

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

Bárbara Konrad

**MEDIDA DA DISPERSÃO ATÔMICA EM NANOPARTÍCULAS DE Ag
DECOMPOSTAS POR IRRADIAÇÃO DE Ne⁺ DE 200 keV EM
EXPERIMENTOS DE MEIS**

Porto Alegre, RS

2024

Bárbara Konrad

**MEDIDA DA DISPERSÃO ATÔMICA EM NANOPARTÍCULAS DE Ag
DECOMPOSTAS POR IRRADIAÇÃO DE Ne⁺ DE 200 keV EM
EXPERIMENTOS DE MEIS**

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do grau de **doutora em Ciência dos Materiais**.

Orientador: Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner
Coorientador: Prof. Dr. Pedro L. Grande

Porto Alegre, RS
2024

Konrad, Bárbara

Medida da Dispersão Atômica em Nanopartículas de Ag Decompostas por Irradiação de Ne^+ de 200 keV em Experimentos de MEIS/ Bárbara Konrad. – 2024.

73f.

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

Coorientador: Prof. Dr. Pedro L. Grande

Tese (Doutorado) – Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre, RS, 2024.

1. Irradiação. 2. Nanopartículas. 3. MEIS. I. Fichtner, Paulo F. P., orient. II. Grande, Pedro L., coorient. III. Título.

Bárbara Konrad

Medida da Dispersão Atômica em Nanopartículas de Ag Decompostas por Irradiação de Ne⁺ de 200 keV em Experimentos de MEIS

Tese apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais da Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do grau de **doutora em Ciência dos Materiais**.

Aprovado em 25 de Abril de 2024.

Documento assinado digitalmente



PAULO FERNANDO PAPALEO FICHTNER

Data: 30/04/2024 10:27:25-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Paulo F. P. Fichtner

Orientador

Documento assinado digitalmente



PEDRO LUIS GRANDE

Data: 16/06/2024 18:43:52-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Pedro L. Grande

Coorientador

Documento assinado digitalmente



MARCELO MARTINS SANT ANNA

Data: 08/05/2024 07:29:36-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Marcelo M. Sant'Anna

UFRJ

Dr. Ricardo M. Papaleo

DTICCS

Documento assinado digitalmente



CLAUDIO RADTKE

Data: 06/05/2024 17:33:25-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Cláudio Radtke

ITPCCS

Documento assinado digitalmente



JOHNNY FERRAZ DIAS

Data: 06/05/2024 14:13:46-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Dr. Johnny F. Dias

UFRGS

Porto Alegre, RS
2024

Aos meus pais, Enei e Beatriz.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a todos que de uma forma ou outra participaram da construção deste trabalho. Agradeço, em particular:

- Ao meu orientador, prof. Paulo F. P Fichtner, pelas discussões e pelo conhecimento transmitido;
- Ao meu coorientador, prof. Pedro L. Grande, pelo apoio, disponibilidade, entusiasmo, novas ideias e discussões. Obrigada por acolher nosso projeto em meio à pandemia;
- Ao Felipe F. Selau por todos os ensinamentos sobre a técnica de MEIS, do experimento ao resultado;
- Ao pessoal do Laboratório de Implantação Iônica (LII), Agostinho Bulla, Leandro Rossetto, Paulo Kovalick e, em especial, ao Edison Valério, pela paciência e parceria operando o 500 keV nas minhas inúmeras horas de irradiação;
- Ao Laboratório de Conformação Nanométrica, em especial ao prof Atonio Marcos e ao físico Júlio pelas deposições;
- Ao PGCIMAT, IAEA e ao LII pelo suporte à divulgação do trabalho;
- Ao prof Daniel Baptista e ao INMETRO pelas microscopias de transmissão;
- Aos colegas de grupo, prof Henrique T., prof Raul F., Henrique F., Theylor K., Eduarda B. e Leonardo P. pela amizade e pelas discussões sobre MEIS;
- I would like to thank Dr Matthew Sharpe and Dr Alex J. Rubinstein for their valuable collaboration in this work. Not only your excellent ideas but also your partnership and patience made a difference in our results;
- Aos meus pais, Enei e Beatriz Konrad, obrigada pela compreensão e carinho, por tantos conselhos que eu deveria ter escutado, por serem um porto seguro na caminhada ♡; À Elisabeth por escutar meus desesperos e à Emanuela pela gentileza;
- À Alessandra M. e a Franciele O. pelas discussões e pelo companheirismo durante tantos percalços no caminho; Ao Thomaz AC. pelo apoio e parceria;
- À Mariana Timm por toda a amizade, conhecimentos e conselhos mesmo à distância;
- À Camila L., ao Gabriel S. e ao Bruno B. pela amizade e por me fazerem lembrar porquê chegamos onde chegamos;

- Ao pessoal do prédio M pelo companheirismo em especial às colegas da sala M215, Gabriela L. Gabriela T., Lara L. e Ariadne K.;
- Aos meus amigos da UFSM e da UFRGS, fonte de apoio insubstituível e incondicional. Dentre tantos, gostaria de citar, Gilmar D., Ana CP., Daniela A., Marina B., Daniela W., Helena Z. e Sâmara L., muito obrigada;
- A todos com quem tive a oportunidade de aprender;
- Ao SUS e à Santa Casa de Porto Alegre pelo tratamento rápido e gentil que recebi;
- À CAPES pelo apoio financeiro (o presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001).

RESUMO

MEDIDA DA DISPERSÃO ATÔMICA EM NANOPARTÍCULAS DE Ag DECOMPOSTAS POR IRRADIAÇÃO DE Ne⁺ DE 200 keV EM EXPERIMENTOS DE MEIS

AUTORA: Bárbara Konrad

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

COORIENTADOR: Prof. Dr. Pedro L. Grande

Os efeitos da irradiação com íons de Ne⁺ de 200 keV em nanopartículas (NPs) de Ag enterradas em Si₃N₄ foram investigados teórica e experimentalmente. Amostras produzidas por *magnetron sputtering* com a deposição de finas camadas com espessuras nominais de 3 e 10 nm de Ag e Si₃N₄, respectivamente, em wafers de Si₃N₄/Si foram irradiadas com um feixe de Ne⁺ de 200 keV inclinado 60° em relação à superfície em um sistema de espalhamento de íons em energias intermediárias (MEIS). A evolução microestrutural das amostras sob irradiação foi caracterizada no mesmo sistema através de um feixe de He⁺ de 200 keV. Os feixes para irradiação e caracterização foram intercalados em um procedimento passo a passo em tempo real. Os resultados de MEIS indicaram dois fenômenos dominantes: a coalescência, observada através da diminuição da cobertura areal de NPs, e a decomposição, diagnosticada através do alargamento do sinal de Ag nos mapas de MEIS. A decomposição foi causada pela interação feixe-amostra, onde átomos do sistema NPs-substrato foram movimentados através de colisões em uma mistura induzida pelo feixe de íons de Ne. Regiões adjacentes às NPs, inicialmente formadas somente por Si₃N₄, apresentaram um aumento progressivo da concentração de Ag em função da fluência. Resultados complementares, obtidos por microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM), mostraram a formação de uma rede de partículas satélite na região de Ag disperso. Tal comportamento é previsto pela teoria da nucleação e crescimento em soluções sólidas supersaturadas. Esses últimos resultados reforçaram os modelos adotados e as hipóteses para explicar os comportamentos observados. Este estudo apresenta a quantificação da dispersão atômica em NPs e a avaliação da coalescência causadas pela irradiação iônica. Os resultados experimentais de MEIS foram analisados com o código PowerMEIS-3 e comparados com simulações dinâmicas do software TRI3DYN para o mesmo alvo e condições de irradiação. A combinação de simulações do TRI3DYN e resultados experimentais do MEIS sugeriram uma energia de ligação de até 60 eV em NPs de Ag embebidas em Si₃N₄. A combinação do MEIS, STEM e TRI3DYN mostrou-se uma abordagem confiável para observar e caracterizar a decomposição de NPs induzida por irradiação de íons.

Palavras-chave: Irradiação iônica. Nanopartículas de Ag. MEIS. TRI3DYN.

ABSTRACT

Measurement of Atomic Dispersion in Ag Nanoparticles Decomposed by Ne⁺ Irradiation of 200 keV in MEIS Experiments

AUTHOR: Bárbara Konrad

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

CO-ADVISOR: Prof. Dr. Pedro L. Grande

The effects of 200 keV Ne⁺ ion irradiation on Ag nanoparticles (NPs) embedded in Si₃N₄ were investigated both theoretically and experimentally. Samples produced by magnetron sputtering with the deposition of thin layers with nominal thicknesses of 3 and 10 nm of Ag and Si₃N₄, respectively, on Si₃N₄/Si wafers were irradiated with a 200 keV Ne⁺ beam tilted 60° to the sample surface in a medium energy ion scattering (MEIS) system. The microstructural evolution of the samples under irradiation was characterized in the same system using a 200 keV He⁺ beam. The irradiation and characterization beams were alternated in a step-by-step procedure in real time. MEIS results revealed two predominant phenomena: coalescence, indicated by a decrease in the areal coverage of NPs, and decomposition, identified by the broadening of the Ag signal in MEIS maps. Decomposition was attributed to the beam-sample interaction, where atoms from the NP-substrate system were displaced through collisions in an ion-beam-induced mixing process. Adjacent regions, initially composed only of Si₃N₄, showed a progressive increase in Ag concentration with increasing fluence. Complementary scanning transmission electron microscopy (STEM) results revealed the formation of a network of satellite-like particles in the dispersed Ag region. Such behavior is predicted by the theory of nucleation and growth in supersaturated solid solutions. These latter results reinforced the models adopted and the hypotheses to explain the observed behaviors. This study quantifies atomic dispersion in NPs and evaluates coalescence caused by ion irradiation. The experimental MEIS results were analyzed with the PowerMEIS-3 code and compared with dynamic simulations from the TRI3DYN software for the same target and irradiation conditions. The combined TRI3DYN simulations and experimental MEIS results suggested a binding energy of up to 60 eV for Ag NPs embedded in Si₃N₄. Integrating MEIS, STEM, and TRI3DYN provided a reliable approach for observing and characterizing ion-beam-induced NP decomposition.

Keywords: Ion irradiation. Ag nanoparticles. MEIS. TRI3DYN.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1 – Interações balísticas de um íon energético com um sólido: pulverização ou <i>sputtering</i> , recuo atômico, e o desenvolvimento de uma cascata de colisões com deslocamentos de baixa energia.	21
Figura 3.1 – Esquema para a colisão entre um íon incidente e um átomo do material alvo.	24
Figura 3.2 – Perda de energia de He ⁺ em Si ₃ N ₄ (esquerda) e Ne ⁺ em Ag (direita). Em vermelho a componente de freamento nuclear e em preto a componente de freamento eletrônico. A barra vertical representa a região de energia do feixe do MEIS neste trabalho (200 keV).	25
Figura 4.1 – Micrografias e esquema de amostra produzida por <i>magnetron sputtering</i> . . .	28
Figura 4.2 – Esquema de detecção do MEIS.	29
Figura 4.3 – Integração angular do mapa experimental para gerar espectros 2D para o PowerMEIS.	30
Figura 4.4 – Esquema da construção da estrutura de uma amostra no PowerMEIS-3. Caso típico de uma distribuição planar de NPs embebidas.	31
Figura 4.5 – Unidades representativas construídas para simular a estrutura planar de nanopartículas no PowerMEIS.	31
Figura 4.6 – Esquemas para (a) irradiação com feixe de Ne ⁺ e (b) caracterização da região irradiada.	33
Figura 4.7 – Seções de choque Rutherford e Rutherford corrigida para Ne ⁺ 200 keV com inclinação de 60° (a) e correlação entre a energia transmitida e o ângulo de espalhamento do íon incidente (b).	33
Figura 4.8 – Amostras irradiadas para STEM: Amostras e esquema.	36
Figura 4.9 – Imagem obtida por HAADF-STEM de amostra de seção transversal preparada por FIB.	36
Figura 4.10–Seção transversal da estrutura inicial contendo uma NP de Ag enterrada em cada modelo. (a) modelo com cobertura superficial de 64%. (b) modelo com uma única NP em substrato grande para evitar interações através de limites periódicos. O substrato completo foi construído com 41 nm de profundidade para ambos os modelos. O modelo é dividido em <i>voxels</i> de 0,5 nm, portanto, as superfícies lisas são compostas na verdade de superfícies "voxeladas". . .	38
Figura 5.1 – Mapa de MEIS de um sistema de NPs de Ag sob irradiação de Ne ⁺ : mapas obtidos sequencialmente para a amostra D-Ag/Si ₃ N ₄ (a) controle e (b) 8×10^{15} Ne cm ⁻²	39
Figura 5.2 – Mapa de MEIS de um sistema de NPs de Ag sob irradiação de Ne ⁺ : mapas obtidos sequencialmente para a amostra G-Ag/Si ₃ N ₄ (a) controle e (b) $1,2 \times 10^{16}$ Ne cm ⁻²	39

Figura 5.3 – Mapa de MEIS do sistema de NPs sob irradiação de Ne^+ : mapas obtidos sequencialmente para a amostra E-Ag/Si ₃ N ₄ , (a) controle e (b) $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$	40
Figura 5.4 – Mapa de MEIS do sistema de NPs sob irradiação de Ne^+ : mapas obtidos sequencialmente para a amostra B-Ag/Si ₃ N ₄ , (a) controle, (b) $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, (c) $1,13 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$, (d) $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ e (e) $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$	40
Figura 5.5 – Espectros de contagens em função da energia centrados no ângulo 120° referentes aos mapas da Fig. 5.4.	41
Figura 5.6 – Espectros de contagens em função da energia centrados no ângulo 120° para uma segunda amostra. Os dados são similares aos resultados do gráfico 5.5.	41
Figura 5.7 – Espectros experimentais e simulados para a condição inicial das amostras A-Ag/Si ₃ N ₄ e B-Ag/Si ₃ N ₄ juntamente ao modelo utilizado.	42
Figura 5.8 – Espectros centrados nos ângulos 110°, 120° e 130° para a amostra B-Ag/Si ₃ N ₄ nas fluências de (a) 8×10^{15} e (b) $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$. As simulações executadas do PowerMEIS-3 são apresentadas em linhas contínuas na cor laranja em cada espectro.	44
Figura 5.9 – Densidades para cada composto usado no PowerMEIS para a amostra B-Ag/Si ₃ N ₄ . As NPs irradiadas são formadas por um núcleo de Ag pura e múltiplas cascas contendo os átomos de Ag dispersos em Si ₃ N ₄ . As densidades da mistura Si ₃ N ₄ + Ag foram obtidas considerando as estequiometrias, volumes atômicos e pesos.	44
Figura 5.10– Cobertura areal de NPs em função da fluência de irradiação. A redução no número de NPs pode ser separada em dois regimes: (i) redução rápida; e (ii) redução lenta.	45
Figura 5.11– Distribuição atômica de Ag na microestrutura das amostras em função da fluência. Símbolos diferentes representam as amostras diferentes. As incertezas são estimadas em 5% na fluência de irradiação e 10% na concentração devido às pequenas diferenças entre a área do pico experimental de Ag e a respectiva área do pico simulado.	46
Figura 5.12– Integral do sinal de Ag em espectros de 120° como função da fluência em diferentes <i>scans</i>	46
Figura 5.13– Imagens de contraste-Z de amostras em seção transversal revelaram a evolução das NPs sob irradiação. (a) amostra como-depositada, (b) $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, (c) $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ e (d) um zoom em NPs distantes irradiadas com $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ para melhor visualização das partículas satélite.	47

Figura 6.1 – Seção transversal do modelo com uma única NP de Ag nas simulações TRI3DYN, mostrando a decomposição da NP devido ao feixe de 200 keV de Ne ⁺ . (a) condição inicial, (b) evolução da NP de Ag em 8×10 ¹⁵ Ne cm ⁻² e (c) evolução da NP em 1,6×10 ¹⁶ Ne cm ⁻² . As linhas verticais indicam a posição limite periódica para o modelo representado na Fig 4.10 (a).	49
Figura 6.2 – Dados experimentais em porcentagem de Ag nos caroços em função da fluência de irradiação em comparação com curvas de simulação TRI3DYN (linhas traço-ponto). As diferentes simulações consideraram energias de deslocamento de 0, 20, 40 e 60 eV para a Ag. As incertezas nos dados experimentais correspondem àquelas apresentadas na Fig. 5.11. A linha tracejada indica a simulação do SRIM com inclinação de 60°.	49
Figura 7.1 – Cobertura areal de NPs (esquerda) e concentração média de Ag por <i>voxel</i> (direita) em função da fluência de irradiação. A redução no número de NPs ou na densidade de Ag nos <i>voxels</i> em dois regimes: redução rápida e redução lenta.	51
Figura 7.2 – Abordagem média da técnica MEIS para um grande número de NPs com partículas satélite posicionadas aleatoriamente.	52
Figura A.1 – Esquema para otimização do ângulo de incidência do feixe para promover a melhor taxa de remoção de átomos da amostra.	62
Figura A.1 – Teste de modelo correspondente a uma dispersão homogênea de Ag em nitreto de silício para a amostra irradiada até a fluência de 2,4 × 10 ¹⁶ Ne cm ⁻²	65
Figura A.2 – Teste de modelo correspondente a uma distribuição de NPs de Ag em nitreto de silício para a amostra irradiada até a fluência de 2,4 × 10 ¹⁶ Ne cm ⁻²	66
Figura A.3 – Composição das estruturas propostas (NP com cascas) para ajustar o espectro da amostra irradiada com 2,4 × 10 ¹⁶ Ne cm ⁻²	67
Figura A.4 – Espectros de ângulo 130° obtidos na primeira (scan 1) e na segunda (scan 2) caracterização da amostra após 2,4 × 10 ¹⁶ Ne cm ⁻²	67
Figura B.1 – Artigo "Electron irradiation effects on Ag nanoparticles" publicado no periódico <i>Journal of Materials Science</i>	68
Figura B.2 – Artigo em coautoria intitulado "Novel deposition method for gold and platinum nanoparticles on silicon substrates utilizing poly (ethylene glycol) 6000 for MEIS analysis" publicado na <i>Journal of Physics D: Applied Physics</i>	69
Figura B.3 – Artigo "Measurement of atomic dispersion on buried Ag nanoparticles decomposed by Ne ⁺ ion irradiation" publicado no periódico <i>Applied Surface Science</i>	69
Figura B.4 – Manuscrito "PowerMEIS 3: A versatile tool for simulating ion and electron scattering" que trata da arquitetura e das funcionalidades do código PowerMEIS-3.	70

Figura B.5 – Manuscrito em construção intitulado "Tailoring CrSi ₂ thin films thermoelectric properties by ion implantation".	71
Figura B.6 – Manuscrito em construção sobre a preparação e treinamento de redes neurais para interpretação de mapas de MEIS.	71
Figura B.7 – Artigo intitulado "Structural characterization of nanometric Pt films by electron- and ion-based techniques" (coautora).	72
Figura B.8 – Artigo de conferência intitulado "Cellular uptake of gold nanoparticles in glioblastoma cells revealed by μ -PIXE" submetido ao jornal <i>Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B - NIMB</i> (coautora).	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros da deposição por <i>magnetron sputtering</i>	27
Tabela 2 – Amostras irradiadas e respectivas fluências recebidas	35
Tabela 3 – Condições iniciais das amostras conforme análise feita no PowerMEIS com o modelo microestrutural mais simples possível.	43

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	16
2	INTERAÇÕES DE ÍONS COM A MATÉRIA	20
2.1	Mistura induzida por feixe de íons	21
3	ESPALHAMENTO DE ÍONS EM ENERGIAS INTERMEDIÁRIAS	23
4	TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	27
4.1	Confeção das Amostras	27
4.2	MEIS - LII/UFRGS	28
4.2.1	Análise dos dados experimentais no PowerMEIS-3	30
4.3	Processo de irradiação e medida	32
4.4	Microscopia: amostras e imageamento	35
4.5	Simulações no software TRI3DYN	36
4.6	Modelo de Trabalho	37
5	RESULTADOS	39
6	SIMULAÇÕES DINÂMICAS DOS EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NO TRI3DYN	48
6.1	Simulação com NP isolada	48
6.2	Comparativo entre os resultados de MEIS e as simulações no TRI3DYN	48
7	DISCUSSÕES	50
8	CONCLUSÕES	54
	REFERÊNCIAS	56
	APÊNDICES	61
	APÊNDICE A – CÁLCULO PARA DETERMINAR O ÍON E O ÂNGULO PARA REMOVER ÁTOMOS DE Ag	62

ANEXOS	64
ANEXO A – TESTE DE MODELOS PARA OS RESULTADOS NA FLUÊNCIA DE $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$	65
ANEXO B – ARTIGOS DE AUTORIA E COAUTORIA PRODUZI- DOS DURANTE O DOUTORADO	68

1 INTRODUÇÃO

O desenvolvimento em diferentes áreas, da energia à saúde, têm avançado na direção da miniaturização de dispositivos [1, 2] e na aplicação direta de objetos nanoscópicos, como nanopartículas [3, 4], nanofios [5] e nano-ilhas [6]. Propriedades singulares originadas das pequenas dimensões dessas estruturas favorecem a inovação. Nanopartículas (NPs) metálicas, em especial, têm se destacado nesse cenário. Em células solares de terceira geração, por exemplo, aprimora-se a absorção da luz pela presença de NPs de Ag, o que resulta em um aumento significativo de eficiência quando comparadas aos modelos convencionais [7, 8]. Fenômenos óticos manifestados por essas nanoestruturas também são muito interessantes para biossensores [9, 10]. Nanopartículas de Ag e Au permitem a detecção facilitada de ácidos nucleicos (DNA ou RNA), aptâmeros e proteínas, com vantagens que incluem sensibilidade e especificidade [11]. Na recente pandemia de Covid-19, estes sensores poderiam representar um ganho temporal na detecção de novos casos, visto que não necessitam a presença de anticorpos no paciente (como os testes rápidos mais comuns), nem equipamentos especializados (como o ensaio molecular de transcrição reversa em tempo real - qRT-PCR) [11]. O mesmo pode ser estendido para o enfrentamento de outros vírus emergentes, como é o caso da dengue e da zika que também ocorrem no Brasil.

Em geral, as propriedades de NPs metálicas dependem fortemente de suas características estruturais, composicionais, morfológicas, e da interação com o meio em que serão aplicadas. Isso origina desafios para a síntese e caracterização do conjunto substrato-NPs e para a estabilidade do sistema sob fatores externos, como aquecimentos, ataques químicos, luz, umidade, esforços mecânicos e irradiações por fótons ou partículas. A irradiação por partículas, por exemplo, ocorre naturalmente na atmosfera terrestre. Partículas alfa, prótons e elétrons oriundos de erupções solares são confinadas e aceleradas no Cinturão de Van Allen [12]. Há também a incidência de prótons, nêutrons, núcleos atômicos e elétrons de origem cósmica que podem interagir com gases da atmosfera originando chuviscos de partículas, cujos produtos (e.g. elétrons e múons) alcançam a superfície da Terra. O fenômeno do chuvisco de partículas inclusive remete a um célebre trabalho da Física Brasileira: a demonstração experimental da existência de múons e píons por César Lattes [13]. Aeronaves civis e militares, satélites e diversas ferramentas de observação espacial estão expostas em diferentes altitudes da atmosfera para as quais já é conhecido que o funcionamento e integridade de componentes eletrônicos podem ser afetados pela incidência dessas partículas. Este problema, portanto, torna-se ainda mais crítico com o emprego de nano-objetos.

