado na figura 3.2 [36]. Pode-se observar nessa ilustração, que a distribuição de perda

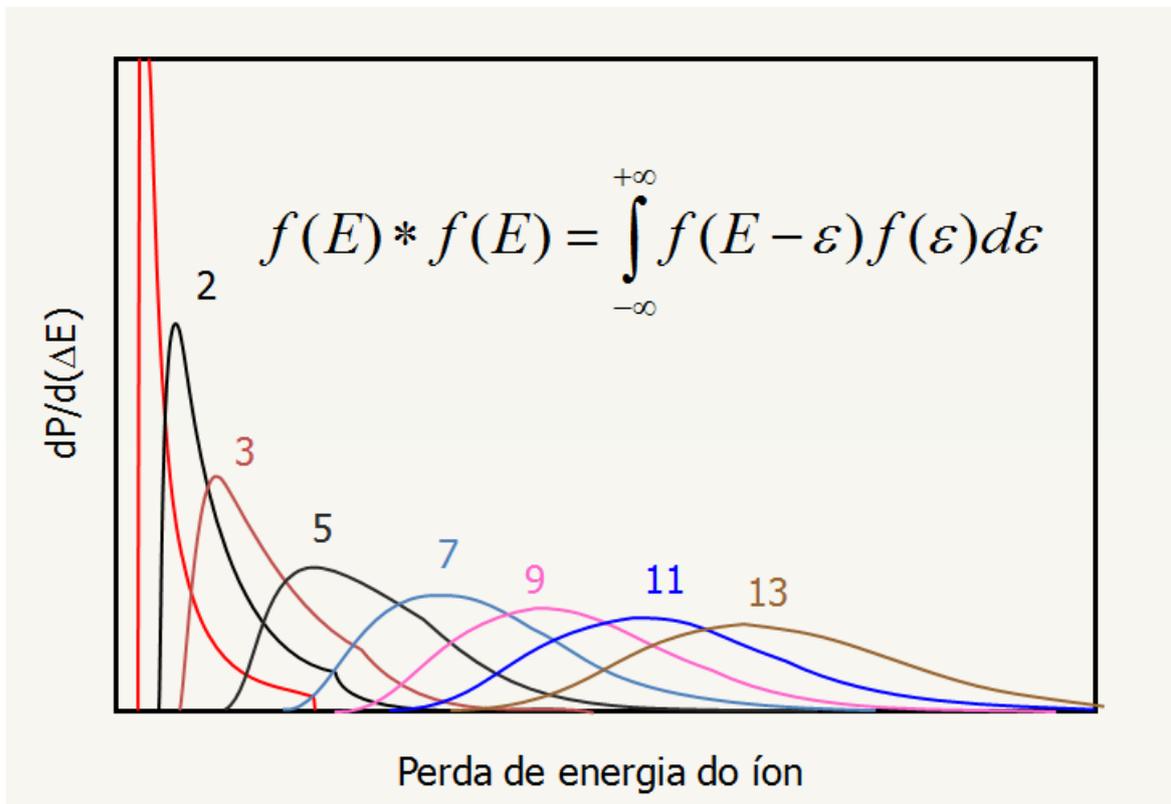


Figura 3.2: Distribuição de perda de energia devido a sucessivas interações com átomos do material.

de energia para uma única interação íon-átomo é assimétrica (curva vermelha). A cada nova interação, uma nova distribuição de perda de energia é convolvida, de forma que

após um número muito grande de interações, a distribuição tende a uma gaussiana.

$$f(E) = \frac{1}{\sigma_E \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(E-E_{out})^2}{2\sigma_E^2}} \quad (3.19)$$

sendo σ_E^2 a variância da distribuição de perda de energia dada por

$$\begin{aligned} \sigma_E^2 &= W^2 + \sigma_{exp}^2, \\ \sigma_{exp} &= \frac{\Gamma_{exp}}{\sqrt{8 \ln 2}} \end{aligned} \quad (3.20)$$

e Γ_{exp} a largura (FWHM) em energia devido à resolução experimental. O alargamento da distribuição de perda de energia (W^2) após o íon percorrer uma distância Δx é chamado de *straggling*.

No regime de altas energias ($E \sim \text{MeV}$), costuma-se usar a aproximação de Bohr:

$$\left(\frac{dW^2}{dx} \right)_B = 4\pi(Z_1 e^2)^2 N Z_2, \quad (3.21)$$

onde N é a densidade atômica do material e e é a carga do elétron. Para energias mais baixas, na região utilizada pelo MEIS, o straggling de Bohr em geral não é uma boa aproximação e outros modelos devem ser utilizados, como o de Lindhard e Scharff [37]

$$\begin{aligned} \frac{dW^2}{dx}(E) &= \begin{cases} \frac{1}{2}L(y) \left(\frac{dW^2}{dx} \right)_B, & y \leq 3 \\ \left(\frac{dW^2}{dx} \right)_B, & y > 3 \end{cases}, \\ y &= \frac{v}{v_0} \frac{1}{Z_2}, \\ L(y) &= 1,36y^{\frac{1}{2}} - 0,016y^{\frac{3}{2}}, \end{aligned} \quad (3.22)$$

onde v_0 é a velocidade de Bohr e v é a velocidade do íon. Analogamente à perda de energia, podemos aproximar $\left[\frac{dW^2}{dx}(E) \right]_{in} \simeq \frac{dW^2}{dx}(E_0)$ e $\left[\frac{dW^2}{dx}(E) \right]_{out} \simeq \frac{dW^2}{dx}(KE_0)$ para filmes muito finos e o straggling total é

$$W^2 = K^2 \frac{\Delta x}{\cos\theta_1} \frac{dW^2}{dx}(E_0) + \frac{\Delta x}{\cos\theta_2} \frac{dW^2}{dx}(KE_0) + \frac{1+K^2}{2} \sigma_0^2 \quad (3.23)$$

onde σ_0 é o desvio padrão da distribuição da perda de energia eletrônica média da colisão única para parâmetro de impacto próximo a zero.

3.1.6 Distribuição Final da Perda de Energia

A distribuição final da perda de energia para o espalhamento em um elemento i em uma posição $(x,y,z)_\gamma$ na amostra é a convolução da distribuição de perda de energia antes e depois desse espalhamento com a distribuição de perda de energia do espalhamento

$$f_\gamma(\Delta E) = f_p(\Delta E) * f_{sc}(\Delta E) \quad (3.24)$$

sendo

$$f_p(\Delta E) = \int f_{in}(\Delta E_1) f_{out}(K\Delta E_1 - \Delta E_2) d\Delta E_1 \quad (3.25)$$

a distribuição da perda de energia devido à penetração do feixe através do material e $f_{sc}(\Delta E)$ a distribuição da perda de energia do espalhamento. A distribuição gaussiana é amplamente usada em técnicas de análise por feixe de íons devido ao teorema do limite central. Como o íon interage com um grande número de átomos ao penetrar no material, a distribuição da perda de energia do íon na entrada e na saída é uma gaussiana. Em RBS, apesar da perda de energia no retroespalhamento ter uma distribuição assimétrica, devido à sua componente inelástica, a sua largura é muito menor do que a da distribuição gaussiana da penetração do íon, que depende do straggling na entrada e na saída, resultando em uma distribuição final também gaussiana. Além disso, a probabilidade de excitação ou ionização do átomo alvo, devido às suas camadas eletrônicas internas, é nula para perda de energia abaixo da energia de ligação dos elétrons nessas camadas, como ilustrado na figura 3.3. Essa energia de ligação é da ordem de centenas de eV, muito menor do que a resolução experimental da técnica RBS (\sim keV). Portanto a técnica RBS não é capaz de identificar a assimetria na distribuição de perda de energia devido à colisão de retroespalhamento. Porém, para análise de filmes ultrafinos com a técnica MEIS, a distribuição final da perda de energia não tende mais a uma gaussiana. Primeiro, porque o íon incidente interage com poucos átomos na sua penetração e teorema do limite central não se aplica mais. Segundo porque o straggling não é mais suficientemente grande e a distribuição de perda de energia na penetração do íon não é suficientemente larga para minimizar os efeitos da perda de energia da colisão do retroespalhamento. Além disso, a largura da resolução experimental do MEIS é da mesma ordem de grandeza da energia de ligação dos elétrons, portanto o MEIS é capaz de identificar a assimetria da perda de energia inelástica da colisão. Em resumo, *para análise de materiais em escala nanométrica por MEIS, os processos de excitação e ionização para cada subcamada eletrônica em uma colisão única são importantes, resultando em uma distribuição final da perda de energia assimétrica* [3]. Nesse caso a distribuição da perda de energia pode ser calculada nume-

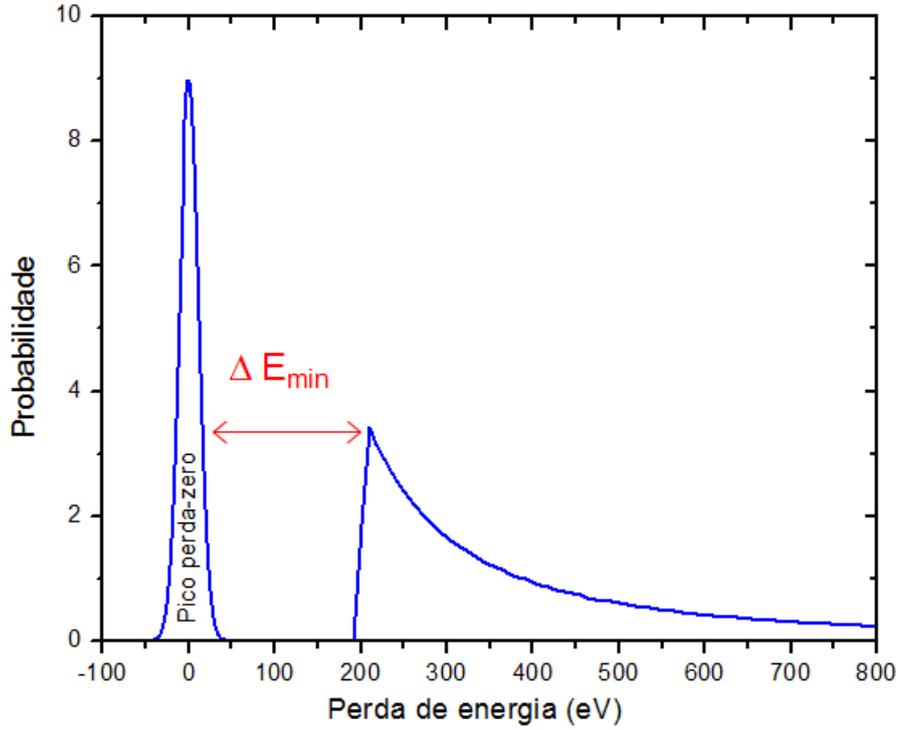


Figura 3.3: Probabilidade de perda de energia inelástica do espalhamento devido à excitação/ionização do átomo alvo.

ricamente [36], entretanto ainda é possível obter uma forma de linha analítica para essa distribuição, através da gaussiana exponencialmente modificada (EMG) [38]. A EMG é a convolução de uma exponencial, que representa os efeitos da perda de energia inelástica na colisão única, com uma gaussiana que representa a perda de energia na entrada e na saída:

$$\begin{aligned}
 f_{\gamma}(\Delta E) &= \alpha e^{-\alpha \Delta E} \mathcal{H}(\Delta E) * \frac{1}{\sigma \sqrt{2\pi}} e^{-\frac{\Delta E^2}{2\sigma^2}} \\
 &= \frac{\alpha}{2} \exp\left\{-\frac{\alpha}{2}[2\Delta E - \sigma^2 \alpha]\right\} \left[1 + \operatorname{erf}\left(\frac{\Delta E - \sigma^2 \alpha}{\sigma \sqrt{2}}\right)\right] \\
 \alpha &= \frac{1}{\sigma_0}
 \end{aligned} \tag{3.26}$$

onde σ_0 é o desvio padrão da distribuição da perda de energia para colisão única com parâmetro de impacto próximo a zero e $\mathcal{H}(\Delta E)$ é a função de Heaviside.

3.1.7 Neutralização de Carga

Devido à utilização de um analisador eletrostático, devemos considerar a distribuição de estados de carga do íon. Conforme um íon, por exemplo, de He^+ penetra no material, ele tem probabilidade de perder ou capturar elétrons e assim vai alterando o seu estado de carga até atingir um estado de carga de equilíbrio. A fração de íons com carga $+e$ no estado de equilíbrio depende principalmente da energia do íon e é importante porque somente os íons carregados passarão pelo TEA para serem detectados. Para dois estados de carga, a expressão geral para a fração dos íons com carga $+e$ é dada por

$$\eta_+(x) = \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} + \left\{ \eta_+(0) - \frac{\sigma_{01}}{\sigma_{10} + \sigma_{01}} \right\} \exp[-(\sigma_{10} + \sigma_{01})\rho_0 x] \quad (3.27)$$

onde σ_{10} e σ_{01} são as seções de choque para captura eletrônica e perda de elétrons, respectivamente, $\eta_+(0) = 1$ e ρ_0 é a densidade de elétrons no material [39]. Para utilização dessa expressão é necessário conhecer as seções de choque para perda e captura eletrônica. Uma forma bastante utilizada é aproximar essa distribuição pela fórmula

$$F^+(E) = \begin{cases} 0,17442(E - 10,2087)^{1/3}, & 30 - 150 \text{ keV } H^+ \\ 0,02045(E - 12,3388)^{2/3}, & 30 - 200 \text{ keV } He^+ \end{cases} \quad (3.28)$$

obtida pelo ajuste dos dados de Marion e Young, onde E é a energia do íon em keV [40, 41].

3.2 Simulação para Nanoestruturas

Quando um íon, inicialmente com energia E_0 , incide em um material, a probabilidade de ele ser detectado com uma energia E , devido ao espalhamento no elemento i em um volume dV , localizado na γ -ésima posição (x,y,z) da amostra é dada por

$$\begin{aligned} dH_{i\gamma}(E) &= x_i Q \Omega \sigma_i(E_1, \Theta) f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E) F^+(E) N dV, \\ E_1 &= E_0 - \Delta E_{in}(x,y,z), \\ E_{out} &= K_i(\Theta) E_1 - \Delta E_{out}(x,y,z), \end{aligned} \quad (3.29)$$

onde x_i é a concentração do i -ésimo elemento em dV , Q é a dose de íons, E_1 é a energia do íon logo antes do espalhamento, Ω é o ângulo sólido do detector, $\sigma_i(E_1, \Theta)$ é a seção de choque de espalhamento, N é a densidade atômica e $\Delta E_{in}(x,y,z)$ e $\Delta E_{out}(x,y,z)$ são a energia perdida respectivamente na entrada e na saída do íon até a posição (x,y,z) onde

ocorre o espalhamento. Se a amostra é um filme, a quantidade de energia que um íon perde para chegar na posição do espalhamento e a quantidade de energia perdida para sair da amostra após o espalhamento dependem apenas da profundidade Δx onde o espalhamento ocorre, conforme mostrado na figura 3.4. Assim o método usual para produzir o espectro

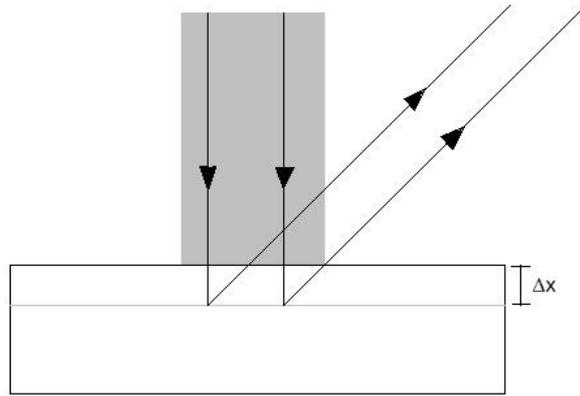


Figura 3.4: Espalhamento em um filme. Para qualquer íon espalhado a uma mesma profundidade Δx o caminho percorrido dentro da amostra antes e depois do espalhamento será o mesmo.

simulado é o seguinte:

- divide-se a amostra em pequenas fatias paralelas à superfície com espessura dx , sendo que cada fatia representa uma profundidade x onde ocorre o espalhamento,
- para a γ -ésima fatia, calcula-se o caminho percorrido pelo íon na entrada para atravessar as fatias anteriores e o caminho percorrido na saída,
- calcula-se a energia perdida pelo íon na entrada ΔE_{in} , o straggling na entrada ΔW_{in}^2 , a energia perdida na saída ΔE_{out} e o straggling na saída ΔW_{out}^2
- para cada elemento presente na fatia, calcula-se

$$H_{i\gamma}(E) = x_i \sigma_i(E_1, \Theta) f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E) F^+(E) \quad (3.30)$$

onde $f_\gamma(E - E_{out}, \sigma_E)$ é a distribuição da perda de energia em torno de E_{out} devido ao straggling e $F^+(E)$ é a fração de íons que não são neutralizados,

- a distribuição de cada fatia é convoluída para gerar o espectro de MEIS $H_i(E)$ para cada elemento,
- o espectro de MEIS total $H(E)$ é obtido somando os espectros de todos os elementos.

Para analisar nanoestruturas, esse método não é adequado. Primeiro porque as nanoestruturas têm uma superfície tridimensional portanto distância entre a superfície e a posição de espalhamento em geral tem componentes Δx , Δy e Δz , como mostra a figura 3.5. Para simular o espectro para nanoestruturas utilizamos o método Monte Carlo, como

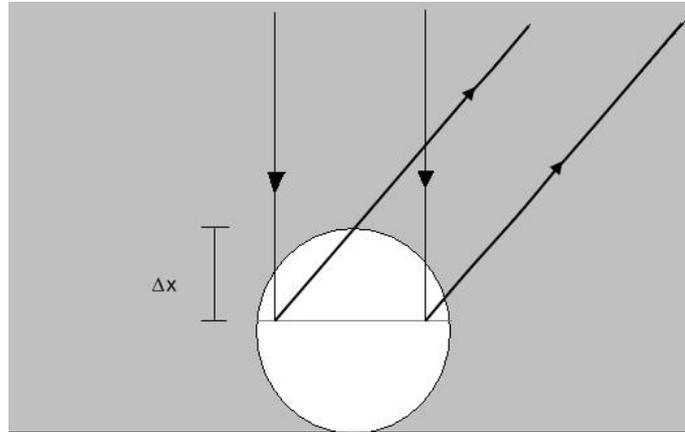


Figura 3.5: Espalhamento em uma nanopartícula. Para íons espalhados a uma mesma profundidade Δx o caminho percorrido dentro da amostra antes e depois do espalhamento não será necessariamente o mesmo.

proposto em [1]. Além disso, uma amostra pode conter estruturas com diversas geometrias e tamanhos e a superfície iluminada pelo feixe contém um grande número de nanoestruturas, portanto deve-se levar em conta essas geometrias, suas distribuições de tamanhos e a densidade de estruturas. Assim o método de simulação é:

- divide-se a amostra em várias nanoestruturas com suas geometrias e distribuições de tamanho,
- divide-se cada nanoestrutura em pequenos cubos com volume $dxdydz = (dl)^3$, sendo que cada cubo representa uma posição (x,y,z) onde ocorre o espalhamento,
- a cada iteração, uma geometria g , um tamanho t e uma posição de espalhamento γ são gerados aleatoriamente,
- para o γ -ésimo cubo, calcula-se o caminho percorrido pelo íon na entrada e na saída da respectiva posição de espalhamento, levando em conta a probabilidade de o íon atravessar mais de uma estrutura nessas trajetórias de acordo com a densidade de nanoestruturas da amostra,

- calcula-se a energia perdida pelo íon na entrada ΔE_{in} , o straggling na entrada ΔW_{in}^2 , a energia perdida na saída ΔE_{out} e o straggling na saída ΔW_{out}^2
- para cada elemento presente nessa posição, calcula-se $H_{i\gamma}(E)$,
- a distribuição de cada cubo é convoluída para gerar o espectro de MEIS $H_i(E)$ para cada elemento,
- o espectro de MEIS total $H(E)$ é obtido somando os espectros de todos os elementos.

4 *Espectro de MEIS para Nanoestruturas*

Nesse capítulo estudaremos o que muda no espectro de MEIS para amostras contendo nanopartículas em comparação ao espectro de filmes finos. Vamos supor 3 amostras: um filme de ouro com uma espessura t , uma amostra com nanopartículas de ouro semiesféricas com raio $r=t$ e uma amostra com nanopartículas cilíndricas com altura $h=t$ e raio da base $r=t$, conforme a figura 4.1. Os espectros de MEIS dessas amostras foram obtidos no

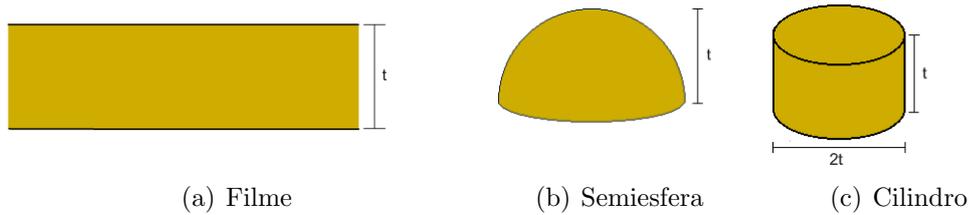


Figura 4.1: Forma geométrica das amostras de ouro

PowerMeis para um feixe de 120 keV de He^+ incidente na direção normal à superfície da amostra e com os parâmetros dados pela tabela 4.1. Nas figuras 4.2, 4.3 e 4.4, podemos

$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{\text{eV}}{\text{Å}} \right)^1$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{\text{eV}^2}{\text{Å}} \right)^2$	$\sigma_0 (\text{eV})^3$	$\Gamma_{exp} (\text{eV})$
19,311	33,85	8140	174	480

Tabela 4.1: Parâmetros da simulação de espectros de MEIS para feixe de 120 keV de He^+ em amostra de ouro. Os valores para o $\frac{dE}{dx}$ foram obtidos do programa SRIM 2008 (www.srim.org) [26], os de $\frac{dW^2}{dx}$ foram obtidos de [37] e os de σ_0 foram obtidos de [42]. O Γ_{exp} é o FWHM da resolução experimental do MEIS do IF-UFRGS: $\frac{\Gamma_{exp}}{E_0} = 4 \times 10^{-3}$

ver os espectros para as espessuras $t = 1, 5$ e 10 nm, respectivamente, com $\Theta = 120^\circ$.

