

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL

INSTITUTO DE FÍSICA

MARIANA DE MELLO TIMM

**EFEITOS DE IRRADIAÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS EM
SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS EMBEBIDAS EM SUBSTRATOS
DIELÉTRICOS**

PORTO ALEGRE

2013

MARIANA DE MELLO TIMM

**EFEITOS DE IRRADIAÇÃO E TRATAMENTOS TÉRMICOS EM
SISTEMAS DE NANOPARTÍCULAS EMBEBIDAS EM SUBSTRATOS
DIELÉTRICOS**

Trabalho de conclusão de curso submetido ao Instituto de Física da UFRGS como parte dos pré-requisitos para a obtenção do grau de Bacharel em Física: Pesquisa Básica. Realizado sob a orientação do Prof. Dr. Paulo F. P. Fichtner

PORTO ALEGRE

2013

*Trabalho financiado pelas agências CNPQ e CAPES.

Agradecimentos

Ao Prof. Paulo F. P. Fichtner, pela orientação, dedicação e paciência em tentar me passar um pouco do conhecimento que adquiriste ao longo do tempo. Obrigada pelos estímulos e oportunidades que me ofereceste ao longo destes anos.

Um agradecimento especial a Dra. Flavia Piegas Luce, que desde o primeiro dia em que eu bati na porta do Laboratório sempre esteve disposta a dedicar o seu tempo para elucidar minhas dúvidas e para me ensinar técnicas de preparação de amostras e de análise. Obrigada pela paciência, delicadeza e alegria.

Ao Prof. Daniel Baptista que disponibilizou as imagens de TEM de contraste z. Estas imagens foram essenciais para a construção deste trabalho.

Aos colegas de laboratório Cris, Aline, Dario, Zacarias, Éder e Felipe que sempre foram muito atenciosos e dispostos a me ajudar sempre que necessário. A colaboração de vocês foi de extrema importância para a realização deste trabalho.

Agradeço aos meus amigos Amanda, Rafael, Lucas, Vinícius, Guilherme O., Guilherme K., Matheus e Demetrius por todos os momentos de parceria e descontração.

Ao Felipe Selau por todo o carinho e dedicação; obrigada por estar ao meu lado em todos os momentos.

Um agradecimento mais do que especial para a minha mãe e meus irmãos, Dani e Celsinho, pelo apoio e amor incondicionais que recebi. Obrigada por acreditarem em mim.

Resumo

A técnica de síntese por feixe de íons vem sendo amplamente estudada e aplicada na formação de nanoestruturas. Esta técnica apresenta muitas vantagens, como a possibilidade de inserção de praticamente qualquer elemento da tabela periódica em uma grande variedade de matrizes sólidas. Sistemas de nanoaglomerados (NCs) e nanopartículas (NPs) metálicos e semicondutores encapsuladas em filmes dielétricos apresentam um grande potencial para aplicações na tecnologia de transmissão de informação e armazenamento de dados. NCs e NPs podem ser obtidos pelo método de Síntese por Feixe de Íons, combinando-se implantação iônica e tratamentos térmicos. O presente trabalho trata do estudo da estruturação e estabilidade de sistemas densos de NPs e NCs de Pb e Au embebidos em substratos de Si_3N_4 e SiO_2 frente a tratamentos térmicos e irradiações com feixes de íons e elétrons energéticos. As amostras foram caracterizadas por meio das técnicas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Em um primeiro momento, filmes de SiO_2/Si implantadas com íons de Pb foram submetidas a tratamentos térmicos de longo tempo (envelhecimento) e então irradiadas com íons de H e íons de Si a temperatura de 600 °C. Este experimento resulta no disparo da formação de sistema de NPs apenas para o caso de irradiação com íons com alta seção de choque de deslocamento atômico. Na sequência, amostras de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ implantadas com íons de Au e submetidas a tratamentos térmicos de alta temperatura (1100 °C) foram irradiadas com íons de Si a temperaturas de 340 e 600 °C. Observa-se a formação de NPs e sistemas de bolhas ao longo do filme. No caso da irradiação com elétrons de amostras de nitreto de silício implantadas com íons de Au, observa-se que este processo pode permitir o controle tanto do aumento de tamanho quanto de localização de NPs dentro do filme. Estes fenômenos são discutidos com base em argumentos que explicam a influência da irradiação na difusividade de átomos dentro de matrizes sólidas e as energias necessárias para provocar o deslocamento e rearranjo de átomos.

Abstract

Ion beam synthesis is nowadays largely studied and applied in connection to the formation of nanostructures. This technique presents many advantages, as the possibility of insertion of practically any element of the periodic table in a variety of solid matrices. Metallic and semiconductor nanoclusters (NCs) and nanoparticles (NPs) systems encapsulated in dielectric films present a great potential for applications in information technology including data storage. NCs and NPs can be obtained by Ion Beam Synthesis combined with ion implantation and thermal treatments. The present work presents the study of the organization and stabilization of embedded Pb NPs and Au NCs in Si_3N_4 and SiO_2 substrates facing thermal treatments as well as high energies ion and electron irradiation. The samples were characterized by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and Transmission Electron Microscopy (TEM).

In a first set of experiments, SiO_2/Si films implanted with Pb ions were submitted to long time thermal treatments (aging) and then irradiated with H and Si ions at a temperature of 600 °C. This experiment results in the nucleation of a dense array of NPs only for the ion with higher atomic displacement cross-section. In a second set of experiments $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ samples implanted with Si ions at temperatures of 340 and 600 °C shows the nucleation of NPs and bubbles within the film. In the case of Au implanted Si_3N_4 samples irradiated with electrons, we observe that this process permits the control of localization and size of NPs. These phenomena are discussed based in irradiation induced atomic diffusivity arguments as well as on the energies needed to trigger the displacement and rearrangement of atoms.

Sumário

1 Introdução.....	1
2 Fundamentação teórica.....	3
2.1 Aglomerados e nanopartículas.....	3
2.2 Interação dos íons com a matéria	4
2.3 Interação de elétrons com a matéria – irradiação.....	8
3 Técnicas e procedimentos experimentais.....	16
3.1 Obtenção dos filmes.....	16
3.2 Implantação e irradiação iônica.....	18
3.3 Tratamentos térmicos.....	20
3.4 Espectrometria por retroespalhamento Rutherford.....	22
3.5 Microscopia eletrônica de transmissão.....	24
4 Resultados.....	28
4.1 Efeitos da irradiação com íons	28
4.1.1 Pb em óxido de silício.....	28
4.1.1.2 Irradiação com íons de H e Si.....	28
4.1.2 Au em nitreto de silício.....	32
4.1.2.1 Irradiação com íons de Si	32
4.1.3 Discussões.....	34
4.2 Efeitos de tratamentos térmicos e de irradiação.....	35
4.2.1 Ouro em nitreto de silício	35
4.2.2 Efeitos da irradiação com elétrons	38
4.2.3 Discussões.....	42
5 Conclusões e perspectivas.....	44
Referências.....	46

1 Introdução

Sistemas de nanoaglomerados atômicos (i.e. *nanoclusters* – NCs - ou nanopartículas – Nps), metálicos ou semicondutores, encapsulados em filmes dielétricos apresentam um grande potencial para aplicações na tecnologia de transmissão de informação, plasmônica, fotônica e armazenamento de dados [Polman2008, Atwater2010]. Estas nanoestruturas podem apresentar propriedades elétricas, magnéticas e ópticas diferentes e em muitos casos vantajosas frente as propriedades dos respectivos materiais massivos, tornando-as objeto de estudo para a melhoria e aplicação em sistemas de baixa dimensão.

Um método muito versátil para a produção de nanoaglomerados e nanopartículas é a implantação iônica seguida de tratamentos térmicos. Esta técnica apresenta muitas vantagens, como a possibilidade de inserção de praticamente qualquer elemento da tabela periódica em uma grande variedade de matrizes sólidas. A formação e o crescimento do NCs e NPs podem ser ocasionados pelos tratamentos térmicos realizados durante ou após as implantações.

NCs podem ser considerados como aglomerados atômicos com um número N pequeno de átomos constituintes ($N < 100$). Diferentemente das nanopartículas, que são estruturas constituídas de um número maior de átomos, os nanoaglomerados possuem uma estabilidade térmica que tende a se desenvolver a partir de arranjos atômicos específicos e na intensificação de suas energias de ligações atômicas. Devido à sua natureza muito peculiar, NCs são normalmente sintetizados em vácuo ou então estabilizados em soluções químicas através de ligações com moléculas denominadas de ligantes. NPs embebidas em substratos sólidos, por sua vez, possuem um vasto estudo documentado na literatura [Rizza2007, Luce2011, Kremer2007], e sua estruturação é discutida normalmente como um mecanismo de crescimento competitivo baseado na dissociação e reabsorção de átomos e vacâncias e sua difusão pelo material.

Devido ao tamanho reduzido, NCs e NPs apresentam uma grande razão de área de interface por volume, estando em um estado intrinsecamente fora do equilíbrio termodinâmico. Sua evolução é determinada por processos de agrupamento gerados a partir da redução da energia livre de interface. Para possibilitar a manipulação das propriedades destes sistemas é necessário conhecer mecanismos eficientes que possibilitem o controle da formação e do crescimento do tamanho e número de NPs e NCs. Uma das maneiras de produzir e controlar esses processos é a combinação da irradiação com feixes de íons e elétrons com tratamentos térmicos [Luce2011].

A compreensão dos efeitos da irradiação em sistemas de partículas pode ser de grande importância para a prevenção da degradação de sistemas nanoestruturados presentes em ambientes

agressivos, como no caso de reatores nucleares [Wirth2011] e de setores existentes na órbita da Terra [Morioka2011], que está em constante interação com as partículas provindas de erupções solares e das contidas no próprio campo magnético terrestre. A irradiação possui também um alto potencial para a aplicação como ferramenta na modificação de nanoestruturas.

O presente trabalho abrange análises do processo de nucleação, crescimento e estabilidade térmica de sistemas de nanopartículas e nanoaglomerados em amostras implantadas com Pb e Au em matrizes de óxido de silício (SiO_2) e de nitreto de silício (Si_3N_4). Tais amostras serão tratadas considerando variações de temperatura e também efeitos de irradiações com partículas energéticas como elétrons (200 – 300 keV) e íons (0.6 – 10 MeV). Estes sistemas são produzidos a partir de implantação iônica a temperatura ambiente e caracterizados por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados serão discutidos em função dos efeitos de deslocamentos atômicos induzidos pela interação entre os íons e elétrons energéticos incidentes com os átomos da matriz, o que pode ser considerado como um parâmetro intensivo termodinâmico adicional.

O trabalho está estruturado da seguinte forma: no Capítulo 2 estão as fundamentações teóricas que visam a um entendimento das propriedades de NCs e NPs, bem como a descrição da física da interação de íons e elétrons com a matéria; no Capítulo 3 as técnicas experimentais de preparação e análise das amostras são apresentadas; no Capítulo 4 está relatado o estudo relativo aos filmes de SiO_2 implantados com Pb e submetidos à irradiação com íons de H e Si. Ainda neste capítulo, está o trabalho relativo aos filmes de Si_3N_4 implantados com Au e submetidos a tratamentos térmicos e irradiações com íons de Si. O Capítulo 5 refere-se às conclusões gerais bem como as perspectivas de continuidade do trabalho.

2 Fundamentação teórica

2.1 Aglomerados e nanopartículas

Aglomerados atômicos (*clusters ou nanoclusters* – NCs) ou moleculares podem ser considerados como formas primitivas da matéria. Hoje em dia, existe um grande interesse no entendimento das propriedades desses aglomerados que, juntamente a nanopartículas, constituem uma forma intermediária entre átomos ou moléculas, com estados de energia definidos, e a matéria condensada, onde estes estados formam bandas ou contínuo [Johnston2002]. Além disso, as propriedades elétricas, magnéticas, entre outras, variam de acordo com o tamanho dos NCs, podendo ser manipuladas para que sejam diferentes das propriedades do material massivo. Por este motivo, são de grande importância na estruturação e exploração de novas funcionalidades de dispositivos eletrônicos.

Assim como os NCs, nanopartículas (NPs) também são consideradas aglomerados de átomos. Mais recentemente, existe uma tendência em chamar de NCs aglomerados com número (N) menor de átomos ($N < 100$) ou com diâmetros inferiores a 2 nm, ao passo que NPs se referem a aglomerados maiores, podendo ser constituídas de centenas a milhares de átomos e tamanhos típicos entre 2 a 100 nm de diâmetro.

Dentre as principais diferenças entre NCs e NPs está a maneira como são criados. NCs de tamanhos variados podem ser sintetizados com a agregação de um átomo de cada vez, enquanto que no crescimento de nanopartículas a quantidade de átomos que as compõem não pode ser controlado tão facilmente. Com isso, a evolução das propriedades dos NCs pode ser analisada átomo por átomo. Em NCs pequenos, com poucos átomos em sua constituição, as propriedades óticas, magnéticas, elétricas, não mudam monotonicamente, podendo variar muito com a adição de apenas um átomo. Em aglomerados com muitos átomos (i.e., NPs), as propriedades mudam de forma menos drástica, aproximando-se das características do material massivo quanto maior o aglomerado. [Johnston2002].