Quando partículas aceleradas incidem em um material ocorre uma série de fenômenos devido à interação na forma de colisões e consequente transferência de energia/freamento. Se essas partículas são íons, colisões com núcleos e elétrons do material tenderão a diminuir a energia do íon até que ele sofra uma colisão violenta que o retroespalhe ou continue diminuindo

sua velocidade até parar completamente como uma impureza no material. Em uma colisão que transfere certa energia do íon a um átomo do material, o átomo pode ser deslocado de sua posição de equilíbrio gerando defeitos pontuais como vacâncias, deslocamentos ou intersticiais. A energia mínima transferida para que um átomo seja removido de sua posição deve ser suficiente para romper suas ligações químicas e superpôr o potencial local. Essa energia é chamada de energia de deslocamento (E_d), e tende a assumir valores de até 100 eV para átomos internos a um material (sistema massivo ou, do inglês, *bulk*), enquanto a remoção de átomos da superfície requer consideravelmente menos energia em função de suas ligações pendentes [14, 15].

Se um átomo deslocado no *bulk* ainda possuir energia cinética excedente, ele poderá colidir e transferir parte dessa energia para outro átomo, iniciando uma cascata de colisões. As cascatas de colisões podem gerar defeitos estendidos, como aglomerados atômicos, discordâncias e cavidades ou promover a mistura atômica em sistemas heterogêneos. Em componentes eletrônicos esses defeitos ou danos causados pela irradiação têm a capacidade não apenas de causar indesejados pulsos elétricos transitórios, mas também de modificar as propriedades e a estrutura do material, como é o caso das bandas de energia de um semicondutor ou da estrutura física de um transistor moderno, cuja largura da porta (*gate*) e espessura do óxido de porta pode medir algumas dezenas de nanômetros ou menos [2]. Nesses dispositivos, os volumes sensíveis para a coleta de cargas podem ser comparáveis ou menores que as dimensões das trilhas formadas na passagem de íons acelerados e, conseqüentemente, os danos induzidos pela irradiação podem causar falhas permanentes [16, 17]. Assim, a compreensão dos efeitos da incidência de partículas carregadas sobre objetos nanoscópicos é de grande importância para a prevenção da degradação de sistemas eletrônicos expostos a ambientes agressivos por irradiação.

Em laboratório, partículas aceleradas compõem técnicas avançadas de análise e modificação de materiais. Dentre muitos exemplos, podem ser citadas as microscopias de transmissão e varredura com feixes de elétrons e a espectrometria de retroespalhamento de Rutherford (RBS) e implantação iônica com feixes de íons. Nessas técnicas, é possível caracterizar e decompor materiais [18], simular condições reais de irradiação [19, 20] e modificar morfologia e propriedades [21–23]. A estimativa dos danos induzidos pela incidência dessas partículas é importante no processamento de materiais e dispositivos modernos, porém mesmo para sistemas massivos ainda existem discrepâncias entre resultados teóricos e experimentais em relação à quantidade de defeitos estáveis gerados e a quantidade de átomos realocados (ou misturados) no relaxamento do material após a irradiação [14]. Contudo, nem sempre é possível quantificar experimentalmente de maneira simples os produtos de deslocamentos atômicos causados pela interação de partículas aceleradas com um material alvo. Quando trata-se de um sistema de objetos nanoscópicos o desafio é ainda maior.

Na literatura, diversas pesquisas têm abordado as modificações promovidas por irradiação de íons em NPs metálicas embebidas em dielétricos. Nesses estudos, observa-se a decomposição das NPs através da formação de uma região de soluto - material das NPs disperso no substrato. Essa decomposição induzida por feixe de íons foi relatada para NPs de Au em

SiO₂ irradiadas com feixes de íons Au²⁺ de 4 e 4,5 MeV [24, 25], para NPs de Au_{0,5}Cu_{0,5} e de Au-Ag em sílica fundida tipo II irradiadas com vários gases em energias variando de 25 a 380 keV [26–28], NPs de Pt em SiO₂ bombardeadas com He⁺ de 10 keV [29] e mais recentemente para nanopartículas do tipo núcleo-casca Au@SiO₂ irradiadas com He⁺ de 20 keV [22]. À medida que as colisões ejetam átomos da NP original, a região próxima contendo átomos aprisionados (soluto) torna-se mais concentrada, e átomos solubilizados são encontrados mais distantes em função dos deslocamentos promovidos pelas cascatas de colisões. Nestes estudos, observou-se que, em uma certa fluência, a região de soluto torna-se supersaturada, e perturbações locais podem dar origem a embriões conforme previsto pela teoria clássica de nucleação a partir de uma solução supersaturada [24, 30]. Esses embriões crescem e formam partículas satélites, drenando átomos da solução sólida, e podem continuar a crescer enquanto a NP original é decomposta pelo feixe. Em fluências de irradiação suficientemente altas, até mesmo as partículas satélites podem ser dissociadas. A observação destas modificações é realizada convencionalmente via microscopia eletrônica de transmissão, que, embora forneça uma imagem para análise direta da distribuição e morfologia, não provém dados acerca da quantidade de material deslocado a partir da nanoestrutura.

Neste sentido, a técnica de Espalhamento de Íons em Energias Intermediárias (MEIS - *Medium Energy Ion Scattering*) pode fornecer uma caracterização precisa da composição e da dispersão de material em sistemas de NPs através de dados quantitativos médios sobre formas, distribuições em tamanho, composição, estequiometria e informações estrutural e vibracional [31–35]. Esta técnica emprega o espalhamento de íons na faixa de energia que corresponde ao poder de freamento máximo dos íons no material e possui um sistema de detecção de íons retroespalhados com alta resolução em energia [36]. Em geral, o MEIS opera no intervalo de energias de 30 a 400 keV com íons leves (H⁺ ou He⁺) ou moléculas leves (H₂⁺, HeH⁺ ou H₃⁺), combinando os efeitos da perda de energia por espalhamento elástico e perdas inelásticas como no RBS convencional [36], porém com discriminação angular, que possibilita obter informação estereoscópica para determinação de forma. Portanto, a técnica de MEIS torna-se a mais indicada para fornecer dados quantitativos de NPs e sua respectiva região solubilizada, potencialidade esta que ainda não foi explorada.

Somada às características gerais da técnica MEIS, há a possibilidade de realizar experimentos passo a passo, intercalando feixes para irradiação e feixes para análise. Assim, este trabalho apresenta um conjunto de experimentos a fim de compreender melhor a interação de um feixe de íons e sistemas planares de NPs através do estudo de NPs de Ag embebidas em nitreto de silício expostas a um feixe de Ne⁺ de 200 keV. São avaliados eventos de coalescência e decomposição através da interpretação de resultados experimentais analisados no software PowerMEIS-3. Esses resultados são comparados com simulações teóricas executadas no software TRI3DYN, que utiliza um algoritmo de Monte Carlo dinâmico para simular efeitos da irradiação com aproximação de colisões binárias (BCA) [37]. O TRI3DYN utiliza uma abordagem baseada em voxels para emular topologia/evolução de um alvo. Os resultados obtidos por MEIS bem

como as escolhas de modelagem foram complementados e validados por imagens de microscopia de transmissão em contraste-Z. Este estudo demonstra as capacidades do MEIS em sondar a evolução de NPs com resultados quantitativos em alta resolução e, combinado com as simulações no TRI3DYN, pode fornecer informações úteis sobre processos de decomposição de NPs induzidos por irradiação de íons como, por exemplo, estimativas para a energia de deslocamento em sistemas nanoscópicos. Todas essas informações são de interesse para o projeto e otimização de dispositivos e materiais modernos baseados em nanopartículas.

Além do trabalho na investigação da dispersão atômica em NPs de Ag decompostas por irradiação de Ne^+ de 200 keV, durante o período do doutorado foram desenvolvidos estudos paralelos envolvendo as técnicas de medida e de modificação com feixes de partículas. Os artigos e manuscritos produzidos em autoria e coautoria são apresentados no Anexo B e abrangem estudos sobre a decomposição de NPs por feixes de elétrons, metodologias de deposição e caracterização de NPs do MEIS, consolidação da ferramenta PowerMEIS-3 para a análise de espectros de espalhamento de íons, modificação de propriedades termoelétricas através de implantação iônica e recozimentos, desenvolvimento de uma rede neural capaz de analisar espectros de MEIS, caracterização de filmes finos de Pt e um estudo da internalização de NPs de Au na linha de estudos sobre fármacos para células cancerígenas.

2 INTERAÇÕES DE ÍONS COM A MATÉRIA

Quando partículas energéticas incidem sobre um material alvo ocorre uma série de fenômenos devido à interação na forma de colisões e consequente transferência de energia desses projéteis aos átomos do material. O resultado da interação projétil-alvo dependerá essencialmente da energia inicial, da natureza do material (estrutura e composição elementar) e do tipo de partícula incidente. Se essas partículas incidentes são íons de energia inicial E_0 , colisões com núcleos e elétrons da amostra tenderão a diminuir esta energia até que o íon sofra uma colisão violenta que o retroespalhe ou diminua a velocidade até parar completamente caracterizando um átomo implantado. Esta perda de energia é estimada em função da força de freamento (*stopping power*), parâmetro muito importante para as medidas de MEIS que será retomado no próximo capítulo. Uma única colisão violenta ou frontal (*hard/close*) pode afetar mais a trajetória do que dezenas de colisões suaves (*soft/distant*), embora a energia transferida por colisões suaves tenha maior influência na seção de choque total de perda de energia [38].

Em uma colisão que transfere certa energia para um núcleo, um átomo pode ser deslocado de sua posição de equilíbrio, gerando defeitos pontuais como vacâncias, deslocamentos ou intersticiais. Se um átomo deslocado possuir energia cinética excedente, ele poderá transferir este excesso para outro átomo, iniciando uma cascata de colisões. As cascatas de colisões podem gerar defeitos estendidos, como aglomerados atômicos, discordâncias e cavidades ou promover a mistura atômica no caso de sistemas heterogêneos ou microestruturados.

Nas cascatas de colisões, o primeiro átomo a interagir com uma partícula incidente é chamado de *primary knock-on atom* (PKA). Ao receber energia suficiente, o PKA se movimenta e colide com outro átomo do meio. Se este último também receber energia suficiente, pode vir a deslocar um novo átomo e assim sucessivamente. Este processo pode provocar muitas mudanças nas propriedades mecânicas e físicas de um material. Para íons, o resultado é a criação de vários PKAs com energia progressivamente mais baixa que a do feixe. A energia é baixa em função do efeito de blindagem das camadas eletrônicas mais internas, que tornam um núcleo menos positivo do ponto de vista de um íon incidente.

As cascatas de colisões e recuos atômicos (colisões binárias e violentas) só podem ocorrer se a partícula incidente transferir uma quantidade de energia maior ou igual à energia mínima necessária para romper as ligações atômicas e mover o átomo do sítio de equilíbrio em que se encontra. Esta energia chama-se energia de deslocamento, E_d . A energia de deslocamento depende da natureza do material alvo e, em geral, se estende em uma faixa de 10 – 60 eV, com dependência na posição do átomo deslocado, na superfície ou internamente ao material (*bulk*). Do ponto de vista do material, chamam-se energia de ligação na/de superfície (E_{SBE}) e energia de ligação (E_b) as energias que mantêm os átomos ligados e posições estáveis. Portanto, E_d , relaciona-se diretamente com estas quantidades E_{SBE} e E_b . Se a energia que um átomo receber após uma colisão com uma partícula for menor do que E_d , este átomo oscilará e, em geral, essa

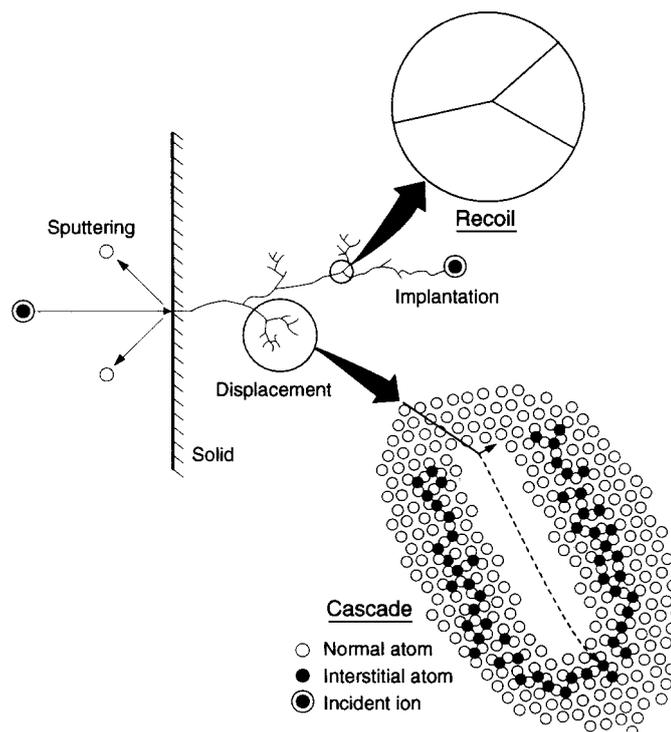


Figura 2.1 – Interações balísticas de um íon energético com um sólido: pulverização ou *sputtering*, recuo atômico, e o desenvolvimento de uma cascata de colisões com deslocamentos de baixa energia. Imagem de [41].

energia será dissipada na forma de calor [15, 39, 40]. A Figura 2.1 esquematiza as cascatas de colisões, recuos atômicos e também a pulverização (*sputtering*), que ocorre quando a energia transferida ultrapassa a energia de ligação de superfície e a colisão ocorre em tal ângulo que um átomo possa ser permanentemente deslocado da superfície do material.

Na interação de um feixe com uma amostra podem ocorrer também espalhamentos múltiplos, que consistem em uma sequência de colisões com pequenos ângulos de desvio e baixa transferência de energia. Apenas ângulos altos promovem o retroespalhamento e ejeção de um íon pela amostra. Abaixo de ~ 120 keV os espalhamentos múltiplos ocorrem com maior frequência [38]. Na região de energia do feixe de caracterização do MEIS, são predominantes espalhamentos únicos, onde cada íon incidente tende a interagir apenas com um único átomo alvo.

2.1 MISTURA INDUZIDA POR FEIXE DE ÍONS

Uma consequência direta da transferência de energia através das colisões e consequentes deslocamentos é induzir a mistura atômica (*ion beam mixing*) em interfaces ou amostras heterogêneas. As cascatas de colisões e colisões unitárias (átomos de recuo) promovem o transporte de espécies atômicas, ou seja, rearranjos locais devido à irradiação [42]. Dentre os diferentes materiais, os efeitos do *ion beam mixing* podem apresentar discrepâncias. Por exemplo,

metais elementares (puros) não costumam apresentar mudanças devido à natureza da ligação química, mas semicondutores sofrem amorfização. Além disso, há indícios que a mistura seja mais pronunciada em materiais amorfos do que em materiais cristalinos [41].

Caracterizar materiais, mesmo na presente década, segue desafiador. Para tanto existem pesquisas em andamento por exemplo em microscópios de íons, cujo feixe de partículas possui tal comprimento de onda que permite observar estruturas cada vez menores [22]. Contudo, fenômenos como a mistura promovida por feixes de íons podem induzir efeitos inesperados em um material sob observação. Sendo assim, é fundamental estudar e compreender este fenômeno, especialmente em materiais compostos e nanoestruturados de interesse para as mais diversas aplicações.

3 ESPALHAMENTO DE ÍONS EM ENERGIAS INTERMEDIÁRIAS

A técnica de Espalhamento de Íons em Energias Intermediárias, MEIS (do inglês *Medium Energy Ion Scattering*) baseia-se nos mesmos princípios físicos da técnica de retroespalhamento de Rutherford (RBS) [43]. Nestas técnicas, basicamente detecta-se íons espalhados por uma amostra em altos ângulos. O MEIS, em particular, opera em energias mais baixas que as do RBS, em geral entre 40 e 400 keV, com íons ou moléculas leves. O sistema de detecção nesta técnica possui alta resolução em energia e ângulo, proporcionando medidas estereoscópicas, ou seja, capazes de trazer informações sobre a microestrutura do material alvo. Podem ser utilizados detectores eletrostáticos, de tempo de voo ou magnéticos, embora todos estes empreguem um detector sensível à posição para diferenciar os íons retroespalhados em energia e ângulo [44].

A primeira vez que a técnica MEIS foi utilizada foi no estudo de superfícies e interfaces de semicondutores devido sua exímia resolução (~ 350 eV para um feixe de 100 keV de H^+) [45]. Em função de suas características, o MEIS tem a capacidade de fornecer dados sobre composição, interfaces e estrutura em função da profundidade em escala da ordem de dezenas de Angstroms. Pesquisas recentes utilizando esta técnica tem fornecido importantes dados teóricos e experimentais, como, por exemplo, a avaliação da força de freamento descrita pelo modelo de gás de elétrons livres em baixas energias e um modelo para a flutuação na perda de energia que leva em conta a não-homogeneidade do gás de elétrons baseada na função de perda de elétrons e efeitos de agrupamento, e a caracterização da distribuição de dopantes na estrutura de um transistor do tipo finFET de forma representativa, ou seja, estatística elevada [46, 47].

O resultado gerado de uma medida de MEIS consiste em um mapa projetado no plano que relaciona a energia e o ângulo de espalhamento em função do número de partículas registradas em cada par coordenado (intensidade). A posição no mapa de um sinal registrado, originado por um íon retroespalhado, depende de diversos fatores, como massa atômica do íon e do alvo, distância em relação à superfície, perda e dispersão da perda de energia, além de efeitos de estruturas cristalinas, como linhas de bloqueio e canalização.

Em uma primeira aproximação, pode-se tratar o espalhamento como uma colisão elástica (conserva energia e momento) entre duas esferas maciças de massa M_1 (íon) e M_2 (alvo) conforme ilustrado na Fig. 3.1. Assim, a energia transferida após um evento de colisão é dada pelo fator cinemático K :

$$K = \frac{E_1}{E_0} = \frac{M_1 \cos \Theta + \sqrt{M_2^2 - M_1^2 \sin^2 \Theta}}{M_2 + M_1} \quad (3.1)$$

onde Θ é o ângulo de espalhamento. É através do fator K que é revelada a composição elementar de uma amostra, visto que o íon incidente é conhecido (M_1), bem como o ângulo de espalhamento

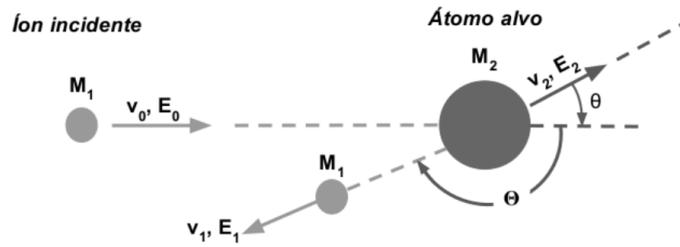


Figura 3.1 – Esquema para a colisão entre um íon incidente e um átomo do material alvo. Imagem: ref. [48].

(Θ), que é determinado pelo detector.

Para que um evento de espalhamento ocorra na direção do detector, existe uma probabilidade dada pela seção de choque de espalhamento. A seção de choque diferencial para um dado ângulo de espalhamento Θ é definida como a razão entre o número de projéteis espalhados por um elemento i em um ângulo sólido diferencial $d\Omega$ em relação ao detector pela fluência de íons incidentes. Devido à faixa de energia que o MEIS opera não é possível considerar apenas o sistema mais simples de esferas rígidas interagindo via forças centrais (potencial de Coulomb), que resultam em uma seção de choque de Rutherford. É necessário levar em conta efeitos de blindagem das camadas eletrônicas internas. Neste caso, são mais realistas, por exemplo, os potenciais de Molière ou o potencial universal. Assim, a integral da seção de choque no referencial do laboratório para o potencial universal é:

$$\Theta_c(\beta, X, \varepsilon) = \pi - 2 \int_{X_0}^{\infty} \frac{\beta dX}{X^2 \left[1 - \frac{\Phi(X)}{X\varepsilon} - \left(\frac{\beta}{X} \right)^2 \right]^{1/2}} \quad (3.2)$$

$$X = \frac{r}{a_U}$$

$$\beta = \frac{b}{a_U}$$

$$\varepsilon = \frac{E_c}{Z_1 Z_i e / a_U}$$

onde $\Phi(X)$ é o potencial universal, X é definido como raio atômico reduzido, X_0 é a distância máxima de aproximação (máxima distância que o projétil se aproxima do núcleo blindado) e a_U é o comprimento da blindagem para o potencial universal, b é o fator de impacto, e é a unidade de carga e Z_1 e Z_i os números atômicos do íon incidente e do iésimo elemento alvo, respectivamente [49–51].

No processo de retroespalhamento considerando a estrutura atômica, ocorrem interações do íon incidente tanto com os elétrons quanto com os núcleos atômicos do material alvo. Isso caracteriza as colisões inelásticas e elásticas, respectivamente. Em função dessas colisões, ao

percorrer trajetórias de entrada/saída de uma amostra, um íon perde energia. A perda de energia (dE) por unidade de comprimento (dx) define a força ou "poder" de freamento S :

$$S \equiv -\frac{dE}{dx} \quad (3.3)$$

Consequentemente, a força de freamento é composta por duas componentes, uma resultante do freamento eletrônico (colisões inelásticas que geram, por exemplo, excitações e ionizações do alvo) e outra oriunda do freamento nuclear (colisões elásticas entre os núcleos blindados que originam recuos atômicos). Em geral o freamento nuclear tende a ser dominante em baixas energias, enquanto o freamento eletrônico é dominante em energias mais altas, embora exista uma dependência da natureza dos elementos alvo e projétil (o freamento nuclear se torna importante para íons com velocidades da ordem ou menores que a velocidade típica dos elétrons no átomo do alvo). Ambas as componentes possuem um máximo e decaem conforme a energia do feixe aumenta devido à mudança da fenomenologia envolvida em energias mais altas. O intervalo de energia utilizado pela técnica MEIS geralmente se encontra na região de máximo da força de freamento eletrônico. A Figura 3.2 apresenta as componentes das forças de freamento nuclear e eletrônico para a perda de energia de He^+ em Si_3N_4 e Ne^+ em Ag . A barra vertical decorada em 200 keV representa a região de energia utilizada neste trabalho (simulação gerada no software SRIM [52]).

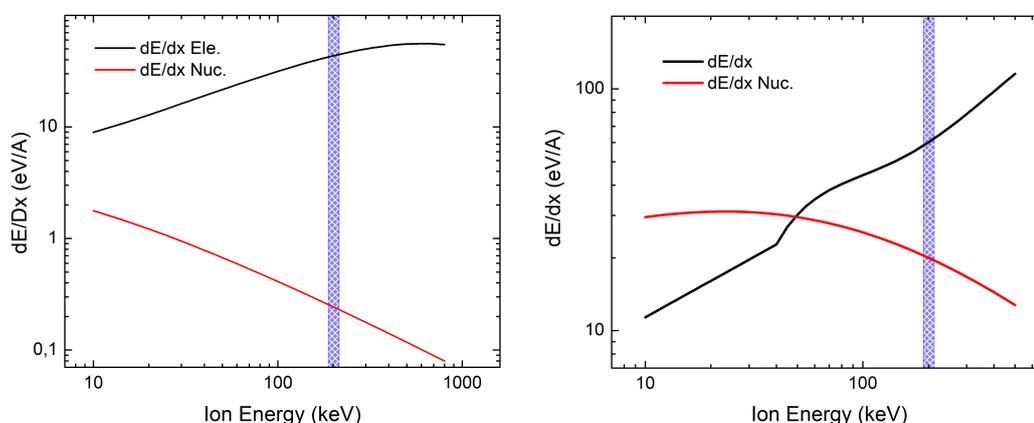


Figura 3.2 – Perda de energia de He^+ em Si_3N_4 (esquerda) e Ne^+ em Ag (direita). Em vermelho a componente de freamento nuclear e em preto a componente de freamento eletrônico. A barra vertical representa a região de energia do feixe do MEIS neste trabalho (200 keV).