Podemos ver que existe uma grande diferença entre o espectro do filme e os espectros

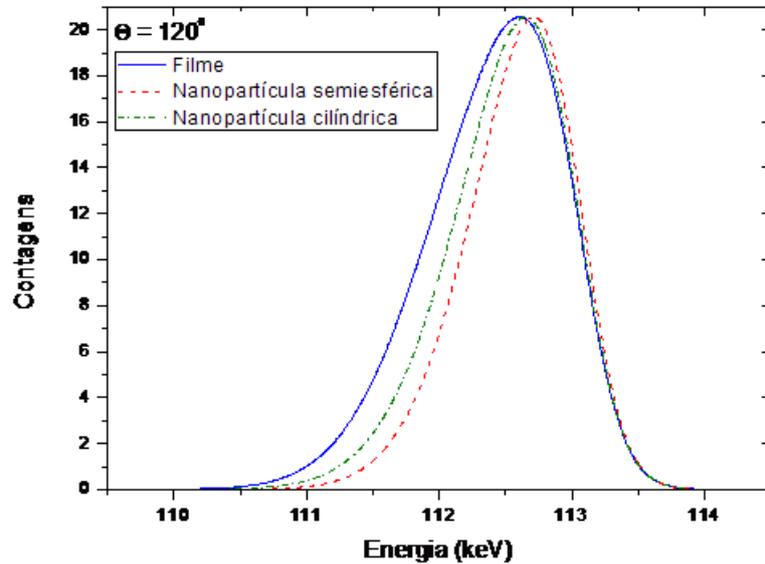


Figura 4.2: Espectros de filme e nanopartículas de ouro com 1 nm de espessura e $\Theta=120^\circ$, normalizados à mesma altura

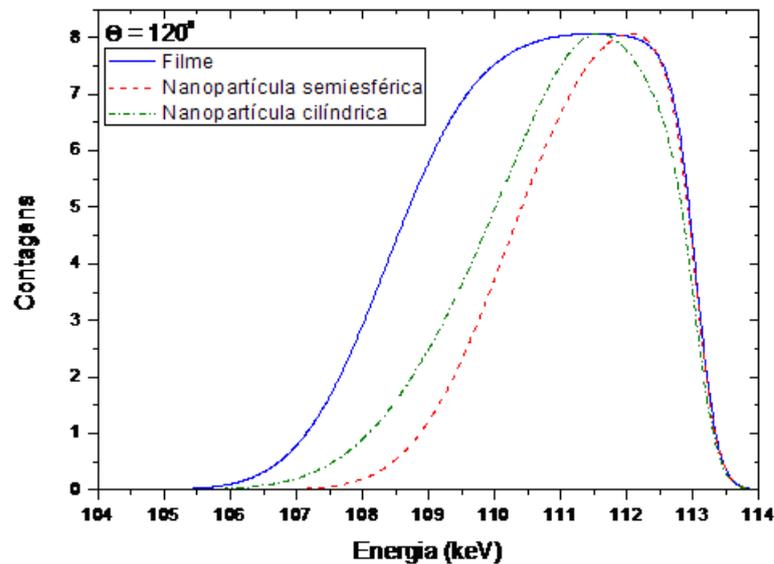


Figura 4.3: Espectros de filme e nanopartículas de ouro com 5 nm de espessura e $\Theta=120^\circ$, normalizados à mesma altura

de nanopartículas e também existe uma diferença entre os espectros das diferentes formas geométricas de nanopartículas. Os íons de He^+ , inicialmente com uma energia E_0 , são detectados com a energia E_{out} que forma o espectro após perderem energia pela interação

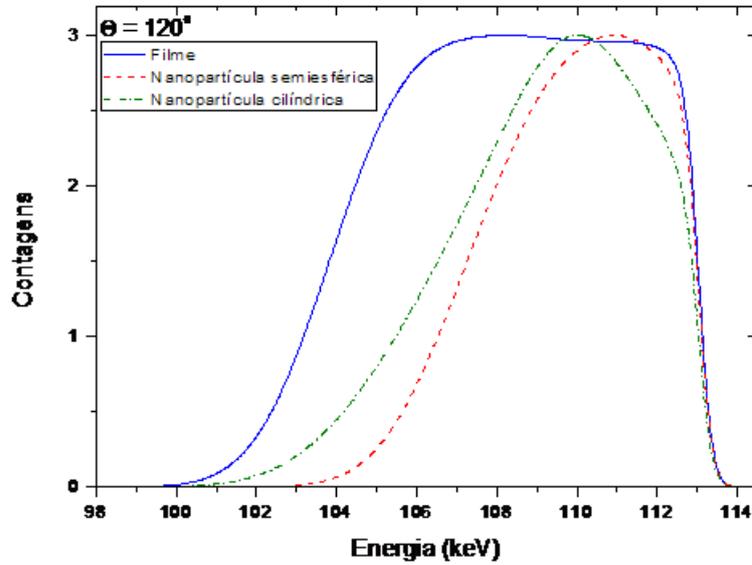


Figura 4.4: Espectros de filme e nanopartículas de ouro com 10 nm de espessura e $\Theta=120^\circ$, normalizados à mesma altura

com a amostra. Assim a diferença entre a forma do espectro do filme e a forma dos espectros das nanopartículas deve-se à diferença de caminho percorrido pelos íons ao atravessar a amostra. Como vemos na figura 4.5, quando a amostra é um filme a energia E_{out} para

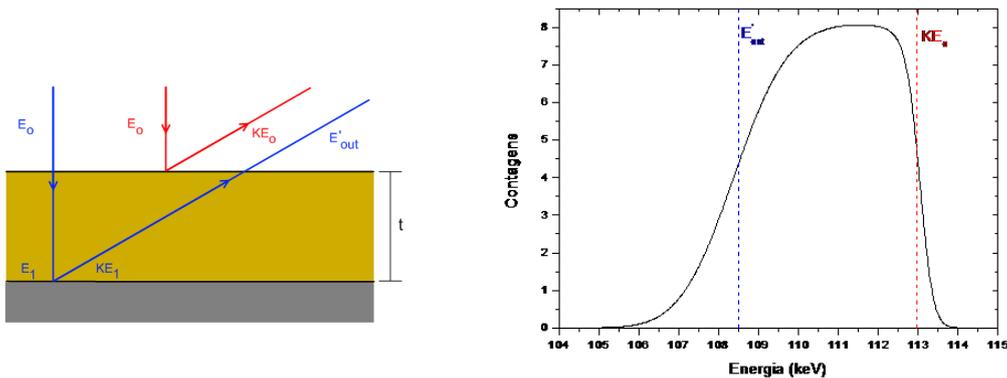


Figura 4.5: Espectro de MEIS para um filme de ouro

um íon nela espalhado depende apenas da profundidade em que esse espalhamento ocorre, à parte de flutuações estatísticas (straggling), e a espessura do filme pode ser estimada a partir da largura do espectro. Um íon espalhado na superfície será detectado com energia KE_0 e íon espalhado na interface entre o filme e o substrato será detectado com a menor energia (K'_{out}). A inclinação na subida do espectro (região de maior energia) depende da flutuação estatística devido à resolução experimental e à inclinação na descida do espec-

tro (região de menor energia) depende da resolução experimental e do stragglings devido à penetração dos íons no filme.

Na figura 4.6, vemos uma representação esquemática para dois íons espalhados na

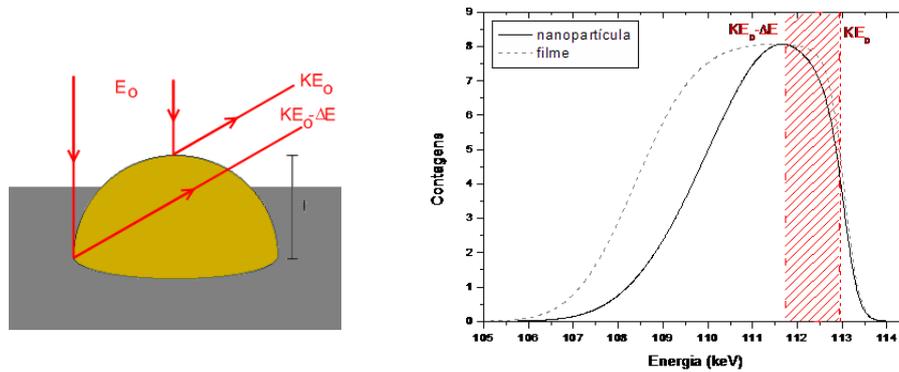
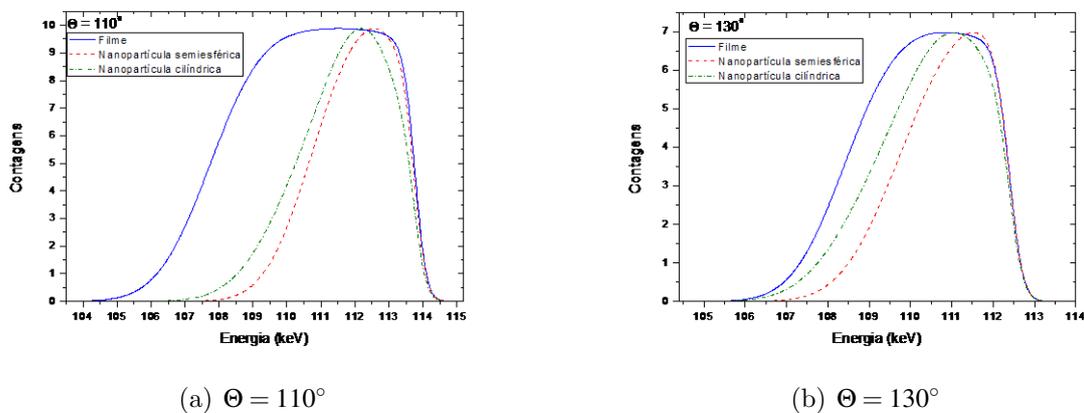


Figura 4.6: Espectro de MEIS para uma nanopartícula de ouro

superfície de uma nanopartícula semiesférica, sendo um deles detectado com energia KE_0 , como no caso do filme, e o outro sendo detectado com energia menor após atravessar a nanopartícula no caminho de saída ou seja, nem todos os íons espalhados na superfície da amostra serão detectados com a maior energia do espectro (KE_0) e a energia com a qual o íon é detectado não está diretamente associada a uma profundidade. A forma do espectro não depende apenas da resolução experimental e do stragglings, mas também da forma geométrica da nanopartícula e do ângulo de incidência e de detecção do íon em relação à amostra. Na figura 4.7 temos a comparação entre o espectro de filme e de nanopartículas



(a) $\Theta = 110^\circ$

(b) $\Theta = 130^\circ$

Figura 4.7: Espectros de filme e nanopartículas de ouro, 1 nm, 5 nm e 10 nm de espessura e $\Theta = 110^\circ$ e $\Theta = 130^\circ$, normalizados à mesma altura

para a espessura de 5 nm em diferentes ângulos de espalhamento, mantendo a incidência

na direção normal à superfície da amostra. Para menores ângulos de espalhamento há uma maior diferença entre o espectro de filme e o espectro de nanopartículas, pois o caminho percorrido pelo íon na saída do filme é maior resultando em uma maior perda na sua energia. Isso acontece por estarmos supondo uma densidade de partículas por unidade de área suficientemente baixa para que o íon espalhado em uma nanopartícula nunca atravesse uma nanopartícula adjacente no caminho de saída. A diferença entre os espectros das diferentes geometrias de nanopartícula também muda com o ângulo de espalhamento, como veremos em mais detalhes na seção 4.3.

4.1 Distribuição de Tamanhos

Até agora consideramos amostras contendo nanopartículas exatamente do mesmo tamanho, mas em geral o tamanho das nanopartículas varia em torno de um tamanho médio. Fizemos a simulação do espectro de uma amostra contendo uma distribuição de tamanhos fictícia, com diâmetro médio $d = 10 \text{ nm} \pm 2,5 \text{ nm}$. Essa distribuição de di-

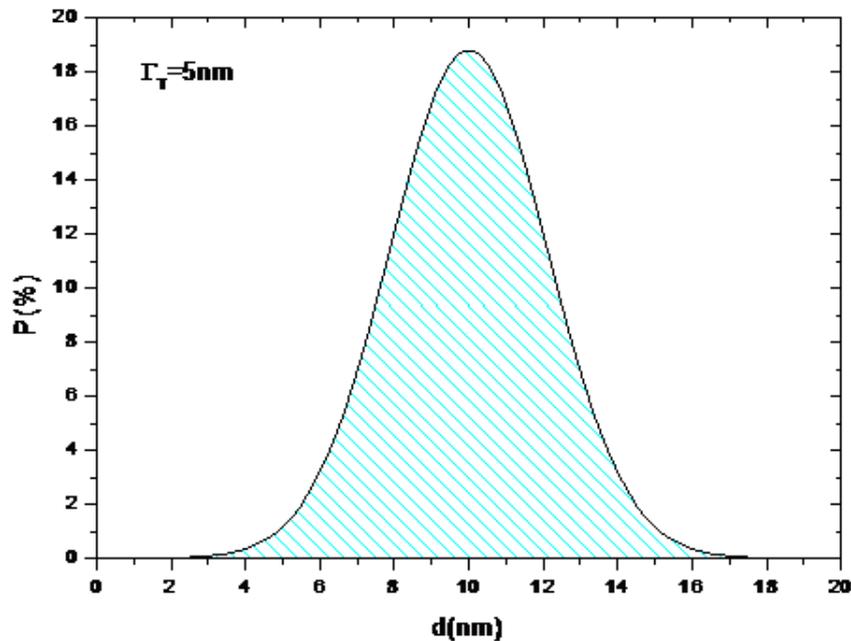


Figura 4.8: Distribuição de diâmetros das nanopartículas semiesféricas de ouro

âmetros é suposta gaussiana com largura (FWHM) $\Gamma_T = 5 \text{ nm}$, conforme a figura 4.8. Na figura 4.9 temos a comparação entre o espectro das nanopartículas com tamanhos iguais e o espectro das nanopartículas com a distribuição da figura 4.8. Observamos que

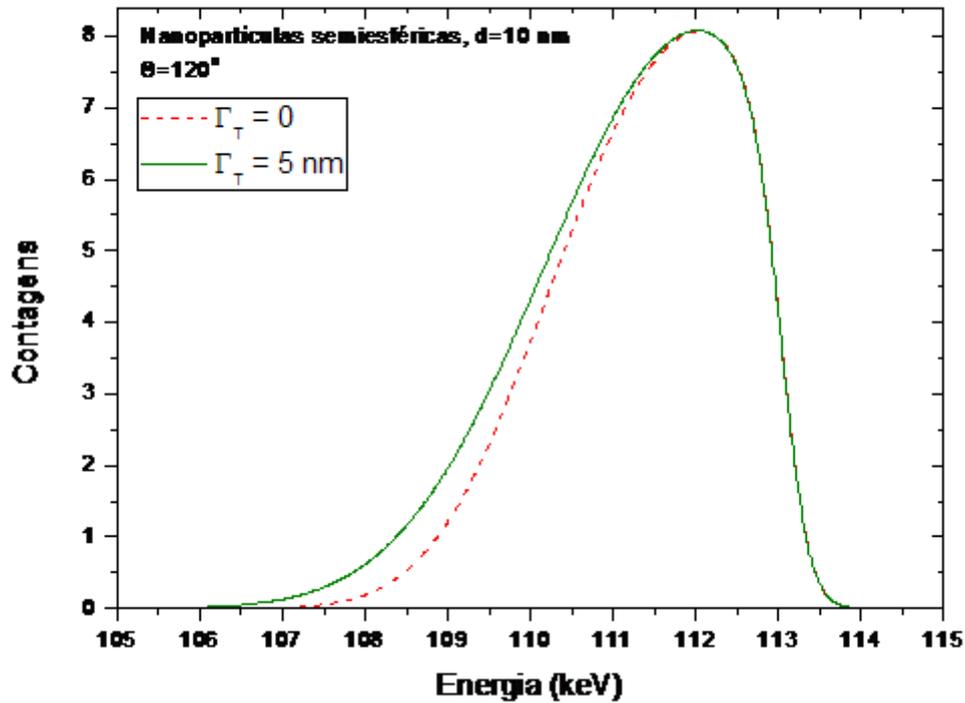


Figura 4.9: Influência da distribuição de tamanhos de nanopartículas semiesféricas com diâmetro médio $d = 10$ nm no espectro de MEIS

a presença de uma distribuição de tamanhos em torno do diâmetro médio das partículas causa uma alteração na inclinação da descida do espectro produzindo uma “cauda” nessa região e um alargamento no espectro. Esse efeito é o mesmo de um aumento no valor de *straggling*. Isso acontece porque, aumentado a incerteza no tamanho das nanoestruturas, aumentamos a incerteza no caminho percorrido pelos íons no material, o que significa um aumento na incerteza da energia perdida pelos íons. Na figura 4.10 fazemos essa comparação para diferentes ângulos de espalhamento. Podemos observar que o efeito sobre o espectro de MEIS causado pela distribuição de tamanhos não se altera ao variar o ângulo de espalhamento, pois não há alteração na diferença de caminho percorrido pelos íons na amostra. Para amostras contendo mais de uma distribuição de tamanhos, o alargamento do espectro é dominado pela distribuição das partículas de maior diâmetro, portanto só é possível identificar a presença das partículas menores se a quantidade de partículas de maior diâmetro for muito inferior à das partículas grandes [1].

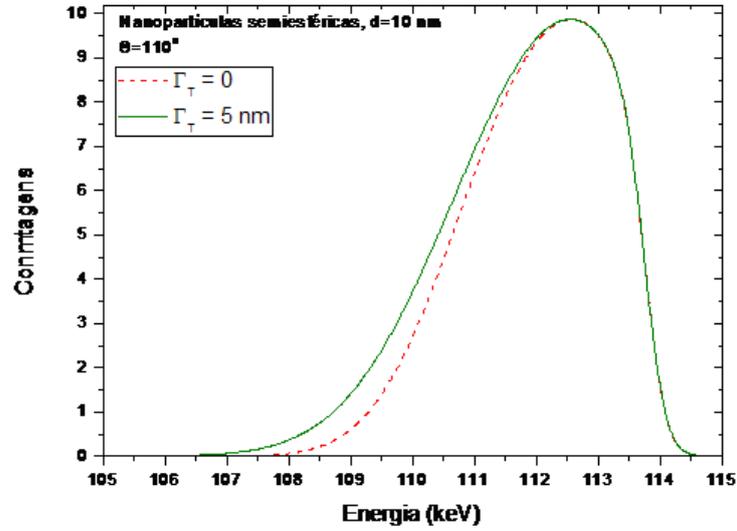
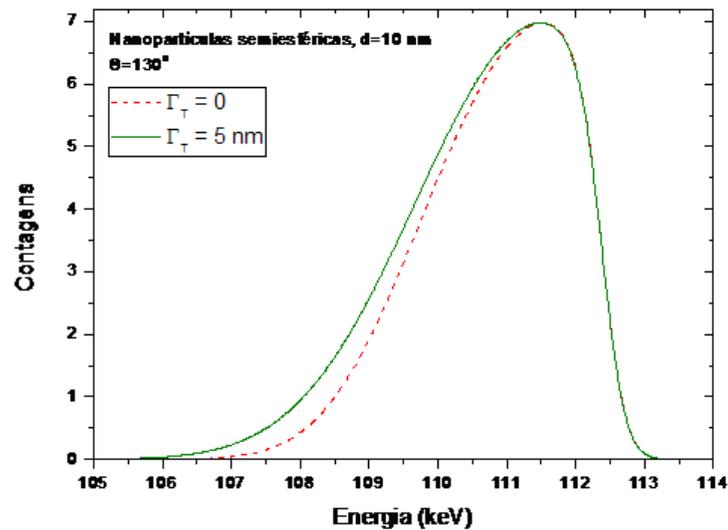
(a) 110° (b) 130°

Figura 4.10: Influência da distribuição de tamanhos de nanopartículas semiesféricas com diâmetro médio $d = 10 \text{ nm}$ no espectro de MEIS, com $\Theta = 110^\circ$ e $\Theta = 130^\circ$

4.2 Densidade Média de Partículas

Nas simulações feitas até agora consideramos que a densidade de nanopartículas é suficientemente baixa para que a probabilidade de um íon espalhado em uma nanopartícula atravessar uma nanopartícula vizinha seja nula. Agora vamos estudar como esse efeito de vizinhança altera o espectro de MEIS. Para isso vamos reproduzir o espectro de nano-

partículas semiesféricas da figura 4.3 comparando-o com o espectro da máxima densidade de nanopartículas semiesféricas (quando as partículas estão umas encostadas nas outras). Essa comparação é mostrada na figura 4.11. Podemos ver que há um alargamento no

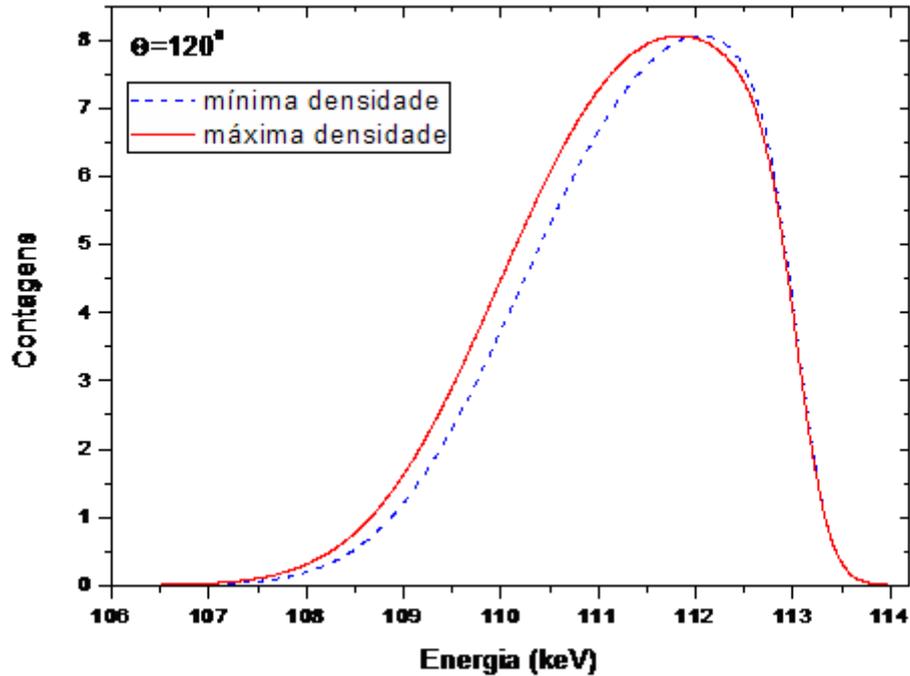


Figura 4.11: Influência da densidade de nanopartículas no espectro de MEIS para partículas semiesféricas com 10 nm de diâmetro, $\Theta = 120^\circ$

espectro, devido à probabilidade de perda de energia do íon através de nanopartículas vizinhas na trajetória de saída. Essa probabilidade deve ser maior para ângulos de saída mais rasantes. Na figura 4.12 mostramos o espectro para diferentes ângulos de espalhamento. Podemos ver na figura 4.12 (a) que para menores ângulos de espalhamento a descida do espectro com máxima densidade de nanopartículas é menos inclinada causando um alargamento na base do espectro em relação ao espectro da amostra com baixa densidade de nanopartículas. Na figura 4.12 (b) vemos que para maiores ângulos de espalhamento, onde a probabilidade de perda de energia em nanopartículas vizinhas é baixa, há um pequeno alargamento na parte superior do espectro aumentando sua inclinação. Portanto, o efeito da densidade média de nanopartículas por unidade de área no espectro de MEIS aparece na inclinação e na largura do espectro e é muito maior para direção de incidência ou de espalhamento rasante. Para ângulos de espalhamento rasantes, no limite de máxima densidade de nanopartículas, o espectro deve se aproximar do espectro de um filme.