Existem várias técnicas que permitem o estudo de NCs “livres”, ou seja, NCs normalmente sintetizados em vácuo ou em soluções líquidas. Este trabalho, diferentemente do que existe na literatura, focaliza na formação de NCs dentro de substratos sólidos produzidos por implantação iônica e modificados por irradiação de íons e elétrons. Assim, como parte da fundamentação deste trabalho, cabe iniciar descrevendo sucintamente os princípios da implantação iônica e dos processos de irradiação.

2.2 Interação dos íons com a matéria

Ao penetrar em um material sólido (matriz ou alvo), íons energéticos (i.e. acelerados a uma energia cinética E_0) interagem com o material do alvo, perdendo energia. Na medida em que cada íon se movimenta dentro do alvo, ocorre uma perda de energia devido a interações elásticas e inelásticas com o material do alvo. Isto resulta num efeito de freamento quantificado em termos da taxa (S) com a qual o íon perde energia (E) por unidade de comprimento (x), ou seja: $S = dE/dx$. Esta taxa, denominada poder de freamento (*stopping power*), é dependente das características do íon, da matriz, e da velocidade (ou energia) com a qual o íon se movimenta dentro do alvo.

O poder de freamento pode ser devido a dois tipos de interação: i) o poder de freamento denominado de nuclear leva em conta colisões “íon-núcleo” descritas por um potencial de coulomb e consideradas como elásticas; e ii) o poder de freamento denominado de eletrônico, onde os íons interagem com os elétrons do alvo transferindo energia de modo a causar excitações coletivas, mudanças de orbitais ou mesmo ionizações. Esta transferência de energia é considerada como um processo inelástico pois a energia transferida não resulta necessariamente em aumento da energia cinética dos elétrons. A perda total de energia, assim, pode ser pensada em boa aproximação como uma soma entre interações via processos nucleares e via a processos eletrônicos considerados como independentes ou descorrelacionados. Assim temos:

$$S = \frac{dE}{dx}_{nuclear} + \frac{dE}{dx}_{eletrônico}$$

A relação entre poder de freamento e energia dos íons (do feixe incidente) é mostrada qualitativamente na Fig. 2.1.

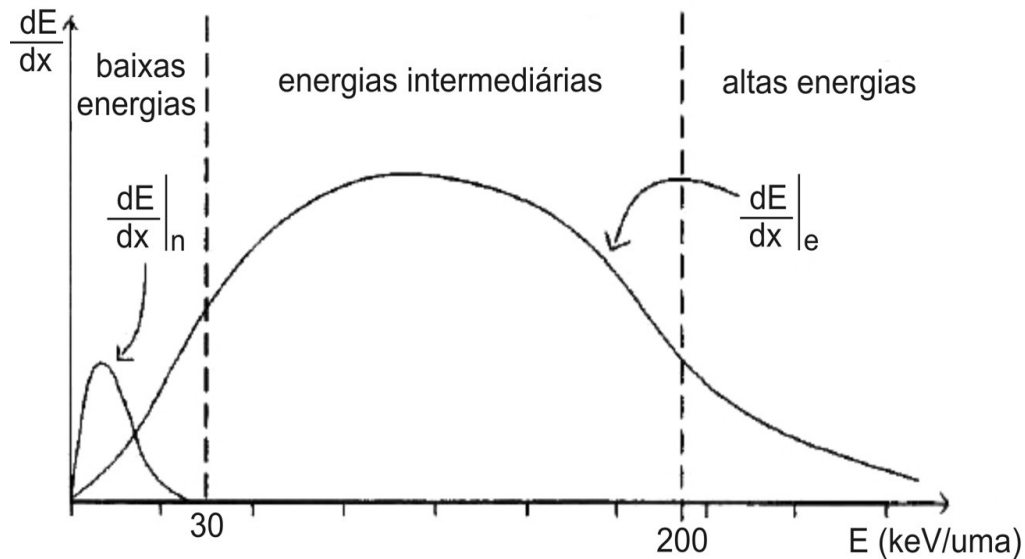


Figura 2.1. Perdas de energia eletrônica e nuclear em função da energia do feixe incidente.

Esta figura caracteriza três regimes de energia: de energias baixas, intermediárias e altas. No regime de energias baixas, a perda de energia devido a interações nucleares prevalece e causa deslocamento dos átomos alvo pela transferência de energia cinética. Neste regime os átomos deslocados podem também colidir com outros átomos alvo e assim criar uma cascata de colisões que, para matrizes cristalinas, resulta na criação de defeitos pontuais (vacâncias e intersticiais) e sua evolução para defeitos estendidos (aglomerados e discordâncias). A Fig. 2.2 mostra uma simulação das “cascatas” de colisão formadas quando íons de Pb (300 keV) incidem em um filme de SiO₂.

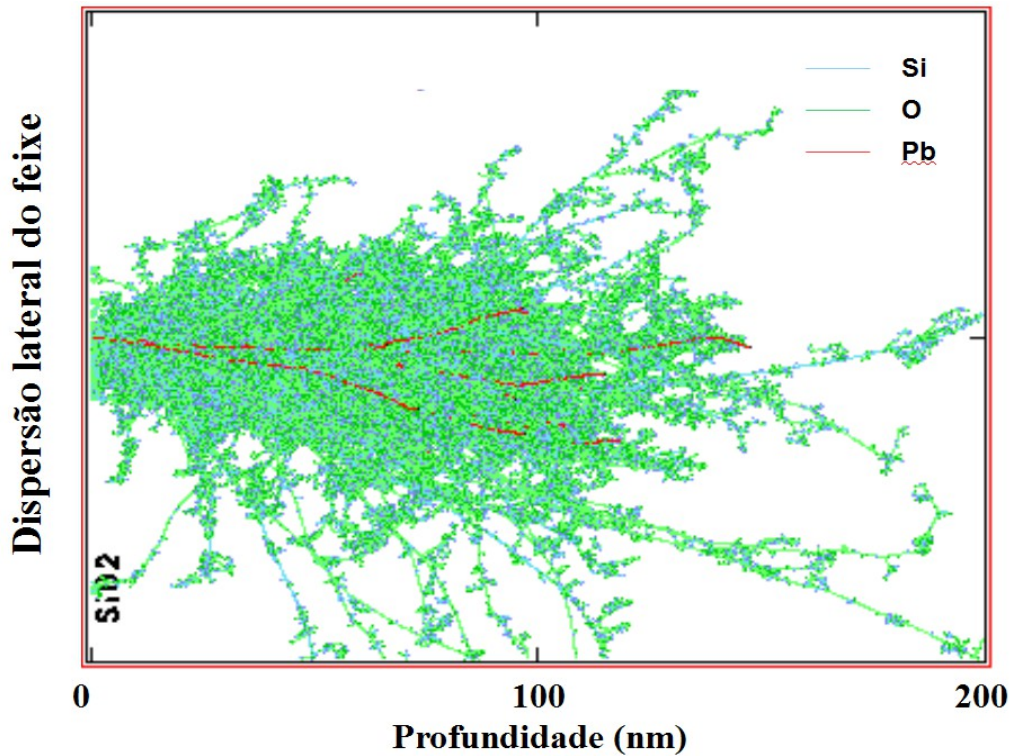


Figura 2.2. Simulação das “cascatas” de colisão formadas por íons de Pb acelerados a uma energia de 300 KeV em uma matriz de SiO₂/Si. A cor da trajetória está associada com o elemento que viaja dentro do material. Azul = Si; Verde = O; Vermelho = Pb.

A perda de energia eletrônica também ocorre na região de baixas energias mas predomina no regime de energias intermediárias e altas. Nas baixas energias as perdas eletrônicas ocorrem principalmente devido a excitação de plasmons. Nas altas energias predomina os processos de colisões individuais íon-elétron alvo gerando ionização. O regime de energias intermediárias é bastante complexo mas, numa primeira aproximação, pode ser associado como a transição entre processos coletivos e interações individuais levando em conta a variação do estado de carga do íon que varia com sua velocidade. A faixa de valores de energia caracterizadas como baixa, intermediária e alta depende da combinação íon-átomo alvo. Por exemplo, para íons leves como o Li incidindo em um alvo de átomos pesados como o Au o regime de energias intermediárias corresponde a faixa em torno de 100 keV. Já para o caso de íons pesados como o Au incidindo num alvo leve como o Li o regime de energias intermediárias corresponde a energias em torno de 20 keV.

Diferentemente do processo de irradiação iônica, no qual os íons passam pela região de interesse produzindo defeitos, no caso da implantação iônica a ideia é reter os íons em determinada profundidade da matriz sólida. Para isto eles devem dissipar toda sua energia cinética dentro do

alvo. Assim, a profundidade de penetração dos íons depende de sua energia inicial. Como se trata de eventos estatísticos, a posição de cada íon pode variar com uma certa dispersão em torno de um valor médio denominado de alcance projetado R_p e o desvio padrão da distribuição se denomina ΔR_p . Neste estudo, (os valores de perda nuclear e perda eletrônica dos íons foram) estimados utilizando-se o programa SRIM-2008 (Stopping and Range of Ions in Matter - [Ziegler2003]), que utiliza o método de simulação Monte Carlo para estimar R_p , ΔR_p e outros dados pertinentes como os momentos mais altos da distribuição dos íons em profundidade e dados de geração de vacâncias e intersticiais.

A Fig. 2.3 mostra o perfil de implantação de uma amostra implantada com íons de Pb (300 keV) em um alvo de SiO₂ (200 nm) obtido através do programa SRIM-2008. Esta implantação produz um perfil de concentração centrado em R_p de largura ΔR_p .

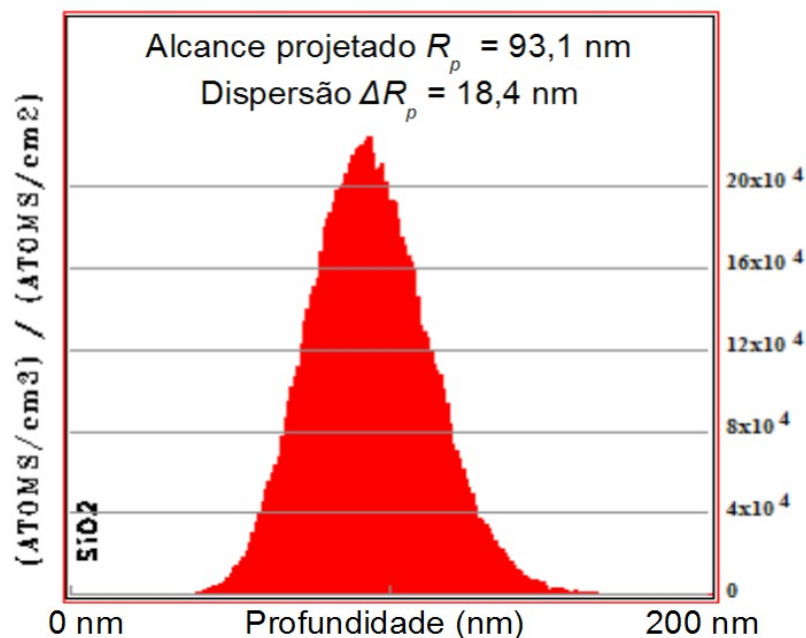


Figura 2.3. simulação da distribuição de íons de Pb (300 keV) implantados em SiO₂.

Assim, a ideia geral de um processo de implantação é a de que, no final, os íons se localizam numa profundidade média R_p que depende da energia inicial E_0 , apresentando com uma dispersão ΔR_p e criando defeitos estruturais na matriz em função do deslocamento de átomos, ionizações pelo deslocamento de elétrons e calor pela geração de fônons e excitação de elétrons. Além disso, o processo de implantação também pode pulverizar (i.e. retirar) átomos localizados próximos da superfície. Os efeitos predominantes ou significativos vão depender dos parâmetros de implantação (energia, fluência e temperatura do alvo) bem como das características do sistema íon-matriz.

Por fim, cabe ressaltar que o processo de irradiação iônica se refere à situação na qual os íons não se depositam dentro da região de interesse do alvo, mas também causam deslocamentos atômicos e interagem com o sistema de elétrons de acordo com as previsões dos poderes de freamento eletrônico e nuclear.

2.3 Interação de elétrons com a matéria – irradiação

Um outro aspecto importante para este estudo é o da interação de elétrons com a matéria.

Partículas carregadas, mais especificamente elétrons, que incidem na matéria interagem com os elétrons e núcleos atômicos através das forças de Coulomb.

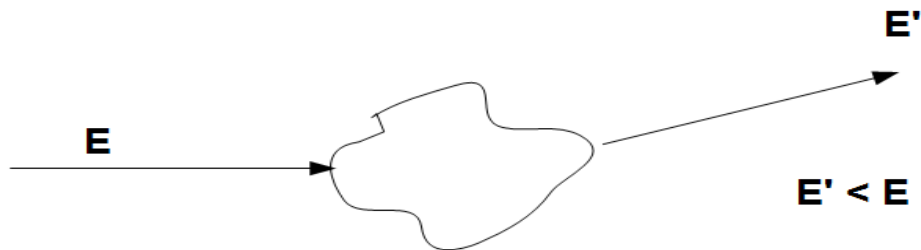


Figura 2.4. Representação da interação entre feixe incidente e a matéria.