É a perda de energia que permite obter informações acerca da distribuição em profundidade de um material. Contudo, apenas a energia do íon incidente e do íon espalhado são conhecidas, enquanto que passos intermediários dentro da amostra não são determinados facilmente. Assim, geralmente utiliza-se a aproximação de superfície, que considera a perda de energia constante na trajetória de um projétil [43].

Sobretudo, os processos responsáveis pela perda de energia do íon ao atravessar a amostra estão sujeitos a flutuações estatísticas, já que dependem da probabilidade de eventos de

colisão. Existe uma distribuição para esta perda de energia. O alargamento da distribuição de energia após o íon incidente percorrer uma determinada distância é chamado de dispersão da perda de energia ou *straggling*. O *straggling* limita a resolução da técnica. Para a faixa de energia de operação do MEIS, modelos de *straggling* de Chu, Yang ou Lindhard e Scharff são indicados [48].

Um último fator importante que pode ser citado é a neutralização de carga. Como os detectores eletrostáticos do MEIS dependem da carga do íon retroespalhado para registrá-lo, íons neutralizados pela captura de elétrons da amostra não geram pulsos de contagem. Por outro lado, íons que perdem mais um elétron (carga 2+) podem ser registrados fora da janela de energia de interesse ou mesmo como um sinal repetido na metade da energia do sinal principal (carga 1+). A probabilidade de neutralização depende da energia do íon incidente, do número atômico e geralmente independe da composição do alvo. A equação de Marion e Young é a mais indicada para o MEIS [51].

4 TÉCNICAS E PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

O comportamento de NPs de Ag sob irradiação de íons foi explorado em experimentos de MEIS passo a passo, onde o feixe para irradiação (Ne^+ de 200 keV, 60°) foi intercalado ao feixe para caracterização (He^+ de 200 keV, 60°), o que garantiu uma abordagem em tempo real da evolução das amostras. Os experimentos foram realizados no sistema de MEIS alocado no Laboratório de Implantação Iônica - IF/UFRGS. As amostras de trabalho foram produzidas por deposição física de vapor via *magnetron sputtering* em um equipamento AJA ATC Orion-8 UHV do Laboratório de Conformação Nanométrica - IF/UFRGS. Observações complementares foram realizadas por microscopia eletrônica de transmissão por varredura em um microscópio XFEG Cs-corrected FEI Titan 80/300 do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia - INMETRO/Brasil.

4.1 CONFECÇÃO DAS AMOSTRAS

Filmes de Si_3N_4 de 100 nm produzidos industrialmente via deposição de vapor químico a baixa pressão sobre *wafers* de Si constituíram o material de base para a confecção das amostras. Sobre estes filmes depositou-se, através de *magnetron sputtering*, camadas finas de (i) Ag e (ii) Si_3N_4 . Este último filme projetado como uma barreira de oxidação para as NPs. A Tabela 1 resume os parâmetros do procedimento. O esquema e as micrografias da Fig. 4.1 representam amostras produzidas nas condições listadas.

Tabela 1 – Parâmetros da deposição por *magnetron sputtering*.

Parâmetro	Amostra
Espessura nominal Ag (nm)	3
Espessura nominal Si_3N_4 (nm)	10
Espessura medida* - Si_3N_4 (nm)	$10,9 \pm 0,2$
Temperatura ($^\circ\text{C}$)	21
Pressão de base (Torr)	$3,5 \times 10^{-8}$
Taxa de deposição - metal (Å/s)	1,2
Tempo de exposição - metal (s)	25
Potência no alvo - metal (W)	30
Potência no alvo - Si_3N_4 (W)	150
Taxa de deposição - Si_3N_4 (Å/s)	$\sim 0,12$
Tempo de exposição - Si_3N_4 (s)	833

*Medida realizada por MEIS.

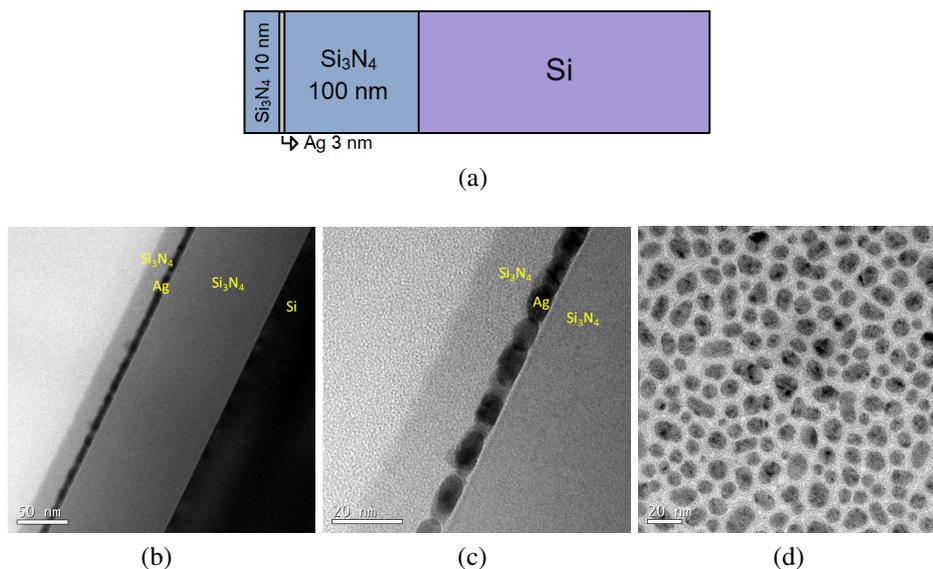


Figura 4.1 – Esquema da amostra produzida por *magnetron sputtering* (a) e imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão de (b) seção transversal em magnificação de 60.000x indicando a estrutura global da amostra e (c) detalhe ilustrando a estrutura de NPs; (d) vista planar da distribuição superficial de NPs. (Adaptado de [53]).

4.2 MEIS - LII/UFRGS

A linha de MEIS do LII - IF/UFRGS é acoplada a um acelerador eletrostático HVEE 500 kV. A câmara principal desta linha opera em pressões próximas ao ultra alto vácuo ($\sim 10^{-7}$ mbar) e abriga o goniômetro e o detector. Ligados a esta câmara, há o sistema de vácuo composto por três bombas, uma mecânica, uma turbomolecular e uma iônica com sublimação de titânio, além de um sistema de aprisionamento criogênico por nitrogênio líquido. Há também uma válvula para uma pré-câmara de alto vácuo, $\sim 10^{-6}$ mbar, para carregamento de amostras. Esta pré-câmara possui um mecanismo do tipo carrossel que suporta até oito porta-amostras e um braço extensor para transferência das amostras entre as câmaras.

O goniômetro possui dois sistemas de eixos, um mecânico e um eletrônico, que permitem posicionar de diferentes maneiras uma amostra em relação ao feixe. O detector do MEIS é composto por um analisador toroidal eletrostático (TEA - *Toroidal Electrostatic Analyser*), um par de placas de microcanais (MCP - *Micro-Channel Plates*) e por um detector sensível à posição (PSD - *Position Sensitive Detector*). Ao TEA cabe selecionar em energia os íons retroespalhados através de uma diferença de potencial entre duas placas semi-toroidais de abertura 30° (24° úteis longe das bordas). As MCPs são constituídas de microtubos revestidos por material resistivo que produz elétrons secundários ao interagir com um íon proveniente do TEA. Dessa forma, as MCPs amplificam o sinal de um íon ao produzir nuvens de elétrons. O sinal produzido pelas MCPs é então detectado pelo PSD que registra sua posição angular e energia. Este aparato permite a detecção simultânea de íons retroespalhados em diversos ângulos e energias por meio de várias janelas de tensão definidas pelo programa que comanda o sistema. Certo número de janelas

define uma varredura em energia ou "*scan*" (nomenclatura do programa¹).

O produto final do sistema de detecção (*scan*) é um mapa projetado no plano que correlaciona energia *versus* ângulo de espalhamento e identifica a intensidade das contagens através de uma escala de cores. Sob certas condições de medida, os *scans* podem ser somados para uma boa estatística experimental. Dentro da câmara, o detector é apoiado sobre uma engrenagem que proporciona sua rotação em torno do goniômetro. Durante as medidas, a posição do detector é fixa e seleciona o intervalo angular dos íons retroespalhados. Na linha do LII, em geral, utiliza-se o detector centrado a 120° em relação ao feixe, assim, o intervalo captado pela abertura de 24° vai de 108° a 132°. A Figura 4.2 esquematiza este sistema bem como o mapa gerado ao final de uma medida.

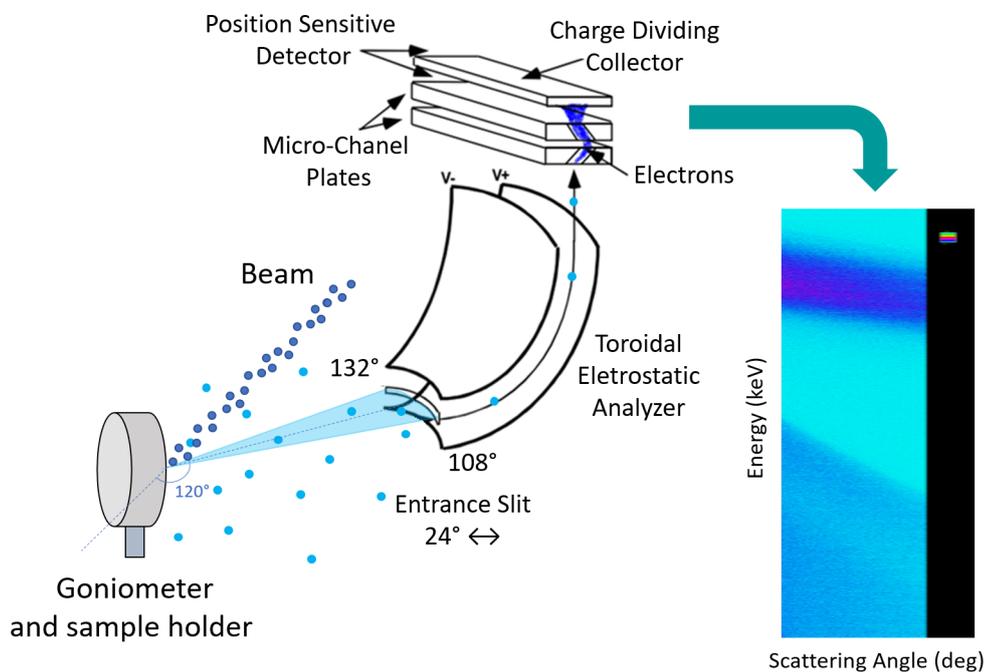


Figura 4.2 – Esquema de detecção do MEIS (LII/UFRGS) e mapa de intensidades que correlaciona ângulo de espalhamento e energia. A localização das contagens no mapa é diretamente relacionada ao fator cinemático apresentado na Eq. 3.1 e ao perfil de distribuição em profundidade da amostra. (Adaptado de [54]).

A análise dos mapas experimentais tradicionalmente começa pela integração das contagens em três intervalos angulares. Estes intervalos, em geral, são de $\pm 2^\circ$ em torno dos ângulos 110°, 120° e 130° e produzem espectros 2D do número de contagens em função da energia (Fig. 4.3). Escolhem-se os ângulos e o intervalo de integração conforme as condições do mapa, estatística das contagens e ausência de fatores que possam mascarar os dados, como linhas de

¹ Em 2024, o MEIS do LII conta com dois softwares de aquisição, um antigo, escrito em linguagem Delphi para a primeira montagem do equipamento, e um mais recente, implementado em LabVIEW pelo Eng. Leandro Tedesco Rossetto e adequado a computadores com sistema operacional Windows 10+. Em ambas as versões, chama-se *scan* a varredura em janelas de energia.

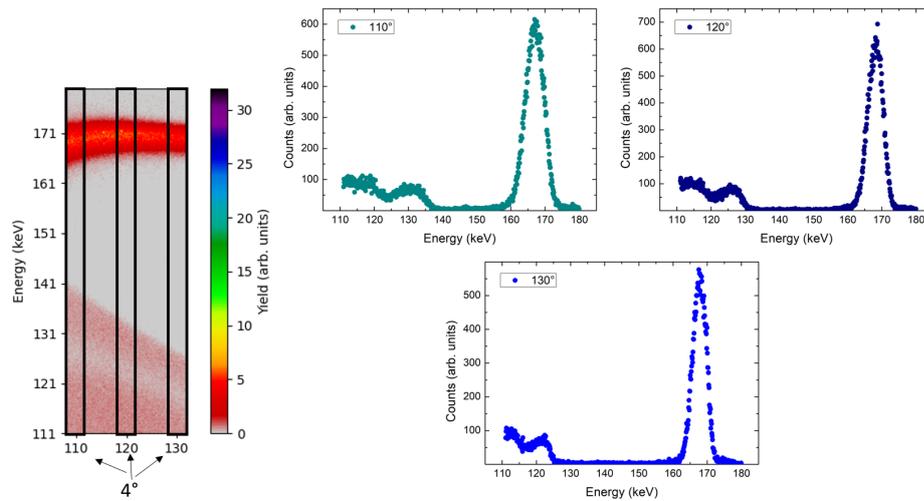


Figura 4.3 – Integração do mapa experimental para gerar espectros 2D para o PowerMEIS. Três intervalos angulares de $\pm 2^\circ$ em torno dos ângulos 110° , 120° e 130° (retângulos pretos no mapa à esquerda) são integrados para produzir espectros do número de contagens vs energia.

bloqueio e canalização. Os espectros integrados devem representar de forma consistente o dado experimental. Esses espectros podem ser analisados em diferentes programas que simulam a perda de energia de íons retroespalhados. Neste trabalho foi escolhido o algoritmo PowerMEIS-3 [36, 55, 56], que utiliza simulações de Monte Carlo para as interações de íons acelerados com a matéria.

4.2.1 Análise dos dados experimentais no PowerMEIS-3

No PowerMEIS-3 é possível simular a microestrutura de um material, o que é fundamental para as amostras do presente estudo. Neste programa, a microestrutura é modelada através de *voxels*, unidades tridimensionais que podem ser organizadas de modo a descrever, por exemplo, cubos, esferas, calotas ou cilindros. Os *voxels* contêm todas as informações relevantes para emular um material, como elementos químicos, estequiometria e densidade. No PowerMEIS-3, o espectro resultante é gerado integrando as partículas detectadas dentro do ângulo sólido através do volume da amostra. As contribuições dos diferentes elementos do alvo são somadas. Esta abordagem permite simulações de várias nanoestruturas, exigindo apenas a representação de matriz de *voxels*. No programa há um fator multiplicativo para o tamanho dos *voxels* (dL) e frações de cobertura para cada uma das unidades de matriz propostas (f). Na Fig. 4.4 apresenta-se um esquema da construção da estrutura de uma amostra com uma distribuição planar de NPs embebidas, um modelo simples que foi aplicado à condição inicial das amostras avaliadas.

Para simular este e os demais modelos necessários para caracterizar as amostras irradiadas, matrizes cúbicas de *voxels* foram geradas externamente por meio de um código Python, que emprega a equação da elipsoide para recriar as formas das NPs. Essas formas podem incluir es-

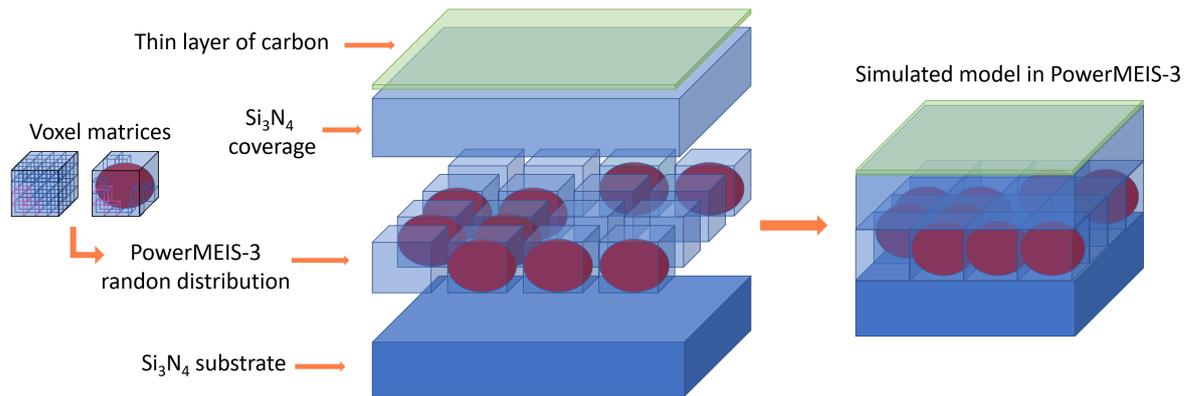


Figura 4.4 – Esquema da construção da estrutura de uma amostra no PowerMEIS-3. Caso típico de uma distribuição planar de NPs embebidas aplicado à condição inicial das amostras deste trabalho.

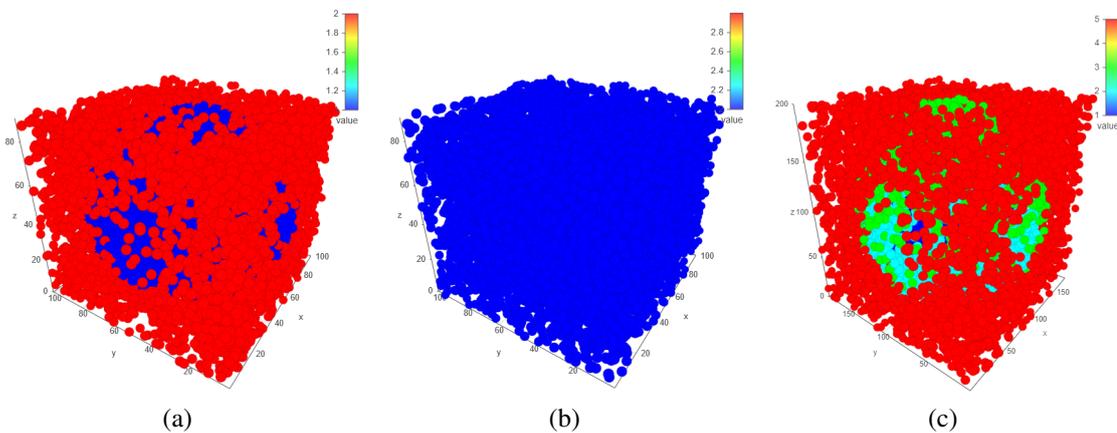


Figura 4.5 – Unidades representativas construídas para simular a estrutura planar de nanopartículas no PowerMEIS-3: (a) unidade de NP embebida, (b) cubo de substrato puro e (c) NP embebida com múltiplas cascas. Cores e pequenas esferas meramente ilustrativas indicam compostos diferentes (enumerados) em cada estrutura.

estruturas em forma de casca, se necessário, juntamente com o meio circundante, neste caso, Si_3N_4 . Além disso, matrizes cúbicas compostas inteiramente de Si_3N_4 foram geradas para modelar os espaços maiores entre as NPs embebidas. Para cada simulação, pares dessas matrizes, com e sem NP, foram carregados no PowerMEIS-3 e alocados aleatoriamente com condições contínuas de contorno a fim de emular a distribuição areal de NPs. A Figura 4.5 ilustra três exemplos de estruturas fornecidas ao PowerMEIS-3.

A simulação dos espectros no PowerMEIS-3 começa por testes de tentativa a partir de um modelo simples baseado nas características conhecidas da amostra. Este modelo deve ser refinado até que a curva simulada concorde com o dado experimental. Uma verificação da consistência do modelo com o dado é realizada com o cálculo do χ^2 reduzido, teste estatístico cujo menor valor corresponde a melhor descrição. No PowerMEIS-3, o χ^2 é dado por:

$$\chi^2 = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ \frac{[I_{exp} - I_{sim} + \min(I_{exp}, 1)]^2}{I_{exp} + 1} \right\} \quad (4.1)$$

onde N é o número total de pontos comparados e I_{exp} e I_{sim} são as intensidades (alturas) dos íons espalhados no espectro experimental e simulado, respectivamente [48]. Quando um modelo ajusta simultaneamente os três espectros 2D provenientes de um mesmo mapa com o mínimo χ^2 possível, o processo de ajuste é concluído e a estrutura da amostra conhecida.

Para as simulações realizadas, além das matrizes também foram dados de entrada as espessuras e densidades dos filmes de Si_3N_4 e C, a resolução do detector (900 eV para feixe de He^+ de 200 keV), energia do feixe e tipo do detector (eletrostático). O modelo teórico foi escolhido com seção de choque Rutherford corrigida, modelo de *straggling* de Chu, neutralização de carga de Marion, e poder de freamento conforme dados do SRIM-2013 [57].

4.3 PROCESSO DE IRRADIAÇÃO E MEDIDA

Para as irradiações, sete pedaços de aproximadamente 1 cm^2 das amostras descritas acima foram clivados e fixados no porta amostras do sistema MEIS conforme a capacidade desta peça. Utilizou-se fita carbono afim de garantir a condução e o descarregamento da amostra quando exposta a um feixe de íons. Com o porta amostras encaixado no goniômetro, amostras distintas foram irradiadas e analisadas com inclinação de $60,00^\circ \pm 0,02^\circ$ em relação à posição convencional de medida MEIS (perpendicular ao feixe/normal à superfície da amostra). Para cada ponto irradiado, foi realizada a caracterização da condição inicial. A Figura 4.6 ilustra os esquemas de irradiação e medida com inclinação de 60° .

Um feixe de Ne^+ de energia nominal de 200 keV foi utilizado nas irradiações. Esse feixe, com inclinação de 60° e corrente de $\approx 16 \text{ nA}$, foi escolhido através de uma série de cálculos para determinar o íon e o ângulo que poderia remover átomos de prata eficientemente com parâmetros adequados para o acelerador do laboratório. Nestes cálculos assumiu-se que: (i) a energia mínima transferida por um íon incidente deveria ser $\geq 3 \text{ eV}$ para promover o deslocamento de um átomo para fora de uma NP de Ag; e (ii) o ângulo mínimo da trajetória do átomo deslocado precisa ser maior que o ângulo da trajetória do íon incidente. A energia mínima do fator (i) corresponde a energia de ligação na superfície determinada na Ref. [18]. No fator (ii), ângulos menores acarretariam em recuos atômicos, não em átomos pulverizados. Os átomos localizados na superfície tendem a ter mais ligações pendentes e, conseqüentemente, são mais fáceis de serem removidos e iniciar a dissociação de uma NP.