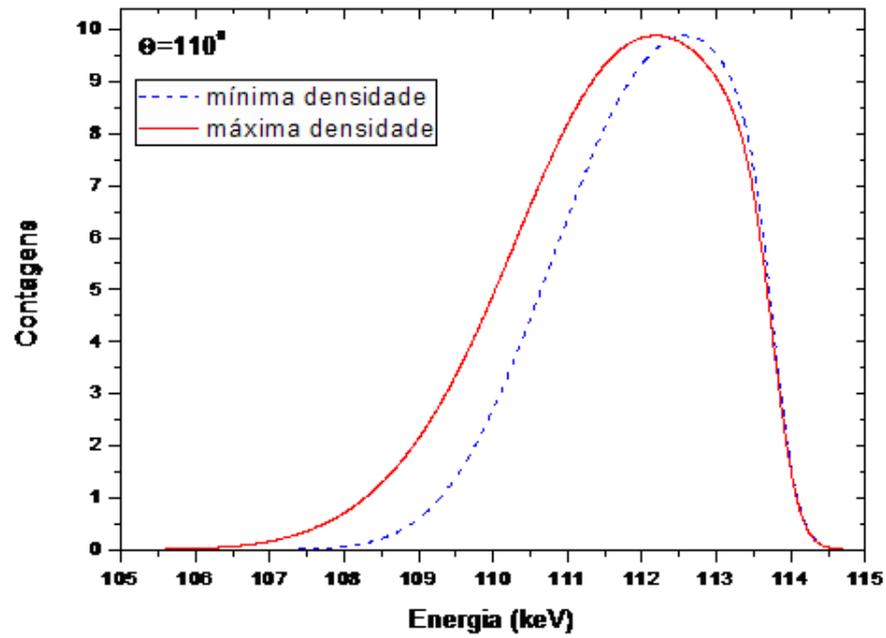
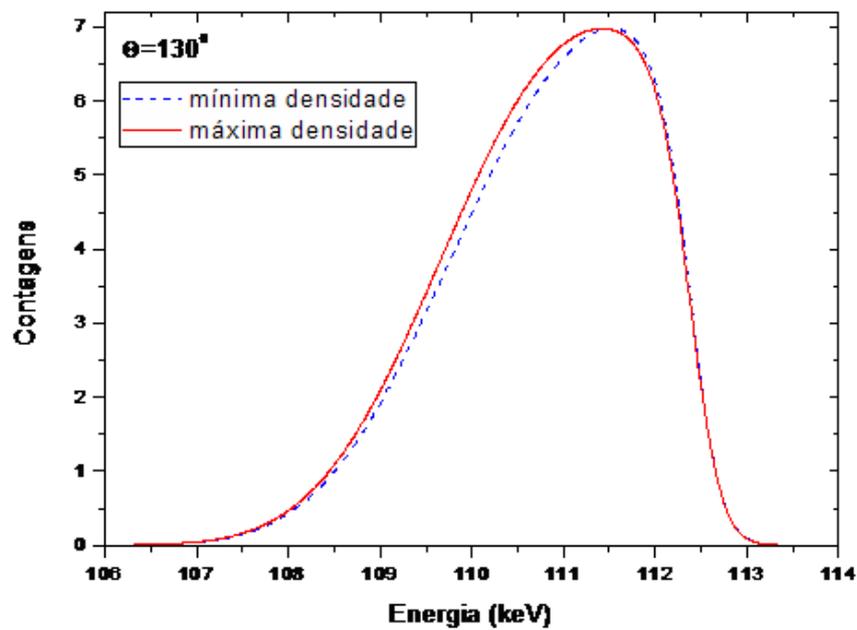
(a) $\Theta = 110^\circ$ (b) $\Theta = 130^\circ$

Figura 4.12: Influência da densidade de nanopartículas no espectro de MEIS para partículas semiesféricas com 10 nm de diâmetro, $\Theta = 110^\circ$ e $\Theta = 130^\circ$

4.3 Geometria das Nanoestruturas

Nessa seção, vamos estudar as diferenças no espectro de MEIS para diferentes geometrias de nanopartículas, testando assim a possibilidade de identificar essas geometrias a partir de um espectro de MEIS.

4.3.1 Espectros Típicos

Vamos analisar as diferenças no espectro típico de MEIS para amostras com diferentes geometrias. Nessas simulações supomos o caso onde o detector é ideal e não existe straggling, para obtermos a forma típica de um espectro MEIS de cada geometria. Supomos feixe de 100 keV de He^+ incidindo na direção normal à superfície ($\theta_1 = 0^\circ$), com straggling próximo de zero ($\sim 1 \frac{\text{eV}^2}{\text{\AA}}$), espalhado a 135° em amostras de ouro, com Γ_{exp} de 10 eV. Supomos um feixe de hélio nessas simulações devido ao maior poder de freamento obtido, o que torna os espectros mais largos, melhorando a visualização dos espectros 3D. O espectro típico para filmes é bem conhecido das técnica RBS e MEIS e é ilustrado na figura 4.13. A curvatura na parte superior do gráfico 3D se deve à dependência angular

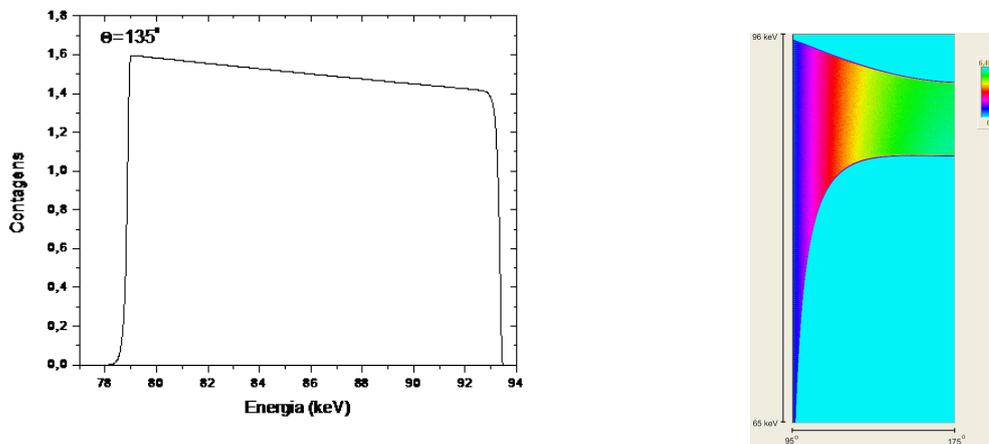


Figura 4.13: Espectro típico de um filme de ouro com 20 nm de espessura

do fator cinemático, conforme a equação 3.11 e a inclinação na parte inferior deve-se ao caminho percorrido pelo íon dentro do filme.

Na figura 4.14 vemos o espectro típico para diversas geometrias. Vejamos cada uma dessas geometrias em mais detalhes.

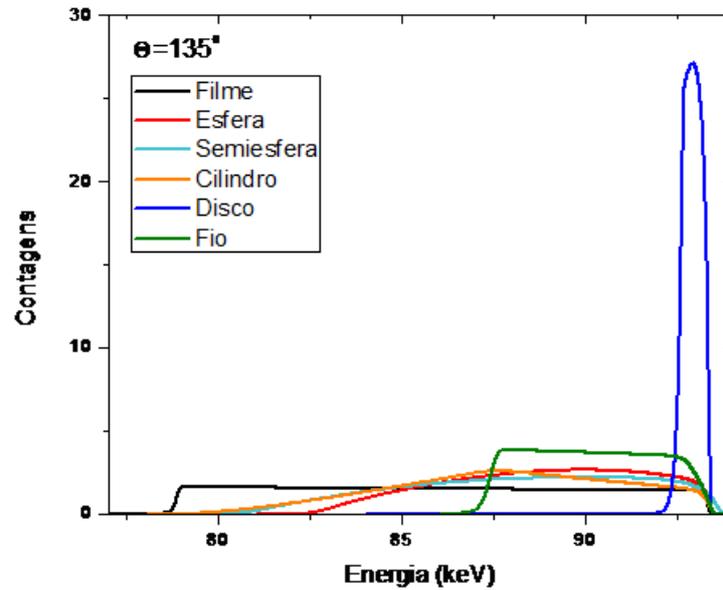
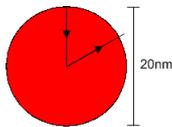


Figura 4.14: Espectro típico de 100 keV de He^+ para amostras de ouro de diversas geometrias, normalizados à mesma altura.

1. Esferas



Inicialmente, simulamos o espectro para uma esfera de ouro, com 20 nm de diâmetro. Esse espectro é mostrado na figura 4.15. Na figura 4.15(a) temos o espectro

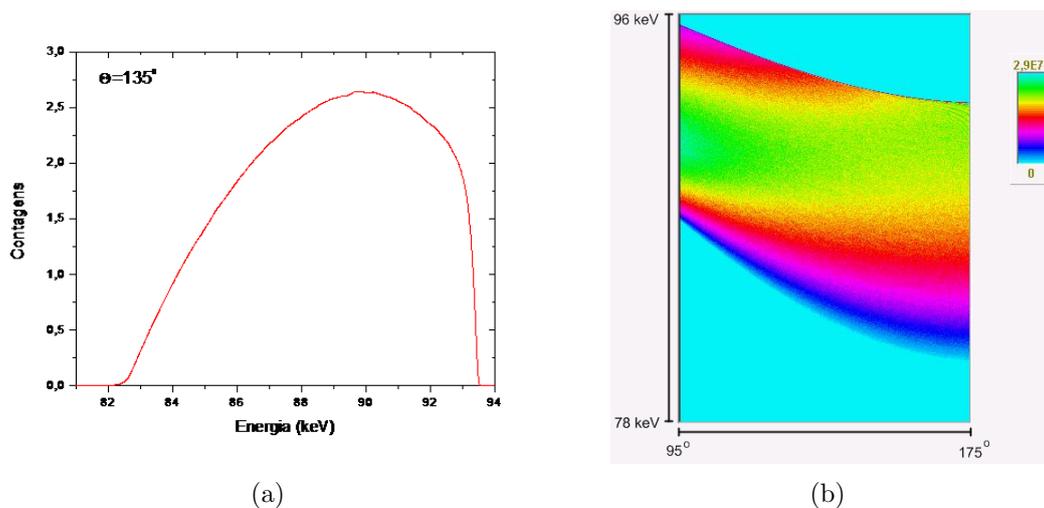


Figura 4.15: Espectro típico para uma esfera com 20 nm de diâmetro.

de energia típico para $\Theta = 135^\circ$ de uma esfera e na figura 4.15(b) podemos ver o

espectro 3D para essa esfera. Pode-se notar que, ao contrário do filme, não há um alargamento em energia do espectro para pequenos ângulos de espalhamento (detecção em ângulo rasante). Isso porque nessa geometria não há aumento de caminho percorrido pelos íons na saída em ângulo rasante. Entretanto, essa tendência deve aparecer se considerarmos uma amostra contendo várias partículas muito próximas umas das outras, assim o íon pode atravessar várias partículas na saída em ângulos rasantes, perdendo mais energia. Esse espectro pode ser visto na figura 4.16.

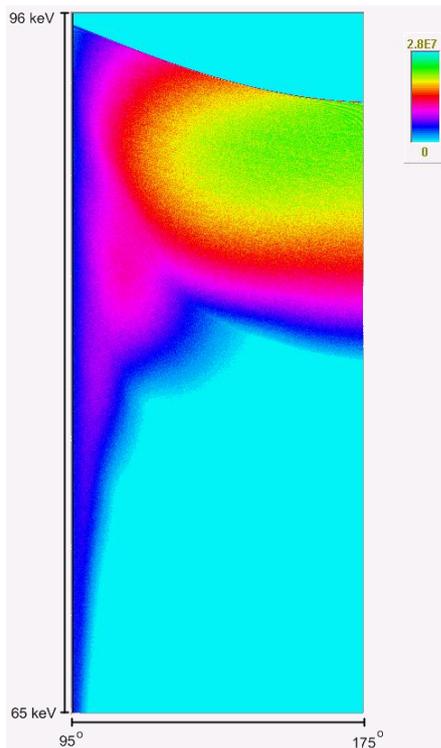
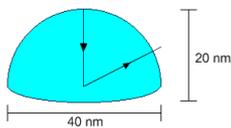


Figura 4.16: Espectro para uma amostra com alta densidade de partículas esféricas

2. Semiesferas



Fizemos a mesma análise agora para uma meia esfera, com diâmetro de 40 nm. Os espectros típicos podem ser vistos nas figuras 4.17 e 4.18

O espectro de energias da figura 4.17(a) é mais largo em relação ao da esfera. Isso acontece porque a área do espectro é proporcional ao volume da partícula. Outra diferença está na curvatura dos espectros, devido à diferença média no caminho percorrido pelos íons dentro da amostra, antes e depois do espalhamento. A diferença entre essas geometrias aparece obtendo o espectro para diferentes ângulos,

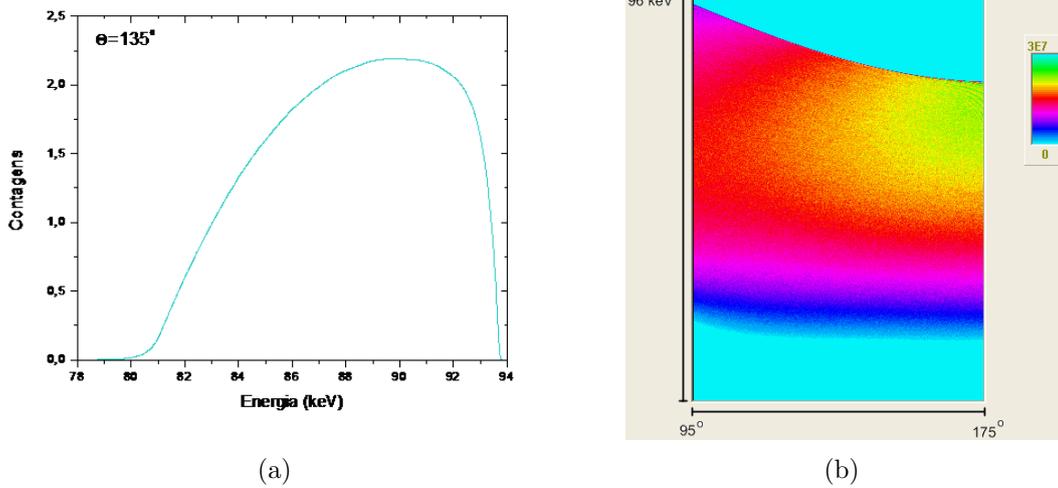


Figura 4.17: Espectro típico para uma meia esfera com 20 nm de diâmetro.

como pode-se perceber comparando o espectro 3D da figura 4.17(b) com o da figura 4.15(b). Para a esfera, a largura do espectro aumenta com o ângulo de espalhamento enquanto para a meia esfera acontece o oposto. Isso pode ser melhor entendido se pensarmos na maior distância percorrida pelo íon dentro de uma determinada geometria, ou seja, a maior perda de energia. Para a esfera, o maior caminho percorrido seria igual a um diâmetro na entrada do íon mais um diâmetro na saída, o que só acontece para íons que entram bem no centro da esfera, sendo espalhados na direção normal à superfície. Por isso o espectro é mais largo para maiores ângulos de espalhamento. Na semiesfera, o maior caminho é o de um diâmetro. Para íons detectados na direção normal à superfície, os íons que incidirem no centro da esfera percorrerão essa distância. Para um íon detectado em um ângulo mais rasante, essa distância é percorrida por um íon espalhado no canto inferior da semiesfera, atravessando um diâmetro no caminho de saída. Por isso a largura no espectro varia pouco com o ângulo. Para a máxima densidade de nanopartículas esféricas temos o espectro da figura 4.18. Como no caso da esfera, esse espectro aproxima-se do espectro de um filme para ângulos mais rasantes.

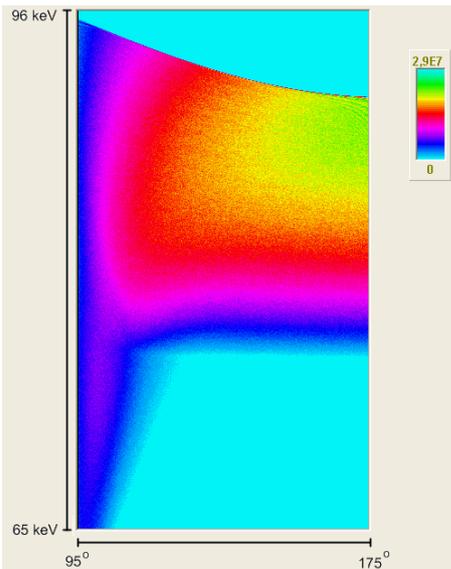
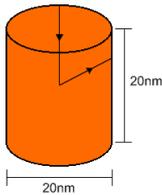
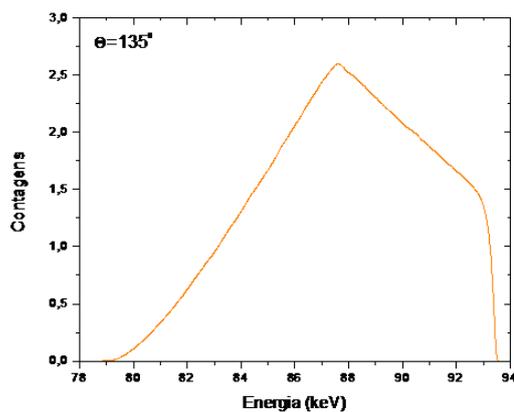


Figura 4.18: Espectro para uma amostra com alta densidade de semiesferas

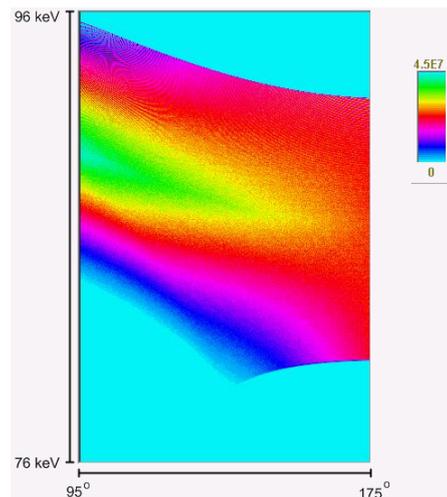
3. Cilindros



Nas figuras 4.19 e 4.21 podemos ver os espectros típicos para cilindros com $d = h = 20$ nm, onde d é o diâmetro da base e h é a altura.



(a)



(b)

Figura 4.19: Espectro típico para um cilindro com 20 nm de diâmetro da base e de altura.

Em 4.19(a) podemos ver que o espectro típico para uma partícula cilíndrica é bem diferente do que vimos para partículas esféricas, apresentando uma descontinuidade.

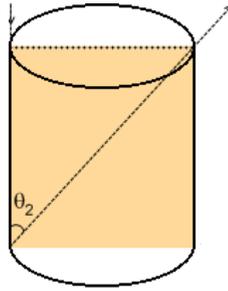


Figura 4.20: Maior distância percorrida pelo íon dentro de uma nanopartícula cilíndrica

Em 4.19(b) percebemos que conforme o ângulo de espalhamento aumenta até um certo valor, o espectro em energias fica mais largo e a partir desse ângulo a largura vai diminuindo lentamente. O ângulo de espalhamento em que a largura do espectro é máxima, assim como nas geometrias anteriores, está relacionado com a probabilidade de que alguns íons percorram a maior distância através do cilindro. Como podemos ver na figura 4.20, a maior distância dentro do cilindro é percorrida por um íon que percorre toda a altura do cilindro no caminho de entrada e percorre a diagonal no centro do cilindro no caminho de saída (para incidência do feixe na direção normal). O ângulo em que largura do espectro é máxima para incidência normal do feixe é $\Theta_M = \pi - \arctan\left(\frac{d}{h}\right)$. Para o cilindro com $d=h$, $\Theta_M = 135^\circ$.

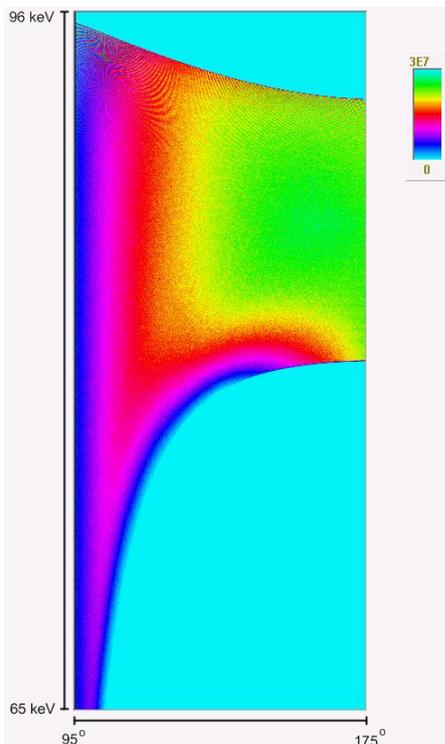
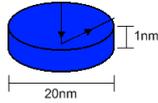


Figura 4.21: Espectro para uma amostra com alta densidade de cilindros

Em 4.21 vemos que para máxima densidade de cilindros o espectro tende ao espectro

de um filme para ângulos de saída mais rasantes. Nesses ângulos fica difícil distinguir entre cilindro, semiesfera e esfera.

4. Discos



As figuras 4.22 e 4.23 ilustram o espectro típico, para um cilindro com $d = 20$ nm e $h = 1$ nm, e para um filme fino com espessura de 1 nm.

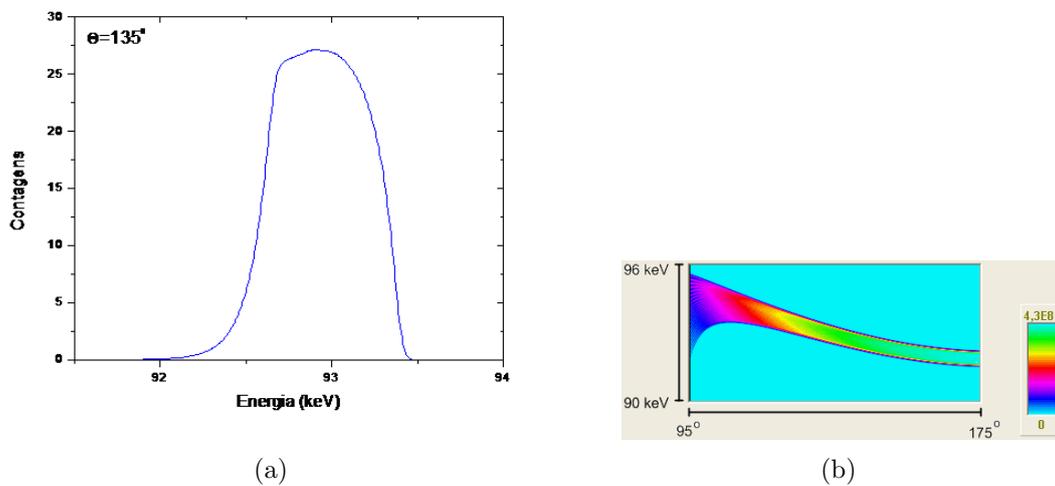


Figura 4.22: Espectro típico para um cilindro com 20 nm de diâmetro da base e 1 nm de altura (disco).

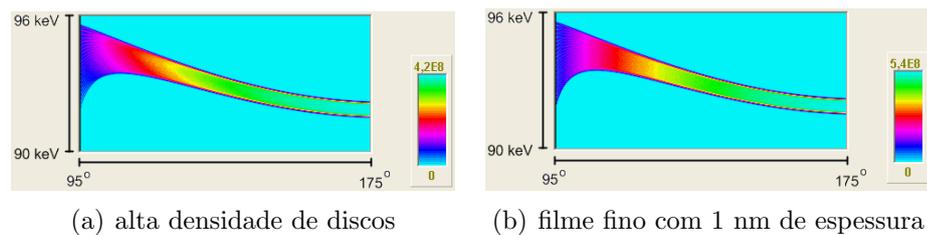
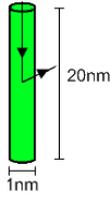


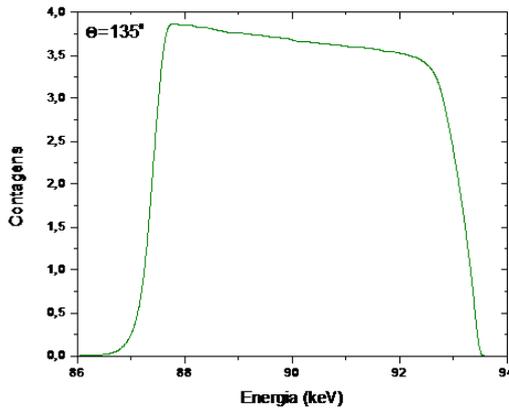
Figura 4.23: Espectro para uma amostra com alta densidade de discos comparado ao espectro de um filme com 1 nm de espessura

Podemos ver que não há diferenças entre o espectro do disco com maior ou menor densidade, o que mostra que os efeitos de vizinhança para nanopartículas com altura na ordem de 1 nm não são perceptíveis no espectro de MEIS.

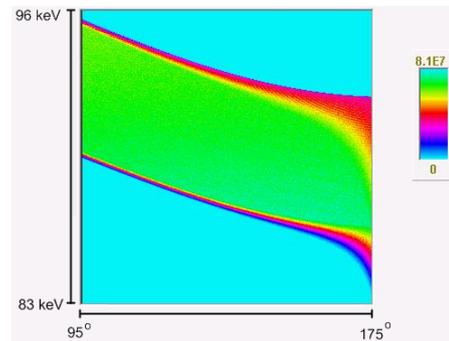
5. Fios



A figura 4.24 ilustra o espectro típico para um cilindro com $d = 1\text{nm}$ e $h = 20\text{nm}$.