Esta situação pode ser analisada com a aplicação dos princípios do eletromagnetismo e da mecânica clássica com correções relativísticas; energia e momentum são transferidos com a interação entre partículas incidentes e as partículas que formam o material. Essas partículas, ou centros espalhadores, podem ser elétrons, de carga $-e$ e massa muito pequena na ordem de $m \sim 10^{-27} g$, e núcleos atômicos, cuja carga elétrica Ze , depende diretamente do número atômico Z e cuja massa é significativamente maior que a massa do elétron, $M_n \sim 10^{-22} g$. Apesar de tanto a carga quanto a massa dos núcleos serem maiores que do elétron, existem Z elétrons a mais do que núcleos em um dado volume do material alvo. Assim, os elétrons proporcionam um número Z de centros espalhadores a mais que núcleos, absorvendo grande parte da energia de partículas incidentes (Fig.2.5).

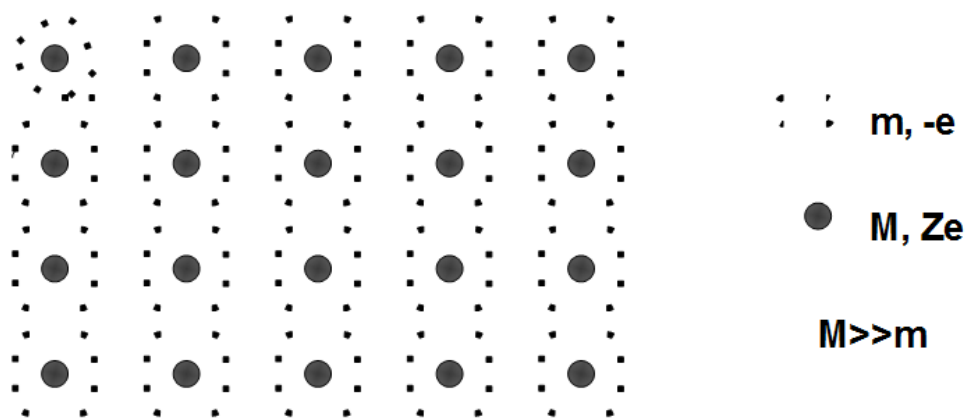


Figura 2.5. Representação qualitativa da distribuição de núcleos e elétrons em um material.

Da mesma forma como é tratado o poder de freamento dos íons, as interações com o sistema eletrônico e com os núcleos do material alvo podem ser consideradas com boa aproximação como descorrelacionadas. As interações dos elétrons incidentes com elétrons atômicos podem causar excitação de plasmons e de elétrons individuais, bem como a ionização dos átomos-alvo. As interações com os núcleos atômicos podem gerar excitação de fônons e também deslocamentos em relação à posição de equilíbrio. Os núcleos, por serem mais massivos, são mais eficientes em defletir a partícula incidente de sua direção inicial, causando espalhamentos a altos ângulos e inclusive o retroespalhamento dos elétrons incidentes, situação impossível no caso de colisão elétron-elétron. Pode-se descrever as colisões decorrentes de feixes de elétrons de alta energia (i.e. com alta velocidade) com a aproximação clássica de impulso. Contudo, para se estimar a energia transferida aos núcleos atômicos é necessário calcular a seção de choque da interação considerando a equação da órbita com correções relativísticas.

Para o entendimento do mecanismo de transferência de energia entre partículas carregadas que atravessam um alvo e as partículas do material, pode-se usar a aproximação por impulso para um par de partículas carregadas interagentes. Esta aproximação se aplica para partículas de velocidade muito alta, como é o caso dos elétrons acelerados a energias de 10 a 200 keV cujas velocidades são da ordem de 0,1 a 0,7 c (sendo c a velocidade da luz no vácuo).

Considera-se uma partícula com carga $-e$ e massa m que incide com uma velocidade relativística v em uma segunda partícula que se encontra em repouso (ou seja, num estado de movimento a velocidade muito menor do que a do elétron incidente), esta com carga q e massa

M . A energia total da partícula incidente é dada por

$$E_T = M \gamma c^2, \text{ onde } \gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}}.$$

No cálculo pela aproximação por impulso, considera-se que a partícula incidente não é defletida de seu caminho inicial, mesmo durante a interação dela com a partícula do material, que permanece em repouso. Dado isto, a partícula incidente segue uma trajetória com velocidade constante v a uma distância b (onde b é chamado de parâmetro de impacto) da partícula “alvo” (Fig 2.6).

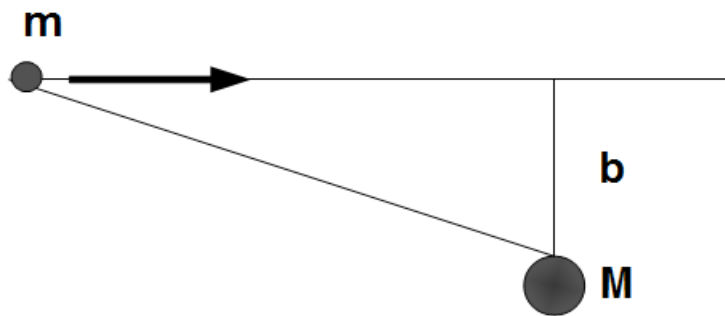


Figura 2.6. Representação da trajetória de um feixe de elétrons em relação a um átomo-alvo.

O elétron do material alvo sofre influência do campo elétrico gerado pela partícula carregada em movimento, cujo valor pode ser estimado utilizando as transformações tensoriais do campo eletromagnético para cargas que se movem a velocidade constante (O cálculo em sua totalidade pode ser conferido em [Jackson1962]). O campo elétrico total gerado pela partícula incidente pode ser decomposto em duas componentes, uma paralela e outra perpendicular à direção de incidência da carga em movimento.

$$E_{perp} = \frac{\gamma q b}{(b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)^{\frac{3}{2}}} \quad \text{e} \quad E_{paral} = -\frac{\gamma q v t}{(b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)^{\frac{3}{2}}}$$

Para o cálculo do momento transferido entre partícula incidente e partícula do alvo, apenas a componente perpendicular é de interesse, pois a componente paralela se cancela. Assim,

$$p = \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt (-e E_{\text{perp}}) \right| = \left| \int_{-\infty}^{\infty} dt \frac{e \gamma q b}{(b^2 + \gamma^2 v^2 t^2)^{\frac{3}{2}}} \right| = \left| \frac{eqb}{v} \right| \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx}{(b^2 + x^2)^{\frac{3}{2}}},$$

cujo resultado será

$$p = 2 \frac{|qe|}{bv}.$$

Assume-se, então, que $p \ll mc$. Com isso, pode-se obter a energia transferida para o elétron do material alvo durante sua interação com a partícula incidente:

$$\Delta E = \frac{p^2}{2m} = \frac{2q^2 e^2}{m b^2 v^2} = \left(\frac{qe}{b}\right) \frac{(qe/b)}{(mv^2/2)}$$

Logo,

$$\Delta E = \frac{2q^2 e^2}{b^2 m v^2}.$$

Ou seja, a energia transferida será proporcional a carga da partícula alvo e inversamente proporcional a sua massa. Como as partículas alvo possíveis são ou elétrons ou núcleos, observa-se que os elétrons são mais eficientes em absorver a energia da partícula incidente, uma vez que, além de ser mais numerosos, sua massa é 1836 A (sendo A a massa atômica) vezes menor que a do núcleo atômico.

Deve-se fazer, além disso, mais algumas considerações para que se possa realmente validar a aproximação por impulso. Assume-se que, durante o processo de interação, para que a partícula incidente não seja desviada de sua trajetória em linha reta, o ângulo de deflexão θ deve ser suficientemente pequeno, ou seja, $\theta \ll 1$.

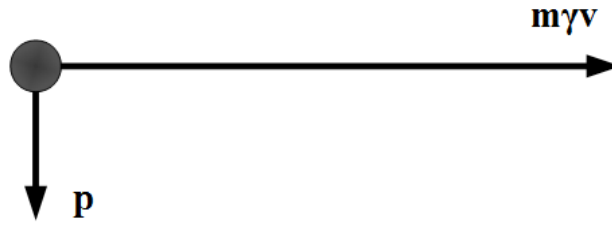


Figura 2.7. Representação das componentes do momentum e energia do elétron incidente.

$$\theta \approx \frac{p}{m\gamma v} \approx \frac{2qe}{\gamma b m v^2} = \frac{2}{\gamma} \left(\frac{qe/b}{m v^2} \right)$$

sendo que $m\gamma v$ pode ser considerado como a energia da partícula incidente.

A partícula-alvo, por sua vez, sofre um recuo a uma distância d de seu ponto de origem que é muito pequeno comparado ao parâmetro de impacto: $d \ll b$.

A partir do campo elétrico obtido, a duração τ da colisão pode ser considerada como

$$\tau = \frac{b}{\gamma v}$$

Durante este período de tempo, a partícula do alvo faz um recuo da ordem $(p/M)\tau$, ou seja

$$\frac{1}{\gamma} \left(\frac{qe/b}{M v^2} \right) \ll 1$$

que pode ser escrita também como

$$\frac{1}{\gamma} \frac{c^2 r_0}{v^2 b} \ll 1$$

onde r_0 é o raio de Compton e é de ordem $2.82 \times 10^{-13} \text{ cm}$.

Com estas relações, pode-se perceber que estas condições tornam-se cada vez mais corretas uma vez que a velocidade da partícula incidente aproxima-se da velocidade da luz. Ou seja, quanto mais rápida é a partícula incidente, o tempo de colisão será menor, e a partícula-alvo terá menos tempo para “sentir” a influência elétrica incidente, e seu recuo será menor.

A aproximação por impulso serve para explicar os processos de ionização e será considerada

como predominante para o caso de elétrons de alta energia com velocidades relativísticas como os que serão utilizados neste trabalho.

Por outro lado, a interação com os núcleos pode ser descrita como um processo de colisões elásticas suficientemente fortes para deslocar átomos de suas posições originais, resultando em defeitos e “buracos” na matriz. Tanto a energia dos elétrons incidentes quanto a energia de ligação entre um átomo e seus vizinhos são fatores essenciais na determinação da energia de limiar (*threshold energy*), E_t , para o deslocamento de átomos com peso atômico A:

$$E_t = \frac{\left(\frac{100 + AE_d}{5}\right)^{1/2} - 10}{20}$$

A energia de deslocamento E_d é a energia cinética necessária para deslocar um átomo de sua posição original.

A seção de choque de deslocamento σ_d representa a probabilidade de que um elétron com energia inicial E_0 desloque um átomo é dada por [Yokota2003]:

$$\sigma_d = Z^2 4 \pi a_0^2 U_R^2 \left(\frac{1 - \beta^2}{m^2 c^4 \beta^4}\right) \left[\frac{E_{max}}{E_d} + 2 \pi \alpha \beta \sqrt{\frac{E_{max}}{E_d}} - (\beta^2 + \pi \alpha \beta) \ln\left(\frac{E_{max}}{E_d}\right) - (1 + 2 \pi \alpha \beta) \right]$$

onde $E_{max} = 2 E_p (E_p + 2 mc^2) / Mc^2$, M é a massa do núcleo, $a_0 = 5.29 \times 10^{-11}$ é o raio de Bohr, $U_R = 13.6 eV$ é a energia de Rydberg, Z é o número atômico do núcleo e $\alpha = Z/137$.

O gráfico da Fig.2.8 demonstra a relação entre seção de choque de espalhamento de átomos de Al em função da energia do elétron incidente. Nota-se que, para uma energia de deslocamento E_d da ordem de 20 eV, a seção de choque para elétrons de 200 keV já não deslocariam átomos de Al caso fosse necessário transferir uma energia de 20 eV para promover um deslocamento.

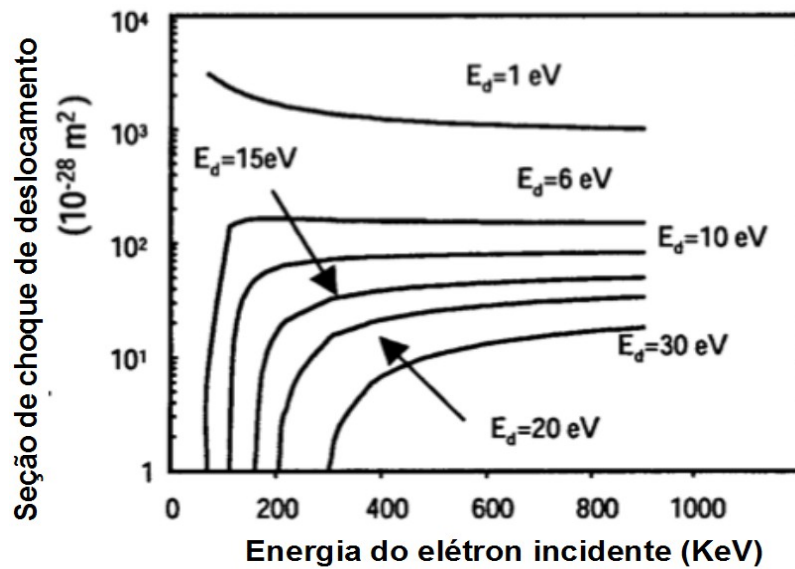


Figura 2.8. Variação da seção de choque de deslocamento de átomos de Al em função da energia do elétron incidente para várias energias de deslocamento E_d (adaptado de [Yokota2003]).