Os fatores (i) e (ii) definem os limites para a integral da seção de choque que descreve a probabilidade de ocorrer um evento de colisão seguido do deslocamento atômico no alvo de Ag. Para esta integral, dois modelos de seção de choque diferencial foram comparados: seção de choque diferencial de Rutherford, que considera o potencial de Coulomb e Rutherford corrigida, com potencial de Molière, que engloba efeitos de blindagem atômica. As expressões para esta

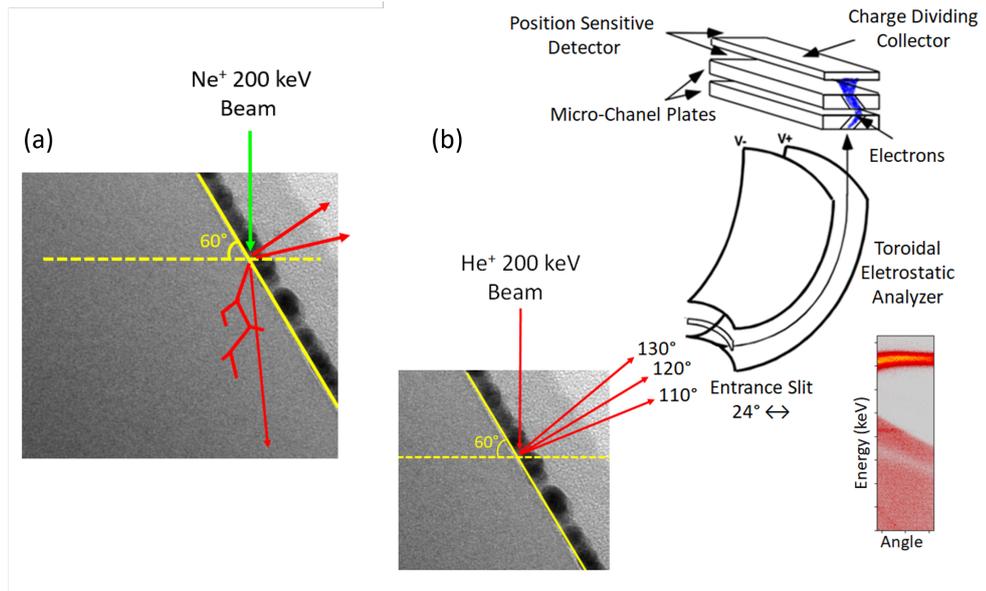


Figura 4.6 – Esquemas para (a) irradiação com feixe de Ne^+ e (b) caracterização da região irradiada com feixe de He^+ no sistema MEIS com detector do tipo TEA. (Adaptado de [53, 54]).

integração são apresentadas no Apêndice A.

A Figura 4.7 apresenta as curvas para as seções de choque Rutherford e Rutherford corrigida para Ne^+ 200 keV com inclinação de 60° sobre um alvo de Ag (a), bem como o gráfico que correlaciona a energia transferida e o ângulo de espalhamento do íon incidente (b). Para a energia de 200 keV, uma leve discrepância pode ser observada entre os dois modelos de seção de choque. Porém, para testes com energias menores, essa discrepância se torna mais relevante.

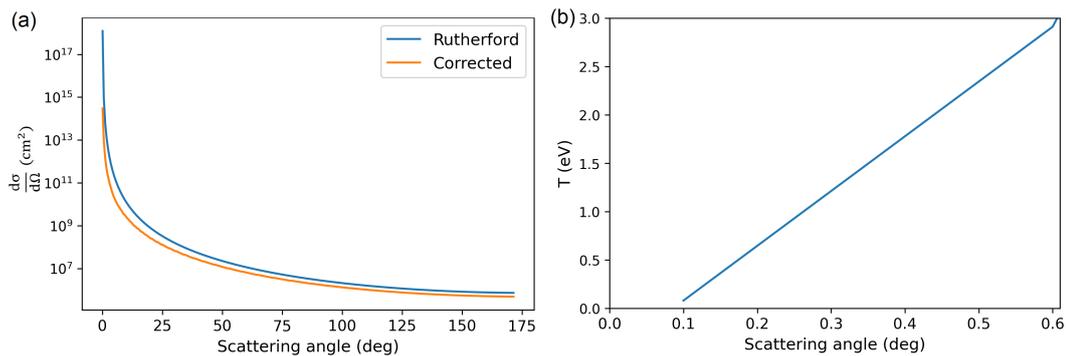


Figura 4.7 – Seções de choque Rutherford e Rutherford corrigida para Ne^+ 200 keV com inclinação de 60° (a) e correlação entre a energia transmitida e o ângulo de espalhamento do íon incidente (b).

Integrando a seção de choque corrigida para Ne^+ , 200 keV à 60° , com $\theta_{min} = 0.61^\circ$ (ver gráfico 4.7(b)), obteve-se $\sigma = 4.21 \times 10^{-17} \text{ cm}^2$.

A desintegração completa de uma NP de raio inicial $r_0 = 6 \text{ nm}$ sob as condições de feixe e seção de choque σ descritas acima pode ser matematizada por:

$$r_0 - \frac{\rho_s \Omega \sigma}{4} \phi = 0 \quad (4.2)$$

onde ϕ é a fluência de irradiação, $\Omega \approx 0,0126 \times 10^{-21} \text{ nm}^3$ é o volume de um átomo de Ag (no sólido cristalino) e $\rho_s = 11,42 \text{ at/nm}^2$ é a densidade superficial da prata, que pode ser calculada como uma média das densidades dos planos cristalinos (100), $\rho_s = 11,98 \text{ at/nm}^2$, (111), $\rho_s = 13,83 \text{ at/nm}^2$ e (110), $\rho_s = 8,47 \text{ at/nm}^2$. A equação 4.2 pode ser reescrita para a fluência,

$$\phi = \frac{4r_0}{\rho_s \Omega \sigma} \quad (4.3)$$

na qual substituindo os valores citados, se obtém uma estimativa de $\phi = 3,96 \times 10^{18} \text{ at cm}^{-2}$ para a fluência total de Ne^+ necessária para desintegrar a NP. Esta fluência é relativamente alta para o equipamento do laboratório, contudo, sistemas nanoscópicos são mais sensíveis à irradiação e esta fluência pode se revelar significativamente menor durante o experimento. Com vistas na caracterização, manter a mesma energia e ângulo para os feixes de irradiação e de caracterização leva a um ganho temporal (basta trocar a massa do feixe), além de garantir maior precisão no posicionamento do ponto em observação. Íons mais pesados, como Ar^+ poderiam baixar o valor estimado de fluência, porém poderiam arrancar grandes aglomerados de átomos, dificultando a interpretação dos resultados. Íons mais leves, como He^+ , nas mesmas condições de energia e ângulo, levariam a fluências temporalmente impraticáveis, $\sim 10^{19} \text{ at cm}^{-2}$. Assim, foi escolhido o feixe de Ne^+ , 200 keV, 60° para este trabalho.

A caracterização da evolução microestrutural em diferentes passos de irradiação foi realizada com um feixe de He^+ de 200 keV (nominal). O feixe de He^+ foi escolhido em função da melhor separação dos sinais dos elementos da amostra, já que a maior massa do He^+ em relação ao H^+ implica em maior perda de energia no espalhamento. Todas as caracterizações foram realizadas mantendo a inclinação de 60° para evitar erros de posicionamento em relação à região de interesse.

Durante os experimentos, a fluência de irradiação foi calculada em função do número registrado em um módulo contador *Dual Counter/Timer* Ortec-994 conectado ao porta amostras. Neste módulo, cada contagem representa uma integração de $1 \times 10^{-10} \text{ C}$. Assim, a fluência é obtida por:

$$\Phi = \frac{(n^\circ \text{ de pulsos}) \times (\text{carga})}{(\text{área irradiada})} \quad (4.4)$$

A geometria do feixe na linha MEIS é definida por uma fenda retangular, a qual permite a iluminação de uma área de $2 \times 0,5 \text{ mm}^2$ em uma medida convencional. Devido à inclinação, o comprimento da área iluminada é alongado por um fator $1/\cos 60^\circ$. Assim, a área irradiada torna-se $4 \times 0,5 \text{ mm}^2 = 2 \text{ mm}^2$. Um sistema de supressão de carga fornece uma tensão de + 120 V no porta amostras, a fim de captar cargas produzidas na superfície da amostra pela

incidência dos íons. Esse sistema garante que medida do contador seja o mais realista possível em relação ao feixe.

As irradiações foram iniciadas por um teste piloto com a amostra nomeada A-Ag/Si₃N₄. Grandes modificações foram observadas rapidamente através dos mapas de MEIS para corrente de Ne⁺ de ~ 16 nA (aproximadamente 65 min de irradiação com Ne⁺). Assim, foram escolhidos os passos de fluência apresentados na Tabela 4.3 bem como a repetição de determinadas amostras a fim de verificar a reprodutibilidade dos experimentos.

Tabela 2 – Amostras irradiadas e respectivas fluências recebidas

Amostra	Fluências de irradiação caracterizadas (Ne cm ⁻²)				
	Como-depositada	Irrad 1	Irrad 2	Irrad 3	Irrad 4
A-Ag/Si ₃ N ₄ (teste piloto)	0	8×10^{15}	$1,12 \times 10^{16}$	$1,57 \times 10^{16}$	-
B-Ag/Si ₃ N ₄	0	8×10^{15}	$1,12 \times 10^{16}$	$1,6 \times 10^{16}$	$2,4 \times 10^{16}$
C-Ag/Si ₃ N ₄	0	$8,17 \times 10^{15}$	-	-	-
D-Ag/Si ₃ N ₄	0	8×10^{15}	-	-	-
E-Ag/Si ₃ N ₄	0	-	-	$1,6 \times 10^{16}$	-
F-Ag/Si ₃ N ₄	0	-	-	$1,6 \times 10^{16}$	-
G-Ag/Si ₃ N ₄	0	-	$1,2 \times 10^{16}$	-	-

4.4 MICROSCOPIA: AMOSTRAS E IMAGEAMENTO

Uma caracterização complementar das amostras foi realizada utilizando o microscópio X-FEG FEI Titan 80/300 com correção de aberração esférica do Instituto Nacional de Metrologia, Qualidade e Tecnologia (INMETRO/Brasil). Imagens de alto contraste-Z foram adquiridas através de microscopia eletrônica de transmissão por varredura (STEM - *Scanning Transmission Electron Microscopy*) empregando um detector anular de campo escuro de alto ângulo (HAADF - *High-Angle Annular Dark-Field*). Quanto mais alto for o número atômico (Z) dos elementos presentes na amostra em observação, mais elétrons serão espalhados elástica e incoerentemente em alto ângulo. Este é um caso de espalhamento Rutherford, assim a intensidade do sinal de um elemento na imagem passa a ser proporcional a cerca de $(1/4)Z^2$ até Z^2 [58]. Os elétrons espalhados serão captados pelo detector HAADF e a imagem formada terá alta resolução, pois não haverá interferências de elétrons coerentes em ângulos altos. A resolução lateral típica deste imageamento foi superior a 0,1 nm.

Para produzir o material para STEM, grupos de amostras foram irradiados na linha de MEIS nas fluências de 8×10^{15} Ne cm⁻² e $1,6 \times 10^{16}$ Ne cm⁻². Como as regiões de irradiação são pequenas (2 mm²), a preparação de amostras de seção transversal tradicional (sanduíches de filmes finos) não seria possível pela dificuldade de cortar as amostras na região correta. Contudo, o local irradiado fica sutilmente marcado pelas modificações promovidas e pela deposição de C do feixe incidente [59, 60]. Essa marca, ilustrada na Fig. 4.8, indica a região de interesse e possibilita que a amostra seja preparada pela técnica de feixe de íons focado (FIB). Nesta

técnica, uma fatia fina da amostra é cortada por um feixe de Ga^+ de 40 keV assistido por microscopia de varredura. A amostra produzida fornece informações da microestrutura em função da profundidade.



Figura 4.8 – Amostras irradiadas para STEM. As regiões de interesse apresentam-se como manchas azul claro na parte central das amostras. À esquerda, amostras prontas no goniômetro do MEIS. À direita, ilustração da região de interesse.

No procedimento de corte, a superfície da amostra é protegida pela deposição de uma camada de Pt. A Fig. 4.9 mostra a amostra produzida. Esta imagem foi obtida em baixa magnificação por HAADF-STEM. Quanto mais clara a região, mais alto o número atômico dos elementos presentes. Assim, conforme indicado na imagem, as NPs de Ag aparecem como uma linha fina e clara em meio a duas regiões escuras compostas por Si_3N_4 . A região clara no topo da imagem é devida à camada de Pt de proteção. Uma amostra não irradiada também foi preparada e analisada pelas mesmas técnicas, a fim de visualizar a condição inicial das amostras (controle).

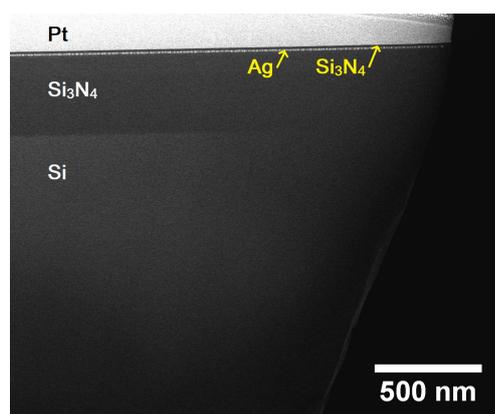


Figura 4.9 – Imagem obtida por HAADF-STEM de amostra de seção transversal preparada por FIB. Os elementos presentes são indicados na imagem. Imagem correspondente a amostra E-Ag/ Si_3N_4 após a irradiação.

4.5 SIMULAÇÕES NO SOFTWARE TRI3DYN

O TRI3DYN é um software de simulação computacional que descreve os efeitos da irradiação por íons em materiais amorfos tridimensionais, multicomponente, com ou sem

subestruturas planas ou curvas. A simulação mantém o traço da modificação dinâmica local e a evolução do contorno de uma superfície devido a implantação de íons e realocações atômicas devido a transferência de energia e consequente deslocamento dos átomos da matriz. Este código permite prever perfis 3D de composição, *sputtering*, re-deposição, modificações na superfície e fornece estatísticas detalhadas sobre a desaceleração do íon incidente, transporte de átomos de recuo, mistura promovida por íons e transições entre vácuo e superfície. O código utiliza a aproximação de colisão binária (BCA) e uma abordagem baseada em *voxels* para levar em conta a topologia e a microestrutura de um alvo definido pelo usuário [37]. O TRI3DYN usa um algoritmo cinético de Monte Carlo para simular o bombardeio de íons, porém não é capaz de simular efeitos não cinéticos que também podem estar presentes [37, 61]. Além disso, o TRI3DYN atualiza dinamicamente o alvo para levar em conta os átomos ganhos ou perdidos durante as cascatas de colisões, garantindo, ao mesmo tempo, estequiometrias corretas e densidades de *voxel* locais [37, 62].

4.6 MODELO DE TRABALHO

Para reproduzir no TRI3DYN os achados experimentais, as duas estruturas da Fig. 4.10 foram utilizadas como entradas iniciais de base para as simulações. Condições de feixe idênticas ao experimental foram empregadas: Ne^+ de 200 keV com inclinação de 60° em relação à normal. As NPs de Ag foram projetadas a 12,5 nm da superfície, em um meio de Si_3N_4 . As NPs foram definidas com um esferoide oblato com diâmetros de 7,5 nm e 6,5 nm nas direções horizontal e vertical respectivamente. O tamanho de *voxel* foi definido como 0,5 nm para garantir detalhes adequados nas bordas das NPs, mantendo o tamanho do *voxel* maior que o caminho livre médio máximo no modelo, pouco menos de 0,3 nm. Limites periódicos foram definidos em ambas as direções laterais para ambos os modelos; o espaçamento da NP às bordas do modelo, para a Fig 4.10 (a), foi definido de forma que a cobertura areal média fosse semelhante à experimental, em torno de 64%. O outro modelo foi construído dentro de um retângulo de Si_3N_4 suficientemente largo para permitir o estudo da mudança topográfica de uma única NP (Fig 4.10 (b)). Os modelos foram executados para uma fluência total de $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ com 200 saídas (passos de $0,8 \times 10^{14} \text{ Ne cm}^{-2}$) para que a evolução das NPs pudesse ser estudada.

A energia de ligação de superfície (SBE) para cada elemento presente foi definida para modelar corretamente as cascatas de colisões e ajustar a pulverização (*sputtering*) dos materiais dentro do modelo. Para a NP de Ag, a SBE de Ag para Ag foi definida como 2,97 eV, da Ag para Si e Ag para N definida como 3,84 eV e 10 eV, respectivamente. Para o Si_3N_4 , de Si para Si e de N para N foram definidas como 4,7 eV e 0 eV, enquanto que de Si para N foi definida como 10,37 eV usando os parâmetros definidos no código e selecionados com base em dados empíricos [37]. Para interações do Ne com todos os elementos, foi utilizado a SBE padrão de 0 eV. Dentro do material, a energia de ligação da Ag foi variada para ajustar os dados experimentais.

A simulação inicial foi executada empregando a estrutura mostrada na Fig. 4.10 (b), que

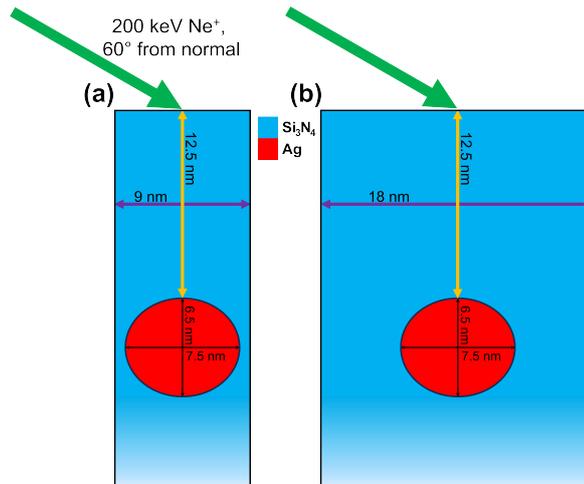


Figura 4.10 – Seção transversal da estrutura inicial contendo uma NP de Ag enterrada em cada modelo. (a) modelo com cobertura superficial de 64%. (b) modelo com uma única NP em substrato grande para evitar interações através de limites periódicos. O substrato completo foi construído com 41 nm de profundidade para ambos os modelos. O modelo é dividido em *voxels* de 0,5 nm, portanto, as superfícies lisas são compostas na verdade de superfícies "voxeladas".

foi usada para verificar os parâmetros do modelo. O TRI3DYN não simula efeitos não cinéticos, por exemplo químicos, e também assume que o alvo é amorfo. Assim, é necessário estabelecer limites para o que é considerado o volume da NP. Devido à mistura induzida pelo feixe de íons, o caroço da NP torna-se diluído com Si e N oriundos do Si_3N_4 . A energia de ligação da Ag é crucial para a taxa de evolução da NP, e torna-se um parâmetro essencialmente ajustado aos dados experimentais. Neste trabalho foram testadas as energias de 0, 20, 40 e 60 eV. Visto que essa análise é realizada sobre o material que foi removido, pode-se dizer que o resultado é uma estimativa da energia transferida capaz de mover os átomos de suas posições, ou seja, da energia de deslocamento.

5 RESULTADOS

Os resultados experimentais exibidos nas Figuras 5.1, 5.2, 5.3 e 5.4 mostram a evolução de quatro amostras em momentos distintos de irradiação na linha de MEIS. Devido a maior massa da prata, o sinal referente a este elemento aparece como uma faixa nos mapas em altas energias. O alargamento progressivo desse sinal é observado nas amostras irradiadas. Na região de energia mais baixa, representativa do Si do Si_3N_4 , há uma região proeminente de baixa contagem em cada mapa de controle (0 Ne cm^{-2}). Essa região é característica de NPs embebidas e desaparece à medida que o Si migra para posições originalmente ocupadas por átomos de Ag e vice-versa. Todos os experimentos foram executados de modo que os passos caracterizados (em termos da fluência) fossem repetidos em diferentes amostras.

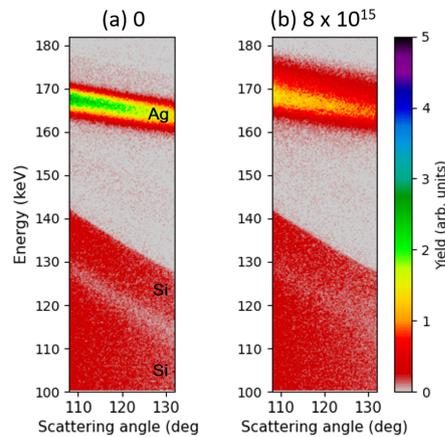


Figura 5.1 – Mapa de MEIS de um sistema de NPs de Ag sob irradiação de Ne^+ : mapas obtidos sequencialmente para a amostra D-Ag/ Si_3N_4 (a) controle e (b) $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$.

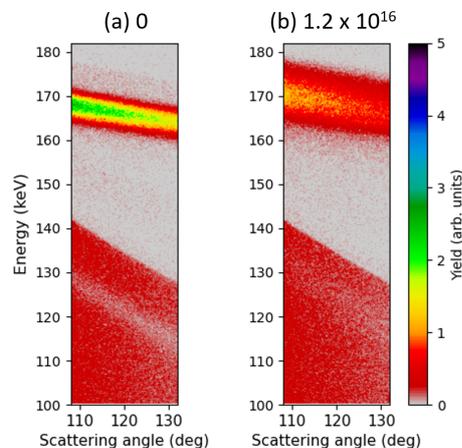


Figura 5.2 – Mapa de MEIS de um sistema de NPs de Ag sob irradiação de Ne^+ : mapas obtidos sequencialmente para a amostra G-Ag/ Si_3N_4 (a) controle e (b) $1,2 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$.

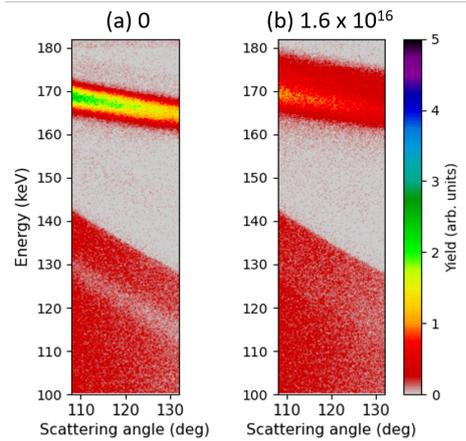


Figura 5.3 – Mapa de MEIS do sistema de NPs sob irradiação de Ne^+ : mapas obtidos sequencialmente para a amostra E-Ag/Si₃N₄, (a) controle e (b) $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$.

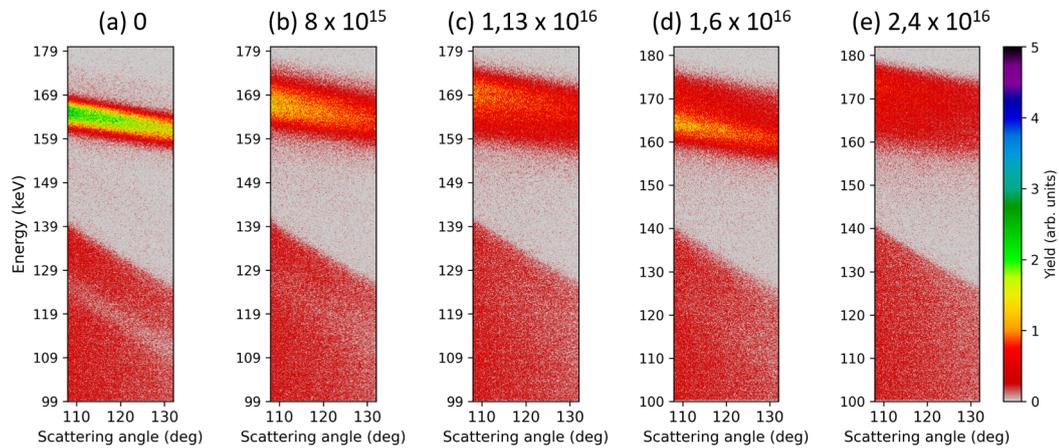


Figura 5.4 – Mapa de MEIS do sistema de NPs sob irradiação de Ne^+ : mapas obtidos sequencialmente para a amostra B-Ag/Si₃N₄, (a) controle, (b) $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, (c) $1,13 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$, (d) $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ e (e) $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$.