(a)



(b)

Figura 4.24: Espectro típico para um cilindro com 1 nm de diâmetro da base e 20 nm de altura (fio).

Podemos ver que o espectro não varia com o ângulo de espalhamento, pois o caminho percorrido pelos íons muda muito pouco, exceto para ângulos em que saída dos íons é quase normal à superfície da amostra. Nesse caso existe probabilidade dos íons atravessarem todo o fio no caminho de entrada mais todo o fio no caminho de saída. O espectro de energias mostrado na figura 4.24(a) é bem semelhante ao espectro típico de um filme. O espectro 3D para máxima densidade de fios na figura 4.25 é parecido com o obtido para a máxima densidade de cilindros de diâmetro 20 nm. As diferenças entre esses dois espectros podem ser melhor observadas na região de maiores ângulos de espalhamento (detecção em direção quase normal).

Podemos então observar que *cada geometria é associada a um espectro típico bem característico*. Essas diferenças não são tão nítidas em espectros reais, onde temos o efeito do straggling e da resolução do detector mas cada geometria de nanoestrutura tem uma perda de energia média bem característica devido ao caminho médio percorrido pelos íons em função do ângulo de incidência e do ângulo de espalhamento. Portanto *encontrando parâmetros da simulação que possibilitem um ajuste de espectro de MEIS em diferentes ângulos de espalhamento podemos estimar a forma geométrica das nanoestruturas*.

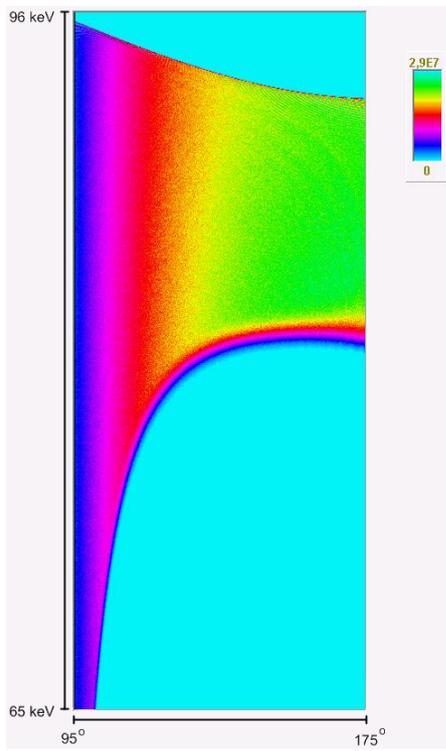


Figura 4.25: Espectro para uma amostra com alta densidade de fios

5 *Distribuição da Perda de Energia em Espectros de MEIS para Nanoestruturas*

Nesse capítulo, vamos investigar o efeito da assimetria na distribuição de perda de energia em análise de amostras nanoestruturadas. Para análise por MEIS de filmes muito finos (espessuras de poucos nanômetros) os efeitos dessa assimetria não podem ser desprezados, como vimos na seção 3.1.6. Essa característica da técnica MEIS foi estudada em trabalhos muito recentes [3, 38], por isso, o uso de distribuição de perda de energia gaussiana é muito encontrado na literatura. Na figura 5.1 mostramos um exemplo da importância da distribuição de perda de energia na análise de espectros de MEIS. Na análise

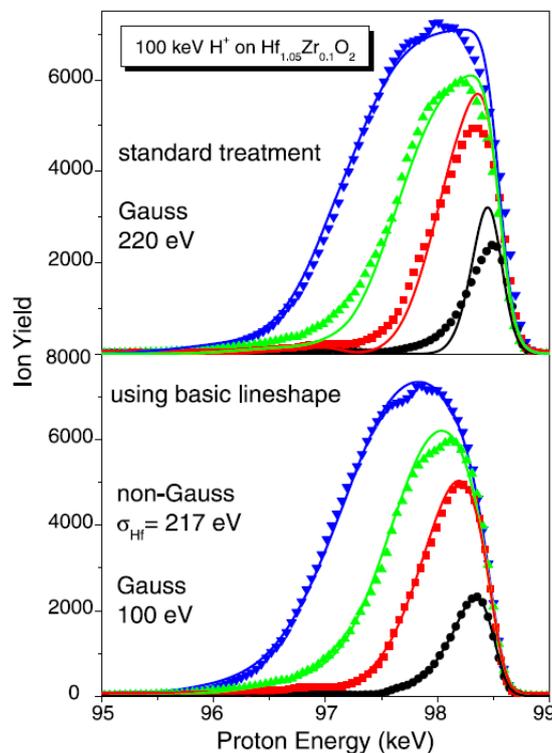


Figura 5.1: (Ilustração extraída de [38]) Espectro de MEIS obtido com 100 keV de prótons retroespalhados em filmes de HfO₂ (com uma pequena quantidade de Zr). A espessura nominal dos filmes é 0,2 (círculos cheios), 0,5 (quadrados cheios), 1,0 (triângulos para cima) e 2,0 nm (triângulos para baixo). As linhas sólidas são simulações usando formas de linha analíticas para a perda de energia. O parâmetro σ_{Hf} na figura é o σ_0 para o elemento Hf.

de espectros com perda de energia gaussiana, mostrada na parte superior da figura, não é possível obter um bom ajuste dos espectros. Esse ajuste é realizado utilizando a forma de linha EMG, mostrado no gráfico da parte inferior da figura. Esse exemplo mostra que *a análise com a forma de linha gaussiana falha na caracterização desses filmes.*

A diferença nos espectros de 100 keV de H^+ para filmes de ouro com várias espessuras, simulados por nós a 135° de espalhamento, conforme os parâmetros da tabela 5.1, é ilustrada na figura 5.2. Podemos ver que o efeito da colisão única causa uma curvatura

	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{Å}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{Å}} \right)$	$\sigma_0 (eV)$
Au	19,311	21,07	1850	257

Tabela 5.1: Parâmetros usados para simulação dos espectros de ouro com feixe de 100 keV de H^+ . Os valores para o $\frac{dE}{dx}$ foram obtidos do programa SRIM 2008 (www.srim.org) [26], os de $\frac{dW^2}{dx}$ foram obtidos de [37] e os de σ_0 foram obtidos do programa CasP [35] e o Γ_{exp} é o da resolução experimental do MEIS do IF-UFRGS: $\frac{\Gamma_{exp}}{E_0} = 4 \times 10^{-3}$

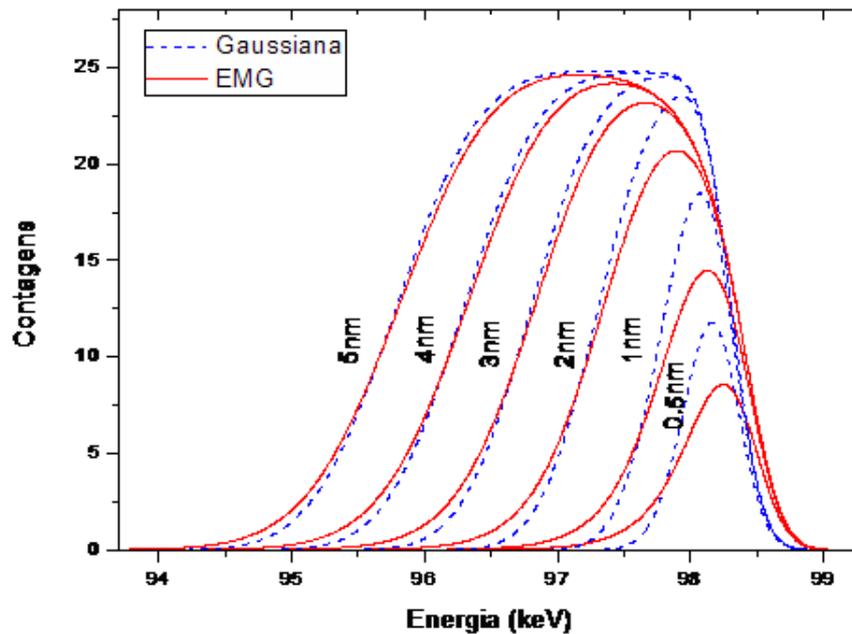


Figura 5.2: Comparação entre espectros de filmes de várias espessuras, com perda de energia gaussiana e EMG com $\Theta = 135^\circ$

na descida do espectro produzindo uma “cauda” que, ao se utilizar o modelo gaussiano, pode ser incorretamente interpretada como difusão do material no substrato. Quanto menor a espessura do filme, maior é a diferença entre os dois modelos de perda de energia. Na figura 5.3 fazemos essa comparação para $\Theta = 100^\circ$ e para $\Theta = 170^\circ$. Pode-se notar

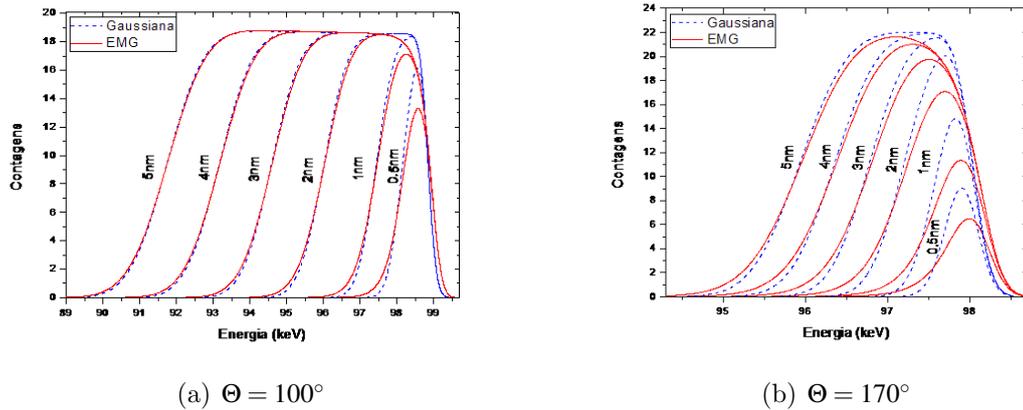


Figura 5.3: Comparação entre espectros de filmes de várias espessuras, com perda de energia gaussiana e EMG, com $\Theta = 100^\circ$ e $\Theta = 170^\circ$

uma menor diferença entre as formas de linha para os espectros com espalhamento a 100° (figura 5.3 (a)), onde a detecção do íon ocorre em direção rasante, percorrendo assim um caminho maior na saída da amostra. O contrário acontece para o espalhamento a 170° (figura 5.3 (b)) onde a detecção acontece em direção quase normal à superfície, e o caminho percorrido na saída da amostra é menor. Isso se deve ao straggling devido à penetração do íon no material.

Vamos agora estudar essas diferenças para nanoestruturas. Considerando uma nanopartícula esférica de ouro, e simulando os espectros de 100 keV de H^+ com os mesmos parâmetros da tabela 5.1, obtemos o espectro da figura 5.4. Aqui também percebemos que a diferença entre as distribuições de perda de energia é maior quanto menor for a partícula. Comparando para partículas com diâmetro maior do que 10 nm podemos ver que praticamente não há diferença entre os dois modelos de perda de energia, exceto na inclinação da subida do espectro onde não há influência do straggling. Na figura 5.5 podemos ver que não há mudança significativa em diferentes ângulos. Isso ocorre porque estamos considerando uma densidade muito baixa de partículas e assim não existe grande diferença na distância percorrida pelos íons no caminho de saída para ângulos mais rasantes.

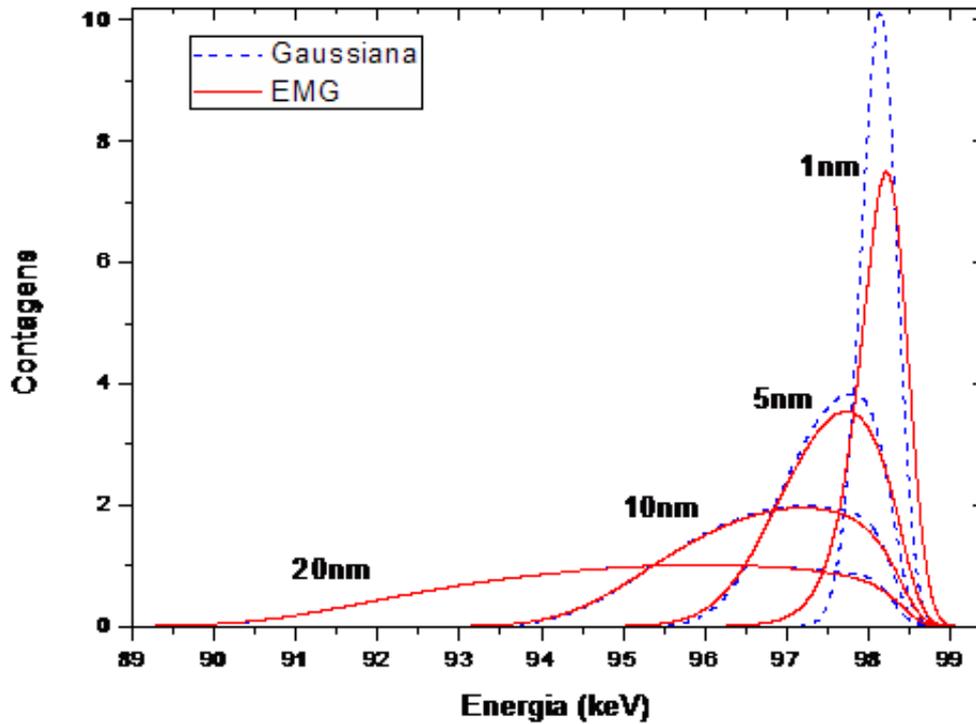
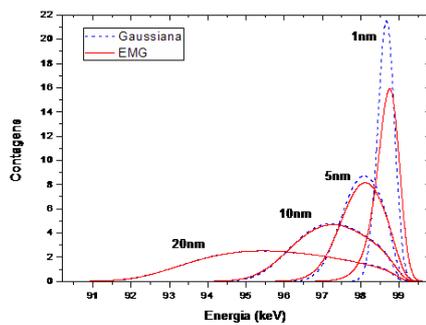
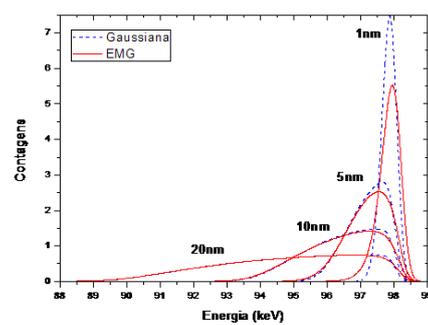


Figura 5.4: Comparação entre espectros de nanopartículas esféricas de vários diâmetros, com perda de energia gaussiana e EMG, $\Theta = 135^\circ$



(a) Esferas - $\Theta = 100^\circ$



(b) Esferas - $\Theta = 170^\circ$

Figura 5.5: Comparação entre espectros de nanopartículas esféricas de vários diâmetros, com perda de energia gaussiana e EMG, $\Theta = 100^\circ$ e $\Theta = 170^\circ$

Vamos considerar o espectro de MEIS para uma amostra com nanopartículas esféricas de ouro com diâmetro de 1 nm. O número médio de partículas por unidade de área é $n_p = 4,44 \times 10^{-1} \frac{\text{part}}{\text{nm}^2}$ e o feixe utilizado é de 100 keV de H^+ . O espectro simulado para essa amostra é mostrado na figura 5.6. Podemos ver nessa figura que existe uma grande diferença entre o espectro de perda de energia EMG e de perda de energia gaussiana.

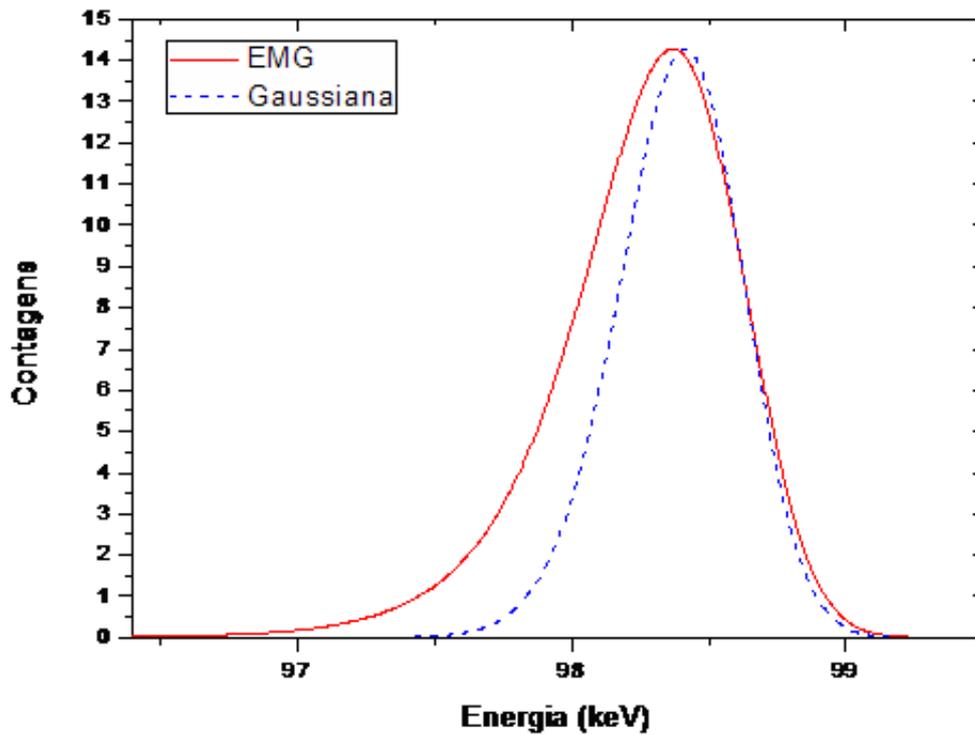


Figura 5.6: Espectros de MEIS com perda de energia gaussiana e EMG para uma amostra com $4,44 \times 10^{-1} \text{ nm}^{-2}$ partículas esféricas de ouro, normalizados à mesma altura

Assim como no caso do filme, observa-se uma maior curvatura no espectro com perda de energia EMG. Supondo que o espectro com perda de energia EMG tenha sido obtido experimentalmente, vamos ajustá-lo usando perda de energia gaussiana. Um bom ajuste é obtido variando o Γ_{exp} e o straggling, conforme a tabela 5.2, como mostrado na figura 5.7. Como podemos observar, a subida do espectro não pode ser corretamente ajustada

	$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{\text{eV}}{\text{\AA}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{\text{eV}^2}{\text{\AA}} \right)$	$\sigma_0(\text{eV})$	$\Gamma_{exp} (\text{eV})$
EMG	19,311	21,07	1850	257	400
Gaussiana	19,311	21,07	10000	-	250

Tabela 5.2: Parâmetros do ajuste do espectro de MEIS da figura 5.7

e o valor de straggling necessário para o ajuste não é realista.

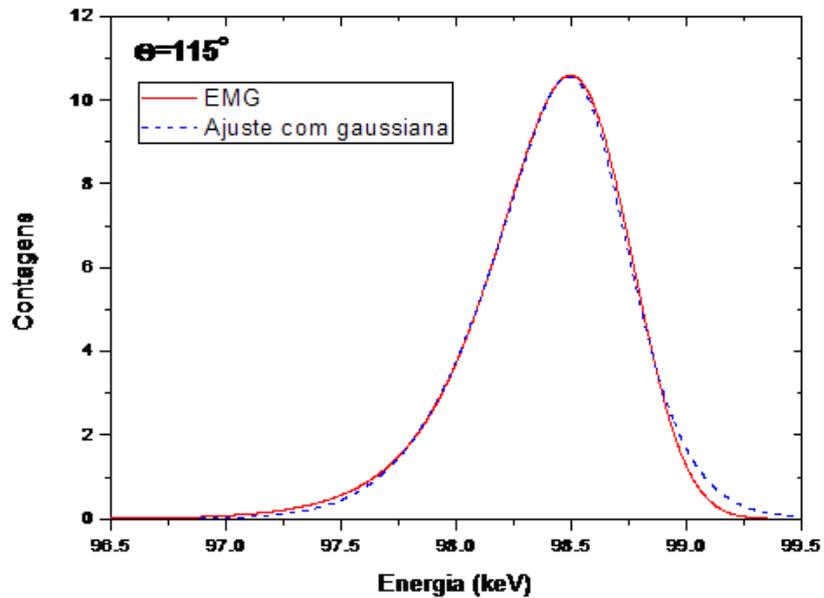


Figura 5.7: Ajuste com perda de energia gaussiana, do Espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 1 nm de diâmetro, com feixe de 100 keV de H^+ e $\Theta = 115^\circ$

Na figura 5.8 investigamos outros fatores que possam compensar a curvatura do espectro devido ao efeito da colisão única. O efeito da colisão única na região de mais alta

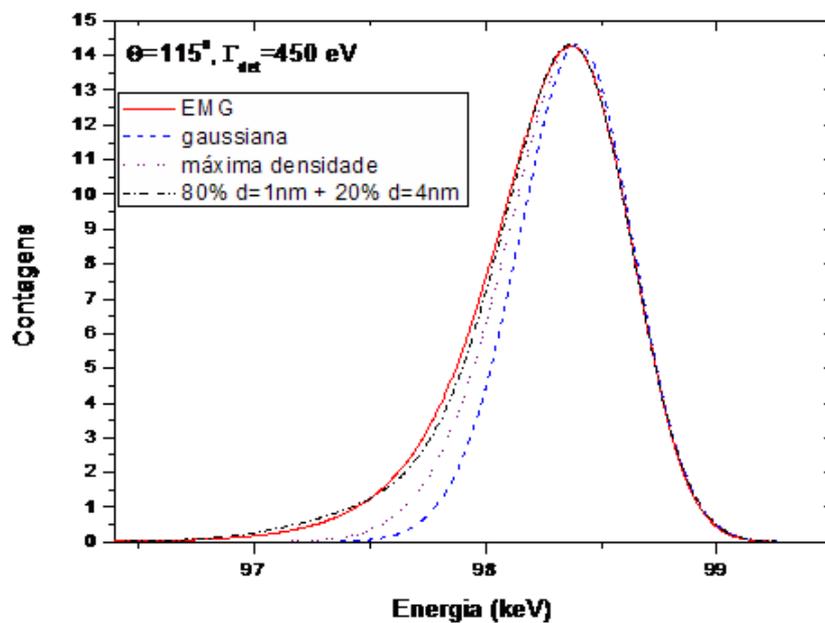


Figura 5.8: Ajuste com perda de energia gaussiana, variando diversos parâmetros do espectro de MEIS, para nanopartículas esféricas de ouro com 1 nm de diâmetro, com feixe de 100 keV de H^+ e $\Theta = 115^\circ$

energia foi ajustada alterando o Γ_{exp} de 400 eV para 450 eV. Aumentando a densidade de partículas por unidade de área aumentamos a curvatura na região do espectro de energias mais baixas. Mesmo usando a máxima densidade de partículas (quando as partículas estão umas encostadas nas outras) não conseguimos reproduzir o efeito de colisão única para essa amostra. Uma maneira de reproduzir esse efeito é supor a presença de outro tamanho de partícula. O melhor ajuste nessas condições foi com uma amostra composta por 80% de esferas de 1,5 nm de diâmetro e 20% de esferas de 4,0 nm de diâmetro. Na figura 5.9 reproduzimos esse ajuste para o ângulo de 130° . Podemos ver aqui que o espec-