Para se ter uma ideia melhor de como os feixes de elétrons energéticos podem deslocar átomos, a Fig.2.9 relaciona a energia necessária para mover átomos do material em função da energia do feixe incidente. Assumindo-se uma energia de deslocamento típica de 25 eV, observa-se que com uma energia de 400 keV qualquer átomo com peso atômico abaixo do elemento Ti pode sofrer deslocamento.

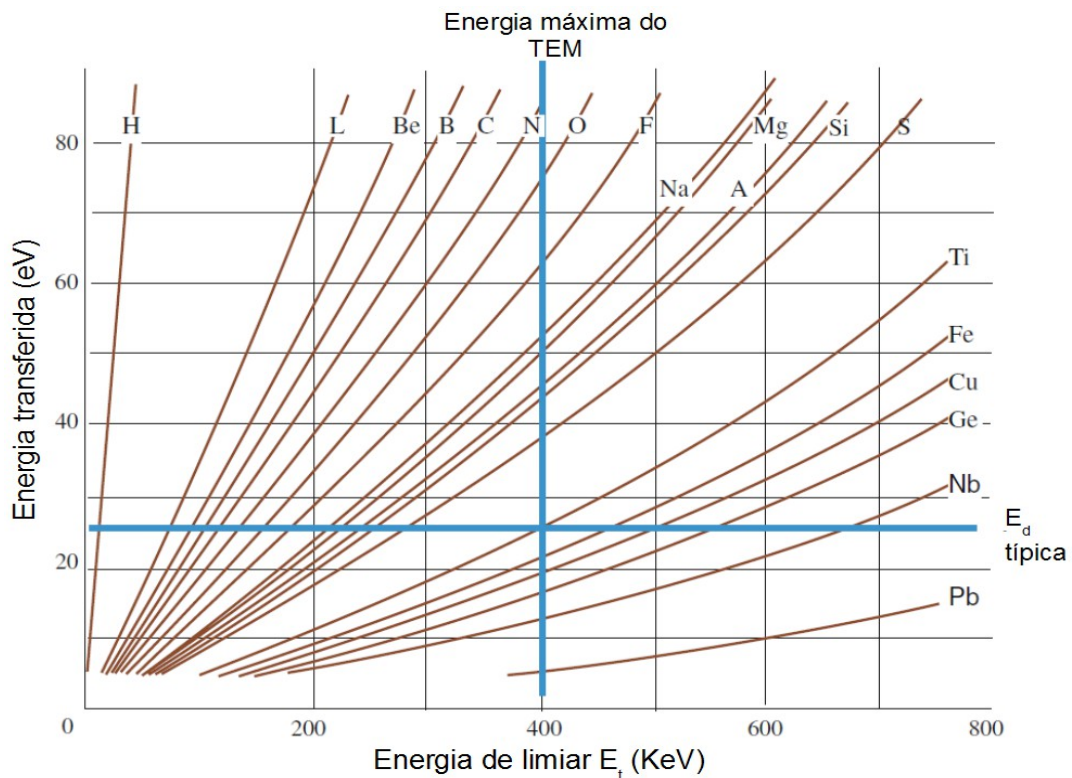


Figura 2.9. Energia de deslocamento E_d para elementos como função da energia de limiar E_t (i.e. energia do feixe incidente). (Adaptado de [Williams2009]).

Resumindo, esta seção mostra que elétrons energéticos podem causar ionizações espalhando elétrons atômicos (cujo processo pode ser tratado pela aproximação de impulso), e também deslocar átomos de sua posição de equilíbrio, induzindo a movimentação atômica e a formação de defeitos pontuais dentro das probabilidades dada pela seção de choque σ_d . Este último processo terá importantes consequências na modificação microestrutural dos alvos a ser discutida em conjunto com os dados experimentais deste trabalho.

3 Técnicas e procedimentos experimentais

Neste capítulo serão descritos os métodos de fabricação de amostras e de coletas de dados, bem como as condições sob as quais os experimentos foram realizados. Trata-se da confecção de substratos de SiO_2/Si e de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$, implantação de íons, tratamentos térmicos, irradiação com prótons e elétrons, caracterização das amostras pelas técnicas de Retroespalhamento de Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM).

3.1 Obtenção dos filmes

Filmes de nitreto de silício (Si_3N_4)

Neste trabalho, os filmes de nitreto de silício foram obtidos através da técnica PVD (*physical vapour deposition*), onde utiliza-se o processo de pulverização catódica magnetrônica (*magnetron sputtering*) a partir de uma fonte de radiofrequência.

Para a deposição de nitreto de silício, utilizou-se alvos de silício e nitrogênio como gás reagente. Tanto os alvos quanto o gás são confinados em uma câmara de vácuo, com os gases nitrogênio (reagente) e argônio (inerte) a baixas pressões.

Um campo magnético é aplicado próximo ao alvo, que acaba por ionizar o gás inerte. Aplica-se, então, uma tensão no alvo através da fonte RF, o que gera a formação de plasma em atmosfera de N-Ar. Os íons de argônio são acelerados em direção ao alvo, colidindo com os átomos e provocando a ejeção destes átomos, que acabam por reagir com os íons de nitrogênio formando moléculas de Si-N. Tanto as moléculas como átomos são então conduzidos até o substrato, onde ocorre a nucleação, coalescência e formação do filme de Si_3N_4 (Fig.3.1).

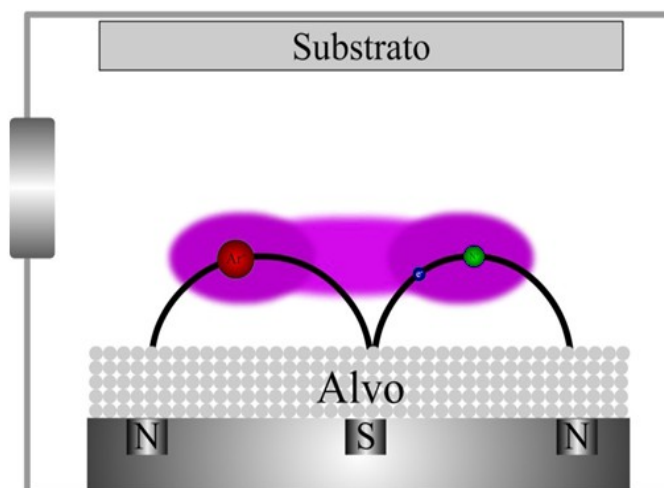


Figura 3.1. Esquema da deposição de Si_3N_4 .

As deposições produziram filmes de Si_3N_4 de aproximadamente 200 nm de espessura, de acordo com os parâmetros de deposição abaixo:

Tabela 01: Parâmetros de deposição de Si_3N_4

Densidade de potência RF (W/cm^2)	7,4
Densidade de potência refletida (W/cm^2)	≤ 0.049
Pressão de base (mbar)	2×10^{-8}
Fluxo de argônio (sccm)	18
Fluxo de nitrogênio	7
Rotação (rpm)	20
Alvo	Si

Os filmes de nitreto de silício foram produzidos no Laboratório de Conformação Nanométrica (NANOLAB) do IF-UFRGS.

Filmes de óxido de silício (SiO_2)

A formação do filme de óxido de Silício SiO_2 , ou sílica, ocorre através da reação química entre o substrato de silício e o oxigênio presente na atmosfera. Para a obtenção de filmes de SiO_2 com espessuras controladas de aproximadamente 180, 200 e 220 nm, lâminas de 0.5 mm de

espessura e 4 polegadas de diâmetro de Si (100) tipo-N fracamente dopadas foram submetidas à oxidação seca a 1100 °C por duas horas com fluxo de 60 l/h.

As condições de oxidação para confeccionar as amostras deste trabalho baseiam-se na Fig.3.2 que mostra a relação entre a temperatura de oxidação e a espessura de óxido desejada [Jaeger1993].

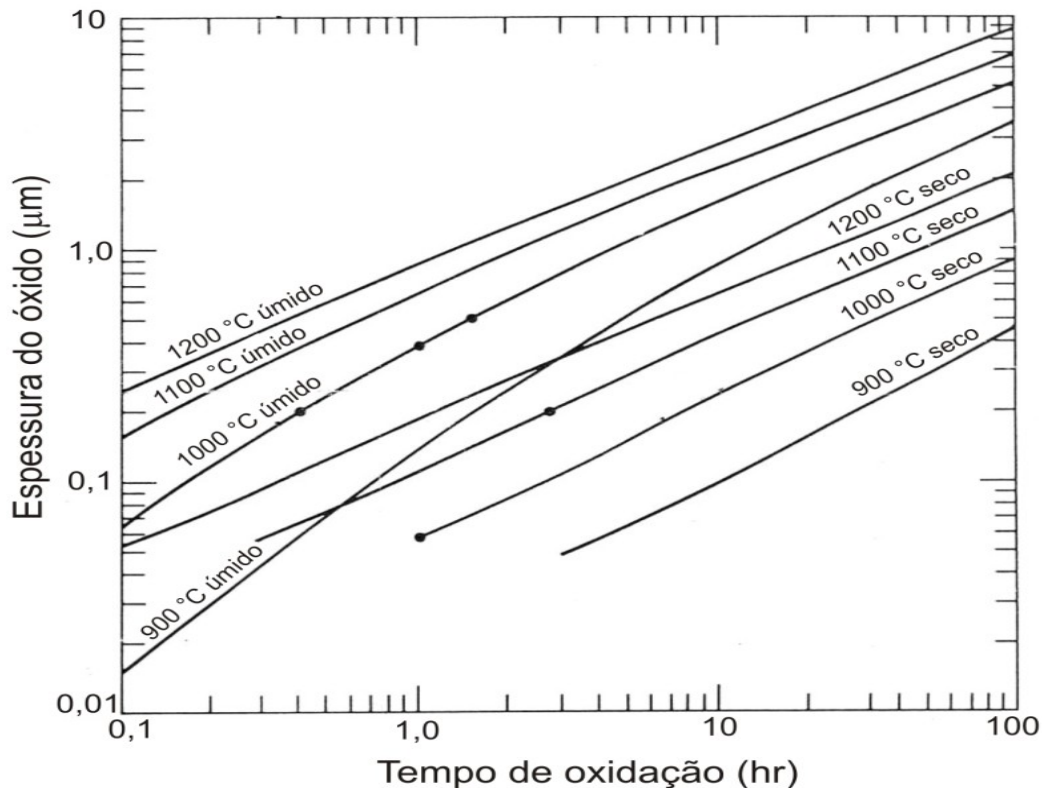


Figura 3.2. Relação da espessura do SiO₂ com o tempo de oxidação.

As oxidações foram realizadas no Laboratório de Microeletrônica do IF-UFRGS.

3.2 Implantação e irradiação iônica

As técnicas de implantação e irradiação de íons permitem a introdução de átomos de diversos elementos da tabela periódica em uma matriz (implantação) e também o depósito de energia, causando danos estruturais (irradiação). A combinação destas duas técnicas provoca a

alteração da estrutura da matriz. A interação entre íons inseridos e átomos da amostra promove a modificação das propriedades físicas e químicas associadas às novas espécies atômicas presentes e também a quebra de ligações químicas e/ou defeitos na matriz devido a deslocamentos atômicos. O controle do experimento é feito através da escolha de parâmetros como temperatura do substrato, fluência e energia de implantação e de irradiação.

Na implantação, usa-se energias na ordem de keV, pois o objetivo é que os íons fiquem retidos em regiões de interesse. A relação entre energia de implantação e região de interesse é obtida através de simulações computacionais (SRIM). A simulação feita para a implantação de Pb em sílica pode ser vista na Fig. 2.3.

Na irradiação, as energias utilizadas são da ordem de MeV, para que os íons sejam depositados em regiões mais profundas que a região de interesse, ou acabem por atravessar toda a amostra.

Tabela 02: Implantações

Implantações				
Amostras	Substrato	Íon implantado	Energia (keV)	Fluência (cm^{-2})
SPb1	SiO ₂	Pb	300	5×10^{15}
SPb2	SiO ₂	Pb	300	5×10^{15}
SPb3	SiO ₂	Pb	300	5×10^{15}
NAu1	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}
NAu2	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}
NAu3	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}
NAu4	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}
NAu5	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}
NAu6	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}
NAu7	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}
NAu8	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}
NAu9	Si ₃ N ₄	Au	430	1×10^{16}
NAu10	Si ₃ N ₄	Au	430	5×10^{15}

As energias de implantação foram analisadas com o programa SRIM-2008. Com ele

obtemos a distribuição média dos íons implantados por profundidade na amostra, além da simulação das cascatas de colisões. Na tabela 03 estão os valores do alcance projetado R_p e do desvio padrão da distribuição os íons de Pb (300 keV) implantados em sílica e para íons de Au (430 keV) em nitreto, respectivamente.