Representativamente, as figuras 5.6 e 5.5 ilustram as modificações promovidas pelo feixe na forma de espectros resultantes da integração das contagens entre os ângulos 118° e 122° (centrados em 120°). Nestas imagens é possível perceber o alargamento do sinal da Ag concomitante à diminuição da intensidade desse sinal conforme a fluência de irradiação aumenta. Também observa-se a similaridade dos resultados para as duas amostras. Tanto os mapas 2D acima, quanto os espectros de contagens em função da energia foram obtidos conforme descrito no Capítulo Técnicas e Procedimentos Experimentais.

Os três intervalos angulares em torno de 110°, 120° e 130° para cada mapa foram analisados utilizando o PowerMEIS-3. Para todas as análises foram priorizados os modelos mais simples possíveis. Como esperado, foram encontrados parâmetros semelhantes para a distribuição inicial de NPs nas amostras. A Fig 5.7 apresenta as simulações da condição inicial das amostras A-Ag/Si₃N₄ e B-Ag/Si₃N₄ juntamente com os respectivos dados experimentais.

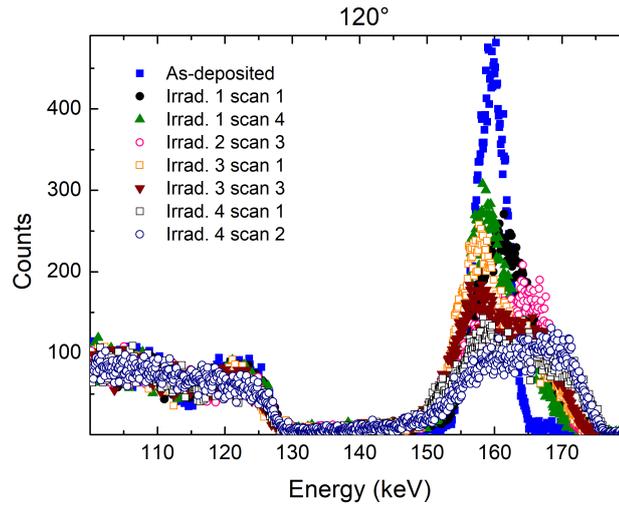


Figura 5.5 – Espectros de contagens em função da energia centrados no ângulo 120° referentes aos mapas da Fig. 5.4 (amostra B-Ag/Si₃N₄).

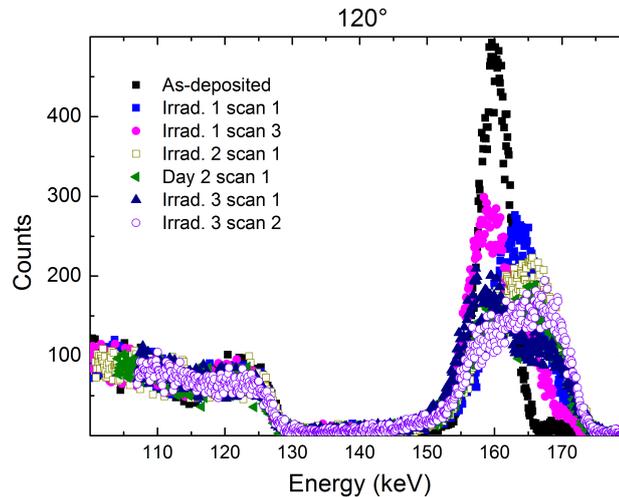


Figura 5.6 – Espectros de contagens em função da energia centrados no ângulo 120° para a amostra piloto (A-Ag/Si₃N₄). Os dados são similares aos resultados do gráfico 5.5.

Nestas duas medidas, o tratamento dos dados indicou uma distribuição média de NPs oblatas de semieixos $r_m = 3,69$ nm e $R_m = 4,1$ nm. Estas NPs cobrem $\approx 58,5$ % da respectiva camada e encontram-se sob ≈ 11 nm de Si₃N₄ de cobertura. ≈ 10 Å de carbono foram adicionados devido a contaminações de superfície.

As distribuições médias iniciais de todas as amostras de trabalho são listadas na Tabela 3. Os ajustes foram realizados considerando densidades nominais, $\rho_{Ag} = 10,49$ g cm⁻³ e $\rho_{Si_3N_4} = 3,17$ g cm⁻³ em ambas as camadas de Si₃N₄ detectadas nos espectros.

A sequência de irradiações foi detalhadamente analisada nas fluências 8×10^{15} Ne cm⁻², $1,2 \times 10^{16}$ Ne cm⁻² e $1,6 \times 10^{16}$ Ne cm⁻². A partir da primeira irradiação, uma região rica em Ag aprisionado no entorno das NPs precisou ser incluída nas matrizes de entrada do PowerMEIS-3 para simular o alargamento do sinal experimental. Para tal, foi criada uma estrutura com um

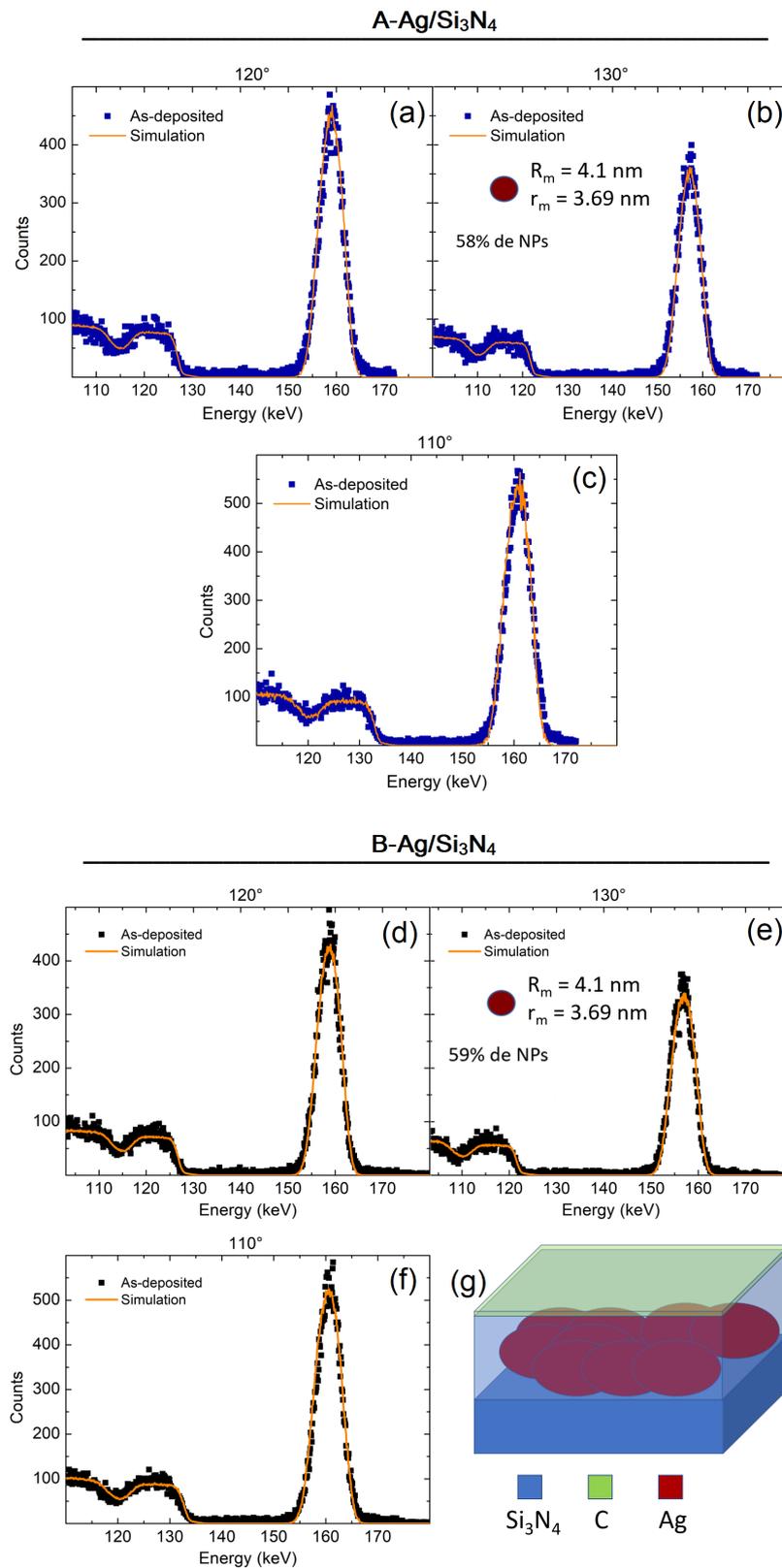


Figura 5.7 – Espectros experimentais e simulados para a condição inicial das amostras A-Ag/Si₃N₄ e B-Ag/Si₃N₄ juntamente ao modelo utilizado. Uma fina camada de $\approx 10 \text{ \AA}$ de carbono foi incluída devido a contaminações de superfície.

Tabela 3 – Condições iniciais das amostras conforme análise feita no PowerMEIS com o modelo microestrutural mais simples possível.

Amostra	Parâmetros em 0 Ne cm^{-2}			
	Semi-eixos (nm)	Cobertura de NPs (%)	Espessura de Si_3N_4 (nm)	Espessura C (nm)
A-Ag/ Si_3N_4 (teste piloto)	4,1 3,69	58	10,8	1
B-Ag/ Si_3N_4	4,1 3,69	59	10,8	1,2
C-Ag/ Si_3N_4	3,56 3,20	62	10,8	1,2
D-Ag/ Si_3N_4	3,56 3,20	64	11,3	1,2
E-Ag/ Si_3N_4	3,56 3,20	64	10,9	1,2
F-Ag/ Si_3N_4	3,56 3,20	64	10,7	1,2
G-Ag/ Si_3N_4	3,25 3,25	63	10,9	1,2

caroço de Ag pura e um conjunto de cascas com estequiometria e densidade variáveis, cada casca contendo menos Ag que a casca anterior. A Fig. 5.8 apresenta os espectros e as respectivas simulações para a amostra B-Ag/ Si_3N_4 nas fluências de 8×10^{15} e $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$. Os modelos de NPs utilizados nessas duas simulações são ilustrados na Fig. 5.9, juntamente com as densidades de cada casca com Ag disperso em Si_3N_4 . Nesta amostra, os semieixos médios dos caroços são $R_{mc} = 5,98 \text{ nm}$ e $r_{mc} = 4,56 \text{ nm}$ na fluência $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$ e $R_{mc} = 7,97 \text{ nm}$ e $r_{mc} = 3,36 \text{ nm}$ para a fluência de $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$.

As densidades das cascas foram calculadas paralelamente às simulações utilizando a estequiometria (x_i) e o volume (V_i) de cada elemento na mistura Ag + Si_3N_4 . A estequiometria foi obtida diretamente das simulações, nas quais variou-se a concentração de Ag no Si_3N_4 afim de alcançar a altura do dado experimental. O volume, por sua vez, foi calculado por:

$$V_i = \frac{m_i}{N_a \rho_i} \quad (5.1)$$

onde N_a é o número de Avogrado e m_i e ρ_i são a massa molar e densidade de cada material puro, respectivamente ($m_{\text{Si}} = 28 \text{ g}$, $m_{\text{N}} = 14 \text{ g}$, $m_{\text{Ag}} = 107.87 \text{ g}$ e $\rho_{\text{Si}} = 2,33 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{Si}_3\text{N}_4} = 3,17 \text{ g cm}^{-3}$, $\rho_{\text{Ag}} = 10.49 \text{ g cm}^{-3}$). Conforme esta equação, os volumes são $V_{\text{Si}} = 1,99 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$, $V_{\text{Ag}} = 1,71 \times 10^{-23} \text{ cm}^3$, $V_{\text{N}} = V_{\text{Si}_3\text{N}_4} - V_{\text{Si}} = 3,39 \times 10^{-24} \text{ cm}^3$. Assim, dadas as estequiometrias x_i obtidas para cada elemento nas simulações, a densidade da mistura em cada casca de Ag dispersa é obtida via:

$$\rho = \frac{\sum_i^n x_i m_i}{\sum_i^n x_i V_i} \quad (5.2)$$

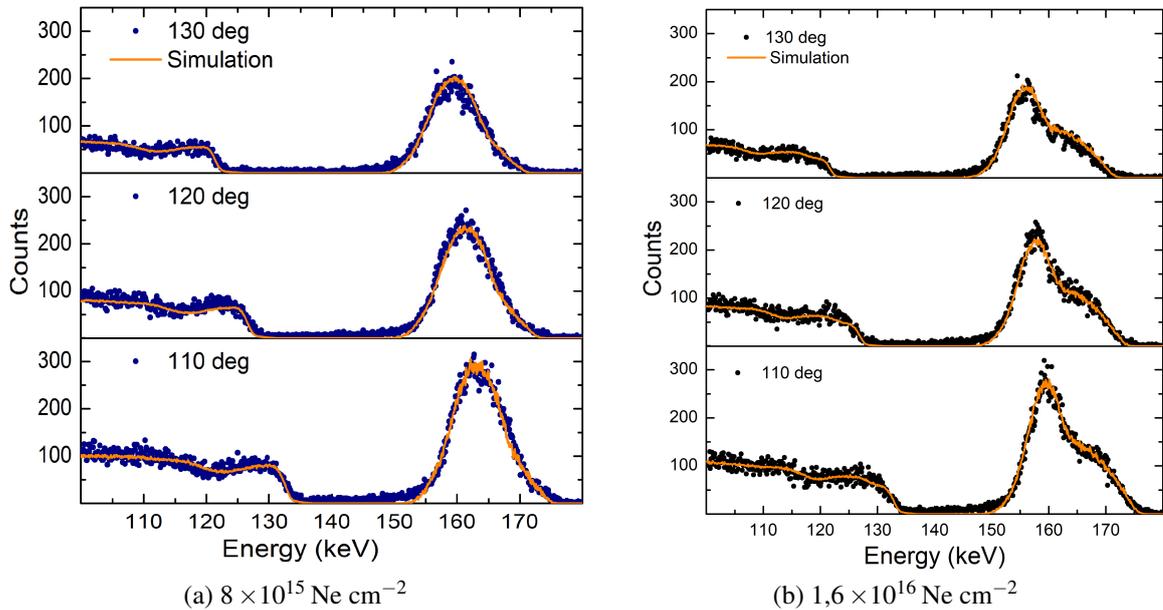


Figura 5.8 – Espectros centrados nos ângulos 110°, 120° e 130° para a amostra B-Ag/Si₃N₄ nas fluências de (a) 8×10^{15} e (b) $1,6 \times 10^{16}$ Ne cm⁻². As simulações executadas do PowerMEIS-3 são apresentadas em linhas contínuas na cor laranja em cada espectro.

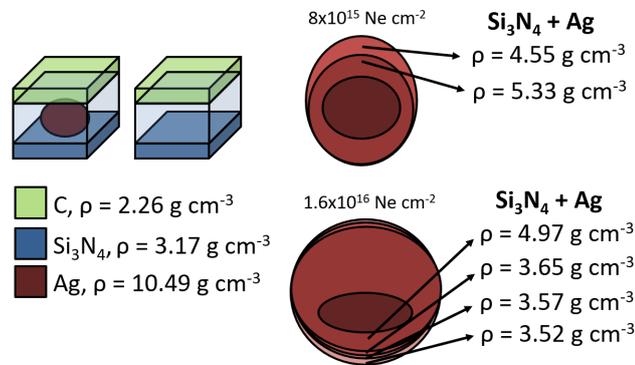


Figura 5.9 – Densidades para cada composto usado no PowerMEIS para a amostra B-Ag/Si₃N₄. As NPs irradiadas são formadas por um núcleo de Ag pura e múltiplas cascas contendo os átomos de Ag dispersos em Si₃N₄. As densidades da mistura Si₃N₄ + Ag foram obtidas considerando as estequiometrias, volumes atômicos e pesos.

Uma redução no número de NPs combinada a um aumento no respectivo volume individual também foram revelados pelo PowerMEIS-3 à medida que as unidades de matriz foram distribuídas. A evolução da cobertura areal de NPs, representada pelo número de NPs na área do feixe em função da fluência de irradiação, é mostrada na Fig. 5.10. Os dados são referentes à amostra B-Ag/Si₃N₄. As unidades de matriz contendo Ag nas cascas aumentam conforme os átomos de Ag são transportados para o Si₃N₄, cada vez mais longe das NPs originais devido aos deslocamentos atômicos. Pelo gráfico da Fig. 5.10, a redução do número de NPs pode

ser separada em dois regimes: (i) redução rápida; e (ii) redução lenta.

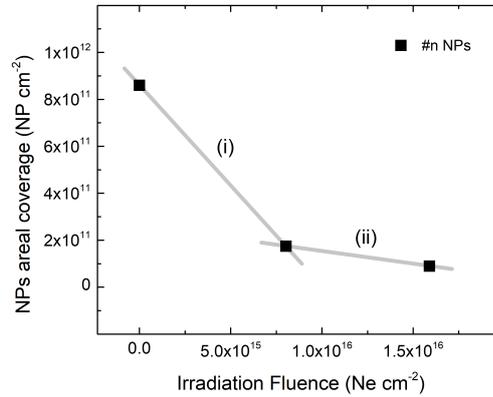


Figura 5.10 – Cobertura areal de NPs em função da fluência de irradiação. A redução no número de NPs pode ser separada em dois regimes: (i) redução rápida; e (ii) redução lenta.

Como a técnica MEIS tem a capacidade de medir o número de átomos por espécie atômica em uma amostra, foi realizada uma análise quantitativa da distribuição de átomos de Ag em função da fluência de irradiação. Primeiramente, calculou-se a densidade atômica de Ag disperso (at cm⁻³) por:

$$\rho_{atm} = \frac{\rho N_a}{m_m} x_{Ag} \quad (5.3)$$

onde ρ é a densidade da mistura calculada pela equação 5.2, N_a é o número de Avogrado, x_{Ag} é a respectiva estequiometria de Ag e m_m é a massa de um mol da mistura, obtida de $m_m = \sum_i m_i x_i$. O resultado da equação 5.3 multiplicado pelo volume da região de soluto fornece o número de átomos de Ag dispersos a partir de uma NP original. No presente caso, a região de soluto é descrita pelas cascas criadas para modelar a evolução das amostras. Para obter o volume dessas cascas, foi criado um algoritmo em Python para contar o número de *voxels* utilizados para representar as misturas Si₃N₄ + Ag; fazendo n° de *voxels* × dL³ obtêm-se o volume real do soluto (V_{sol}). Conhecendo o número estimado de NPs na área do feixe (N_{NP}) e a área iluminada pelo feixe (A_f) pode-se obter a densidade da dispersão de Ag (at cm⁻²) por:

$$D = \frac{\rho_{atm} V_{sol} N_{NP}}{A_f} \quad (5.4)$$

O cálculo de D foi estendido para a quantidade de Ag nos caroços das NPs originais que resistiram ao processo de irradiação até $1,6 \times 10^{16}$ Ne cm⁻², bem como para as cinco amostras avaliadas sob os passos e procedimentos descritos para a amostra B-Ag/Si₃N₄ (a amostra piloto não foi caracterizada nessas etapas). Os resultados destes cálculos são mostrados no gráfico da Fig. 5.11, que ilustra a distribuição atômica de Ag na microestrutura das amostras em função da fluência. Símbolos diferentes representam as amostras diferentes. As incertezas são estimadas em 5% na fluência de irradiação e 10% na quantidade de Ag devido às diferenças entre as áreas

dos picos experimentais e a área dos respectivos picos simulados. As linhas contínuas são guias para os olhos e foram obtidas por ajustes exponenciais para as concentrações de Ag nos caroços e nas cascas e um ajuste linear para a quantidade total de Ag.

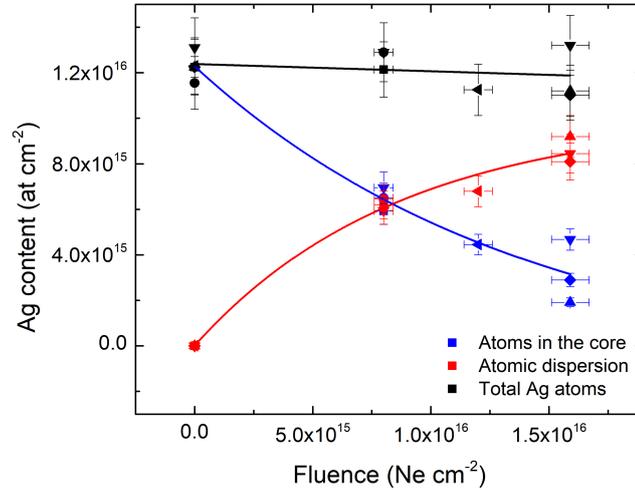


Figura 5.11 – Distribuição atômica de Ag na microestrutura das amostras em função da fluência. Símbolos diferentes representam as amostras diferentes. As incertezas são estimadas em 5% na fluência de irradiação e 10% na concentração devido às pequenas diferenças entre a área do pico experimental de Ag e a respectiva área do pico simulado.

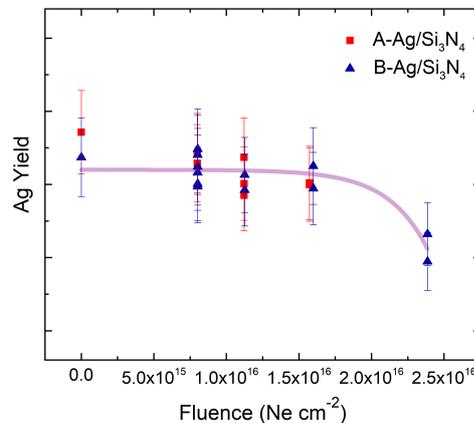


Figura 5.12 – Integral do sinal de Ag em espectros de 120° das amostras A-Ag/Si₃N₄ e B-Ag/Si₃N₄ como função da fluência em diferentes *scans*. A linha contínua representa um guia para os olhos.

Observa-se na Fig. 5.11 que a quantidade de Ag nos caroços diminui (dados em azul), enquanto a quantidade de átomos de Ag deslocados e presos no Si₃N₄ circundante aumenta (dados em vermelho). No entanto, a quantidade total de Ag permaneceu aproximadamente constante ao longo da fluência recebida, conforme representado pelos dados em preto. As pequenas variações na condição inicial são atribuídas ao processo de produção das amostras via *magnetron sputtering*. A pulverização de Ag foi observada apenas em torno da fluência

de $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$, como mostra a avaliação da quantidade de Ag (integral do sinal deste elemento no espectro) em função da fluência na Fig. 5.12. Até a fluência de $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ a quantidade de Ag é constante, enquanto que em $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ há uma queda de aproximadamente 15%. Nesta última fluência, tanto a cobertura de nitreto de silício quanto a camada de Ag podem estar danificados e expostos pela ação do feixe.