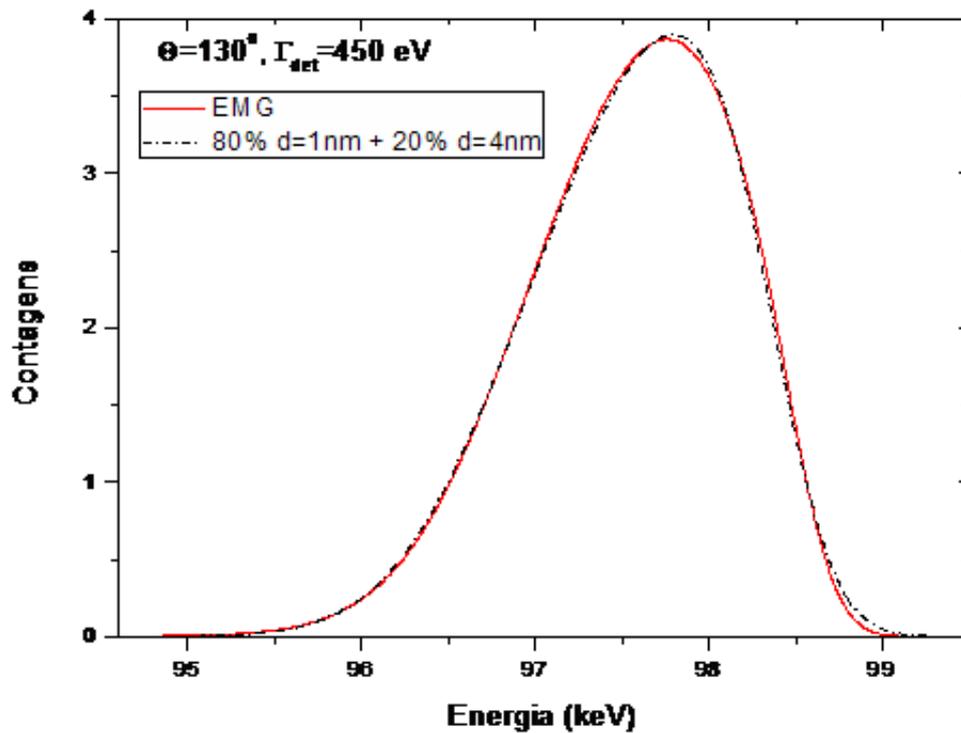


Figura 5.9: Ajuste com perda de energia gaussiana, do espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 1,0 nm de diâmetro, com $\Theta = 130^\circ$, supondo 80% de partículas com 1,5 nm de diâmetro e 20% de partículas com 4,0 nm de diâmetro.

tro simulado nessas condições continua ajustando o espectro EMG mesmo em diferentes ângulos de espalhamento, o que mostra que é possível simular o efeito da colisão única no espectro de MEIS considerando que uma fração das partículas da amostra tem diâmetro maior. *Isso mostra que para partículas com tamanho na ordem de 1 nm, o uso de perda de energia gaussiana para analisar o espectro de MEIS pode resultar em uma informação errada do tamanho e da distribuição de tamanhos das nanopartículas.*

Fazendo a mesma análise para uma amostra com nanopartículas esféricas de ouro de 5

nm de diâmetro com número médio de partículas por unidade de área $n_p = 2,26 \times 10^{-2} \frac{\text{part}}{\text{nm}^2}$, temos o espectro da figura 5.10. Podemos observar aqui uma menor diferença entre os

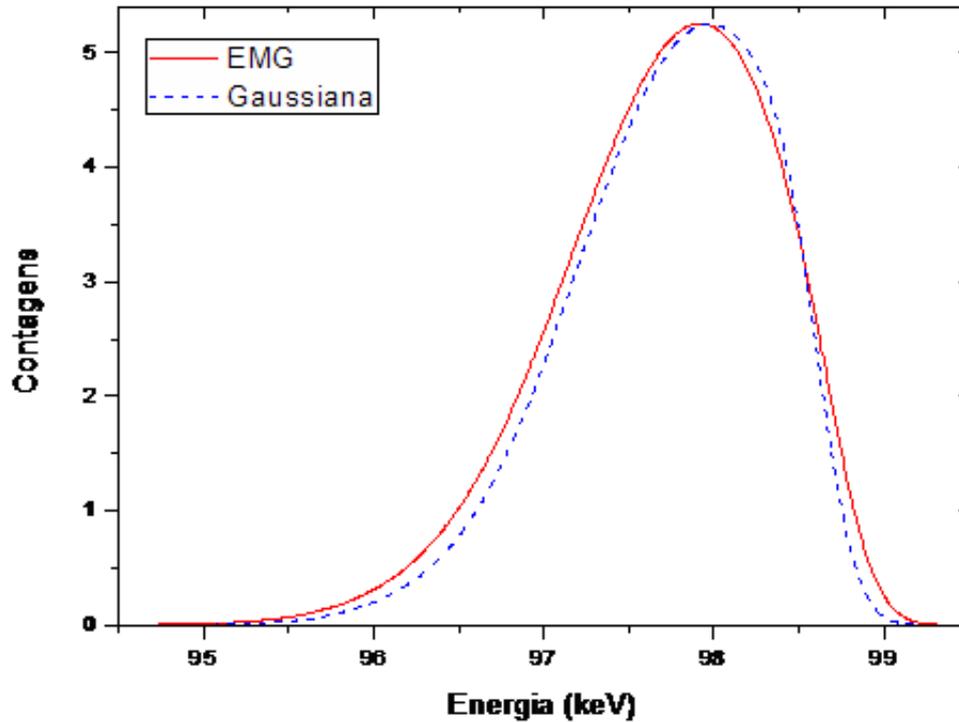


Figura 5.10: Espectros de MEIS com perda de energia gaussiana e EMG para uma amostra com $2,26 \times 10^{-2} \text{ nm}^{-2}$ partículas esféricas de ouro, normalizados à mesma altura

espectros das duas distribuições de perda de energia em relação à amostra com esferas de 1 nm de diâmetro.

Fazendo o ajuste com perda de energia gaussiana, obtemos o espectro da figura 5.11 com os parâmetros da tabela 5.3. Obtivemos esse ajuste aumentando o valor do straggling

	$\rho \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{\text{eV}}{\text{Å}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{\text{eV}^2}{\text{Å}} \right)$	$\sigma_0 (\text{eV})$	$\Gamma_{exp} (\text{eV})$
EMG	19,311	21,07	1850	257	400
Gaussiana	19,311	21,07	2500	-	625

Tabela 5.3: Parâmetros do ajuste do espectro de MEIS da figura 5.11

e do Γ_{exp} sem alterar outros parâmetros da simulação. O erro necessário no valor do straggling já não é tão absurdo quanto na amostra com nano partículas de 1 nm de diâmetro, e o Γ_{exp} mais elevado ainda é aceitável. Mantendo o straggling fixo em $1850 \text{ eV}^2/\text{Å}$, obtemos o ajuste da figura 5.12. Para obtermos o ajuste foi necessário alterar o Γ_{exp} para 500 eV e aumentar o diâmetro das nanopartículas para 5,2 nm o que mostra que o

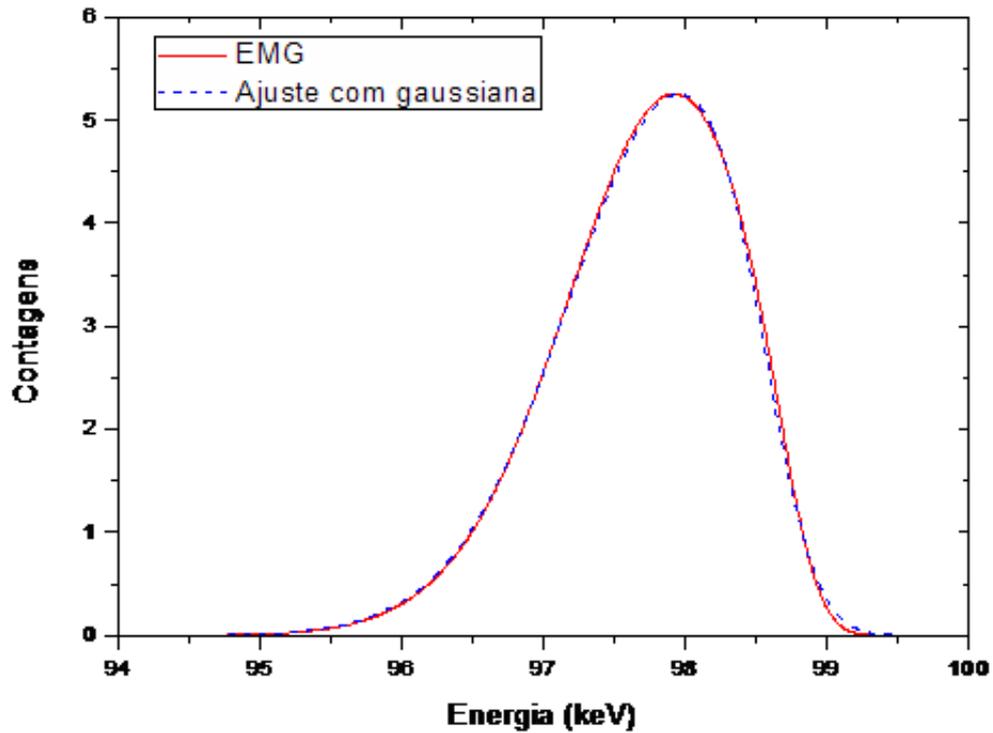


Figura 5.11: Ajuste com perda de energia gaussiana, do espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 5 nm de diâmetro, com feixe de 100 keV de H^+ e $\Theta = 115^\circ$

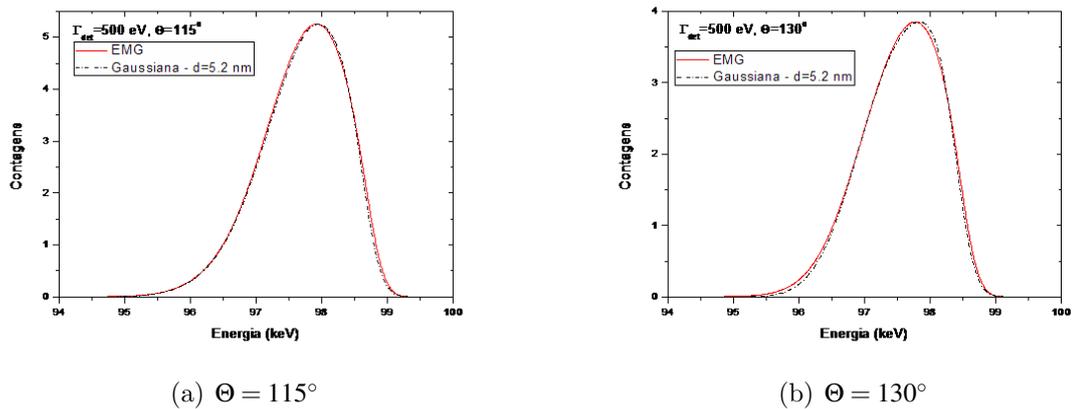


Figura 5.12: Ajuste com perda de energia gaussiana, do Espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 5,0 nm de diâmetro, supondo partículas com 5,2 nm de diâmetro.

uso de perda de energia gaussiana para analisar o espectro de MEIS de nanopartículas com tamanho médio de 5 nm pode levar a um erro na informação do tamanho das partículas.

Fazendo agora a mesma análise para uma amostra com nanopartículas esféricas de ouro de 10 nm de diâmetro com número médio de partículas por unidade de área $n_p =$

$4,44 \times 10^{-3} \frac{\text{part}}{\text{nm}^2}$, temos o espectro da figura 5.13. Podemos ver que praticamente não

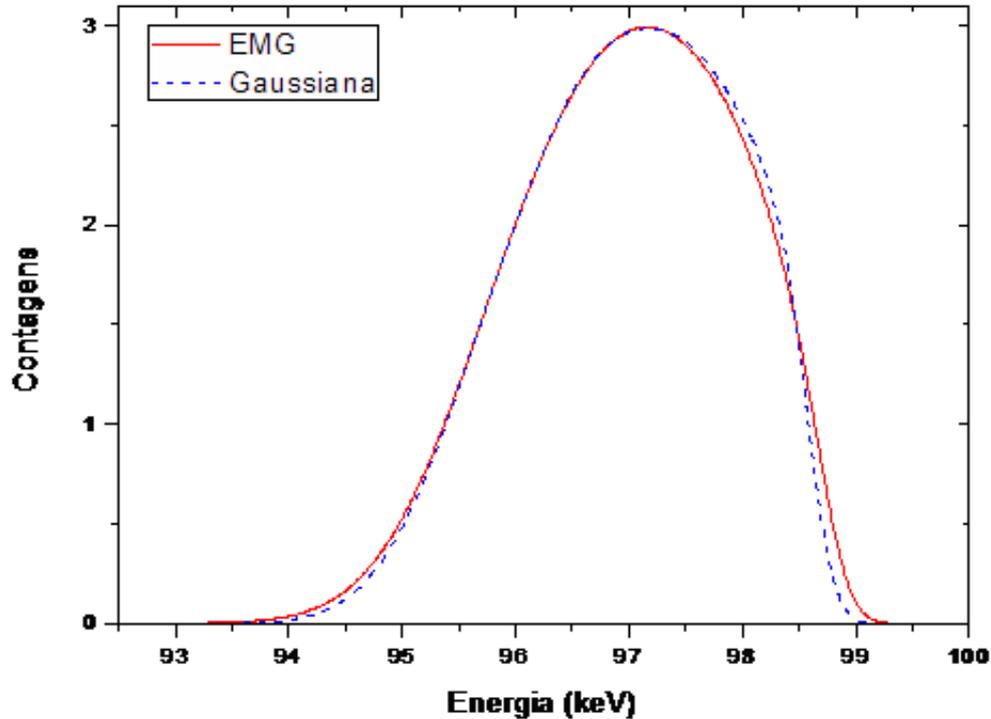


Figura 5.13: Espectros de MEIS com perda de energia gaussiana e EMG, para uma amostra com $4,44 \times 10^{-3} \text{ nm}^{-2}$ partículas esféricas de ouro, normalizados à mesma altura

existe diferença na região de menores energias. O ajuste para essa amostra é mostrado na figura 5.14. Para fazer esse ajuste foi necessário mudar o valor de Γ_{exp} de 400 eV para 570 eV, mas não foi necessário alterar o tamanho ou a densidade de partículas. Assim, é possível que, o uso de perda de energia gaussiana para a análise de nanopartículas com tamanho na ordem de 10 nm, não resulte em uma interpretação incorreta. Analisando esses 3 tamanhos de partícula, podemos notar que para nanopartículas com tamanho médio menor do que 10 nm o uso de perda de energia gaussiana pode induzir a um erro no tamanho ou na distribuição de tamanhos das nanopartículas. Esse erro diminui conforme o tamanho das nanopartículas aumenta. Porém, a diferença na subida do espectro entre as duas formas de linha parece aumentar com o tamanho das nanopartículas, causando uma maior incerteza na resolução experimental.

Isso pode ser visto na figura 3 do recente artigo [2] onde o autor, usando perda de energia gaussiana, conclui que as nanopartículas de Au sobre TiO_2 , têm forma esférica com 3,4 nm de diâmetro e não discos. Porém, reproduzindo essa simulação com perda de energia EMG, tanto as esferas como os discos ajustam corretamente os dados expe-

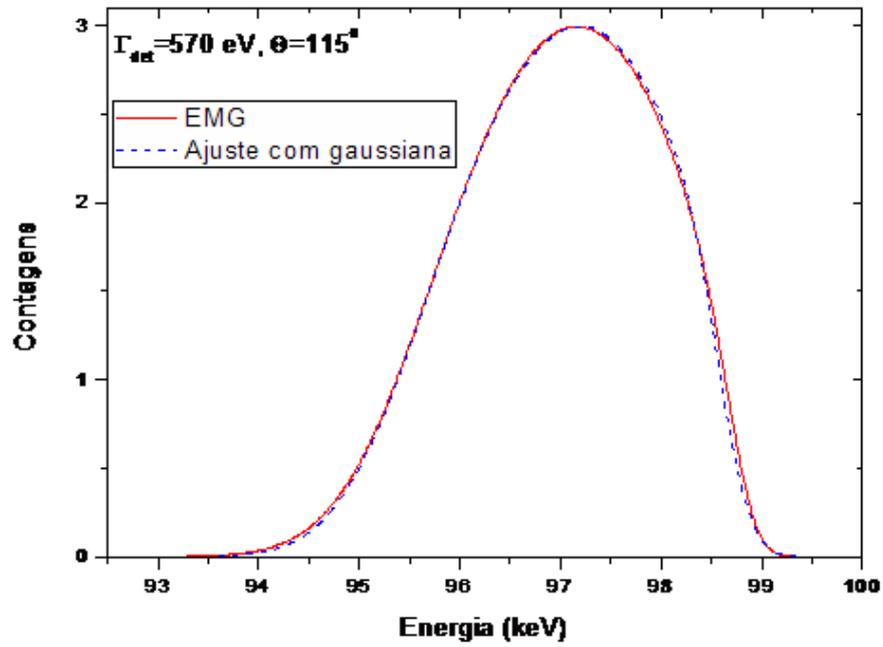
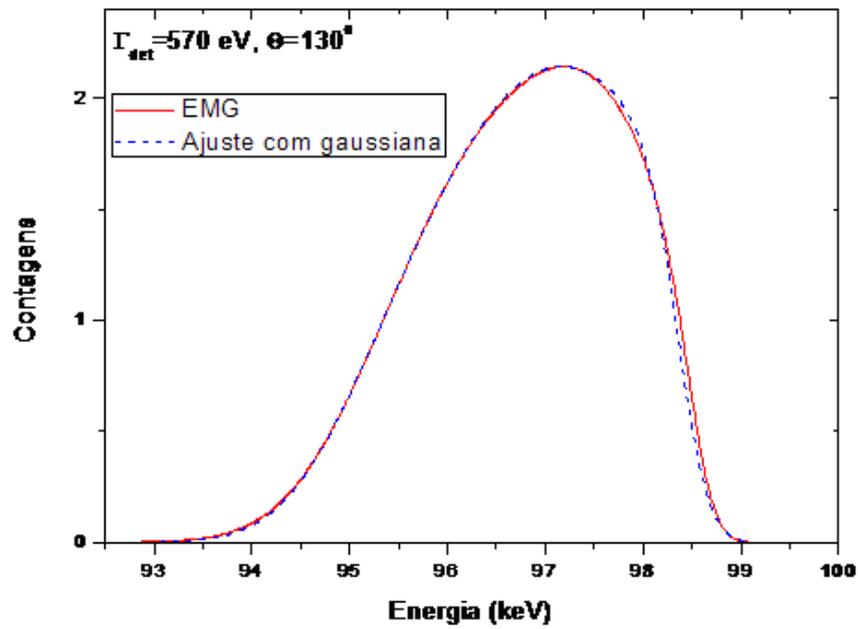
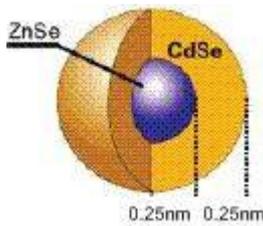
(a) $\Theta = 115^\circ$ (b) $\Theta = 130^\circ$

Figura 5.14: Ajuste com perda de energia gaussiana, do espectro de MEIS para nanopartículas esféricas de ouro com 10 nm de diâmetro.

rimentais. Apesar dessa figura estar incorreta, o autor fez a análise dos espectros em diferentes ângulos, conseguindo assim uma correta interpretação da geometria. Porém o uso de perda de energia gaussiana introduz uma incerteza na determinação das dimensões das nanoestruturas.

6 Perfilometria em Nanoestruturas

A principal vantagem do MEIS sobre outras técnicas de caracterização de nanoestruturas é a possibilidade de fazer perfilometria. Para testar essa capacidade, fizemos simulações com uma amostra esférica de ZnSe recoberta com CdSe. Nanocristais desse tipo são de grande interesse pelas suas propriedades ópticas [43]. Na medicina têm sido usados na detecção de vírus sincicial respiratório (VSR), através da sua luminosidade [44]. Na optoeletrônica esses cristais têm sido empregados na construção de diodos emissores de luz (LED) [45, 46, 47, 48, 49] podendo ser também usados como meio de ganho em um laser [50, 51].



Vamos supor uma esfera de ZnSe de 0,5 nm de diâmetro recoberta por 0,25 nm de CdSe (resultando em um diâmetro externo de 1 nm). Simulando o espectro de MEIS dessa amostra com feixe de 100 keV de He^+ (condição de feixe necessária para separar os espectros de Zn, Cd e Se), resolução experimental dada por $\Gamma_{exp} = 90 eV$ ($9 \times 10^{-4} E$ - melhor resolução existente hoje [2]) e os parâmetros da amostra dados na tabela 6.1,

	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{Å}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{Å}} \right)$		$\sigma_0 (eV)$
ZnSe	5,27	19,20	3519	Zn	252
CdSe	5,816	19,28	3318	Se	320
				Cd	354

Tabela 6.1: Parâmetros da simulação de 100 keV de He^+ para a amostra de ZnSe+CdSe. Parâmetros da simulação de espectros de MEIS para feixe de 100 keV de He^+ em amostra de ouro. Os valores para o $\frac{dE}{dx}$ foram obtidos do programa SRIM 2008 (www.srim.org) [26], os de $\frac{dW^2}{dx}$ foram obtidos de [37] e os de σ_0 foram obtidos pelo programa CasP [35].

obtemos o espectro mostrado na figura 6.1.

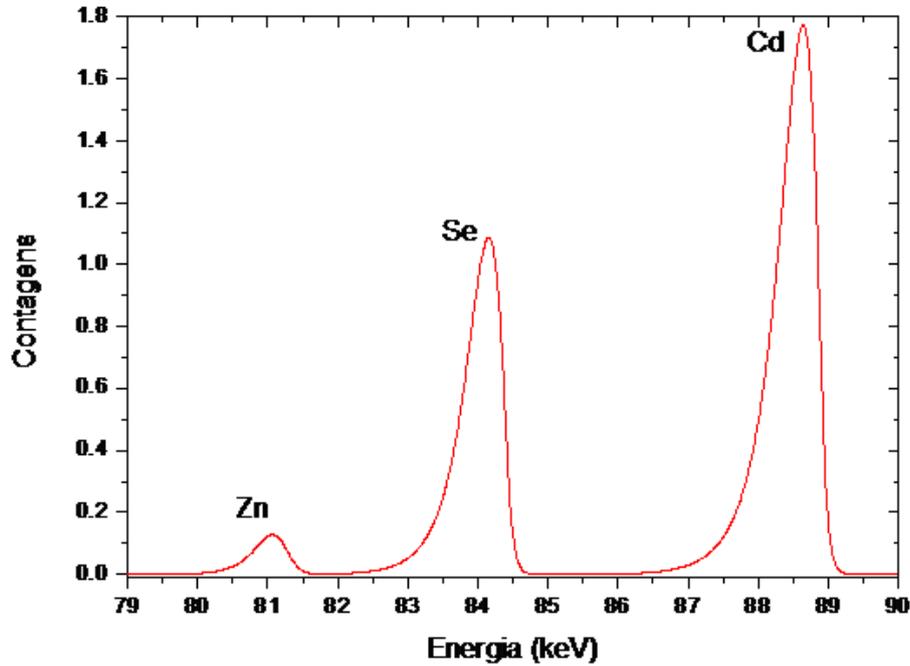


Figura 6.1: Espectro de MEIS para uma esfera de ZnSe de raio 0,25 nm recoberta por uma casca de 0,26 nm de CdSe

A partir desse espectro podemos obter aproximadamente a concentração relativa dos elementos presentes na amostra através da equação¹

$$x_i = \frac{A_i Z_j^2}{A_j Z_i^2} x_j \quad (6.1)$$

onde A_i é a área do espectro de contagens por energia referente ao elemento i . Assim temos $x_{Zn} = 0,14x_{Se}$ e $x_{Cd} = 0,87x_{Se}$ e normalizando obtemos a estequiometria $x_{Se} = 0,50$, $x_{Zn} = 0,07$ e $x_{Cd} = 0,43$. Supondo que esse espectro tenha sido obtido experimentalmente e que se saiba por microscopia a forma e o tamanho externos da partícula, vamos tentar ajustá-lo supondo uma esfera homogênea contendo Zn, Cd e Se com a estequiometria calculada acima. O melhor ajuste é obtido com os parâmetros da tabela 6.2, e o ajuste para $\Theta = 135^\circ$ é mostrado na figura 6.2.