Tabela 03: Alcance e dispersão dos íons

Alcance projetado e dispersão			
Substrato	Íon	R_p (nm)	ΔR_p (nm)
SiO ₂	Pb	93,1	18,4
Si ₃ N ₄	Au	81,9	16,3

Tabela 04: Irradiações com íons das amostras implantadas com Pb.

Irradiações				
Amostra	Íon	Energia (keV)	Fluência (cm^{-2})	Temperatura
SPb2	H	600	6×10^{16}	600 °C
SPb3	Si	3000	6×10^{16}	600 °C

Tabela 05: Irradiação com íons das amostras implantadas com Au

Irradiações				
Amostras	Íon	Energia (MeV)	Fluência (cm^{-2})	Temperatura (°C)
NAu2	Si	2,25	5×10^{16}	340
NAu3	Si	2,25	5×10^{16}	600
NAu4	Si	10	5×10^{16}	340
NAu5	Si	10	5×10^{16}	600

3.3 Tratamentos térmicos

Com o intuito de formar nanopartículas de Pb e de Au após o processo de implantação nos

respectivos filmes, as amostras passaram por tratamentos térmicos.

As amostras de SiO_2 implantadas com Pb foram tratadas termicamente em atmosfera aberta (estufa simples), por longo tempo (100 h), a uma temperatura de 200 °C, processo chamado de envelhecimento.

As amostras de Si_3N_4 implantadas com Au passaram por dois processos de tratamentos térmicos: envelhecimento e recozimento. O processo de recozimento foi feito em um forno convencional submetido a alto-vácuo (10^{-6} mbar), por tempo curto (1h) e alta temperatura (1100 °C), com as amostras inseridas em tubo de quartzo (Fig. 3.4).

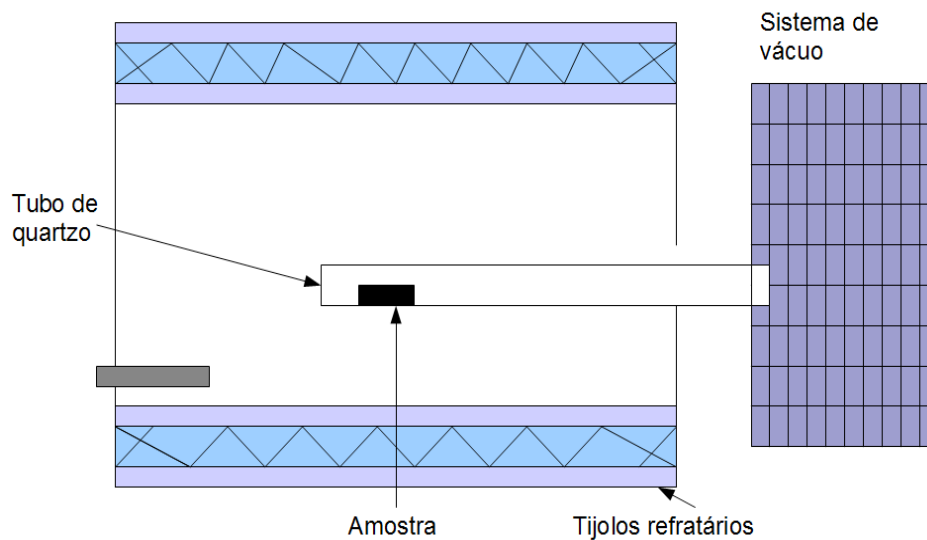


Figura 3.4. Representação do forno onde são realizados os recozimentos.

A tabela 06 lista os tratamentos térmicos por quais algumas amostras foram submetidas.

Tabela 06: Tratamentos térmicos

Tratamentos térmicos				
Amostras	Substrato	Íon implantado	Envelhecimento	Recozimentos
SPb1	SiO ₂	Pb	x	x
SPb2	SiO ₂	Pb	✓	x
SPb3	SiO ₂	Pb	✓	x
NAu1	Si ₃ N ₄	Au	x	x
NAu2	Si ₃ N ₄	Au	x	x
NAu3	Si ₃ N ₄	Au	x	x
NAu4	Si ₃ N ₄	Au	x	x
NAu5	Si ₃ N ₄	Au	x	x
NAu6	Si ₃ N ₄	Au	x	1100 °C , 60 min
NAu7	Si ₃ N ₄	Au	✓	x
NAu8	Si ₃ N ₄	Au	✓	1100 °C, 60 min

3.4 Espectrometria por retroespalhamento Rutherford

Com a técnica de RBS (sigla para *Rutherford Backscattering Spectrometry*) pode-se determinar a evolução térmica do perfil de distribuição e concentração por profundidade das espécies atômicas presentes em uma amostra. Os espectros de RBS deste trabalho foram obtidos utilizando um feixe colimado de íons de ${}^4\text{He}^+$ acelerados a uma energia E_0 de 1 MeV em direção ao alvo.

A grande maioria dos íons incidentes acaba por ser implantada na amostra, uma vez que ocorre uma grande quantidade de colisões de baixo ângulo (colisões inelásticas) entre estes íons e os átomos da amostra. Alguns íons, porém, são defletidos com mais de 90° em relação à trajetória inicial do feixe iônico (colisões elásticas), sofrendo um retroespalhamento e transferindo parte de sua energia inicial. Esta perda de energia define o que se denomina de fator cinemático K , que depende da combinação entre íons e átomos do alvo. Definimos o fator K em função do ângulo de espalhamento dos íons:

$$K(\theta) = \frac{E}{E_0}$$

Após a colisão com o centro espalhador, os íons retroespalhados chegam a um detector que mede a energia com a qual os íons chegam e também o número de eventos retroespalhados. O resultado final será um espectro que relaciona o número de eventos com a energia. A Fig.3.5 representa o espectro de um filme de SiO_2 implantado com íons de Pb obtido diretamente de uma medida de RBS. Como os íons de Pb implantados na amostra são mais pesados que os íons incidentes, há pouca transferência de energia entre para os átomos de Pb, logo, o sinal proveniente do Pb aparece na região do espectro de maior energia. O contrário ocorre para os átomos de O da amostra, que, por serem átomos leves, aparecem na região de baixa energia do espectro. O sinal do Si tanto do óxido quanto do substrato pode ser diferenciado a partir da diferença de concentração do elemento em cada camada.

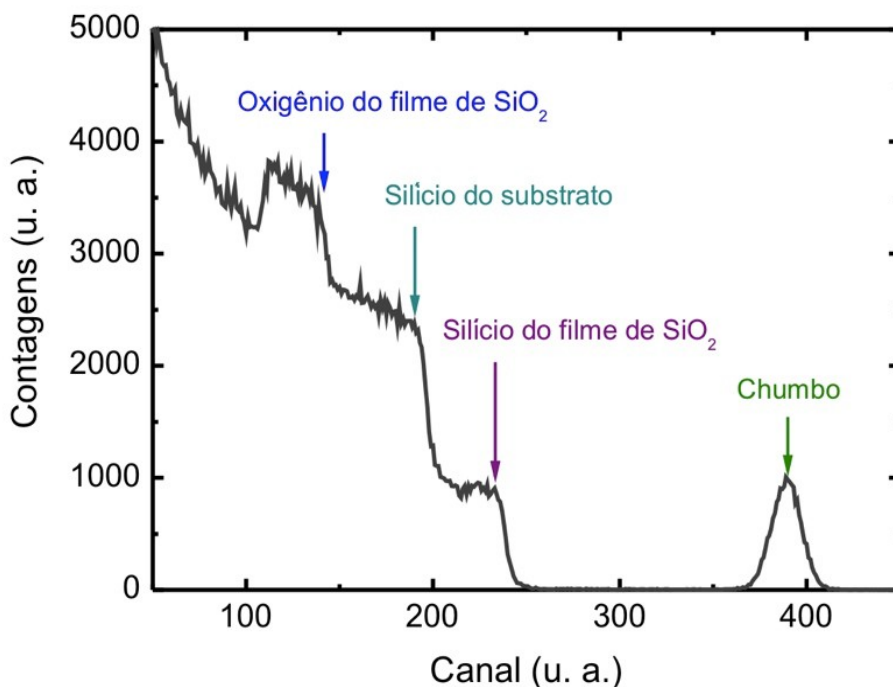


Figura 3.5. Espectro obtido direto de uma medida de RBS para um alvo de SiO_2/Si implantado com íons de Pb.

Através da aplicação de alguns conceitos físicos, este espectro de contagens por canal é então convertido para um espectro de concentração por profundidade, necessário para o processo de análise dos resultados.

A conversão de energia por profundidade é feita considerando-se aproximação de superfície, uma vez que os filmes de SiO_2 e de Si_3N_4 são relativamente finos. A profundidade dos elementos é

determinada considerando-se perdas de energias ocasionadas por interações inelásticas:

$$\Delta E = x[S_0]$$

onde ΔE é a diferença de energias entre os íons retroespalhados e energia inicial, x é a profundidade do elemento na amostra e S_0 é o chamado fator de perda de energia.

A concentração de elementos implantados na amostra é obtida a partir da equação:

$$\frac{N_M}{N_{SiO_2}^{Si}} = \frac{H_M}{H_{Si, O}} \frac{\sigma_{Si}(E)[\epsilon_0]_{SiO_2}^M}{\sigma_M(E)[\epsilon_0]_{SiO_2}^{Si}}$$

onde M representa os metais Pb e Au, N é a concentração dos componentes do filme, H a altura no espectro do sinal recebido, σ é a seção de choque de espalhamento e $[\epsilon_0]$ é o fator da seção de choque de freamento da matriz.

3.5 Microscopia eletrônica de transmissão

A caracterização estrutural das amostras é feita através da técnica de Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET) e com ela obtemos informação sobre a estrutura e organização do sistema de partículas das amostras. Estas informações são resultado dos processos de espalhamentos (elástico ou inelástico) que ocorrem quando os elétrons do feixe do microscópio eletrônico atravessam a amostra (Fig.3.6).

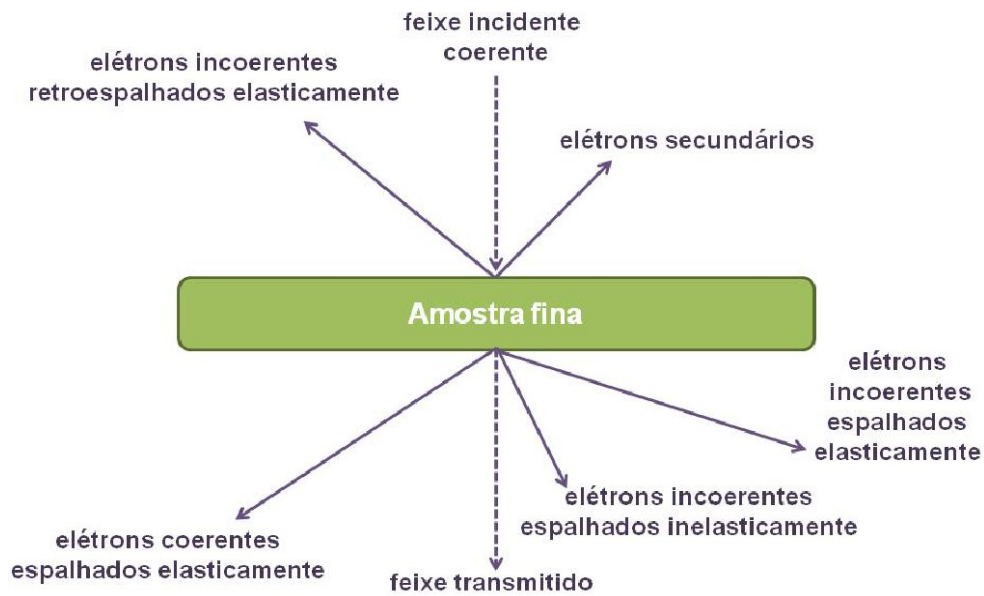


Figura 3.6. Ilustração de alguns dos processos de espalhamento que o feixe de elétrons sofre ao interagir com a amostra (adaptada de [Williams2009]).

Para que se obtenha boas imagens, as amostras preparadas para TEM devem ser muito finas, da ordem de 100 nm de espessura. Para isso, a amostra é devidamente afinada passando por processos de polimentos mecânicos e iônicos, sem perder suas características originais. Neste trabalho, as amostras foram preparadas na geometria transversal (*cross-section*). A Fig. 3.7 ilustra os processos de confecção e desbastes de amostras para MET.

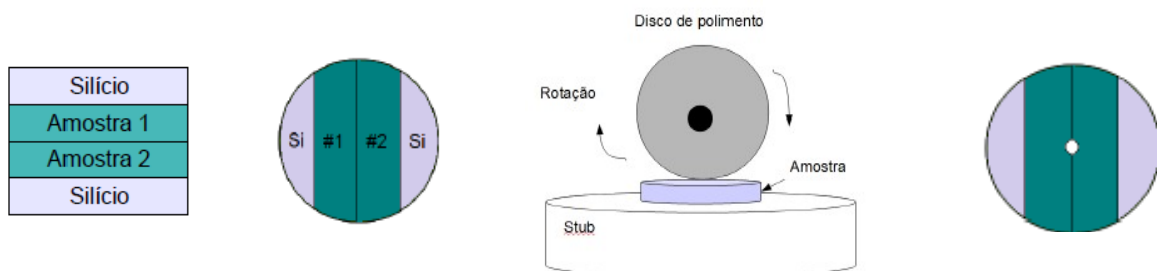


Figura 3.7. A amostra passa por processos serragem, desbastes mecânico e iônico para poder ser analisada por MET.