A caracterização complementar via STEM em imagens de contraste-Z de amostras de seção transversal revelaram a decomposição das NPs seguida da nucleação de pequenas partículas semelhantes a satélites na região de Ag disperso em torno das NPs originais conforme apresentado na Fig. 5.13. A caracterização das NPs maiores (chamadas de caroços na modelagem do MEIS) indicou, com base em uma análise de menos de 20 unidades em cada fluência, raios médios de $3,7 \pm 0,8 \text{ nm}$ para a amostra como-depositada, $4,2 \pm 0,8 \text{ nm}$ para $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, e $4,0 \pm 0,9 \text{ nm}$ para $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$. Estas medidas para as dimensões dos caroços estão de acordo com os resultados do MEIS.

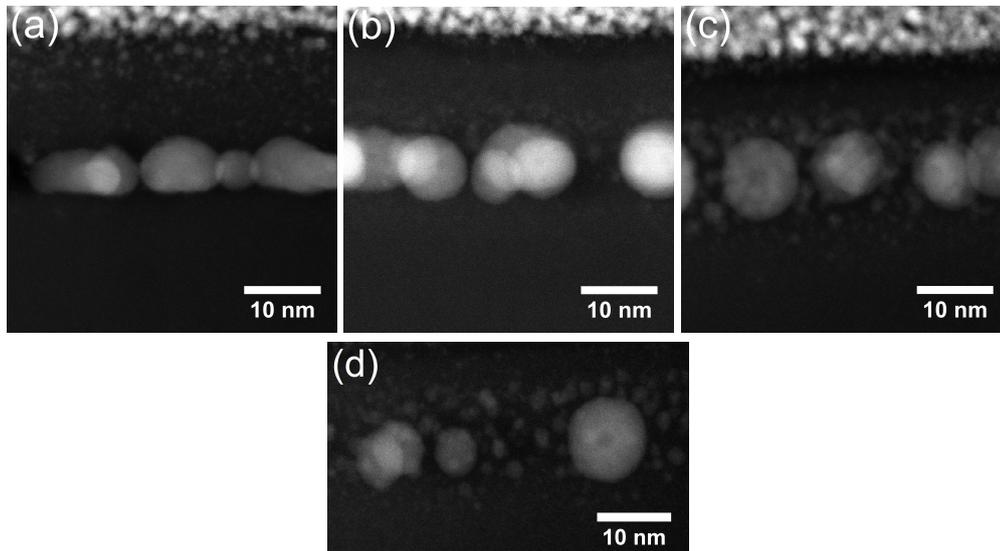


Figura 5.13 – Imagens de contraste-Z de amostras em seção transversal revelaram a evolução das NPs sob irradiação. (a) amostra como-depositada, (b) $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, (c) $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ e (d) um zoom em NPs distantes irradiadas com $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ para melhor visualização das partículas satélite.

6 SIMULAÇÕES DINÂMICAS DOS EFEITOS DA IRRADIAÇÃO NO TRI3DYN

O TRI3DYN é um código computacional que descreve os efeitos da irradiação utilizando a aproximação de colisões binárias (BCA) e uma abordagem baseada em *voxels* para levar em conta a topologia e microestrutura de um alvo. Para o presente trabalho, simulações foram executadas no Ion Beam Centre (University of Surrey, UK) pelos colaboradores Dr Matthew Sharpe e Dr Alex J. Rubinstein, com o objetivo de obter dados teóricos acerca da decomposição de NPs sob irradiação. O modelo para as simulações foi montado de acordo com o arcabouço experimental. Valores de energia de ligação ainda discutidos na literatura foram variados a fim de encontrar parâmetros compatíveis com o observado experimentalmente.

6.1 SIMULAÇÃO COM NP ISOLADA

A Figura 6.1 mostra a dispersão atômica a partir de uma NP em dois passos diferentes de fluência correspondentes aos dados experimentais e baseados no modelo maior (Fig 4.10 (b)) usando uma ligação energia de 40 eV. Os dois limites mostrados na Fig. 6.1 (b) e (c) representam as concentrações de 10% e 50% de Ag para a região de soluto e o caroço teóricos, respectivamente. As linhas verticais na indicam onde os limites periódicos do modelo baseado na Fig. 4.10 (a) se encontrariam, ou seja, na cobertura areal de 64% por NPs. Pelas linhas verticais, é evidente que haveria interação significativa entre múltiplas NPs vizinhas. Ainda na Fig. 6.1 é qualitativamente evidente que o volume geral da casca da NP aumenta à medida que a Ag é dispersa com a fluência, enquanto o caroço com maior concentração de Ag encolhe. Isto está de acordo com o que se espera de um modelo puramente balístico.

6.2 COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS DE MEIS E AS SIMULAÇÕES NO TRI3DYN

A figura 6.2 ilustra as curvas calculadas para a diminuição de Ag nos caroços usando energias de deslocamento de 0, 20, 40 e 60 eV para a prata em comparação com os dados experimentais correspondentes da Fig 5.11 representados em porcentagem (em azul). O valor mais comum encontrado na literatura para a energia de deslocamento média da Ag é 39 eV [63, 64], no entanto, embora os dados experimentais e as curvas simuladas concordem com uma tendência exponencial, os dados experimentais alinham-se melhor as curvas com energia de deslocamento mais elevadas.

Uma simulação executada no SRIM com as espessuras nominais de deposição conforme mostrado na Fig 4.1 (a) produziu uma taxa de dispersão de 1,42 at/íon para um feixe nas mesmas condições do feixe experimental. Esta taxa foi determinada integrando átomos de recuo

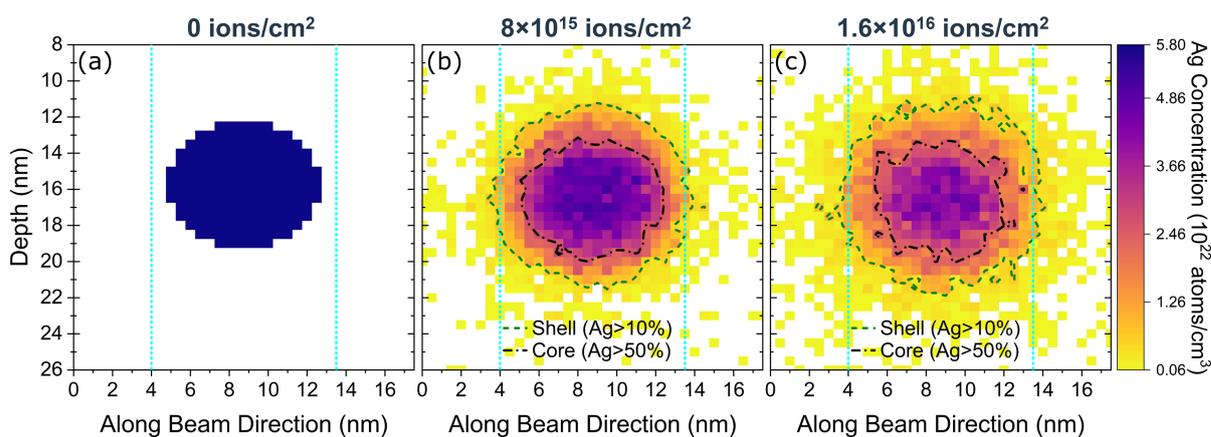


Figura 6.1 – Seção transversal do modelo com uma única NP de Ag nas simulações TRI3DYN, mostrando a decomposição da NP devido ao feixe de 200 keV de Ne^+ . (a) condição inicial, (b) evolução da NP de Ag em $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$ e (c) evolução da NP em $1,6 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$. As linhas verticais indicam a posição limite periódica para o modelo representado na Fig 4.10 (a), representativo de uma cobertura areal de 64%.

registrados nos filmes Si_3N_4 e multiplicando pela fração de cobertura da distribuição de NPs encontrada através do PowerMEIS-3 na fluência de $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, primeiro passo onde foi caracterizada a região de dispersão. Embora este programa utilize uma energia de deslocamento de 25 eV [52, 65], o resultado encontrado (linha tracejada na Fig 6.2), claramente distante dos dados experimentais, indica fortemente que a abordagem dinâmica usada no TRI3DYN modela com mais precisão um sistema real de NPs sob irradiação. Embora a simulação seja baseada apenas na cinética do sistema, há uma concordância razoável com os dados experimentais.

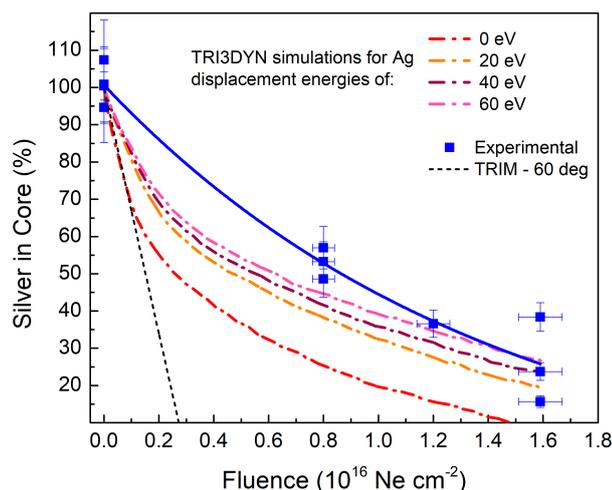


Figura 6.2 – Dados experimentais em porcentagem de Ag nos caroços em função da fluência de irradiação em comparação com curvas de simulação TRI3DYN (linhas traço-ponto). As diferentes simulações consideraram energias de deslocamento de 0, 20, 40 e 60 eV para a Ag. As incertezas nos dados experimentais correspondem àquelas apresentadas na Fig. 5.11. A linha tracejada preta indica a simulação do SRIM com inclinação de 60° .

7 DISCUSSÕES

Os resultados experimentais apontam para dois fenômenos dominantes: coalescência e decomposição das NPs devido aos deslocamentos induzidos pelo feixe de íons. Esses fenômenos são essencialmente independentes da incorporação de íons Ne^+ ou He^+ . Simulações usando o software SRIM mostram que íons Ne^+ de 200 keV têm um alcance de 160,5 nm, enquanto íons He^+ de 200 keV têm um alcance de 473,1 nm em um modelo de amostra baseado nas espessuras nominais (Fig. 4.1). Portanto, a região onde os íons de He e Ne são implantados excede significativamente a camada de NPs.

A redução no número de NPs observada no regime (i) da Fig. 5.10 indica uma transição sob baixa fluência, onde NPs próximas coalescem, crescem e adquirem formas esféricas para reduzir a energia de interface do sistema. Fenômenos semelhantes foram observados em estudos de irradiação por elétrons, nos quais a energia transferida das partículas do feixe para os átomos da amostra leva a uma reorganização atômica que minimiza a energia livre do sistema. Há a possibilidade de induzir *sputtering* em NPs de Ag se a energia transferida pelo feixe for maior que a energia de ligação de superfície, no caso, 2,97 eV [18]. Estudos de irradiação de elétrons de 200 keV em filmes percolados de Au indicam que tal energia promove migrações dos átomos do metal, o que facilita a retração de bordas em processos de *dewetting*. No caso do Au, a movimentação ocorre sem arrancar átomos da amostra em função da energia transferida ser menor que a energia de ligação dos átomos de superfície do material, barreira que deve ser ultrapassada para arrancar permanentemente átomos de uma amostra [21]. Processos comparáveis podem ser induzidos nas NPs de Ag do presente trabalho pelos íons incidentes, uma vez que as seções de choque para uma transferência de energia de ~ 3 eV [18] são da ordem de 10^{-17} cm² para Ne^+ de 200 keV, muito maiores do que as seções de choque para elétrons, logo maior probabilidade de um evento de deslocamento acontecer.

Simultaneamente à coalescência, os dados experimentais mostram a presença de uma região contendo átomos de Ag dispersos no entorno das NPs. Quando íons energéticos impactam em um material alvo, ocorrem cascatas de colisões que provocam múltiplos deslocamentos atômicos. Essas colisões e deslocamentos podem resultar na ejeção de átomos de Ag das NPs originais para a região de nitreto de silício e vice-versa, em um processo de mistura induzido por feixe de íons [25]. Esse fenômeno caracteriza uma redução lenta no número de NPs (regime (ii) na Fig. 5.10), onde a coalescência é reduzida pela separação das NPs no regime anterior; no entanto, há NPs em decomposição devido às colisões, e os átomos transportados durante esse processo podem ser reincorporados em NPs vizinhas. Esse resultado é corroborado pelas simulações do TRI3DYN, que indicam a extensão do processo de mistura. A partir dos modelos, a irradiação inicialmente dispersa a Ag em uma taxa rápida e depois diminui à medida que a concentração de Ag se torna mais homogênea em todo o sistema, como mostrado na Figura 6.1 e na Figura 7.1, que compara a cobertura areal experimental de NPs e a concentração média de Ag

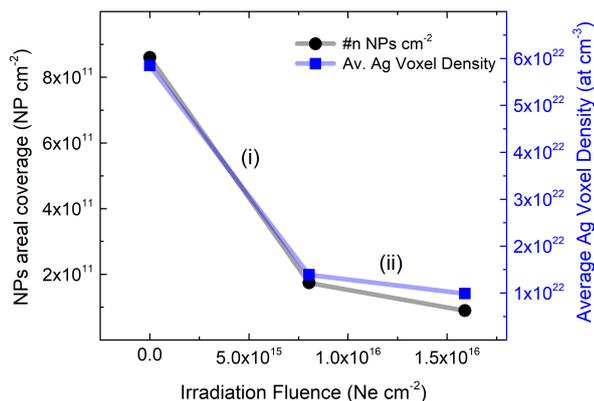


Figura 7.1 – Cobertura areal de NPs (esquerda) e concentração média de Ag por *voxel* (direita) em função da fluência de irradiação. A redução no número de NPs ou na densidade de Ag nos *voxels* em dois regimes: redução rápida e redução lenta.

por *voxel* nas simulações do TRI3DYN.

Esse fenômeno de decomposição de NPs induzido por feixe de íons foi relatado na literatura para NPs de Au em SiO₂ [22, 24, 25], NPs de Au_{0.5}Cu_{0.5} e Au-Ag em sílica fundida tipo II [26–28]. À medida que colisões ejetam átomos da NP original, a região de soluto próxima à NP se torna mais concentrada. Em uma determinada fluência, essa região se torna supersaturada, e perturbações locais podem dar origem a embriões [24, 30], que crescem tornando-se partículas satélites drenando átomos da solução sólida. Em fluências de irradiação suficientemente altas, até mesmo os satélites podem ser dissociados, originando partículas cada vez menores até que um estado estacionário, onde pequenos aglomerados trocam material constantemente, seja atingido. Este último estágio, possivelmente é encontrado em torno da fluência de $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ do presente trabalho, o qual não pode ser modelado por uma distribuição de NPs com satélites e nem com uma dispersão homogênea de átomos de Ag. Mais detalhes sobre esta análise são discutidos no Anexo A.

As medidas de MEIS são limitadas na detecção de partículas satélites devido ao grande número de NPs sob o feixe de análise. Embora as imagens de STEM demonstrem a presença dessas partículas (Fig. 5.13), a aleatoriedade da distribuição leva o MEIS a oferecer um resultado análogo a uma região de material disperso com um gradiente de concentração. A Fig. 7.2 ilustra essa característica. O MEIS é uma técnica avançada que possibilita a análise quantitativa do material dissolvido ao redor das NPs por meio de uma análise tridimensional da distribuição elementar. Os resultados da investigação elementar e por estrutura são apresentados na Fig. 5.11 e comparados às simulações do TRI3DYN na Fig. 6.2.

A pequena discrepância entre os dados experimentais e as curvas simuladas pelo TRI3DYN, conforme mostrado na Figura 6.2, pode ser explicada considerando três fatores: (i) coalescência em baixa fluência; (ii) variações na energia de deslocamento; e (iii) o efeito de recaptura e o tamanho das NPs. Em baixa fluência, até cerca de $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, NPs próximas coalescem e tornam-se esféricas, um efeito que não pode ser incluído nas simulações

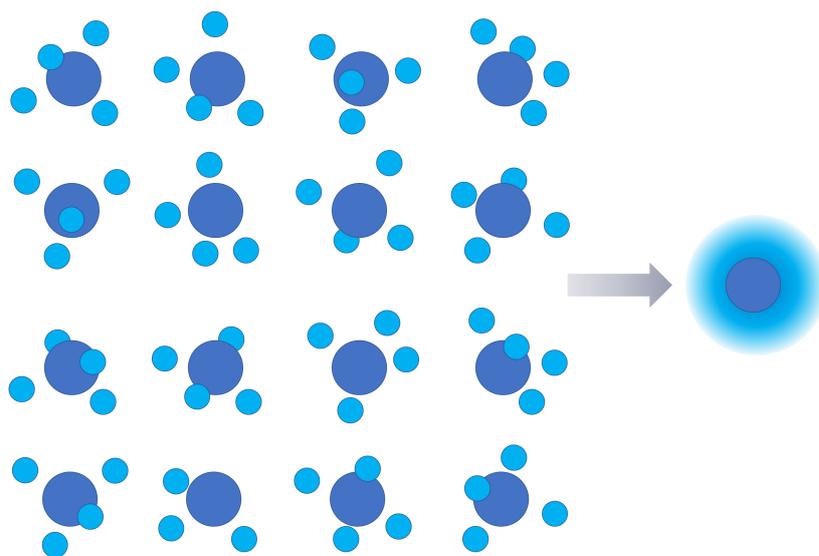


Figura 7.2 – Abordagem média da técnica MEIS para um grande número de NPs com partículas satélite posicionadas aleatoriamente.

do TRI3DYN. O TRI3DYN também assume uma distribuição uniforme em tamanho das NPs, o que não corresponde exatamente ao caso experimental. Para o fator (ii), de fato a literatura sugere diferentes valores para a energia de deslocamento, variando de 23 eV ao longo da direção $\langle 110 \rangle$ [66, 67] a uma média de 60 eV para a prata [64, 68]. Assim, energias superiores a 39 eV podem ser adequadas — os dados experimentais e a simulação em 60 eV exibem uma concordância significativamente boa. No entanto, uma vez que este estudo se concentra em NPs de Ag embebidas em nitreto de silício, o material circundante pode impactar no transporte de Ag. Cálculos teóricos revelam energias de deslocamento de até 40 eV para Si_3N_4 [69] e aproximadamente 36 eV para Si [70], indicando a necessidade de ultrapassar esses limites para que a Ag possa migrar. Por fim, para fluências acima de $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, o fator (iii) envolve a potencial recaptura de átomos dispersos de Ag localizados entre NPs próximas. Como mostrado nas imagens de STEM da Fig. 5.13, existem partículas satélites entre as NPs originais e, conseqüentemente, átomos dispersos podem ser recapturados pelas NPs por meio da difusão induzida pela irradiação iônica ou envelhecimento de Ostwald [25], resultando em um aumento no volume das NPs originais ou preservando seu volume por um período prolongado. Conseqüentemente, na fluência de $8 \times 10^{15} \text{ Ne cm}^{-2}$, as NPs experimentais podem apresentar dimensões maiores em comparação com as previstas pela simulação do TRI3DYN, o que explicaria um valor virtualmente maior para a energia de deslocamento da prata nos dados experimentais.

Um fator adicional não considerado nas análises dos dados experimentais foi a mistura de Si ou N dentro dos caroços das NPs. Embora o TRI3DYN possa levar em conta a troca de elementos como resultado das cascatas de colisões, a modelagem experimental no PowerMEIS subestima esse aspecto em prol de um modelo mais simples para a amostra. Nessa abordagem,

apenas a região ao redor dos caroços de prata pura foi caracterizada por uma mistura (Ag atômica dispersa em nitreto de silício). A simulação dinâmica do TRI3DYN indica que o regime lento (ii) na Fig. 7.1 pode ser resultante do início de um estado de equilíbrio da mistura de Si e N com a Ag. Observa-se uma melhor concordância entre as previsões do TRI3DYN e os dados experimentais em fluências mais altas e energias de deslocamento mais baixas. Próximo de $1,6 \times 10^{16}$ Ne cm⁻², as partículas satélites podem capturar efetivamente o material disperso das NPs, levando a uma redução no tamanho dos caroços, e então, a dinâmica da dispersão de Ag pode ser descrita apenas pela mistura provocada pelo feixe de íons, sem envolver a recaptura, por exemplo. Esta metodologia revelou uma abordagem alternativa para estimar a energia de deslocamento em NPs de Ag usando experimentos de MEIS combinados com simulações do TRI3DYN analisando o material disperso. Os métodos tradicionais apresentados nos trabalhos citados geralmente envolvem medir variações na resistividade ou resistência elétrica residual devido à formação de defeitos, conduzir experimentos de microscopia envolvendo a abertura de furos em filmes finos ou observar *loops* de discordância por meio de microscopia. A proposta deste trabalho não apenas amplia o espectro metodológico na caracterização de nanomateriais, mas também oferece ferramentas para investigar a energia de deslocamento nessa escala de tamanho.

8 CONCLUSÕES

Este trabalho explorou a fenomenologia envolvida na dispersão atômica em NPs de Ag expostas à irradiação de Ne^+ de 200 keV sob a observação de experimentos MEIS e as simulações do programa TRI3DYN. Os dados experimentais foram analisados com modelos tridimensionais de NPs simples e compostas no código PowerMEIS-3. Os resultados demonstraram a dominância dos fenômenos de coalescência e decomposição. A coalescência se deve à energia de migração recebida através das colisões íon-átomos que possibilita ao sistema alcançar estados que minimizam sua energia livre. A decomposição, observada através da formação de uma região de átomos de Ag dispersos no entorno das NPs originais, resulta do processo de mistura induzida por feixes de íons.

A boa concordância entre as avaliações de MEIS e de STEM sugere que a abordagem de uma região de átomos dispersos, conforme empregado no modelo de análise experimental e na simulação TRI3DYN, é uma aproximação confiável para NPs associadas a partículas satélite formadas na irradiação. Embora houvesse complexidade na análise dos dados experimentais, foi alcançada uma concordância satisfatória com os dados simulados. As pequenas discrepâncias entre os resultados do MEIS e do TRI3DYN foram atribuídas à coalescência em baixa fluência, variações na energia de ligação e efeitos de recaptura. Além disso, o TRI3DYN considera a mistura promovida pelo feixe também nos caroços das NPs, o que não é abordado na análise experimental. Para isolar os efeitos de interação (i.e. coalescência e recaptura), sugere-se experimentos com sistemas esparsos de NPs.

Os resultados apresentados neste trabalho são originais em diferentes aspectos: (i) irradiação de íons passo-a-passo em um sistema MEIS; (ii) quantificação dos efeitos da irradiação sobre um sistema planar de NPs de Ag; e (iii) demonstração das limitações que técnicas de feixe de partículas podem apresentar diante da modificação das amostras sob um feixe de caracterização. No que tange ao item (iii), técnicas modernas como a microscopia com feixes de íons como de He (ou Ne), que buscam diminuir o comprimento de onda da partícula incidente, podem esbarrar em efeitos da interação do feixe com a amostra, como demonstrado neste trabalho com um feixe de Ne^+ de 200 keV.

Outro aspecto importante foi demonstrar como NPs podem ser sensíveis a processos de irradiação. Isto impõe limitações para possíveis aplicações tecnológicas em ambientes hostis, como, por exemplo, na órbita da Terra ou nas demais regiões do espaço sujeitas a fluxos de partículas. Por outro lado, o processo de degradação induzido no sistema planar de NPs sugere que a irradiação pode ser uma ferramenta para desenvolvimento de estruturas específicas através da mistura e formação controlada de partículas satélite em torno de partículas maiores.