	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{Å}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{Å}} \right)$
CdZnSe	5,543	18,26	3400

Tabela 6.2: Parâmetros para a simulação do espectro de MEIS da amostra $Zn_{0,14}Cd_{0,87}Se_{0,5}$

¹equação válida para seção de choque de Rutherford

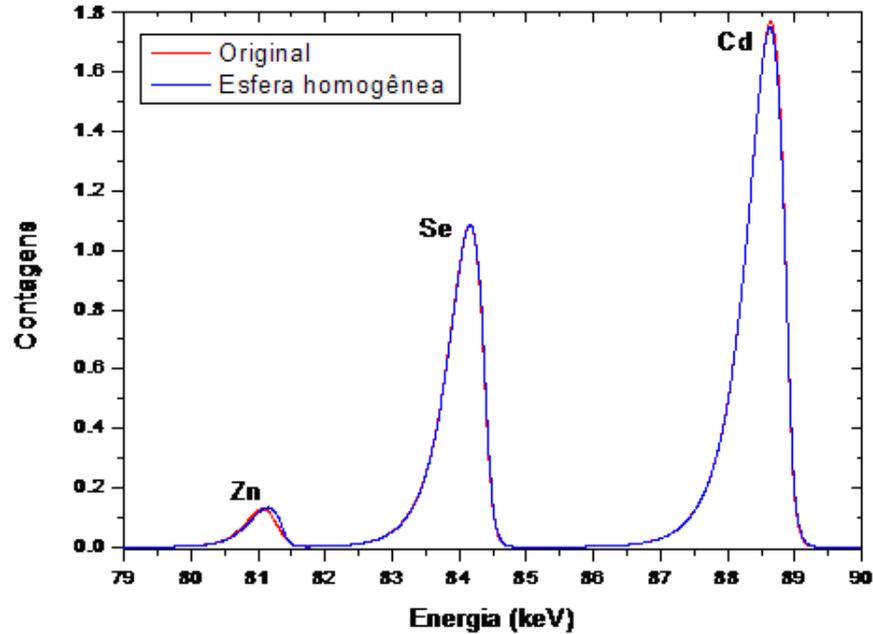


Figura 6.2: Ajuste do espectro de MEIS de uma esfera homogênea de ZnCdSe com o espectro da esfera em camadas ZnSe+CdSe

Podemos ver nesse espectro que o pico do Zn não ajusta corretamente, havendo um deslocamento em energia indicando que o elemento Zn não está presente na superfície da amostra, como podemos ver em detalhes na figura 6.3. Isso mostra que a técnica é capaz de perceber pequenas diferenças na composição elementar de nanoestruturas. Vimos no capítulo 5 que para analisar o espectro de MEIS para nanoestruturas dessa ordem de grandeza é indispensável considerar os efeitos da colisão única na forma de linha da perda de energia. Vamos investigar as consequências de analisar esse espectro pelo método convencional, supondo perda de energia gaussiana. Repetindo o ajuste feito anteriormente com a esfera homogênea, o melhor ajuste é obtido com os parâmetros da tabela 6.3 e o espectro da figura 6.4.

	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{Å}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{Å}} \right)$
CdZnSe	5,543	18,26	20000

Tabela 6.3: Parâmetros da amostra $Zn_{0,14}Cd_{0,87}Se_{0,5}$ para perda de energia gaussiana

Nesse caso não conseguimos um ajuste satisfatório em nenhum dos elementos, mas ainda podemos ver o deslocamento em energia no sinal do Zn. Para fazer esse ajuste foi necessário usar um valor não realista para o straggling para compensar o efeito da assimetria na distribuição de perda de energia. Fazendo a análise gaussiana para amostra em

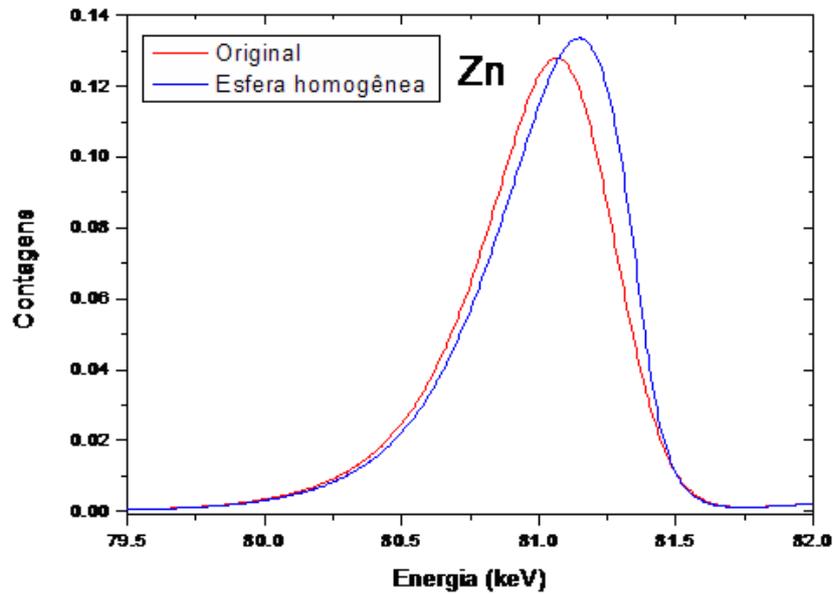


Figura 6.3: Ajuste do pico do Zn, supondo esfera homogênea

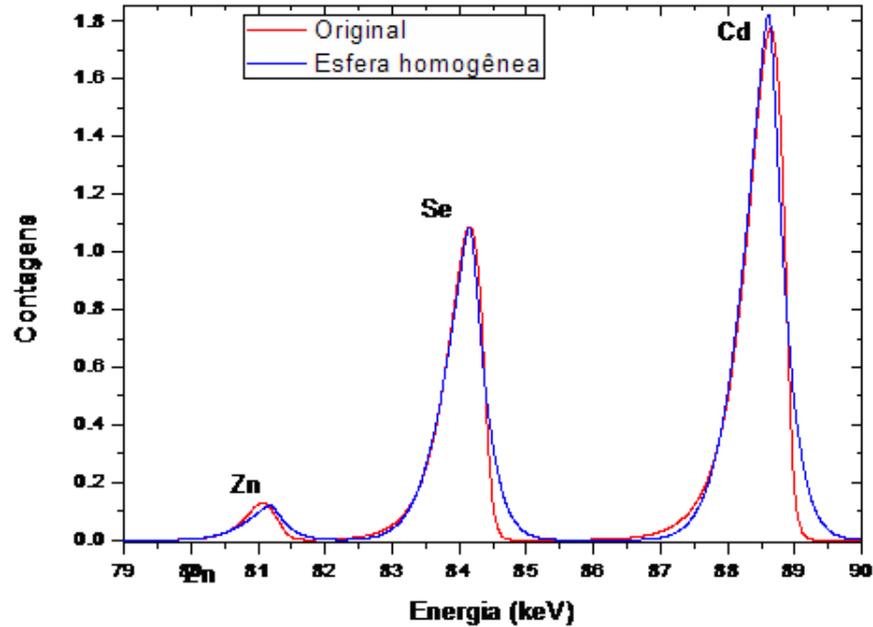


Figura 6.4: Ajuste do espectro de uma esfera homogênea de ZnCdSe, usando perda de energia gaussiana, com o espectro da esfera em camadas ZnSe+CdSe

camadas, não foi possível fazer o ajuste com o espectro original preservando o tamanho da partícula e a estequiometria. A maneira encontrada de obter um ajuste mantendo o diâmetro externo da partícula e as concentrações elementares foi supor que a amostra

consiste de uma casca esférica com 0,035 nm de espessura de ZnSe, com um diâmetro interno (vazio) de 0,610 nm, coberta por uma casca esférica externa com 0,160 nm de espessura de CdSe. Dessa forma foi obtido o espectro da figura 6.5. O ajuste também não

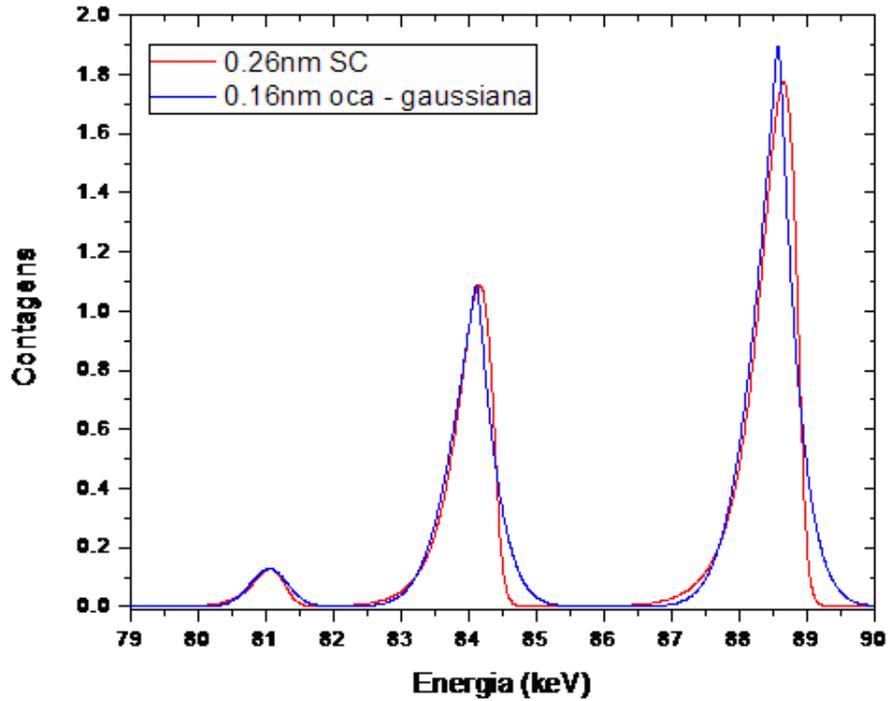


Figura 6.5: Ajuste de espectro da amostra ZnSe coberta com CdSe, usando perda de energia gaussiana. Para manter o diâmetro externo e as concentrações elementares, foi necessário supor uma esfera oca de ZnSe com diâmetro interno $d = 0,610$ nm.

foi satisfatório, assim como no caso da esfera homogênea da figura 6.4. Na figura 6.6 mostramos a mesma simulação para $\Theta = 120^\circ$. O ajuste com uma geometria diferente, nesse caso a esfera oca de ZnSe+CdSe, não se mantém para diferentes ângulos, de acordo com o que vimos no capítulo 4.3. Podemos concluir que *não é possível usar perda de energia gaussiana para determinar diferenças em concentrações elementares nessa amostra.*

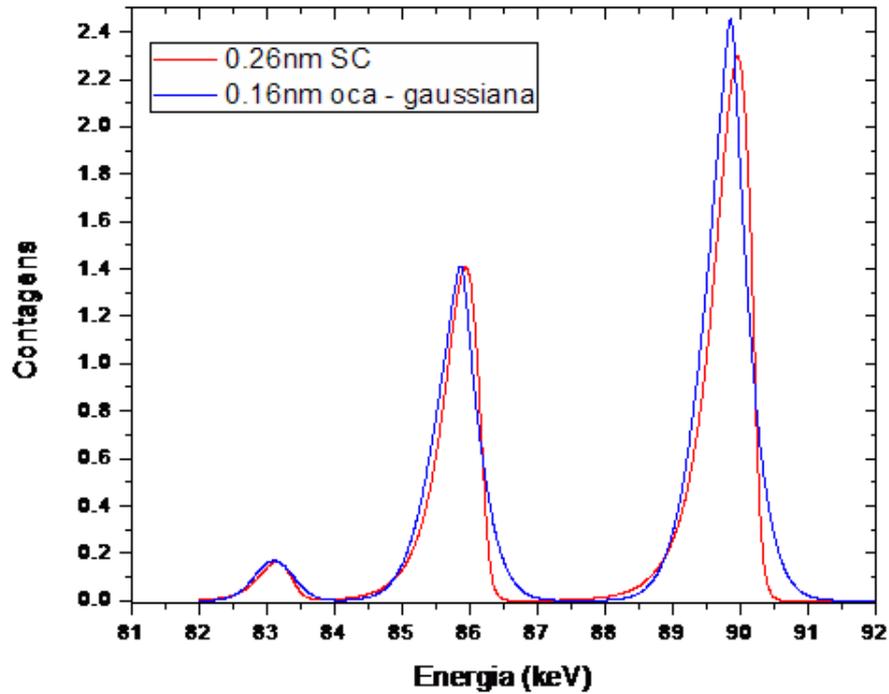


Figura 6.6: Ajuste de espectro da amostra ZnSe coberta com CdSe, usando perda de energia gaussiana, para $\Theta = 120^\circ$, com os mesmos parâmetros da figura 6.5

Vamos fazer a mesma análise para uma nanopartícula maior, com 10 nm de diâmetro total. Temos assim uma esfera de ZnSe com 5 nm de diâmetro coberta por uma casca esférica de CdSe com 2,5 nm de espessura. Para evitar a sobreposição dos espectros de Zn, Se e Cd usamos um feixe de 160 keV de He^+ com os parâmetros da tabela 6.4. O

	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{Å}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{Å}} \right)$		$\sigma_0 (eV)$
ZnSe	5,27	24,02	4448	Zn	225
CdSe	5,816	24,33	4194	Se	267
				Cd	280

Tabela 6.4: Parâmetros da simulação de He^+ na amostra de ZnSe+CdSe, $d = 10$ nm (os valores de σ_0 foram obtidos pelo programa CasP [35]).

espectro obtido é mostrado na figura 6.7 e o ajuste supondo esfera homogênea, feito com os parâmetros da tabela 6.5, é mostrado na figura 6.8

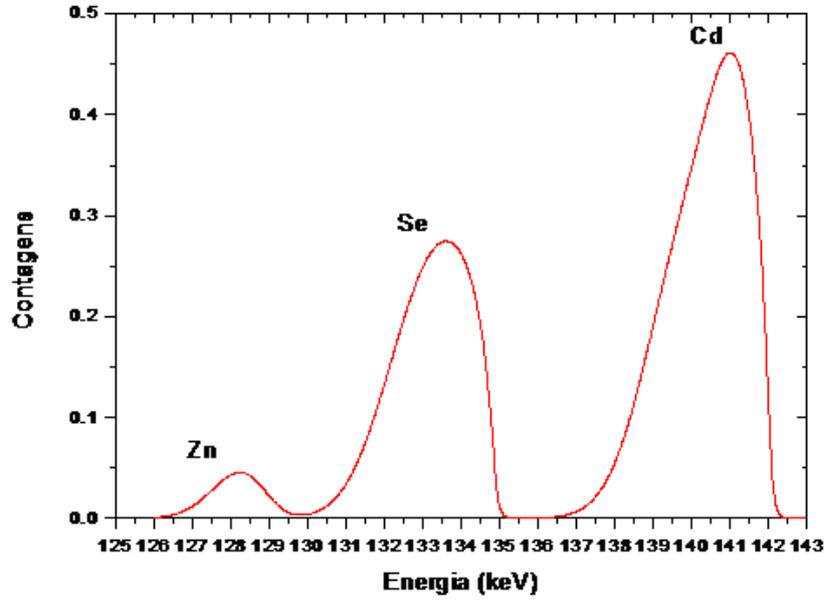


Figura 6.7: Espectro de MEIS para uma esfera de ZnSe de raio 2,5 nm recoberta por uma casca de 2,5 nm de CdSe

	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{\AA}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{\AA}} \right)$
CdZnSe	5,543	23,52	4300

Tabela 6.5: Parâmetros da amostra $Zn_{0,14}Cd_{0,87}Se_{0,5}$

Nesse caso temos uma grande diferença no pico de Zn, sendo que na esfera homogênea há superposição do espectro do Zn com o do Se, o que mostra que *camadas com espessura na ordem de 2,5 nm podem ser resolvidas com a técnica MEIS*.

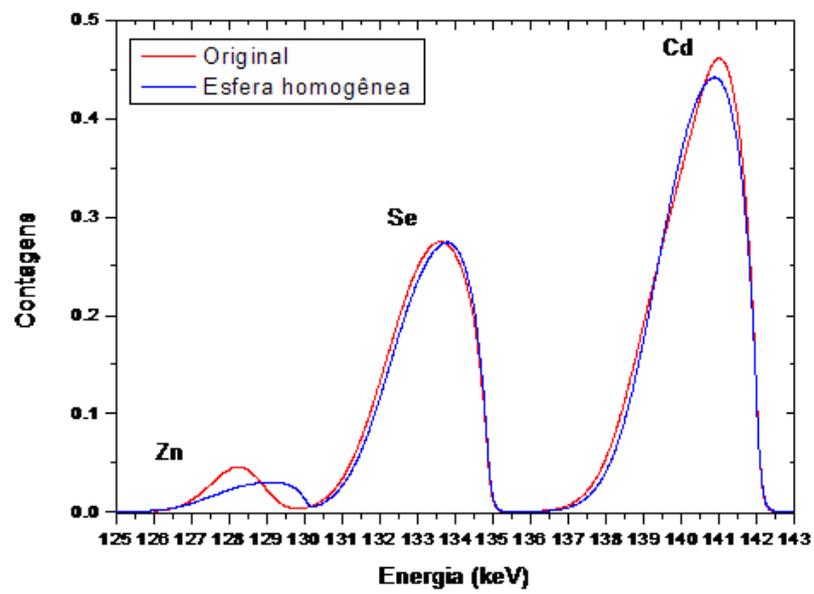


Figura 6.8: Ajuste do espectro de uma esfera homogênea de ZnCdSe, com o espectro da esfera em camadas ZnSe+CdSe

7 *Medidas*

Nosso método de análise já é utilizado em alguns trabalhos de pesquisa na caracterização de filmes finos usando perda de energia EMG (ver apêndice B). Nesse capítulo, trataremos dos procedimentos experimentais das medidas de MEIS em amostras com nanopartículas e utilizaremos o método para a caracterização de nanopartículas esféricas de ouro.

7.1 Preparação das Amostras

Nas amostras contendo nanoestruturas crescidas na superfície do substrato, não fizemos nenhum tipo de limpeza sobre a superfície a fim de evitar danos às nanoestruturas. A amostra foi então fixada no porta amostras que foi carregado para a pré-câmara do equipamento de MEIS, que foi evacuada a uma pressão $\simeq 10^{-7}$ mbar, para ser posteriormente carregada para a câmara principal onde a medida é realizada. Nas nossas medidas trabalhamos com pressão $\simeq 10^{-8}$ mbar na câmara principal, no regime de alto vácuo. Cabe salientar que em medidas de MEIS para estudo de superfícies é necessário UHV, que corresponde a pressões menores do que 10^{-9} mbar (tipicamente menores de 10^{-10} mbar para estudos de superfícies por MEIS).

7.2 Procedimentos Experimentais

AS medidas foram feitas no equipamento de MEIS do Laboratório de implantação Iônica do IF-UFRGS. Utilizamos um feixe de H^+ a 100 keV com uma corrente de aproximadamente 7 nA incidente na direção normal à superfície da amostra ($\theta_1 = 0^\circ$) sendo detectado no intervalo de ângulos de espalhamento de $108^\circ - 132^\circ$. A medida é controlada pelo software MeiX desenvolvido no IF-UFRGS. Nesse software, indicamos a contagem de íons para a medida e o número de janelas necessárias para cobrir o intervalo desejado de energias. Cada janela corresponde a uma tensão aplicada no TEA responsável por um intervalo correspondente em energia (120 canais). Após medir uma janela o programa

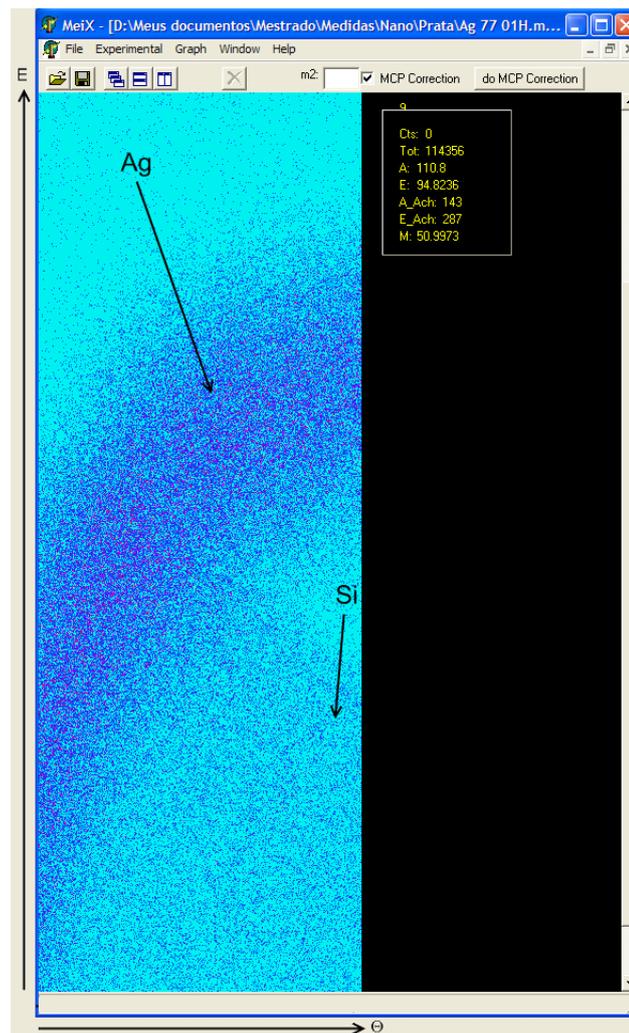


Figura 7.1: Espectro de nanopartículas esféricas de prata enterradas em óxido de silício.

ajusta a tensão no TEA para medir a janela seguinte até varrer todo o intervalo. A cada janela concluída o software mostra o espectro obtido até o momento. No final é gerado um espectro de contagens por ângulo e energia como mostrado na figura 7.1. Nessa figura podemos ver o espectro da prata, devido a nanopartículas esféricas enterradas, e o sinal do silício da superfície. A cada 5 minutos de medida a amostra é deslocada para mudar o ponto de incidência do feixe sobre a mesma, evitando danos na amostra que possam distorcer o espectro. O espectro com 10000 contagens é gerado várias vezes com os mesmos parâmetros e posteriormente esses espectros são somados para obter um grande número de contagens. A partir do espectro 3D, podemos selecionar um ângulo e a partir dele gerar o espectro de contagens por energia, que será então analisado com o programa PowerMeis. Para obter maior estatística no espectro de energias, somamos um pequeno intervalo de canais de ângulo em torno do ângulo de interesse, fazendo uma correção de fator cinemático (K), devido à dependência angular do mesmo (equação 3.11), para esses canais. Para

ângulos diferentes, íons espalhados a uma mesma posição percorrerão diferentes distâncias dentro da amostra. Para filmes é possível fazer uma correção da diferença de caminho, pois cada canal em energia corresponde a uma profundidade. Para nanoestruturas não é possível fazer essa correção, portanto a soma de canais em ângulo deve ser feita em um intervalo pequeno de ângulos para evitar distorção devido à diferença de caminho. Nos nossos espectros utilizamos um intervalo de 8 canais = $0,64^\circ$.