Na técnica de MET, devido às colisões elásticas e inelásticas entre os elétrons e os átomos da amostra, três tipos de contrastes podem ser observados:

- 1) **Contraste de massa-espessura:** é originário do espalhamento inelástico de elétrons, ficando mais evidente com o aumento do número atômico Z , da espessura da amostra e densidade. Neste contraste, os elétrons espalhados são bloqueados por uma abertura posicionada abaixo da lente objetiva. Observa-se, então, regiões escuras e claras na micrografia, devido a uma menor e maior transmissão de elétrons, respectivamente. (Fig. 3.8 (a)).
- 2) **Contraste de difração:** origina-se do espalhamento elástico dos elétrons em ângulos específicos para os quais ocorre interferência construtiva determinados pela condição de Bragg. Este contraste é muito utilizado para distinguir regiões defeituosas na rede cristalina bem como a presença de nanoprecipitados (Fig. 3.8 (b)).
- 3) **Contraste de fase (franjas de Fresnel):** origina-se da diferença de fase entre os elétrons que emergem da amostra após atravessar regiões onde o potencial interno é variável. É a interferência construtiva ou destrutiva das frentes de onda com fases distintas que acaba por gerar o contraste. O efeito de franjas de Fresnel é observado apenas quando a lente objetiva está fora de foco. Quando a lente objetiva está sub-focada (*underfocus*) observam-se regiões mais claras circundadas por um anel (franjas de Fresnel) escuro. Com a lente objetiva sobre-focada (*overfocus*) observa-se regiões escuras circundadas por um anel claro (Fig. 3.8(c)).
- 4) **Contraste Z:** o feixe de elétrons com diâmetros da ordem de 0.2 a 1 nm incide na amostra a ser observada. O feixe varre a amostra e os elétrons espalhados elasticamente pelos núcleos atômicos são coletados num detetor em forma de anel localizado logo abaixo da amostra. O ângulo de espalhamento depende do número atômico Z^2 do alvo (seção de choque de Rutherford) e pode ser selecionado especificamente. A quantidade de elétrons detectados na região angular selecionada é proporcional a concentração do elemento em cada ponto onde o feixe incide.

Um esquema de cada contraste pode ser visto na Figura 3.8, bem como dois exemplos que especificam o uso dos contrastes.

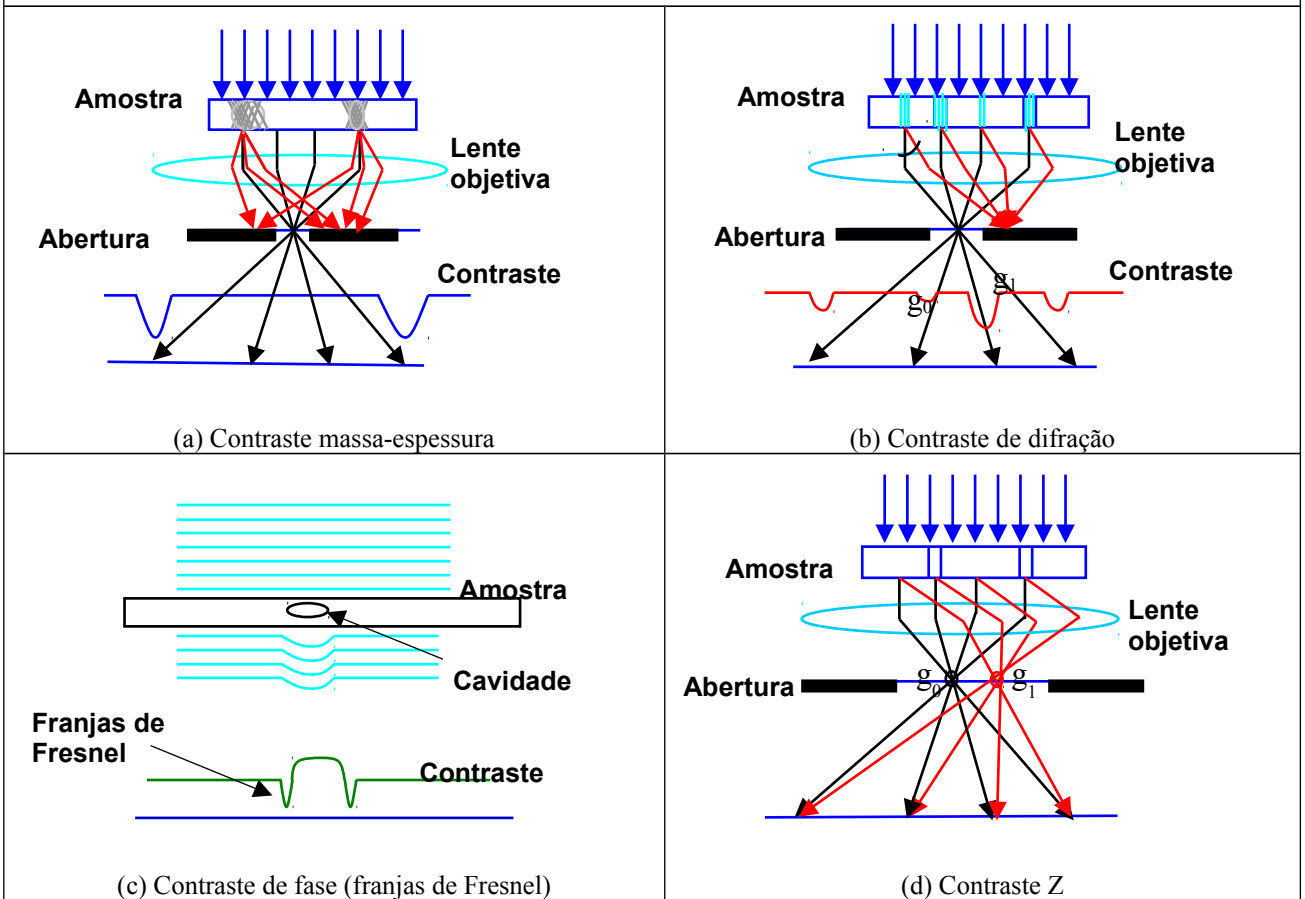
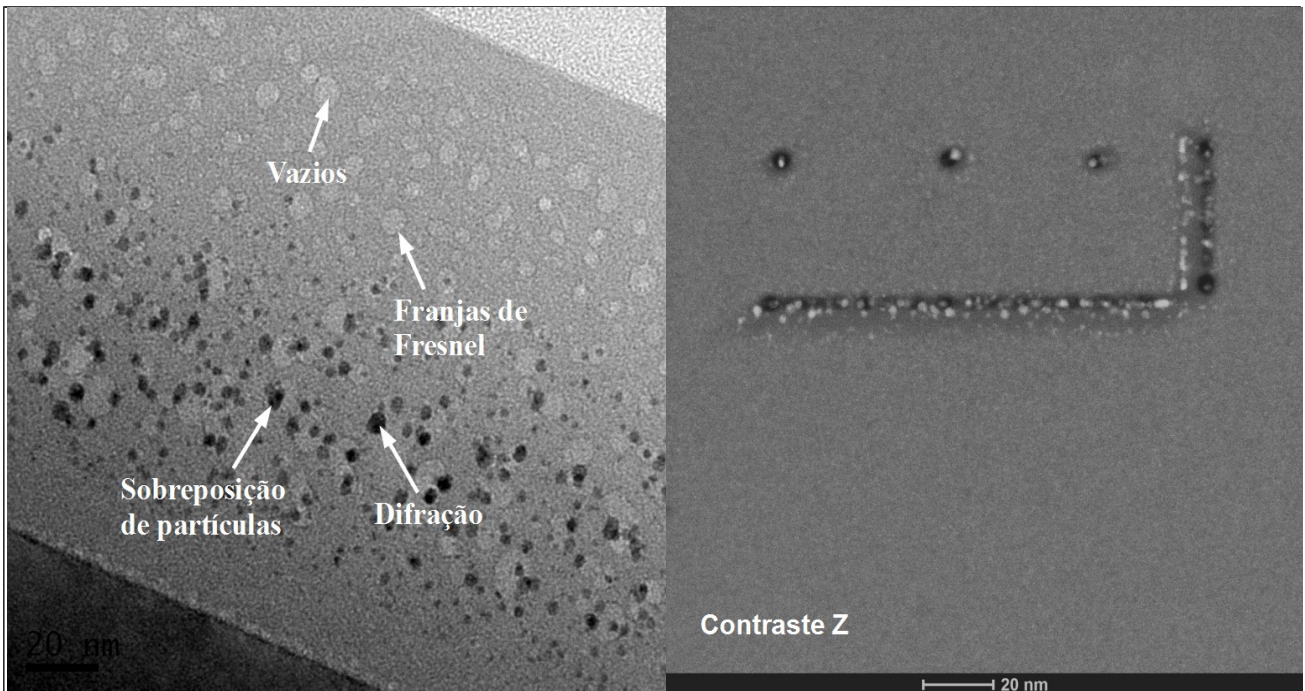


Figura 3.8: Representação esquemática das técnicas de contraste utilizadas nas observações TEM.

4 Resultados

Neste capítulo serão apresentados e discutidos os resultados obtidos com filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ implantados com íons de Au, e com filmes de SiO_2/Si implantados com íons de Pb. Os resultados serão discutidos com base na formação e estabilidade de nanoaglomerados e nanopartículas em ambos os substratos mediante a irradiação com íons e elétrons. Serão relatados aqui também os resultados dos experimentos envolvendo tratamentos térmicos, envelhecimento e recozimento. Na interpretação dos resultados considera-se processos de nucleação e crescimentos de precipitados causados efeitos térmicos e por irradiação.

4.1 Efeitos da irradiação com íons

Nesta seção serão discutidos os resultados obtidos referentes aos experimentos de formação de nanopartículas de Pb em filmes de SiO_2/Si submetidos a processos de irradiação com íons energéticos de Si e H a temperatura de 600 °C. Com estes experimentos pretende-se discutir os possíveis mecanismos que levam ao crescimento de NPs e NCs tanto em filmes de SiO_2/Si e $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$ a partir dos dados obtidos nas experiências, uma vez que se observa comportamentos pós irradiação diferentes para cada substrato.

As implantações de Pb na sílica foram realizadas para permitir a comparação com estudos anteriores [Kremer2010, Luce2012] que enfatizaram apenas o comportamento térmico. As implantações de Au em nitreto de silício foram realizadas com o objetivo de se explorar uma matriz dielétrica diferente (mas também muito usada em dispositivos micro e opto-eletrônicos) e um elemento como o Au cujos NCs e NPs são mais explorados na literatura [Koga2004, Lu2012, Qian2011, Häkkinen2008].

4.1.1 Pb em óxido de silício

4.1.1.2 Irradiação com íons de H e Si

Filmes de SiO_2/Si foram implantados com íons de Pb (SPb^2) e posteriormente irradiadas com íons de H a uma energia de 600 keV e temperatura igual a 600 °C.

Como se pode observar na Fig. 4.1 (a), a combinação de temperatura e irradiação com íons de H praticamente não provoca o crescimento de NPs no filme, ou seja, neste caso não se observa modificações significativas no alvo ao compará-lo com uma amostra não irradiada. A Fig. 4.1 (b) também mostra a imagem de microscopia da amostra de SiO₂ implantada com íons de Pb, envelhecida a baixa temperatura e irradiada com íons de Si com energia de 3 MeV a temperatura de 600 °C (amostra SPb3). Observa-se a formação de muitas NPs de Pb na sílica.