Esta investigação propõe um método alternativo para estimar a energia de deslocamento atômico em NPs de Ag através da medida do material disperso em sistemas sob irradiação. Os dados experimentais de MEIS aliados às simulações do TRI3DYN proveram um acesso a

quantificação dos deslocamentos atômicos promovidos por um feixe de íons, enquanto a maioria das técnicas tradicionais observam indiretamente mudanças de propriedades em consequência dos danos causados pela irradiação.

REFERÊNCIAS

- 1 COLLIENNE, S. et al. Nb-based nanoscale superconducting quantum interference devices tuned by electroannealing. *Physical Review Applied*, APS, v. 15, n. 3, p. 034016, 2021.
- 2 RADAMSON, H. H. et al. Miniaturization of CMOS. *Micromachines*, MDPI, v. 10, n. 5, p. 293, 2019.
- 3 XU, L. et al. Silver nanoparticles: Synthesis, medical applications and biosafety. *Theranostics*, Ivyspring International Publisher, v. 10, n. 20, p. 8996, 2020.
- 4 KALE, S. K.; PARISHWAD, G. V.; PATIL, A. S. H. A. S. Emerging agriculture applications of silver nanoparticles. *ES Food & Agroforestry*, Engineered Science Publisher, v. 3, p. 17–22, 2021.
- 5 NEHRA, M. et al. 1d semiconductor nanowires for energy conversion, harvesting and storage applications. *Nano Energy*, Elsevier, v. 76, p. 104991, 2020.
- 6 CHUNG, T. et al. Nanoislands as plasmonic materials. *Nanoscale*, Royal Society of Chemistry, v. 11, n. 18, p. 8651–8664, 2019.
- 7 TABRIZI, A. A.; PAHLAVAN, A. Efficiency improvement of a silicon-based thin-film solar cell using plasmonic silver nanoparticles and an antireflective layer. *Optics communications*, Elsevier, v. 454, p. 124437, 2020.
- 8 JUNG, H.-Y. et al. Surface plasmon resonance effect of silver nanoparticles on a tio₂ electrode for dye-sensitized solar cells. *Applied Surface Science*, Elsevier, v. 432, p. 266–271, 2018.
- 9 PANG, Y. et al. A fluorescent aptasensor for h5n1 influenza virus detection based-on the core–shell nanoparticles metal-enhanced fluorescence (mef). *Biosensors and Bioelectronics*, Elsevier, v. 66, p. 527–532, 2015.
- 10 PENG, H.-I.; KRAUSS, T. D.; MILLER, B. L. Aging induced Ag nanoparticle rearrangement under ambient atmosphere and consequences for nanoparticle-enhanced dna biosensing. *Analytical chemistry*, ACS Publications, v. 82, n. 20, p. 8664–8670, 2010.
- 11 IBRAHIM, N. et al. A review on the development of gold and silver nanoparticles-based biosensor as a detection strategy of emerging and pathogenic RNA virus. *Sensors*, MDPI, v. 21, n. 15, p. 5114, 2021.
- 12 CHEN, Y.; REEVES, G. D.; FRIEDEL, R. H. The energization of relativistic electrons in the outer Van Allen radiation belt. *Nature Physics*, v. 3, n. 9, p. 614–617, 2007. ISSN 17452481.
- 13 LATTES, C. M. G.; OCCHIALINI, G. P.; POWELL, C. F. Observations on the tracks of slow mesons in photographic emulsions. *Nature*, Nature Publishing Group, v. 160, n. 4067, p. 486, 1947.
- 14 NORDLUND, K. et al. Improving atomic displacement and replacement calculations with physically realistic damage models. *Nature communications*, Nature Publishing Group UK London, v. 9, n. 1, p. 1084, 2018.

- 15 EGERTON, R. F. *Electron energy-loss spectroscopy in the electron microscope*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2011.
- 16 WALKER, R. et al. Radiation effects on two-dimensional materials. *physica status solidi (a)*, Wiley Online Library, v. 213, n. 12, p. 3065–3077, 2016.
- 17 FLEETWOOD, D. M. Radiation effects in a post-Moore world. *IEEE Transactions on Nuclear Science*, IEEE, v. 68, n. 5, p. 509–545, 2021.
- 18 KONRAD, B. et al. Electron irradiation effects on Ag nanoparticles. *Journal of Materials Science*, Springer, v. 56, n. 13, p. 8202–8208, 2021.
- 19 TIMM, M. M. et al. Au and Ag ion irradiation effects on the carbide precipitation and Ar bubble formation in solubilized AISI 316l alloys. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 458, p. 174–178, 2019.
- 20 OYARZABAL, Í. M. et al. Influence of ar implantation on the precipitation in au ion irradiated aisi 316l solution annealed alloy. *MRS Advances*, Materials Research Society, v. 3, n. 31, p. 1799–1805, 2018.
- 21 OLIVEIRA, F. S. de et al. Electron irradiation effects in Au thin films. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*, 2021. ISSN 1573482X.
- 22 MOUSLEY, M. et al. Structural and chemical evolution of Au-silica core-shell nanoparticles during 20 keV helium ion irradiation: a comparison between experiment and simulation. *Scientific Reports*, Nature Publishing Group UK, v. 10, n. 1, p. 1–13, 2020. ISSN 20452322. Disponível em: <<https://doi.org/10.1038/s41598-020-68955-7>>.
- 23 MACQUARRIE, E. et al. Generating t centres in photonic silicon-on-insulator material by ion implantation. *New Journal of Physics*, IOP Publishing, v. 23, n. 10, p. 103008, 2021.
- 24 RIZZA, G. et al. Ion beam irradiation of embedded nanoparticles: Toward an in situ control of size and spatial distribution. *Journal of Applied Physics*, v. 101, n. 1, 2007. ISSN 00218979.
- 25 HEINIG, K. H. et al. Interfaces under ion irradiation: Growth and taming of nanostructures. *Applied Physics A: Materials Science and Processing*, v. 77, n. 1, p. 17–25, 2003. ISSN 09478396.
- 26 MATTEI, G. et al. Chemical- or Radiation-Assisted Selective Dealloying in Bimetallic Nanoclusters. *Physical Review Letters*, v. 90, n. 8, p. 4, 2003. ISSN 10797114.
- 27 BELLO, V. et al. Ion irradiation for controlling composition and structure of metal alloy nanoclusters in SiO₂. *Journal of Non-Crystalline Solids*, v. 345-346, p. 685–688, 2004. ISSN 00223093.
- 28 CESCO, T. et al. Nonlinear optical properties of Au-Ag nanoplanets made by ion beam processing of bimetallic nanoclusters in silica. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research, Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier B.V., v. 268, n. 19, p. 3227–3230, 2010. ISSN 0168583X. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.nimb.2010.05.095>>.
- 29 HU, X.; CAHILL, D. G.; AVERBACK, R. S. Burrowing of Pt nanoparticles into SiO₂

during ion-beam irradiation. *Journal of Applied Physics*, v. 92, n. 7, p. 3995–4000, 2002. ISSN 00218979.

30 PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E.; SHERIF, M. Y. *Phase transformations in metals and alloys*. [S.l.]: CRC press, 2021.

31 PAES, V. Z. et al. Unveiling the inner structure of ptpd nanoparticles. *The Journal of Physical Chemistry C*, ACS Publications, v. 121, n. 35, p. 19461–19466, 2017.

32 GUSTAFSON, J.; HAIRE, A. R.; BADDELEY, C. J. Depth-profiling the composition of bimetallic nanoparticles using medium energy ion scattering. *Surface science*, Elsevier, v. 605, n. 1-2, p. 220–224, 2011.

33 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*, Elsevier, v. 192, n. 1, p. 11–17, 2000.

34 AVILA, T. et al. On the use of meis cartography for the determination of si1–xgex thin-film strain. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 611, p. 101–106, 2016.

35 HOLEŇÁK, R.; LOHMANN, S.; PRIMETZHOFER, D. Contrast modes in a 3d ion transmission approach at kev energies. *Ultramicroscopy*, Elsevier, v. 217, p. 113051, 2020.

36 SORTICA, M. d. A. et al. Characterization of nanoparticles through medium-energy ion scattering. *Journal of Applied Physics*, American Institute of Physics, v. 106, n. 11, p. 114320, 2009.

37 MÖLLER, W. TRI3DYN – collisional computer simulation of the dynamic evolution of 3-dimensional nanostructures under ion irradiation. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 322, p. 23–33, 2014. ISSN 0168-583X.

38 SELAU, F. F. Poder de freamento e dispersão da perda de energia de prótons em filmes finos de platina: a importância do agrupamento de elétrons. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2021.

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

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

41 NASTASI, M.; MAYER, J. Ion beam mixing in metallic and semiconductor materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, Elsevier, v. 12, n. 1, p. 1–52, 1994.

42 PAINE, B.; AVERBACK, R. S. Ion beam mixing: basic experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 7, p. 666–675, 1985.

43 CHU, W.-K. *Backscattering Spectrometry*. New York: Academic Press, 1978.

44 MOON, D. Recent advances in meis. *Surface and Interface Analysis*, Wiley Online Library, v. 52, n. 1-2, p. 63–67, 2020.

- 45 VEEN, J. F. van der. Ion beam crystallography of surfaces and interfaces. *Surface Science Reports*, Elsevier, v. 5, n. 5-6, p. 199–287, 1985.
- 46 SELAU, F. F. et al. Stopping and straggling of 60–250-keV backscattered protons on nanometric Pt films. *Physical Review A*, APS, v. 102, n. 3, p. 032812, 2020.
- 47 TROMBINI, H. et al. Unraveling structural and compositional information in 3D FinFET electronic devices. *Scientific reports*, Nature Publishing Group, v. 9, n. 1, p. 1–7, 2019.
- 48 TROMBINI, H. Versatilidade da técnica MEIS na caracterização de nanomateriais e dispositivos avançados. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019.
- 49 GOLDSTEIN, H.; POOLE, C.; SAFKO, J. *Classical mechanics*. [S.l.]: American Association of Physics Teachers, 2002.
- 50 BIERSACK, J.; ZIEGLER, J. The stopping and range of ions in solids. In: *Ion implantation techniques*. [S.l.]: Springer, 1982. p. 122–156.
- 51 SORTICA, M. d. A. Caracterização de nanoestruturas através da técnica MEIS. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2009.
- 52 ZIEGLER, J. F.; ZIEGLER, M. D.; BIERSACK, J. P. Srim—the stopping and range of ions in matter (2010). *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 268, n. 11-12, p. 1818–1823, 2010.
- 53 KONRAD, B. Estudo da estabilidade de nanoestruturas de Ag e Au sob irradiação de elétrons. Dissertação. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2019.
- 54 BUSCH, B. W. Metal and alloy surface structure studies using medium-energy ion scattering (Tese). Citeseer, 2000.
- 55 MARMITT, G. G. PowerMEIS-3 simulation code. 2015. Disponível em: <<http://tars.if.ufrgs.br/>>.
- 56 MARMITT, G. G. Metal oxides of resistive memories investigated by electron and ion backscattering. Tese. Universidade Federal do Rio Grande do Sul. 2017.
- 57 MARMITT, G. G. et al. *A guide to PowerMEIS-3*. [s.n.], 2022. v. 1. Disponível em: <http://tars.if.ufrgs.br/static/storage/A_guide_to_PowerMEIS_3.pdf>.
- 58 JEOL. Glossary of TEM terms: High-angle annular dark-field scanning transmission electron microscopy, HAADF-STEM. Acessado em 03 de março de 2024. Disponível em: <<https://www.jeol.com/words/emterms/20121023.031059.php#gsc.tab=0>>.
- 59 LIU, Z. et al. Temporal evolution of surface contamination under ultra-high vacuum. *Langmuir*, ACS Publications, v. 38, n. 3, p. 1252–1258, 2022.
- 60 WAS, G. et al. Resolution of the carbon contamination problem in ion irradiation experiments. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 412, p. 58–65, 2017.
- 61 ECKSTEIN, W. *Computer simulation of ion-solid interactions*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 2013. v. 10.

- 62 MÖLLER, W.; ECKSTEIN, W. Tridyn — a trim simulation code including dynamic composition changes. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, v. 2, n. 1, p. 814–818, 1984. ISSN 0168-583X.
- 63 KONOBEYEV, A. Y. et al. Evaluation of effective threshold displacement energies and other data required for the calculation of advanced atomic displacement cross-sections. *Nuclear Energy and Technology*, Elsevier, v. 3, n. 3, p. 169–175, 2017.
- 64 BROEDERS, C.; KONOBEYEV, A. Y. Defect production efficiency in metals under neutron irradiation. *Journal of Nuclear Materials*, Elsevier, v. 328, n. 2-3, p. 197–214, 2004.
- 65 ZIEGLER, J. F. SRIM-2003. *Nuclear instruments and methods in physics research section B: Beam interactions with materials and atoms*, Elsevier, v. 219, p. 1027–1036, 2004.
- 66 ECKSTEIN, W. *Computer simulation of ion-solid interactions*. [S.l.]: Springer Science & Business Media, 1991. v. 10.
- 67 SIGLE, W. The anisotropy of the threshold energy for atom displacements in silver. *Journal of Physics: Condensed Matter*, IOP Publishing, v. 3, n. 22, p. 3921, 1991.
- 68 MACFARLANE, R. E.; MUIR, D. W. *The NJOY nuclear data processing system version 91*. [S.l.], 1994.
- 69 ZINKLE, S.; SNEAD, L. Influence of irradiation spectrum and implanted ions on the amorphization of ceramics. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms*, Elsevier, v. 116, n. 1-4, p. 92–101, 1996.
- 70 HOLMSTRÖM, E.; KURONEN, A.; NORDLUND, K. Threshold defect production in silicon determined by density functional theory molecular dynamics simulations. *Physical Review B*, APS, v. 78, n. 4, p. 045202, 2008.
- 71 MOLIÈRE, G. Theory of the scattering of fast charged particles. 2. Repeated and multiple scattering. *ZNA*, v. 3, p. 78–97, 1948.

Apêndices

APÊNDICE A – CÁLCULO PARA DETERMINAR O ÍON E O ÂNGULO PARA REMOVER ÁTOMOS DE Ag

Para encontrar a energia, elemento químico e ângulo mais adequados para os experimentos de decomposição de NPs de Ag sob irradiação de íons, duas hipóteses foram assumidas: (i) a energia mínima transferida por um íon incidente deve ser ≥ 3 eV para promover o deslocamento de um átomo para fora de uma NP de Ag [18]; e (ii) o ângulo mínimo da trajetória do átomo deslocado precisa ser maior que o ângulo da trajetória do íon incidente, ou seja, $\varphi > \Psi$ segundo a Fig. A.1.

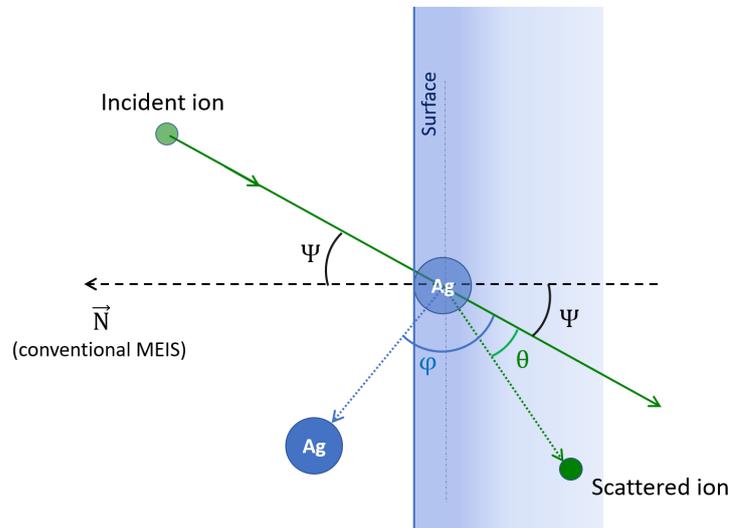


Figura A.1 – Esquema para otimização do ângulo de incidência do feixe para promover a melhor taxa de remoção de átomos da amostra.

Pelo fator (i), dado que a energia transferida (T) em uma colisão elástica é descrita por, no referencial do centro de massa (CM),

$$T = \frac{4m_1m_2}{(m_1 + m_2)^2} E_0 \sin^2(\theta_{CM}/2), \quad (\text{A.1})$$

se $T \geq 3$ eV, o ângulo de espalhamento mínimo θ_{min} (com $T = 3$ eV) pode ser determinado. Nessa expressão, m_1 e m_2 são as massas do íon incidente e do átomo do material, respectivamente, e E_0 a energia do feixe incidente.

Pelo fator (ii), $\varphi > \Psi$, como $\varphi = (\pi - \theta)/2$, então $\theta < \pi - 2\Psi$. Logo, $\theta_{max} = \pi - 2\Psi$. Assim, a seção de choque para o evento desejado seria dada por:

$$\sigma = \int_{\theta_{min} \rightarrow T \geq 3}^{\theta_{max} = \pi - 2\Psi} d\Omega \frac{d\sigma}{d\Omega}. \quad (\text{A.2})$$

A seção de choque diferencial mais simples para este caso poderia ser a seção de choque de Rutherford, que considera o potencial de Coulomb entre duas partículas carregadas:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 \alpha \hbar c}{4E_0} \frac{1}{\sin^2(\theta/2)} \right)^2 \quad (\text{A.3})$$

onde $\alpha = 1/137$ é a constante de estrutura fina, E_0 é a energia do feixe e o produto $\hbar c = 1,973 \times 10^{-8}$ keV cm.

Entretanto, como citado no referencial teórico, na faixa de energias que o MEIS opera nem sempre os efeitos de blindagem atômica podem ser desconsiderados. Um alternativa é acrescentar um fator de correção (r) à seção de choque de Rutherford que considere o potencial de Molière [71]:

$$V(R) = \frac{Z_1 Z_2}{R} \phi(R/a) \quad \text{com} \quad a = \frac{0.8854}{\sqrt{N_1^{2/3} + Z_2^{2/3}}} \quad (\text{A.4})$$

onde R é a distância entre os dois núcleos, ϕ é a função de blindagem e a o comprimento de blindagem. O potencial de espalhamento $V(R)$ depende do número atômico do projétil Z_1 , do número de elétrons associados N_1 e do número atômico do átomo alvo Z_2 . A seção de choque corrigida pelo potencial de Molière pode ser representada por:

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = r \frac{d\sigma}{d\Omega_{Rutherford}} \quad (\text{A.5})$$

As seções de choque Rutherford e Rutherford corrigida para Ne^+ 200 keV com inclinação de 60° sobre um alvo de Ag, apresentaram uma leve discrepância. Porém, em testes com energias menores, essa diferença se torna mais relevante. Integrando a seção de choque corrigida para Ne^+ , 200 keV à 60° , com $\theta_{min} = 0.61^\circ$ (ângulo correspondente à energia transferida de 3 eV), obteve-se $\sigma = 4.21 \times 10^{-17}$ cm². A mesma integração para He^+ 200 keV, 60° fornece $\sigma = 9.81 \times 10^{-18}$ cm² e para Ar^+ 200 keV, 60° , $\sigma = 1.16 \times 10^{-16}$ cm².

Anexos

ANEXO A – TESTE DE MODELOS PARA OS RESULTADOS NA FLUÊNCIA DE $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$

A amostra irradiada na fluência de $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ apresentou características de uma desintegração avançada das NPs, já que o sinal de Ag nos mapas tornou-se largo e difuso. Os modelos testados nas simulações do PowerMEIS não alcançaram um ajuste adequado à condição observada. Os gráficos na sequência ilustram a disparidade entre os dados experimentais (em azul) e as simulações (em laranja) para dois casos: Fig A.1 modelo correspondente a uma dispersão homogênea de átomos de Ag em nitreto de silício e Fig A.2 modelo com NPs. No primeiro caso, um composto com estequiometria $\text{Si}_{0.4}\text{N}_{0.53}\text{Ag}_{0.07}$ foi disposto em uma camada contínua de 20,9 nm sob 1,2 nm de carbono. No segundo, foi proposta uma camada de 24,8 nm de espessura com estequiometria $\text{Si}_{0.41}\text{N}_{0.55}\text{Ag}_{0.04}$ na qual estão embebidas NPs com cascas de composições apresentadas na Fig A.3.

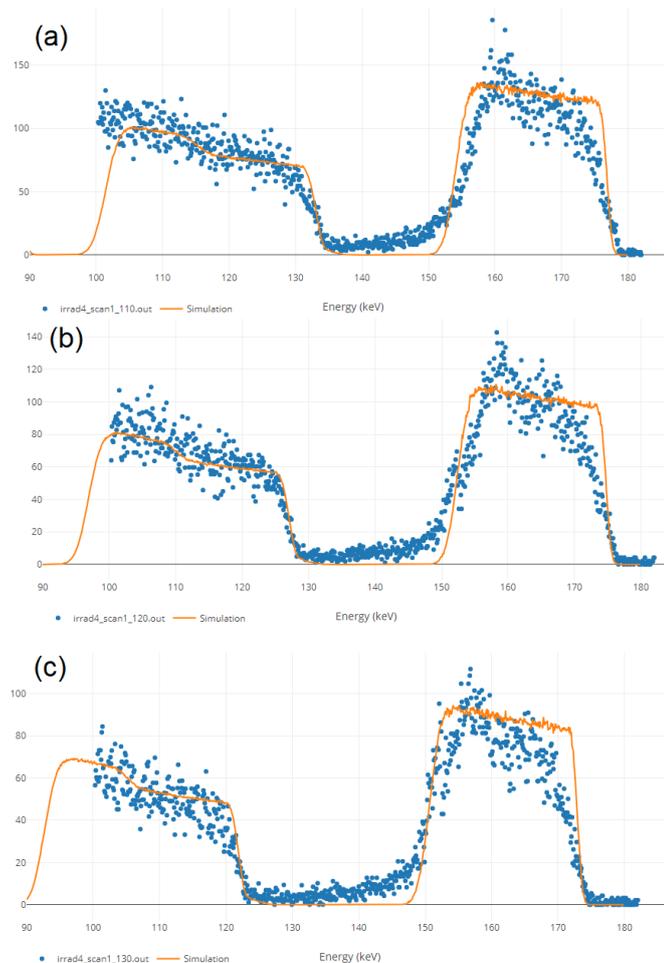


Figura A.1 – Teste de modelo correspondente a uma dispersão homogênea de Ag em nitreto de silício para a amostra irradiada até a fluência de $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$. Espectros de MEIS e respectivas simulações para (a) 110° , (b) 120° e (c) 130° .