7.3 Estudo de Nanopartículas Esféricas de Ouro

Nesse capítulo vamos estudar a caracterização de nanopartículas ouro. A amostra é obtida por multicamadas de polieletrólitos fracos, através de interações eletrostáticas, onde uma monocamada de nanopartículas de ouro é depositada na superfície desse filme. A difusão ou adsorção dessas partículas é controlada pelo pH da solução de ouro. A construção da amostra é obtida da seguinte maneira: o substrato, nesse caso de silício, é imerso em uma solução catiônica, visto que sua superfície está carregada negativamente após o processo de limpeza. O polycation utilizado foi *poly(allylaminehydrochloride)* (PAH), e a concentração foi de 10 mmol/L, com pH = 3,5. Após, o substrato passou por três lavagens de água para retirar o excesso do polycation, sendo então imerso em uma solução aniônica. Nesse caso, o poliânion usado foi *poly(acrylic acid)* (PAA), com concentração de 10 mmol/L e pH = 3,5. Novamente o substrato passa por três lavagens de água para retirar o excesso do poliânion, sendo imerso novamente na solução catiônica. Esse processo se repete 40 vezes e temos assim multicamadas por interação eletrostática de polieletrólitos fracos, intercalando o polycation e o poliânion, ou seja, a cada exposição da amostra a um polieletrólito, uma camada do material é formada por interação eletrostática. Após a montagem deste filme, o substrato foi imerso em uma solução coloidal de nanopartículas de ouro com pH = 3,0. As nanopartículas de ouro foram sintetizadas a partir de uma solução de 5 mmol de HAuCl_4 diluída em 100 mL de H_2O . 10 mL dessa solução é misturada a 180 mL de H_2O e aquecida até a ebulição (100°C) sob agitação constante. Após é adicionado 10 mL de uma solução 0,5% em peso de citrato de sódio, o qual é o agente redutor, e após alguns minutos observe-se a solução mudar de leve amarelado para azul e finalmente adquirir a coloração vermelha, indicando a redução dessas partículas. A amostra é imersa nessa solução e as nanopartículas são adsorvidas na superfície do filme. Com o pH de 3,0 da solução de ouro é possível formar uma monocamada das nanopartículas na superfície do filme de polieletrólitos, enquanto que com pH de 6,0 há difusão das

nanopartículas através do filme¹.

A imagem de microscopia dessa amostra com a respectiva distribuição de tamanhos é mostrada na figura 7.2. Fizemos a medida de MEIS dessa amostra com os parâmetros

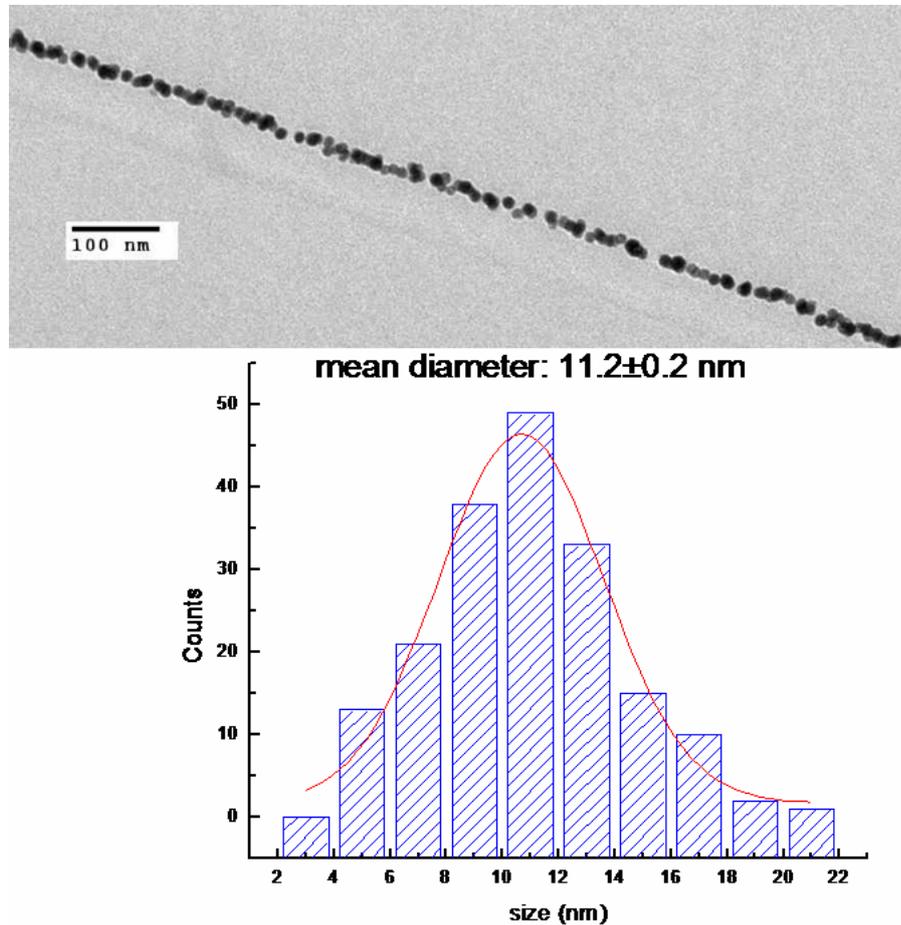


Figura 7.2: (Imagem fornecida pela Dra. Giovanna Machado) Caracterização por TEM da amostra [(PAH/PAA)_{3,5}]₂₀+Au, pH=3,0

da tabela 7.1 obtendo o espectro da figura 7.3. A partir desse espectro 3D, geramos o

Íon	E_0 (keV)	Contagens	Corrente (nA)
H+	100	3×10^4	7

Tabela 7.1: Parâmetros das medidas de MEIS da amostra [(PAH/PAA)_{3,5}]₂₀+Au, pH=3,0

espectro de energias para 112° , 120° e 128° para os quais fizemos a análise com o uso do programa PowerMeis.

¹Pesquisa ainda em desenvolvimento por Giovanna Machado (UCS), Robert Cohen (MIT), Marisa Beppu (UNICAMP), Leonardo Miotti e Liane Rossi (USP).

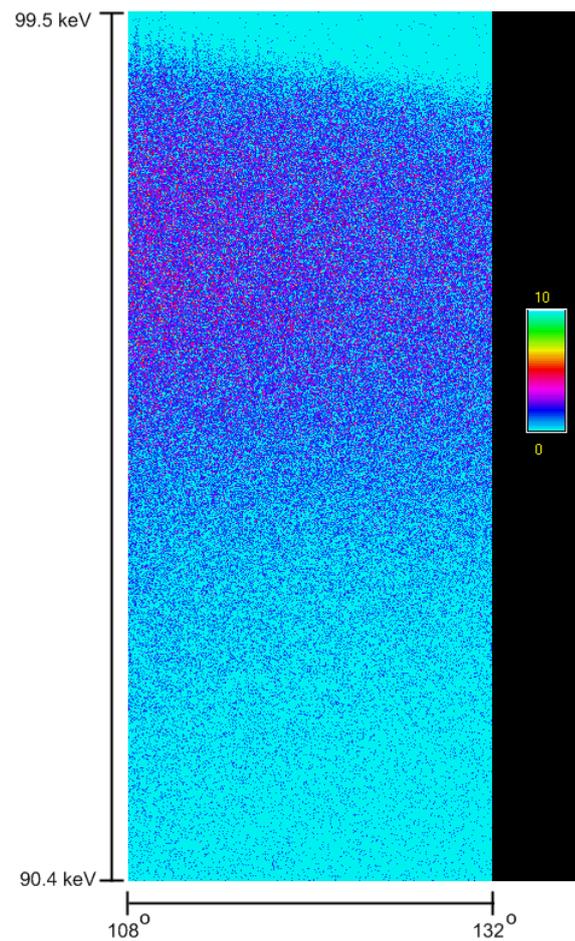


Figura 7.3: Espectro de MEIS da amostra [(PAH/PAA)3,5]20+Au pH=3.0

Fizemos o ajuste do espectro experimental para 120° para nanopartículas de ouro com a distribuição de tamanhos da figura 7.2 e repetimos esse ajuste supondo que a amostra fosse um filme. O melhor ajuste em 120° foi obtido através dos parâmetros da tabela 7.2 e a espessura obtida para o filme foi de 5,9 nm.

	$\rho \left(\frac{g}{cm^3} \right)$	$\frac{dE}{dx} \left(\frac{eV}{\text{\AA}} \right)$	$\frac{dW^2}{dx} \left(\frac{eV^2}{\text{\AA}} \right)$	$\sigma_0 (eV)$	$FWHM_{det} (eV)$
Nanopartículas	19,311	21,07	1850	257	400
Filme	19,311	21,07	10000	257	900

Tabela 7.2: Parâmetros do ajuste do espectro de MEIS da amostra [(PAH/PAA)3,5]20+Au pH=3,0

O resultado é mostrado na figura 7.4. Para obter o melhor ajuste para o filme, foi

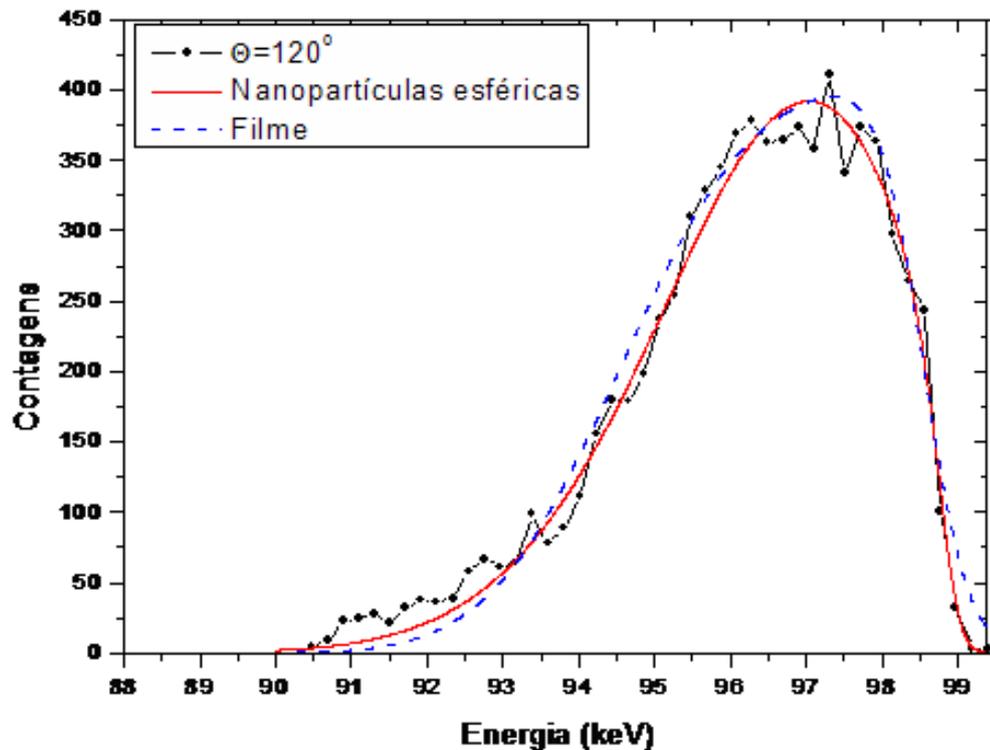
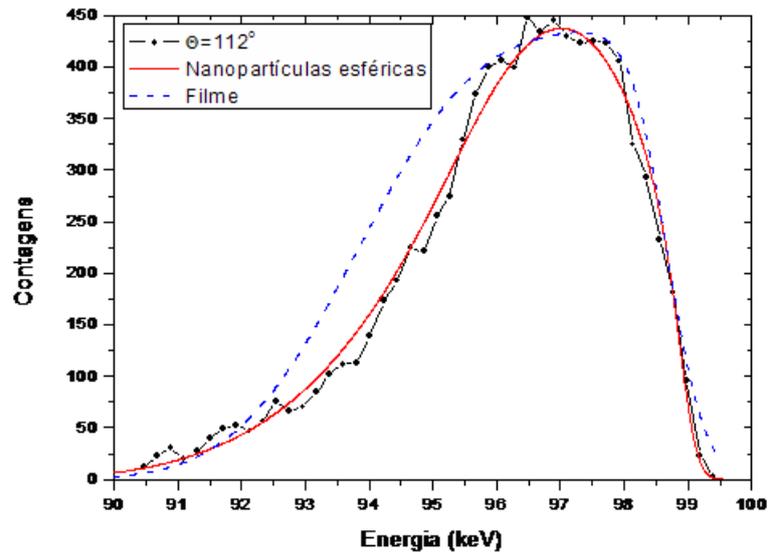
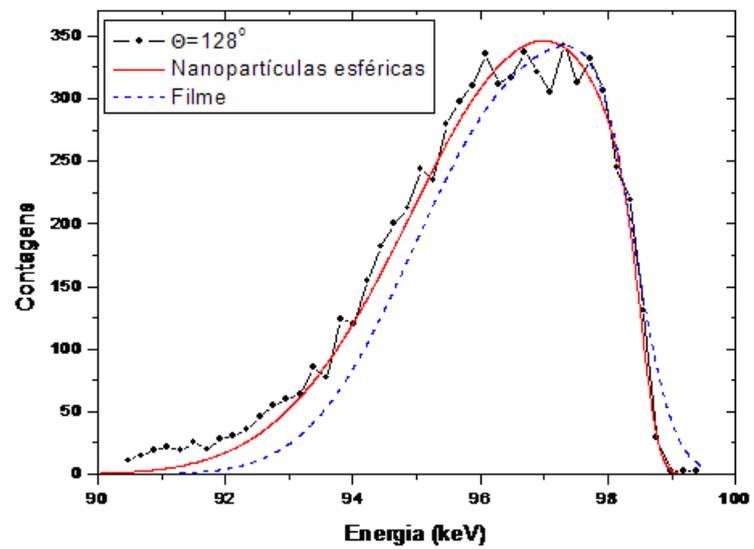


Figura 7.4: Ajuste de espectro da amostra [(PAH/PAA)3,5]20+Au pH=3,0 em 120°

necessário reduzir a resolução do detector e utilizar um valor não realista de straggling. Na figura 7.5 reproduzimos esse ajuste com os mesmos parâmetros em diferentes ângulos de espalhamento. Podemos observar que a simulação com as nanopartículas de ouro preserva o ajuste com o espectro experimental em todos os ângulos, mas a simulação do filme não. Na figura 7.5 (a) podemos ver que para ajustar o espectro do filme de ouro em ângulos de espalhamento mais rasantes seria necessário reduzir a espessura do filme na simulação, enquanto que em maiores ângulos de espalhamento, como na figura 7.5 (b), seria necessário aumentar essa espessura.

(a) $\Theta = 112^\circ$ (b) $\Theta = 128^\circ$ Figura 7.5: Ajuste de espectro da amostra [(PAH/PAA)3,5]20+Au pH=3,0 em 112° e 128°

8 *Conclusões*

No presente trabalho fizemos um estudo das potencialidades da técnica MEIS em caracterizar nanoestruturas. Para isso desenvolvemos o software PowerMeis para simulação de espectros. O PowerMeis trabalha com amostras nanoestruturadas que podem conter várias geometrias e tamanhos, levando em conta as distribuições de tamanhos e a densidade de nanopartículas, e é capaz de gerar tanto o espectro tridimensional, que permite acompanhar o comportamento angular do espectro de energia, quanto o espectro bidimensional de contagens por energia.

Através do PowerMeis fizemos inicialmente um estudo das características da análise de nanoestruturas tridimensionais em relação a análise de nanoestruturas unidimensionais (filmes ultra-finos). Mostramos que há significativas diferenças tanto nos espectros desses dois tipos de amostra quanto nos espectros de amostras com nanopartículas de diferentes geometrias. Essas diferenças estão associadas à diferença na distância percorrida pelos íons em cada material. Na análise de nanoestruturas tridimensionais existem três novas propriedades que devem ser avaliadas: a geometria das nanoestruturas, a distribuição de tamanhos e a densidade média de nanoestruturas por unidade de área.

A distribuição de tamanhos das nanoestruturas causa um alargamento na descida do espectro de MEIS, devido a um aumento no *straggling*, e essa deformação no espectro não depende do ângulo de espalhamento. O aumento na densidade média de nanoestruturas por unidade de área também causa um alargamento no espectro alterando sua inclinação principalmente na descida mas essa deformação se deve a efeitos de vizinhança e portanto depende do ângulo de espalhamento, sendo mais acentuada para ângulos de incidência ou detecção rasantes. Os efeitos de geometria das nanoestruturas se devem ao fato de que a probabilidade de um íon do feixe percorrer uma determinada distância na entrada e na saída ao atravessar a nanoestrutura depende da forma geométrica da mesma e das direções de incidência e de detecção do íon. Cada geometria, com uma determinada direção de incidência e de detecção dos íons, terá um espectro bem característico. Mostramos que é possível identificar a geometria das nanoestruturas através do espectro de MEIS se avaliarmos o espectro tridimensional de contagens por energia e ângulo. Entretanto, para

amostras com alta densidade de nanoestruturas, todos os espectros se aproximam do espectro de um filme para ângulos de espalhamento com direção mais rasante, e nesse caso fica mais difícil identificar a geometria. Concluímos que ao tentar determinar uma geometria (ou concentrações de diferentes geometrias) de nanoestruturas através do ajuste do espectro de MEIS, deve-se confirmar esse ajuste em diferentes ângulos de espalhamento.

Também fizemos um estudo da validade da análise de amostras nanoestruturadas utilizando perda de energia gaussiana. Verificamos que para nanoestruturas com diâmetro médio abaixo de 10 nm, a análise do espectro de MEIS com perda de energia gaussiana pode levar a conclusões erradas, portanto a perda de energia gaussiana falha na análise de nanoestruturas nessa ordem de tamanho. Para diâmetros médios acima de 10 nm conseguimos usar perda de energia gaussiana admitindo uma pequena variação em outros parâmetros, como straggling e resolução do detector.

Outro aspecto que tratamos nesse trabalho é a capacidade da técnica em fazer perfil de profundidade dentro das nanoestruturas, o que em geral não é possível com outras técnicas de caracterização. Verificamos através de simulações que a técnica MEIS consegue resolver uma variação na ordem de 2,5 nm na composição elementar de uma nanopartícula, sendo capaz de perceber variações muito pequenas na ordem de 0,25 nm.

Finalmente, utilizamos o nosso método na caracterização de nanoestruturas esféricas de ouro com diâmetro médio de 11 nm. Através da análise do espectro de MEIS, obtivemos o melhor ajuste com a distribuição de tamanhos obtidas nas imagens de microscopia. Além disso demonstramos que se essa amostra fosse tratada como um filme, considerando apenas um ângulo de espalhamento, obteríamos um valor incorreto para a sua espessura. Ao analisar em mais de um ângulo pode-se concluir que não é possível tratar essa amostra como um filme.

Perspectivas

Na sequência desse trabalho vamos concluir o software PowerMeis para nanoestruturas tridimensionais disponibilizando-o para uso, incluindo a possibilidade de fazer ajuste de espectros 3D. Além disso utilizaremos nossa técnica no estudo de propriedades estruturais de nanocristais semicondutores compostos, em conjunto com as técnicas NRA e TEM.

APÊNDICE A -- Programa PowerMeis

Baseado no algoritmo para simulação de MEIS para nanoestruturas discutido no capítulo 3, desenvolvemos o software PowerMeis. Nas simulações existentes para nanoestruturas estas têm geometrias cujas superfícies possam ser descritas analiticamente como esferas parciais e discos [1, 2]. O PowerMeis foi desenvolvido para trabalhar com qualquer forma de nanoestruturas, inclusive multicamadas, podendo gerar tanto o espectro 3D (contagens por ângulo e energia), como obtido na medida de MEIS, quanto o espectro normal de energias discriminando o espectro devido a cada elemento da amostra.

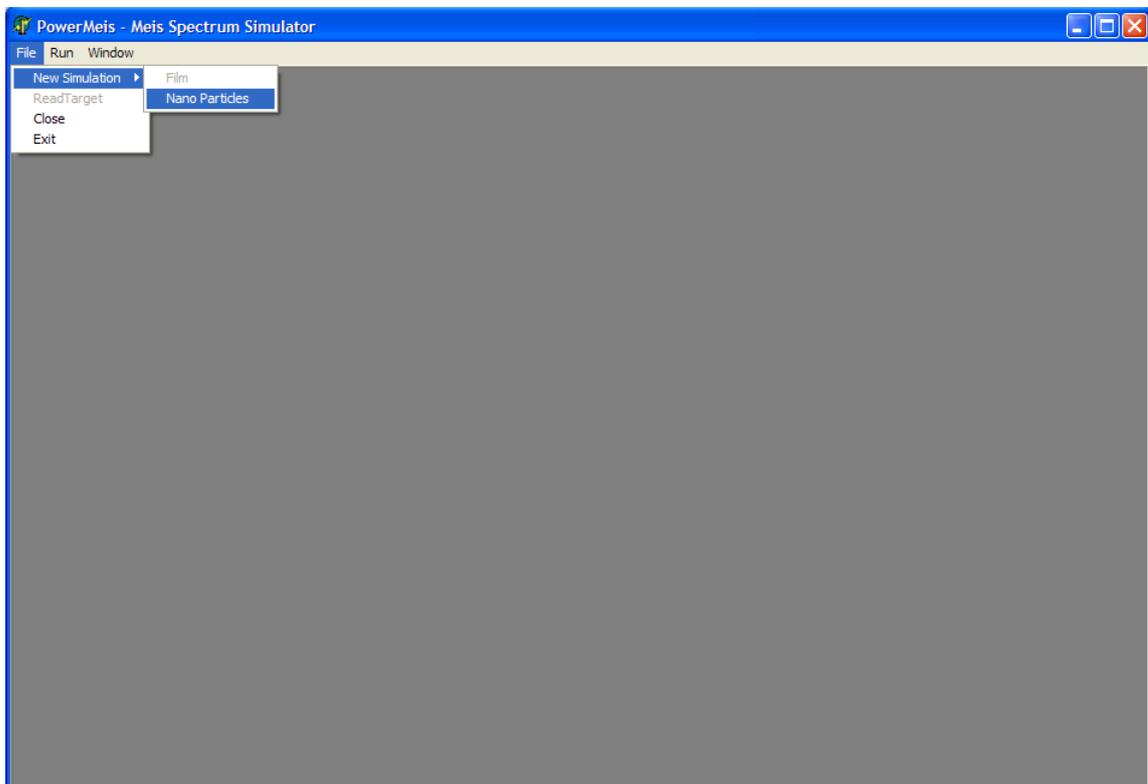


Figura A.1: Tela inicial do programa PowerMeis

A.1 Descrição da Amostra

Para descrever a amostra que queremos simular, é necessário informar os seguintes parâmetros¹:

1. **composições** - deve-se listar todas as composições elementares presentes na amostra, informando para cada uma delas:
 - **nome** - nome que identifica a composição, por exemplo "óxido de silício"
 - ρ - a densidade atômica da composição, em $\frac{g}{cm^3}$
 - $\frac{dE}{dx}(E_0)$ - a perda de energia dentro da composição no caminho de entrada do feixe em $\frac{eV}{\text{Å}}$
 - $\frac{dW^2}{dx}(E_0)$ - o stragglng dentro da composição em $\frac{eV^2}{\text{Å}}$
2. **elementos** - os elementos presentes em cada composição devem ser relacionados com os seguintes dados:
 - Z_i - número atômico
 - M_i - massa atômica em *a.m.u.*
 - x_i - fração do elemento na composição
 - σ_0 - desvio padrão para colisão única
 - **nome** - nome do elemento que aparecerá no gráfico, por exemplo se houverem dois isótopos do mesmo elemento, podemos diferenciá-los no espectro
3. **perda de energia e stragglng na saída do feixe** - para cada composição j devemos relacionar uma perda de energia $[\frac{dE}{dx}(K_iE_0)]_j$ e um stragglng $[\frac{dW^2}{dx}(K_iE_0)]_j$ referente à saída do íon após espalhamento em cada elemento i existente na amostra. Por exemplo, um íon H^+ inicialmente com 100keV atravessando um cubo na amostra composto por Au após ser espalhado à 135° em um átomo de Si teria $\frac{dE}{dx} = 20,61 \frac{eV}{\text{Å}}$ e após espalhado em um átomo de O teria $\frac{dE}{dx} = 20,03 \frac{eV}{\text{Å}}$
4. **geometrias** - as geometrias presentes na amostra com os dados:
 - **descrição** - descrição da geometria
 - **peso** - peso estatístico da geometria

¹Essa rotina ainda está em fase de implementação. No desenvolvimento desse trabalho as descrições das amostras utilizadas foram geradas por rotinas em pascal e armazenadas em arquivos de configuração. No programa PowerMeis a amostra que se quer simular é lida a partir desse arquivo.