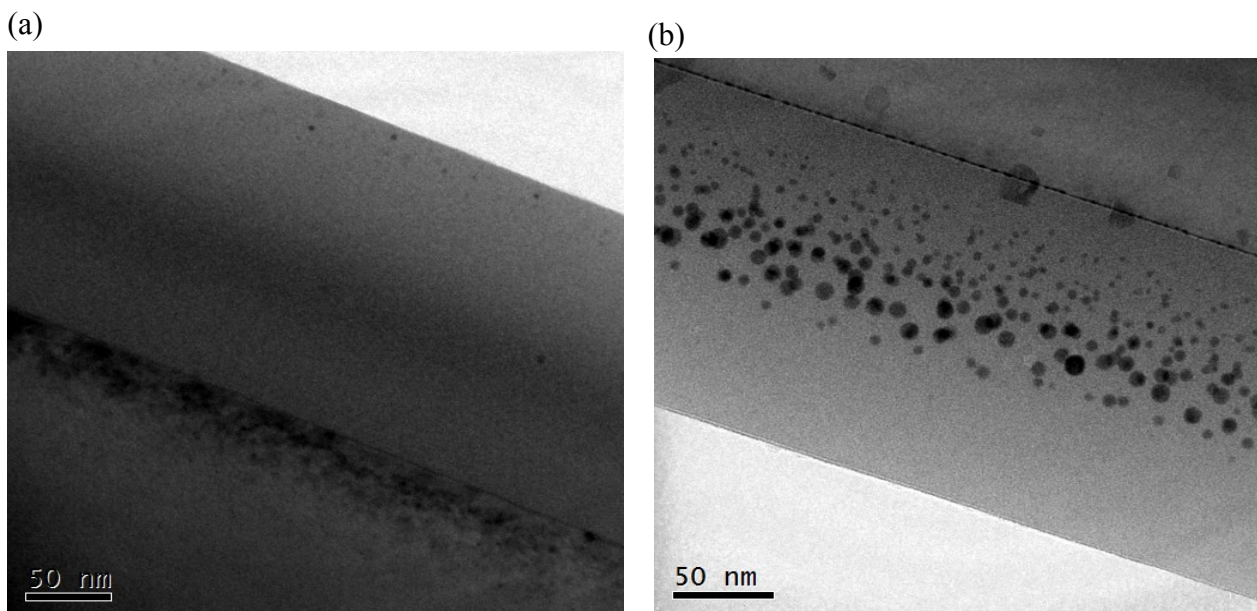


Figura 4.1. Micrografias das amostras de SiO₂ com Pb (a) irradiada com íons de H e (b) irradiada com íons de Si.

A Fig. 4.2 mostra os perfis de concentração por profundidade obtidos por RBS das amostras como-implantada e envelhecida. Uma fração equivalente a 94,08 % do Pb implantado permanece retido na amostra, enquanto 5,02 % foi perdido por evaporação pela superfície, devido a difusão dos átomos de Pb pela matriz e sua evaporação pela superfície. A maior parte dos átomos, no entanto, fica retida na matriz na forma de NPs, como se observa na Fig. 4.1 (b). Além disso, ocorre pouca redistribuição de Pb pela amostra.

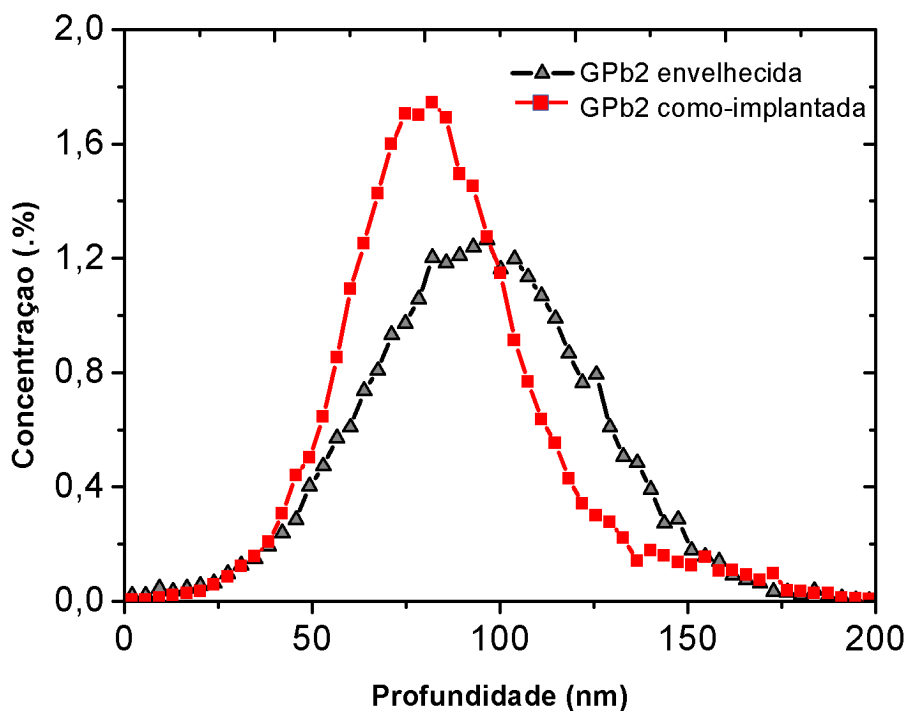


Figura 4.2. Espectro de RBS de concentração por profundidade para as amostras como-implantada e envelhecida.

A formação de partículas dentro do filme de SiO_2 é resultado dos processos de difusão e de crescimento competitivo denominado *Ostwald Ripening* (OR). Este processo leva à dissolução de partículas pequenas (menos estáveis) e ao crescimento das partículas maiores (mais estáveis). Ou seja, para chegar em um sistema que seja termodinamicamente mais estável, as NPs de raio menor se dissolvem enquanto que as maiores crescem absorvendo o soluto resultante da dissolução. Porém, parte do soluto formado pela dissolução das NPs de Pb migra até a superfície do filme, levando à evaporação de parte do Pb. Isto explica também a pequena redistribuição do material implantado no filme.

A grande formação de NPs de Pb na amostra irradiada com íons de Si comparada com a amostra irradiada com íons de H deve-se principalmente à natureza dos íons. Íons de H são muito mais leves que os íons de Si, e, mesmo incidindo sobre o alvo com uma alta velocidade, a sua seção de choque para deslocamentos atômicos não é suficientemente grande para causar uma cascata densa de deslocamentos atômicos. A Fig.4.3 mostra o número de eventos de deslocamentos atômicos resultando na formação de vacâncias que ocorrem para o caso da irradiação com íons de H a 600 keV (a) e irradiação com íons de Si a 3 MeV (b). Nota-se que os íons de Si promovem cascatas de colisões entre os átomos que acarretam na produção de número de vacâncias muitas

vezes maior que para o caso da irradiação com íons de H. Para uma comparação mais didática e direta, a Fig. 4.3 (c) mostra a relação de eventos de colisão para íons de H acelerados com uma energia de 3 MeV em uma amostra de SiO₂. Neste caso observa-se também que mesmo com o aumento de energia a interação com os átomos do alvo não geraria um número suficiente de vacâncias necessárias para promover o rearranjo de átomos da matriz e nucleação de muitas NPs.

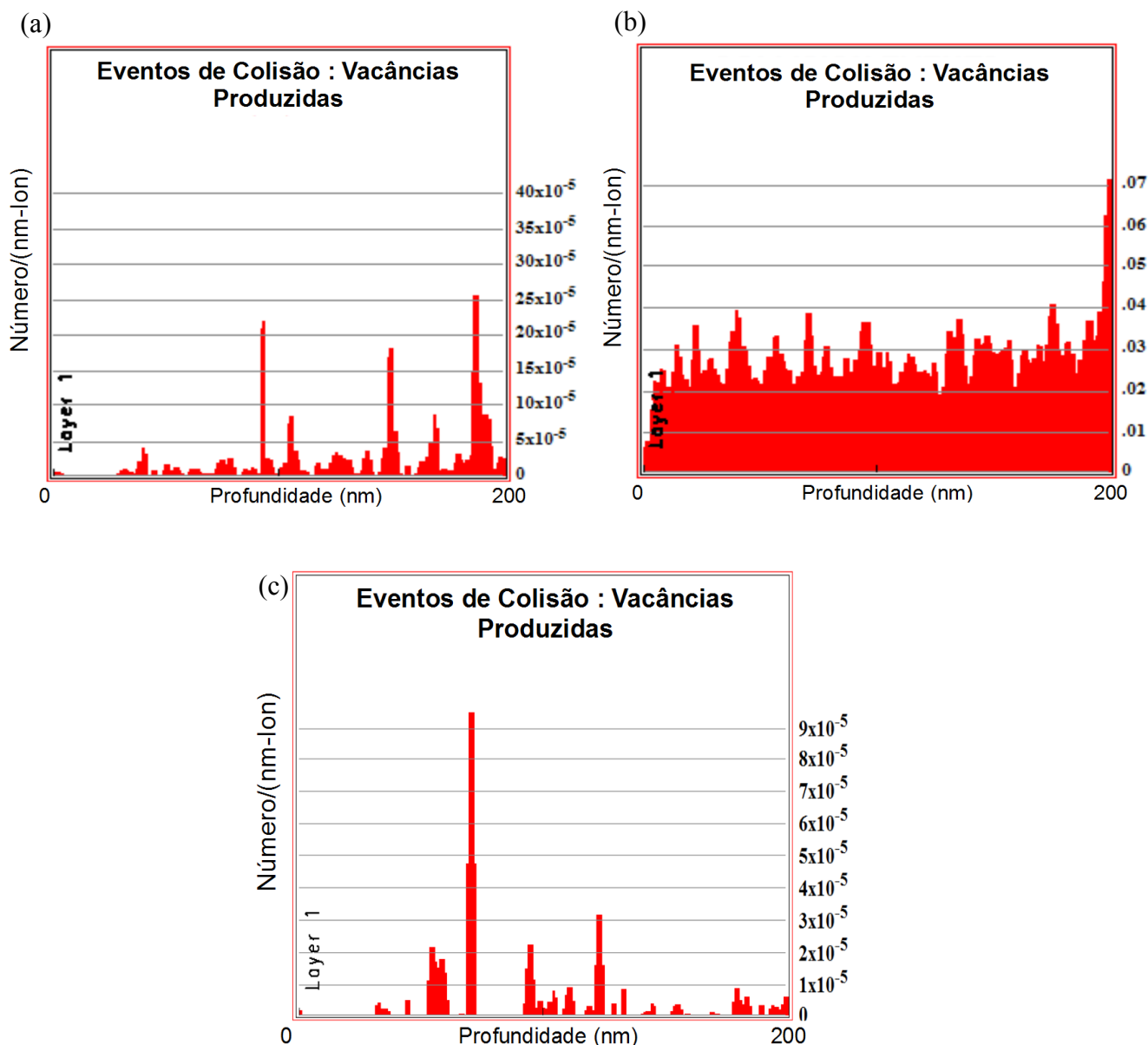


Figura 4.3. Simulação de número de eventos de colisão para filmes de SiO₂/Si irradiados com (a) íons de H com 600 keV, (b) íons de Si com 3 MeV e (c) íons de H com 3 MeV. As simulações foram realizadas utilizando o programa SRIM-2008 com interação de aproximadamente 27.500 íons.

Observa-se que a temperatura não é o principal determinante na formação de NPs, uma vez

que para o caso da irradiação com íons de baixa seção de choque de deslocamento, a temperatura de 600 °C não foi suficiente para provocar a movimentação de átomos da matriz. Deste modo, podemos inferir que os processos de nucleação e crescimento observados nesta seção são atribuídos a uma combinação entre os efeitos da energia térmica com os deslocamentos causados pela irradiação.

4.1.2 Au em nitreto de silício

Nesta seção serão apresentados os resultados referentes a irradiação com íons pesados (Si) de amostras de Si_3N_4 implantadas com íons de Au (amostras N Au3 e N Au5 da Tabela 05).

4.1.2.1 Irradiação com íons de Si

Filmes de Si_3N_4 implantados com íons de Au foram irradiados com íons de Si com energia de 10 MeV a temperatura de 340 °C. A Fig.4.4 mostra a imagem de microscopia da amostra N Au4 que apresenta nanopartículas de Au com tamanho médio $\langle d \rangle = 1,6$ nm distribuídas ao longo do filme juntamente a presença de bolhas.

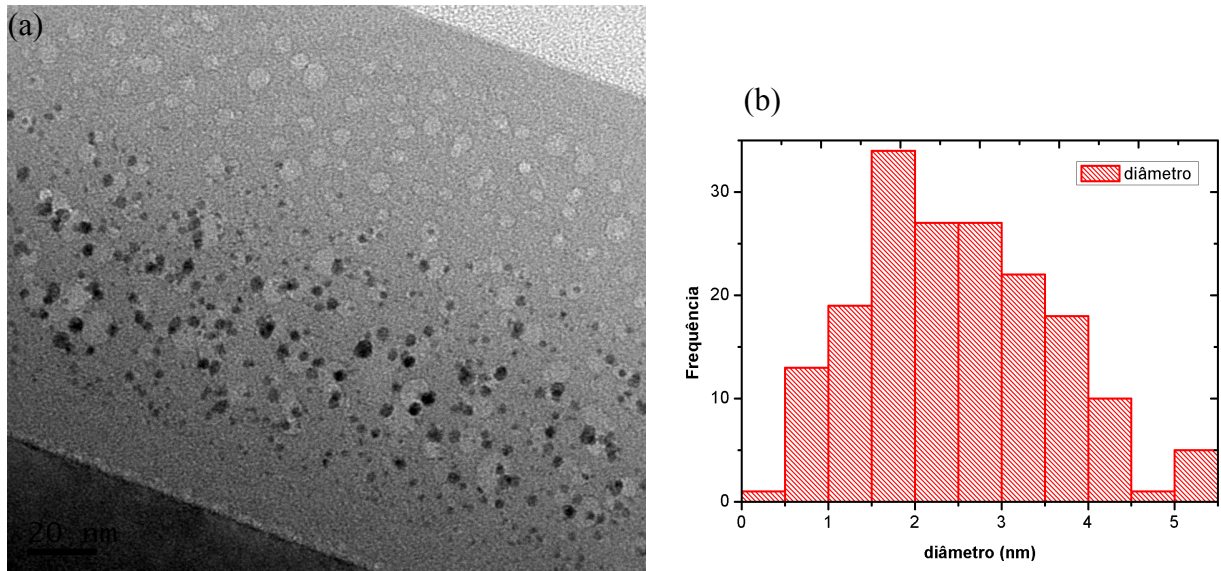


Figura 4.4. (a) Imagem de microscopia da amostra de Si_3N_4 implantada com Au e irradiada a 10 MeV. (b) Relação de distribuição de tamanhos das NPs formadas.