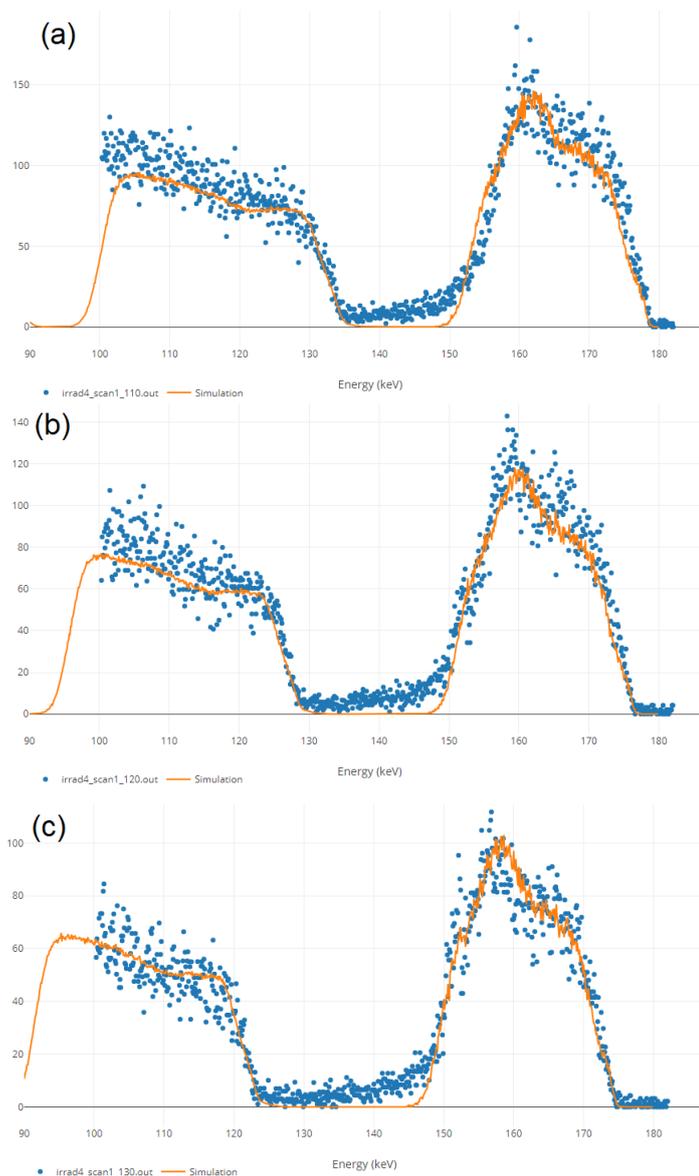


Figura A.2 – Teste de modelo correspondente a uma distribuição de NPs de Ag em nitreto de silício para a amostra irradiada até a fluência de $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$. Espectros de MEIS e respectivas simulações para (a) 110° , (b) 120° e (c) 130° .

O modelo de simulação apresentado na Fig A.3 conta com caroços de Ag pura de semi eixos de 7,9 nm e 3,4 nm e cascas cuja maior distância em relação ao centro dos caroços é de 12,7 nm na direção paralela à superfície. Essa estrutura composta ocupa 16% da cobertura areal da camada, sendo os outros 84% ocupados pela mistura $\text{Si}_{0,41}\text{N}_{0,55}\text{Ag}_{0,04}$. Incrustações na forma de calotas invertidas compostas de carbono leve ($1,5 \text{ g cm}^{-3}$) foram incluídas para simular a rugosidade da amostra.

Evidentemente, a simulação que considera NPs se ajusta melhor aos dados, contudo não satisfaz o requisito do mínimo χ^2 . Dado este fato, pressupõe-se que a amostra pode ter alcançado um estado tal qual apresentado na introdução, onde mesmo as partículas satélite podem estar sendo dissociadas, e um conjunto de NPs menores podem estar trocando material

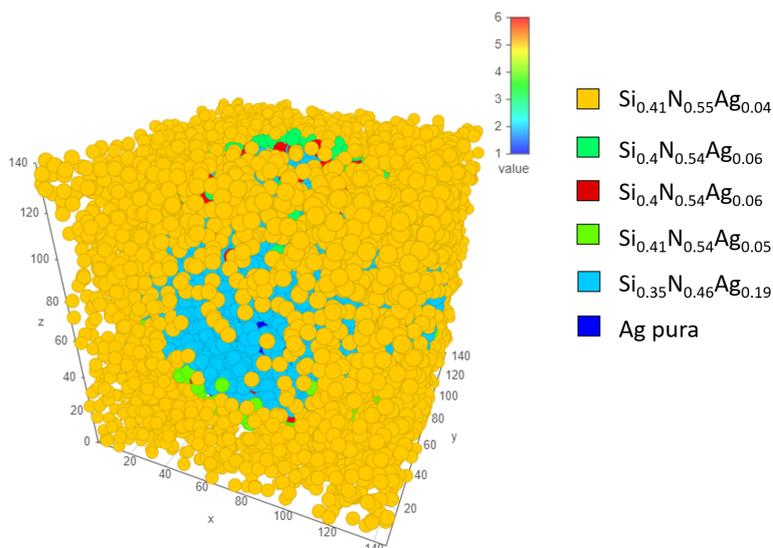


Figura A.3 – Composição das estruturas propostas (NP com cascas) para ajustar o espectro da amostra irradiada com $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$.

continuamente [24, 25]. Isto configura um estado de equilíbrio instável que poderia facilmente migrar para novos estados de equilíbrio, seja por efeito de forças termodinâmicas durante a relaxação do material (potencial químico), seja pela deposição de energia pelo feixe de caracterização.

A segunda caracterização da amostra após a fluência de $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ apresentou dados levemente diferentes em relação à primeira caracterização. Isto é ilustrado pelos espectros de ângulo 130° apresentados na Fig A.4. Essa discrepância dificulta a consolidação do modelo de simulação além de sugerir que o feixe de análise (He^+ 200 keV) possa interferir na condição da amostra. Efeito similar também foi observado em outros passos de fluência e atribuído à interação do conjunto feixe-substrato. Contudo, como a fluência $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$ leva a amostra a um estado de equilíbrio instável acentuado, a interação com o feixe de medida torna-se observável.

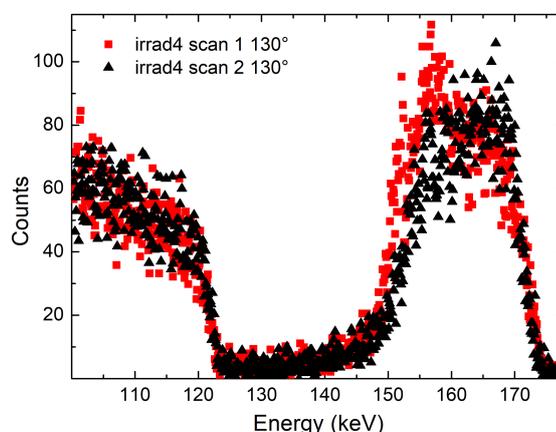


Figura A.4 – Espectros de ângulo 130° obtidos na primeira (scan 1) e na segunda (scan 2) caracterização da amostra após $2,4 \times 10^{16} \text{ Ne cm}^{-2}$.

ANEXO B – ARTIGOS DE AUTORIA E COAUTORIA PRODUZIDOS DURANTE O DOUTORADO

Artigos e manuscritos produzidos em autoria e coautoria durante o período do doutorado (2019 a 2024):

1. Artigo "Electron irradiation effects on Ag nanoparticles" publicado no periódico *Journal of Materials Science* apresenta o estudo desenvolvido durando meu mestrado [53]. Trata da decomposição de NPs de Ag sob feixes de elétrons de diferentes energias. Disponível em <<https://doi.org/10.1007/s10853-020-05705-0>>.

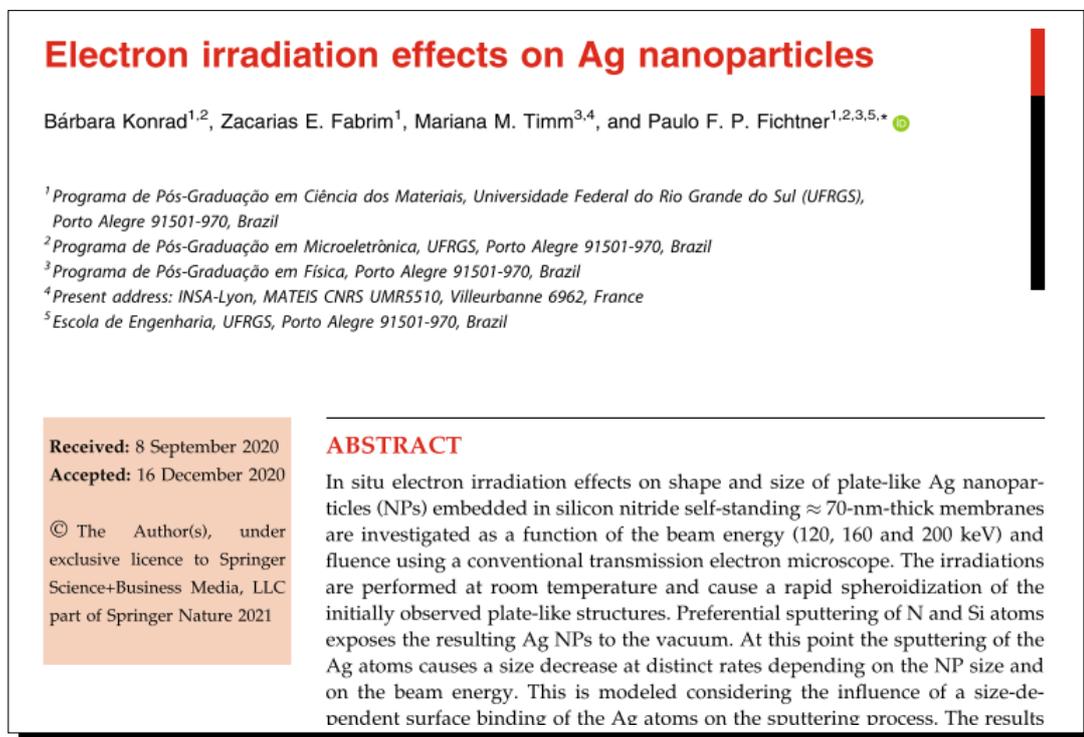


Figura B.1 – Artigo "Electron irradiation effects on Ag nanoparticles" publicado no periódico *Journal of Materials Science*.

2. Artigo em coautoria intitulado "Novel deposition method for gold and platinum nanoparticles on silicon substrates utilizing poly (ethylene glycol) 6000 for MEIS analysis" publicado na revista *Journal of Physics D: Applied Physics*. Disponível em <<https://doi.org/10.1088/1361-6463/ad2a14>>. Neste estudo participei das caracterizações via MEIS, RBS, RBS com reação nuclear e interpretação das microscopias de transmissão e varredura.

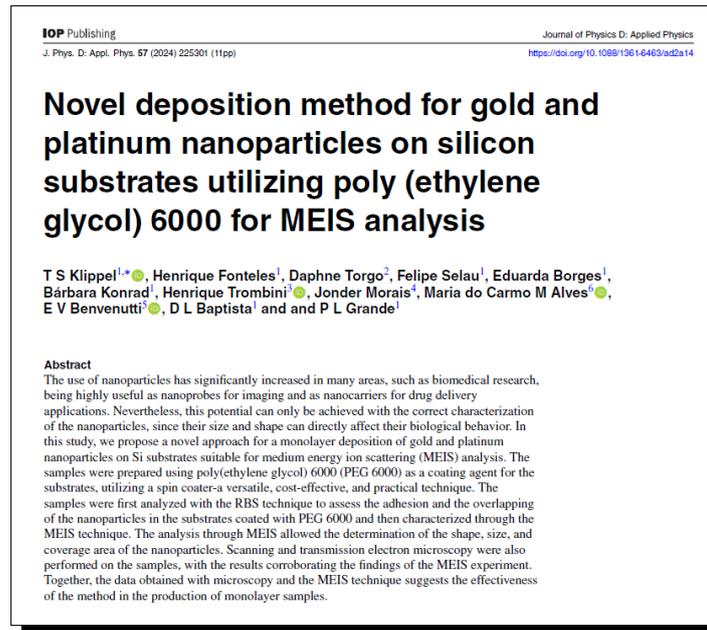


Figura B.2 – Artigo em coautoria intitulado "Novel deposition method for gold and platinum nanoparticles on silicon substrates utilizing poly (ethylene glycol) 6000 for MEIS analysis" publicado na *Journal of Physics D: Applied Physics*.

3. Artigo "Measurement of atomic dispersion on buried Ag nanoparticles decomposed by Ne⁺ ion irradiation" publicado no periódico *Applied Surface Science* apresenta o estudo desenvolvido durando meu doutorado. Trata da decomposição de NPs de Ag sob feixe de Ne⁺. Disponível em <<https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2024.160301>>.

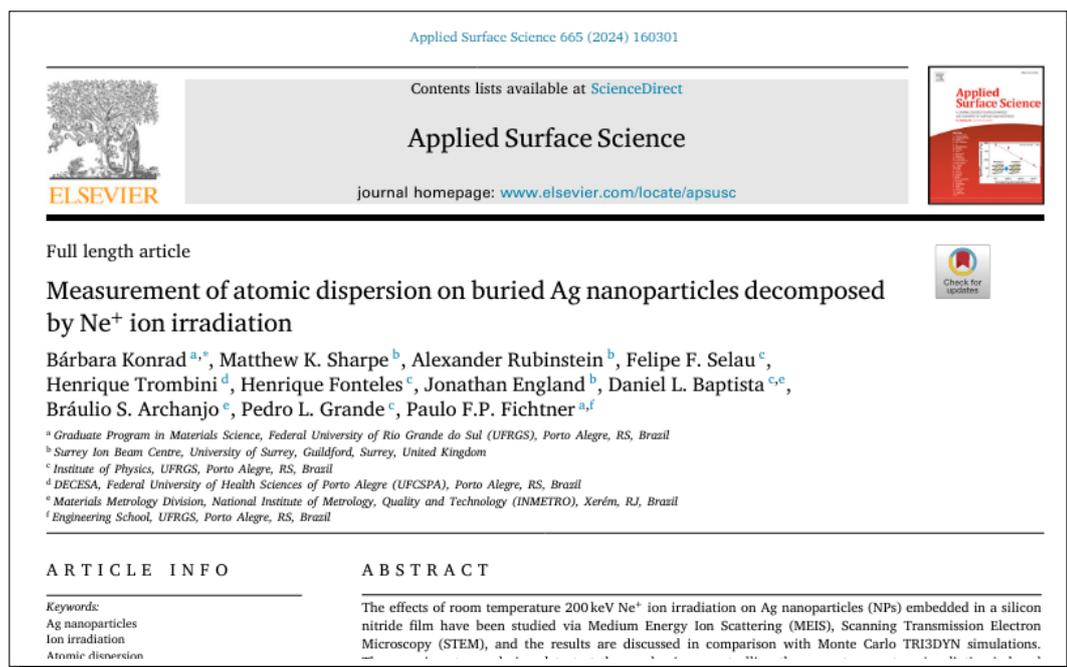


Figura B.3 – Artigo "Measurement of atomic dispersion on buried Ag nanoparticles decomposed by Ne⁺ ion irradiation" publicado no periódico *Applied Surface Science*.

4. Manuscrito em fase final de edição que trata da arquitetura e das funcionalidades do código PowerMEIS-3 (programa disponível em <http://tars.if.ufrgs.br/>). Minhas contribuições neste trabalho foram na seção de performance, onde foram avaliados os modos de espalhamento único e múltiplo disponíveis, limitações (intervalo de energia cujos cálculos físicos internos são válidos) e comparativos com programas consolidados que realizam simulações de perda de energia, como o SIMNRA e o TRBS.

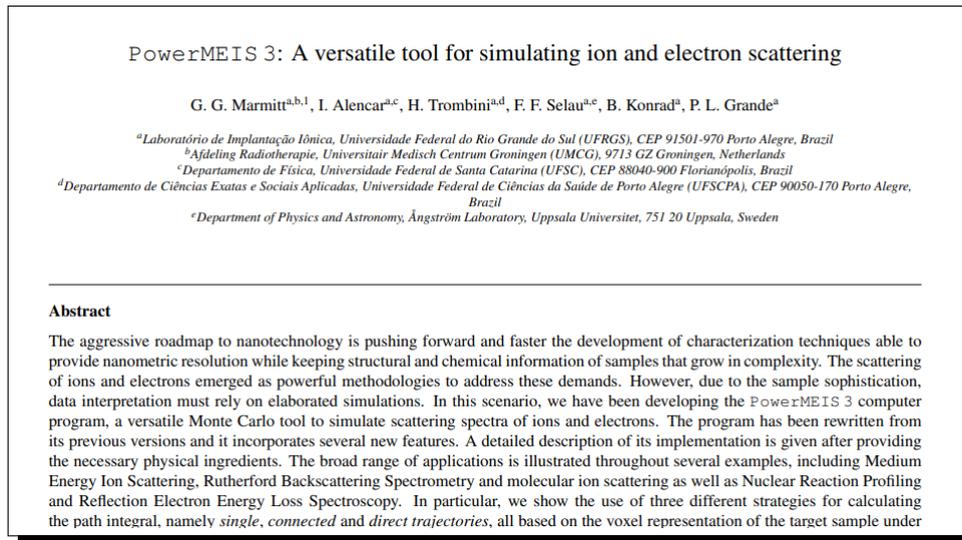


Figura B.4 – Manuscrito "PowerMEIS 3: A versatile tool for simulating ion and electron scattering" que trata da arquitetura e das funcionalidades do código PowerMEIS-3.

5. Manuscrito em construção intitulado "Tailoring CrSi₂ thin films thermoelectric properties by ion implantation", onde são avaliadas variações de propriedades termoelétricas do CrSi₂ em função de modificações microestruturais provocadas por implantação iônica e aquecimento. Trabalhei na preparação das amostras por implantação (projeto e execução), caracterização por RBS e recozimentos em vácuo.

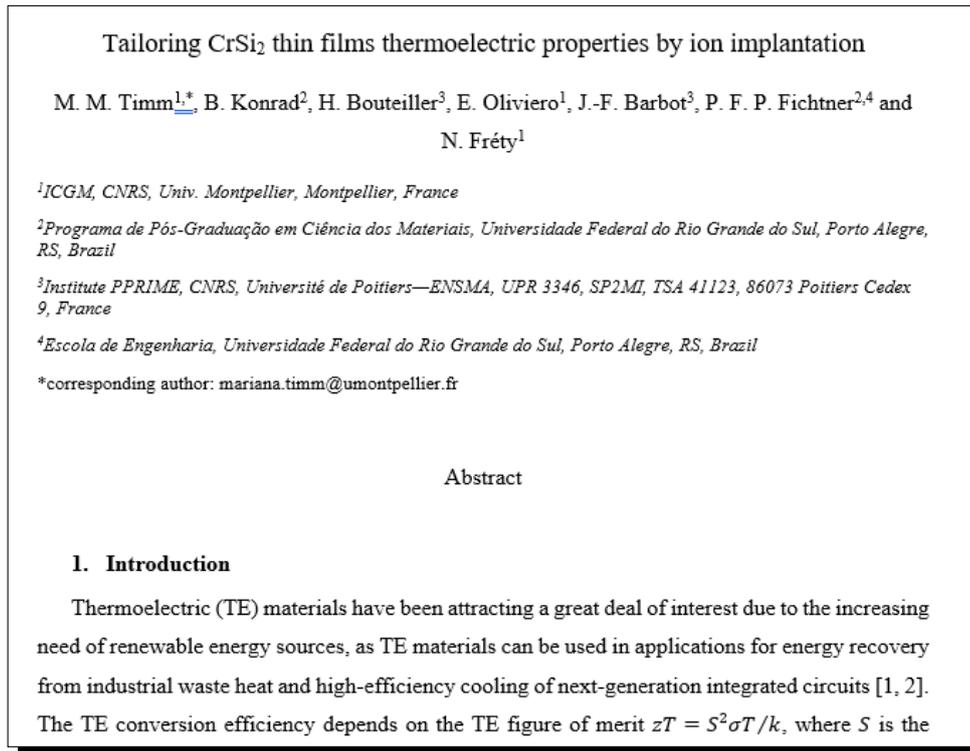


Figura B.5 – Manuscrito em construção intitulado "Tailoring CrSi₂ thin films thermoelectric properties by ion implantation".

6. Manuscrito em construção sobre a preparação e treinamento de redes neurais capazes de identificar e quantificar estruturas e elementos químicos a partir de mapas de MEIS. Nesta colaboração, trabalhei em códigos para produzir os conjuntos de dados de treinamento que considerassem a física/particularidades do MEIS embutidas no PowerMEIS-3. Dois conjuntos foram tratados: um para treinar uma rede de identificação de espessuras de filmes finos de Pt e outro baseado nas estruturas de FinFETs discutidas em [47].

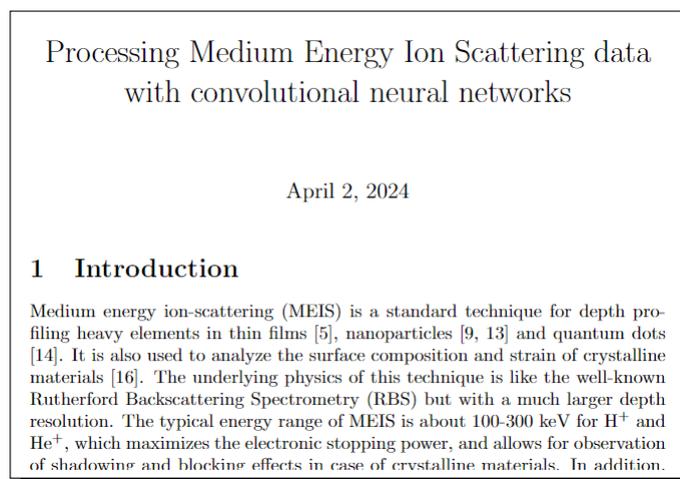


Figura B.6 – Manuscrito em construção sobre a preparação e treinamento de redes neurais para interpretação de mapas de MEIS.

7. Artigo intitulado "Structural characterization of nanometric Pt films by electron- and ion-based techniques" submetido à revista *Journal of Physics D: Applied Physics* (localizador: JPhysD-136470). Nesta colaboração atuei na interpretação de imagens de microscopia de varredura das amostras.



Figura B.7 – Artigo intitulado "Structural characterization of nanometric Pt films by electron- and ion-based techniques" (coautora).

8. Artigo de conferência intitulado "Cellular uptake of gold nanoparticles in glioblastoma cells revealed by μ -PIXE" submetido ao jornal *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B* (localizador: NIMB_ PROCEEDINGS-D-23-00190). Nesta colaboração participei da caracterização das nanopartículas por MEIS e interpretação das imagens de microscopia.

Cellular uptake of gold nanoparticles in glioblastoma cells revealed by
 μ -PIXE

Henrique Fonteles^a, Theylor S. Klippel^a, Daphne Tórgo^b, Felipe F. Selau^a, Bárbara Konrad^a,
Daniel L. Baptista^a, Jonder Moraes^c, Guido Lenz^b, Johnny F. Dias^a, Pedro L. Grande^a

^a Ion Implantation Laboratory, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS), Av.
Bento Gonçalves 9500,
CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

^b Laboratório de Sinalização e Plasticidade Celular, Instituto de Biociências, Universidade Federal do Rio Grande do
Sul (UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500,
CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

^c Laboratório de Espectroscopia de Elétrons (LEe-), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul
(UFRGS), Av. Bento Gonçalves 9500, CEP 91501-970, Porto Alegre, RS, Brazil

Abstract

The usage of nanoparticles (NPs) has increased massively in numerous fields, including environmental sciences, electronics, and medicine. Because of their unique physical, optical, and biological capabilities, gold nanoparticles (AuNPs) are of considerable interest. These nanoparticles have distinct properties that make them useful as nanoprobe for imaging and nanocarriers for efficient drug delivery systems, for example. To harness their full potential in the biomedical area, it is crucial to accurately characterize their size, shape, and biological activity. In this study, the μ -PIXE technique has been employed to investigate the cellular uptake of these nanoparticles upon interaction with the U87 glioblastoma cell line. This analysis provided information on the

Figura B.8 – Artigo de conferência intitulado "Cellular uptake of gold nanoparticles in glioblastoma cells revealed by μ -PIXE" submetido ao jornal *Nuclear Inst. and Methods in Physics Research B - NIMB* (coautora).