5. **tamanhos** - os tamanhos médios das distribuições de tamanho para cada geometria com os seguintes dados:
- **peso** - peso estatístico desse tamanho
 - **dl** - o tamanho em Å da aresta do cubo unitário que representa o menor volume a partir do qual a nanoestrutura será "construída"
 - $\Delta x, \Delta y, \Delta z$ - tamanho em Å da matriz que representa essa nanoestrutura
 - σ_t - desvio padrão da distribuição de tamanhos
6. **a nanoestrutura** - cada nanoestrutura com uma dada geometria g e um dado tamanho médio t é representada por uma matriz $I \times J \times K$ onde $I = \frac{\Delta x}{dl} + 1$, $J = \frac{\Delta y}{dl} + 1$ e $K = \frac{\Delta z}{dl} + 1$. Cada célula da matriz, que corresponde a um cubo de volume dl^3 em uma posição (x_i, y_j, z_k) , contém um número que identifica a respectiva composição (o valor 0 significa ausência de composição: vácuo). A coordenada z é definida como sendo a direção normal à superfície da amostra, sendo o plano da superfície da amostra paralelo ao plano xy
7. **distribuição de partículas** - as matrizes que descrevem as nanoestruturas representam um pequeno pedaço da amostra como um todo, então precisamos ainda descrever como essas nanoestruturas estão dispostas sobre a amostra através dos seguintes parâmetros:
- **densidade de partículas** - a densidade de partículas por unidade de área deve ser informada por geometria em Å^{-2} e está relacionada à probabilidade de o feixe atravessar essa partícula no caminho de entrada ou de saída devido ao espalhamento em uma partícula vizinha
 - **periodicidade** - informa se as nanoestruturas estão periodicamente distribuídas sobre a amostra
 - **condições periódicas de contorno** - normalmente, quando o feixe sai de uma matriz pela sua lateral (na direção x ou y) ele continua a sua trajetória na matriz que representa uma nanoestrutura vizinha (tanto na entrada quanto na saída) que é escolhida aleatoriamente, porém podemos desabilitar a condição de contorno periódica tratando a amostra como uma única partícula

A.2 Configuração Experimental

Para descrever a parte experimental da simulação, devemos informar os seguintes parâmetros:

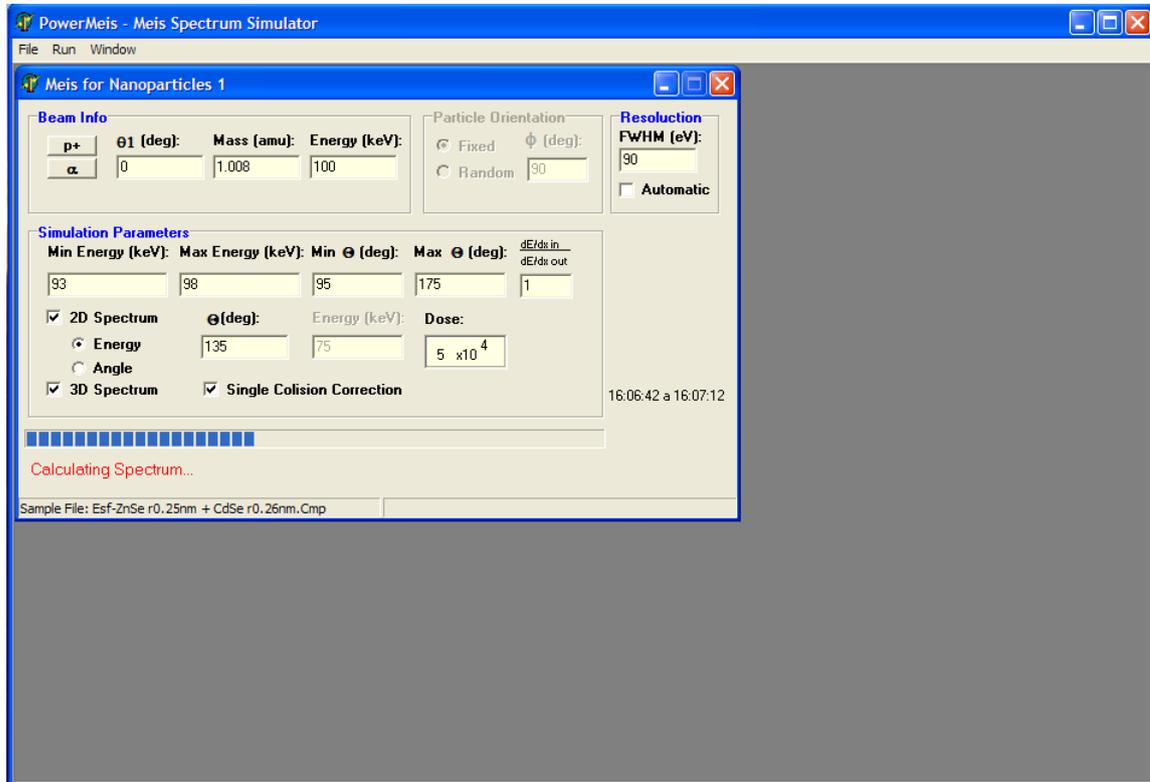


Figura A.2: Tela de configuração da simulação para nanoestruturas

1. **informações do feixe** - Para caracterizar o feixe utilizado na simulação, os seguintes parâmetros devem ser informados:
 - Θ_1 - o ângulo de incidência do feixe em relação à direção normal à superfície da amostra em $^\circ$
 - **massa** - a massa do íon em *amu*
 - **energia** - a energia do feixe em *keV*
2. **resolução do detector** - o FWHM da resolução do detector em *eV*

A.3 Configuração da Simulação

Para configurar a simulação propriamente dita deve-se fornecer as seguintes informações:

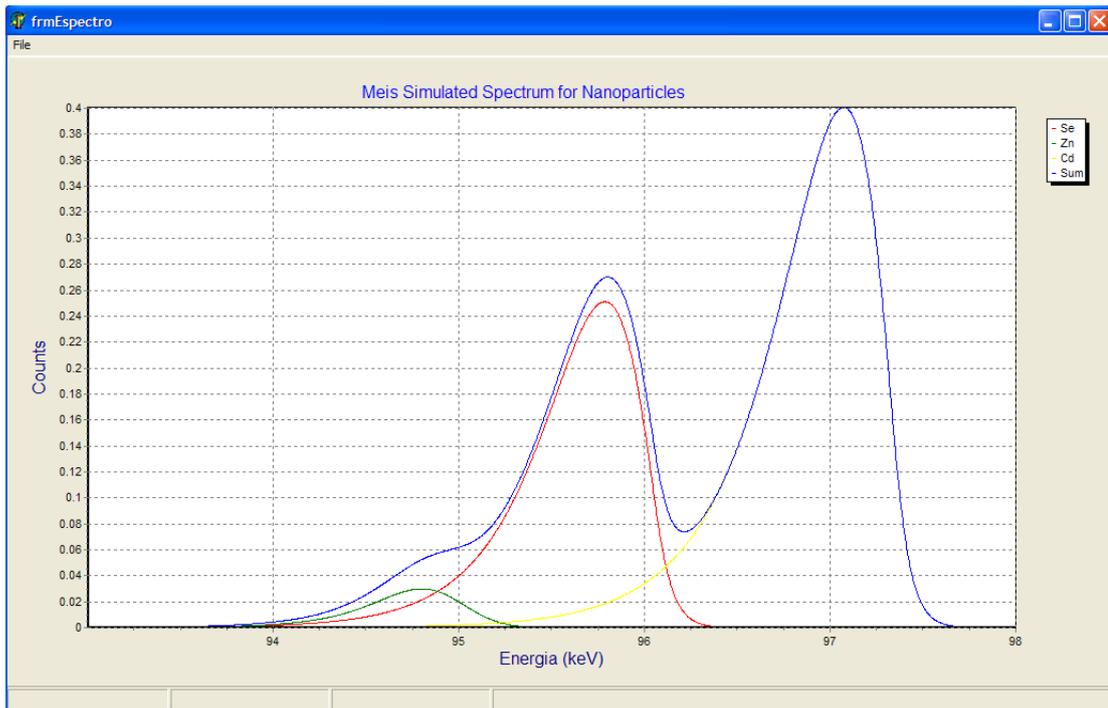


Figura A.3: Espectro de energias gerado pelo PowerMeis, onde é possível identificar o espectro individual de cada elemento.

1. **os tipos de espectro** - o PowerMeis pode gerar os seguintes tipos de espectro:

- **espectro de energias** - é o espectro normal de contagens por energia, conforme a figura A.3, que requer os seguintes dados:
 - Θ - ângulo de espalhamento em $^{\circ}$
 - E_{min} e E_{max} - intervalo de energias do espectro em keV
- **espectro angular** - é um espectro de contagens por ângulo com os seguintes dados:
 - **energia** - energia do espectro em keV
 - Θ_{min} e Θ_{max} - intervalo de ângulos do espectro
- **espectro 3D** - espectro de contagens por ângulo e energia que pode ser gerado juntamente com o espectro 2D e requer os seguintes parâmetros:
 - E_{min} e E_{max} - intervalo de energias do espectro em keV
 - Θ_{min} e Θ_{max} - intervalo de ângulos do espectro

2. **parâmetros adicionais** - informações da simulação independentes do tipo de espectro:

- **dose** - o número de iterações da simulação

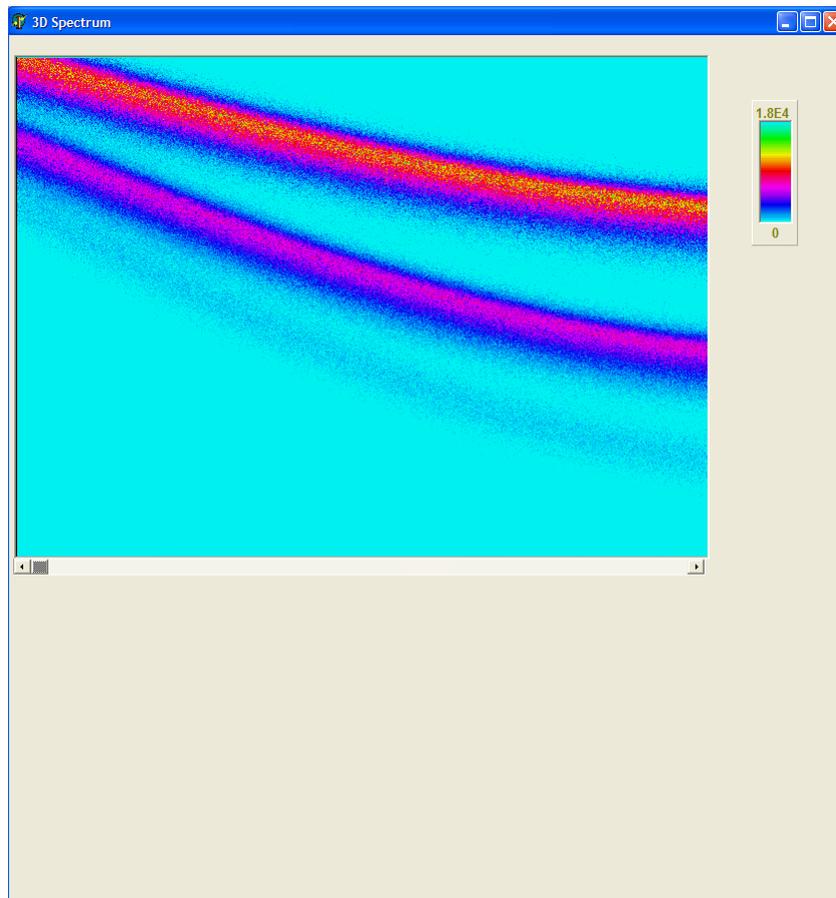


Figura A.4: Espectro 3D de contagens por ângulo e energia gerado pelo PowerMeis

- **correção para colisão única** - seleciona a forma de linha da distribuição da perda de energia. Se essa opção não for marcada a distribuição será considerada como sendo gaussiana e se for marcada a distribuição utilizada será a EMG, para $\frac{\sigma}{\sigma_0} < 5$ e gaussiana para $\frac{\sigma}{\sigma_0} \geq 5$

APÊNDICE B -- Artigos Relacionados a Esse Trabalho

Nesse apêndice apresentamos 2 trabalhos publicados recentemente com o uso do nosso método de análise de espectros de MEIS para filmes finos amorfos através do software SimulMeis¹.

Um desses trabalhos, publicado em março de 2008 na Physical Review B [52], estuda a assinatura de excitação de plasmons induzida por feixes energéticos de H_2^+ e H_3^+ incidentes em filmes finos de SiO_2 . Com essa finalidade, foi feito um estudo da razão entre a perda de energia dos aglomerados H_2^+ e H_3^+ antes do espalhamento e a soma das perdas de energia dos fragmentos H^+ após o espalhamento em função da energia. Esse estudo foi feito através do ajuste de espectros de MEIS, feitos no software SimulMeis. Esse trabalho foi desenvolvido por Samir Shubeita e colaboradores no IF-UFRGS.

O outro trabalho, publicado digitalmente pela Applied Physics A em fevereiro de 2009, estuda a difusão de oxigênio através de um filme dielétrico high- κ de $LaScO_3$ devido a tratamento térmico após a deposição em atmosfera rica em ^{18}O . A técnica MEIS foi utilizada para determinar a concentração dos elementos antes e depois do tratamento térmico e a espessura da camada interfacial de SiO_2 [53]. Esse trabalho foi desenvolvido por João Marcelo J. Lopes e colaboradores no Institute for Bio- and Nanosystems (IBN1-IT), Research Center, Jülich na Alemanha e as medidas e análises de espectros de MEIS e perfilometria de ^{18}O por NRA foram realizadas no IF-UFRGS.

¹Antiga versão do software PowerMeis voltada à análise de filmes finos amorfos

Referências Bibliográficas

- [1] KONOMI, I.; HYODO, S.; MOTOHIRO, T. Simulation of MEIS spectra for quantitative understanding of average size, composition, and size distribution of Pt-Rh alloy nanoparticles. *Journal of Catalysis*, v. 192, p. 11–17, 2000.
- [2] IWAMOTO, A. et al. Two and/or three dimensional Au nano-clusters on oxide supports analyzed by high-resolution ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 266, p. 965–971, 2008.
- [3] GRANDE, P. L. et al. Nonperturbative treatment of medium-energy proton scattering under shadowing-blocking conditions in Al(110). *Physical Review B*, v. 69, n. 10, p. 104112, 2004.
- [4] FEYNMAN, R. <http://www.zyvex.com/nanotech/feynman.html>.
- [5] TANIGUCHI, N. On the basic concept of 'nano-technology'. In: JAPAN SOCIETY OF PRECISION ENGINEERING. *Proceedings Intl. Conf. Prod. Eng. Tokyo, Part II*. [S.l.], 1974.
- [6] DREXLER, K. E. Molecular engineering: An approach to the development of general capabilities for molecular manipulation. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 78, n. 9, p. 5275–5278, 1981.
- [7] KROTO, H. W. et al. C₆₀: Buckminsterfullerene. *Nature*, v. 318, p. 162, 1985.
- [8] DREXLER, K. E. *Engines of Creation: The Coming Era of Nanotechnology*. [S.l.]: Anchor, 1986. ISBN: 978-0385199735.
- [9] MAO, C. et al. A nanomechanical device based on the B - Z transition of DNA. *Nature*, v. 397, p. 144–146, 1999.
- [10] SINGH, P. Tumor targeting using canine parvovirus nanoparticles. In: *VIRUSES AND NANOTECHNOLOGY*. [S.l.]: SPRINGER-VERLAG BERLIN, 2009, (CURRENT TOPICS IN MICROBIOLOGY AND IMMUNOLOGY, v. 327). p. 123–141.
- [11] BAE, K. H. et al. Intracellular delivery of heparin complexed with chitosan-g-poly(ethylene glycol) for inducing apoptosis. *PHARMACEUTICAL RESEARCH*, v. 26, n. 1, p. 93–100, 2009.
- [12] WILSON, B. et al. Significant delivery of tacrine into the brain using magnetic chitosan microparticles for treating alzheimer's disease. *Journal of Neuroscience Methods*, v. 177, n. 2, p. 427–433, 2009.
- [13] REDDY, D. S. et al. Electrical and mechanical properties of diluted magnetic semiconductor zn1-xmnxs nanocrystalline films. *CURRENT APPLIED PHYSICS*, v. 9, n. 2, p. 431–434, 2009.

- [14] CEN, C. et al. Oxide nanoelectronics on demand. *Science*, v. 323, n. 5917, p. 1026–1030, 2009.
- [15] KONTOS, A. G.; I., K. A.; TSOUKLERIS, D. S. e. a. Photo-induced effects on self-organized TiO₂ nanotube arrays: the influence of surface morphology. *Nanotechnology*, v. 20, n. 045103, 2009. Issue 4.
- [16] ZIN, M. T. et al. Surface-plasmon-enhanced fluorescence from periodic quantum dot arrays through distance control using biomolecular linkers. *Nanotechnology*, v. 20, n. 1, 2009.
- [17] CHU, W. K.; MAYER, J. W.; NICOLET, M.-A. *Backscattering Spectrometry*. [S.l.]: Academic Press, 1978.
- [18] GUSEV, E. et al. Growth-mechanism of thin silicon-oxide films on Si(100) studied by medium-energy ion-scattering. *PHYSICAL REVIEW B*, v. 52, n. 3, p. 1759–1775, 1995.
- [19] VEEN, J. F. van der. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surface Science Reports*, v. 5, n. 5, p. 199–287, 1985.
- [20] COPEL, M. Medium energy ion scattering for analysis of microelectronic materials. *IBM Journal of Research and Development*, v. 44, n. 4, 2000.
- [21] BAILEY, P. et al. Monolayer resolution in medium energy ion scattering. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 183, p. 62–72, 2001.
- [22] HIGH VOLTAGE ENGINEERING EUROPA B.V. *Manual for the Medium Energy Inscattering Spectroscopy System*. [S.l.].
- [23] TROMP, R. M. et al. A new UHV system for channeling/blocking analysis of solids surfaces and interfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 4, p. 155–166, 1984.
- [24] TROMP, R. M. et al. A new two dimensional particle detector for a toroidal electrostatic analyzer. *Review of Scientific Instruments*, v. 62, n. 11, p. 2679–2683, 1991.
- [25] GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. *Classical Mechanics*. 3rd. ed. [S.l.: s.n.], 2002.
- [26] ZIEGLER, J. F.; BIRSACK, J. P.; LITTMARK, U. *The Stopping and Range of Ions in Solids*. [S.l.]: Pergamon Press, 1985.
- [27] SCHIWIETZ, G. Coupled-channel calculation of stopping powers for intermediate-energy light-ions penetrating atomic H and He targets. *Physical Review A*, v. 42, n. 1, p. 296–306, 1990.
- [28] GRANDE, P. L.; SCHIWIETZ, G. Impact-parameter dependence of electronic-energy loss and straggling of incident bare ions on h and he atoms by using the coupled-channel method. *Physical Review A*, v. 44, n. 5, p. 2984–2992, 1991.
- [29] SCHIWIETZ, G.; GRANDE, P. L. Electronic stopping of protons at intermediate velocities. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 69, n. 1, p. 10–17, 1992.

- [30] GRANDE, P. L.; SHIWIEZ, G. Nonperturbative stopping-power calculation for bare and neutral hydrogen incident on He. *Physical Review A*, v. 47, n. 2, p. 1119–1122, 1993.
- [31] FRITSCH, W.; LIN, C. D. The semiclassical close-coupling description of atomic-collisions - recent developments and results. *Physics Reports*, v. 202, n. 1, p. 1–97, 1991.
- [32] FORD, A. L. et al. Single and double electron removal from helium by protons. *Journal of Physics B*, v. 30, n. 12, p. 2889–2897, 1997.
- [33] GRANDE, P. L.; SHIWIEZ, G. Impact-parameter dependence of the electronic energy loss of fast ions. *Physical Review A*, v. 58, n. 5, p. 3796–3801, 1998.
- [34] SCHIWIEZ, G.; GRANDE, P. L. A unitary convolution approximation for the impact-parameter dependent electronic energy loss. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 153, n. 1, p. 1–9, 1999.
- [35] GRANDE, P. L.; SCHIWIEZ, G. *CASP - Convolution approximation for swift particles*. 2006. <http://www.hmi.de/people/schiwietz/casp.html>.
- [36] SIGMUND, P. *Particle Penetration and Radiation Effects*. [S.l.]: Springer, 2006. (Springer Series in Solid-State Sciences, v. 151). ISBN: 978-3-540-31713-5.
- [37] LINDHARD, J.; SCHARFF, M. Energy loss in matter by fast particles of low charge. *Matematisk-Fysiske Meddelelser Kongelige Danske Videnskabernes Selskab*, v. 27, n. 15, p. 1–31, 1953.
- [38] GRANDE, P. L. et al. An analytical energy-loss line shape for high depth resolution in ion-beam analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 256, p. 92–96, 2007.
- [39] OKAZAWA, K. et al. Charge states of medium energy He ions scattered from single and poly-crystal surfaces. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B*, v. 256, p. 1–5, 2007.
- [40] MARION, J. B.; YOUNG, F. C. *Nuclear Reaction Analysis - Graphs and Tables*. [S.l.]: North-Holland, Amsterdam, 1968.
- [41] KIDO, Y.; KOSHIKAWA, T. Ion-scattering analysis programs for studying surface and interface structures. *Journal of Applied Physics*, v. 67, n. 1, p. 187–193, 1990.
- [42] HAZAMA, M. et al. Asymmetric line shapes for medium energy H and He ions undergoing a large-angle collision. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, APS, v. 78, n. 19, p. 193402, 2008.
- [43] ROSENTHAL, S. R. et al. Synthesis, surface studies, composition and structural characterization of CdSe, core/shell and biologically active nanocrystals. *Surface Science Reports*, v. 62, p. 111–157, 2007.
- [44] BENTZEN, E. L. et al. Progression of respiratory syncytial virus infection monitored by fluorescent quantum dot probes. *Nano Letters*, v. 5, n. 4, p. 591–595, 2005.

- [45] SCHLAMP, M. C.; PENG, X.; ALIVISATOS, A. P. Improved efficiencies in light emitting diodes made with cdse(cds) core/shell type nanocrystals and a semiconducting polymer. *Journal of Applied Physics*, v. 82, n. 11, p. 5837–5842, 1997.
- [46] COLVIN, V. L.; SCHLAMP, M. C.; ALIVISATOS, A. P. Light-emitting-diodes made from cadmium selenide nanocrystals and a semiconducting polymer. *Nature*, v. 370, n. 6488, p. 354–357, 1994.
- [47] LEE, J. et al. Full color emission from II-VI semiconductor quantum dot-polymer composites. *Advanced Materials*, v. 12, n. 15, p. 1102–1105, 2000.
- [48] MUELLER, A. H. et al. Multicolor light-emitting diodes based on semiconductor nanocrystals encapsulated in GaN charge injection layers. *Nano Letters*, v. 5, n. 6, p. 1039–1044, 2005.
- [49] ZHAO, J. et al. Efficient CdSe/CdS quantum dot light-emitting diodes using a thermally polymerized hole transport layer. *Nano Letters*, v. 6, n. 3, p. 463–467, 2006.
- [50] IVANOV, S. et al. Light amplification using inverted core/shell nanocrystals: Towards lasing in the single-exciton regime. *Journal of Physical Chemistry B*, v. 108, n. 30, p. 10625–10630, 2004.
- [51] CHAN, Y. et al. Blue semiconductor nanocrystal laser. *Applied Physics Letters*, v. 86, p. 073102, 2005.
- [52] SHUBEITA, S. M. et al. Signature of plasmon excitations in the stopping ratio of fast hydrogen clusters. *Physical Review B*, v. 77, n. 11, 2008.
- [53] LOPES, J. M. J. et al. Isotopic labeling study of oxygen diffusion in amorphous LaScO₃ high-k films on Si(100) and its effects on the electrical characteristics. *Applied Physics A*, 2009. DOI = 10.1007/s00339-009-5153-y.