Em uma experiência semelhante, amostras de Si_3N_4 contendo íons de Au implantados sob os mesmos parâmetros foram também irradiadas com íons de Si, desta vez com energia mais baixa, de 2.25 MeV. O porta-amostra foi aquecido até uma temperatura de 600 °C. Neste regime observa-se que, assim como para o caso de irradiação a temperatura baixa e energia de irradiação de 10 MeV, ocorre a formação de nanopartículas de Au e de bolhas de N_2 . A Fig. 4.5 mostra a micrografia e a relação de tamanho das NPs. Observa-se uma distribuição de NPs e bolhas pelo filme muito semelhante para o caso da amostra irradiada com maior energia. Neste caso, porém, o tamanho das NPs é relativamente menor.

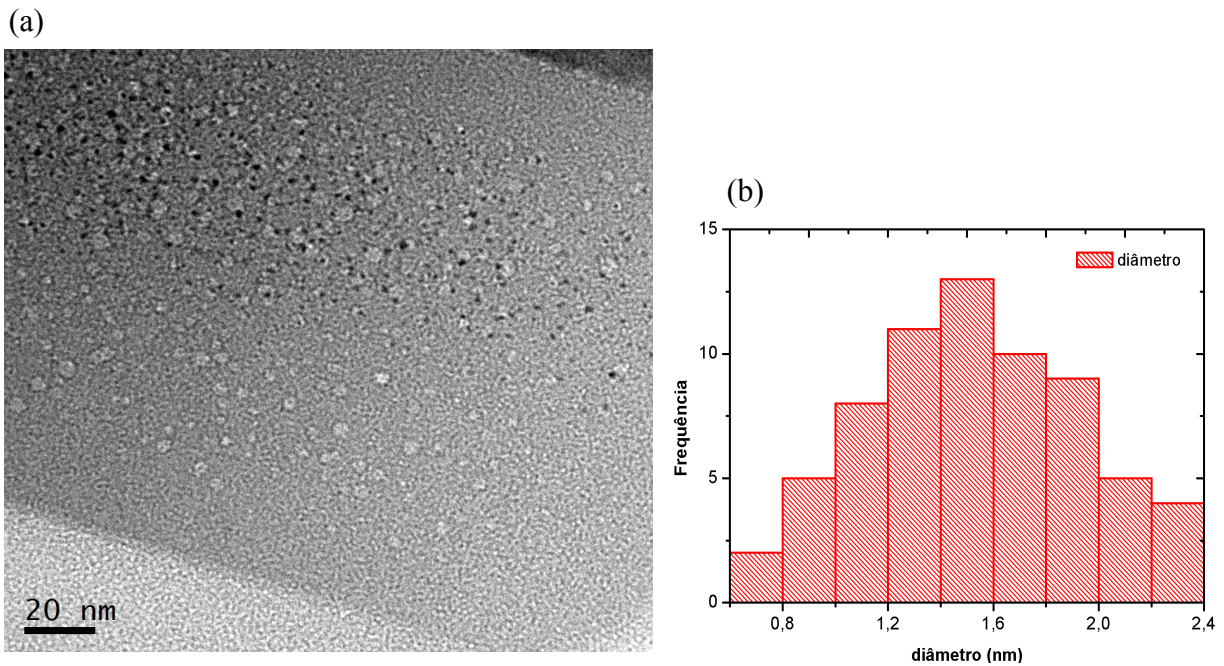


Figura 4.5. (a) Imagem de microscopia da amostra de Si_3N_4 implantada com Au e irradiada com 2.25 MeV e 600 °C. (b) Relação de tamanho das NPs formadas.

A irradiação de íons a alta energia acaba por quebrar as ligações químicas e deslocar átomos de Si e N do composto Si_3N_4 . Como a reação de formação de moléculas de N_2 é mais favorável do que a formação do composto de Si_3N_4 , ocorre a formação de moléculas de N_2 , dando origem às bolhas observadas nas imagens. Além disso, cabe ressaltar que:

- i) as irradiações de Si a 2,25 MeV e temperatura de substrato de 600 °C resultaram em partículas de Au com diâmetro médio de aproximadamente 1.5 nm.
- ii) as irradiações de Si a 10 MeV e temperatura de substrato de 340 °C resultaram em partículas de Au com diâmetro médio de aproximadamente 1.6 nm..

Destes resultados podemos concluir que a combinação temperatura e energia desempenha um papel importante e que a influência de cada parâmetro deve ser avaliada mais sistematicamente. Como efeito concomitante se observa a formação de bolhas que também podem influenciar no tamanho das partículas uma vez que elas se encontram sempre conectadas a uma bolha.

4.1.3 Discussões

A irradiação com íons de Si de amostras de Si_3N_4 contendo Au acarreta na nucleação e crescimento de nanopartículas de Au e bolhas de gás N_2 distribuídas por todo o filme. Devido a sua energia, os íons do feixe de irradiação conseguem movimentar os átomos da matriz, quebrando e

formando novas ligações entre os constituintes do material. Provou-se que combinação de temperatura e energia da irradiação desempenham papéis semelhantes (ambas induzem ao aumento de tamanho das partículas) mas não realizamos um estudo mais sistemático de cada caso. Este estudo para os alvos de Si_3N_4 não parece vantajoso pois existe um efeito secundário que é o de formação de bolhas, o qual é prejudicial para aplicações e também torna a situação bastante complexa pois as bolhas também podem estar influenciando no crescimento das partículas.

Contudo, observa-se um comportamento diferente na irradiação de íons em substratos de SiO_2 . Neste caso, a formação de NPs de Pb e não de bolhas. Isto acontece devido à grande estabilidade das ligações dos átomos de O e Si da matriz de SiO_2 quando comparado com a matriz de Si_3N_4 .

De uma maneira geral, entende-se que o fator principal na formação de NPs tanto em filmes de SiO_2 quanto em filmes de Si_3N_4 é a irradiação de íons pesados, que possuem uma seção de choque de deslocamento atômico suficientemente grande para provocar o deslocamento de átomos na matriz. O efeito térmico, por outro lado, consegue aumentar a difusão de material e também contribui. O peso de cada parâmetro ainda não foi estudado sistematicamente.

4.2 Efeitos de tratamentos térmicos e de irradiação

4.2.1 Ouro em nitreto de silício

Este estudo foi realizado em filmes de $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ implantados com íons de Au e submetidos a tratamentos térmicos, envelhecimento e recozimento a 1100 °C.

A Fig. 4.6 mostra a imagem de microscopia eletrônica da amostra como-envelhecida, correspondendo a amostra N Au7 da Tabela 02. Pode-se perceber que os íons de Au implantados, após o processo de envelhecimento, estão dispersos ao longo de praticamente toda a região central do filme, cujo comprimento de aproximadamente 40 nm é especificado pela seta dupla. Observa-se que neste estágio existe alguma formação de NCs de Au muito pequenos.

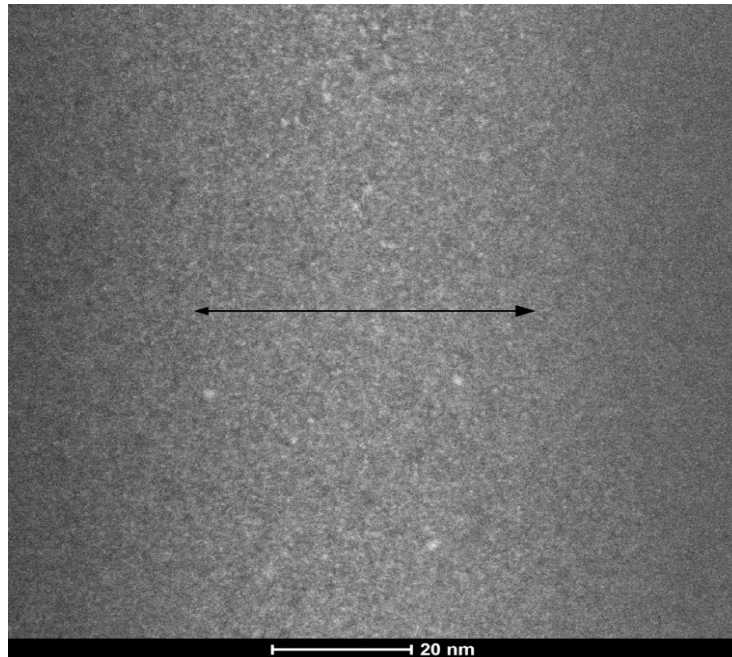


Figura 4.6. Micrografia da amostra de Si₃N₄ implantada com Au envelhecida.

A Fig. 4.7 apresenta os perfis de RBS de concentração de Au nos filmes após a implantação e após o processo de envelhecimento.

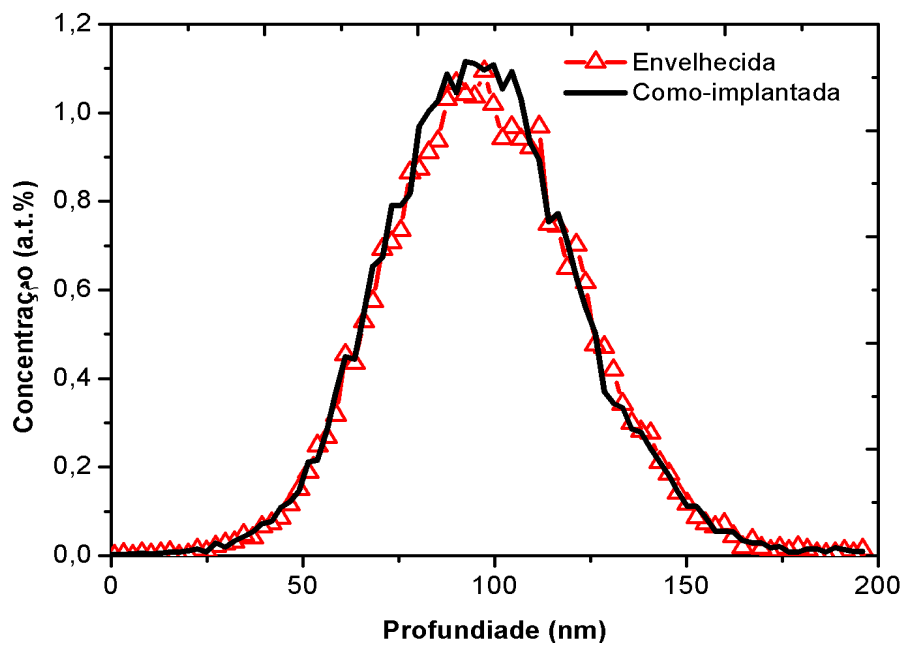
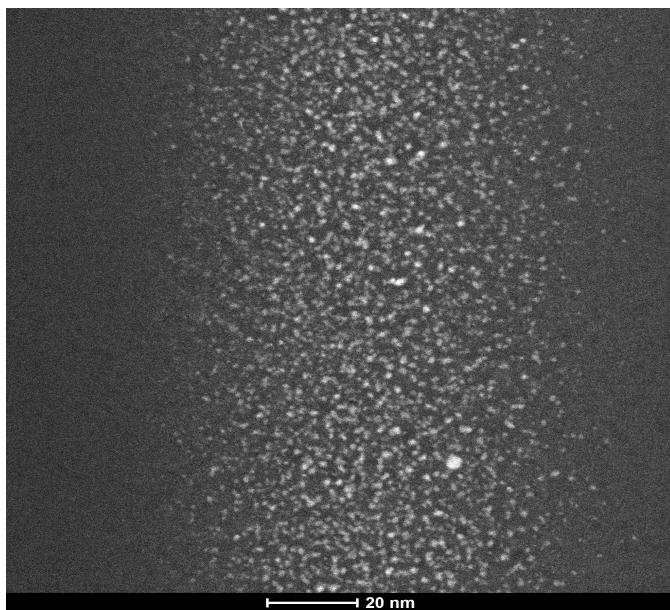


Figura 4.7. Perfil de concentração por profundidade das amostras como-implantada e envelhecida.

Nota-se que não ocorre perda ou redistribuição de material pelo filme, e que os perfis são praticamente os mesmos, de forma aproximadamente gaussiana e com pico de concentração próximo aos 100 nm de profundidade.

Para a amostra N Au8, que foi submetida tanto a envelhecimento quanto a recozimento a 1100 °C, observa-se a formação de nanoaglomerados esféricos de Au distribuídos ao longo de todo filme cuja distribuição de tamanhos se caracteriza por um diâmetro médio $d=1.3\text{ nm}$. A Fig. 4.8 apresenta a imagem de microscopia dos NCs presentes no filme de nitreto de silício.

(a)



(b)

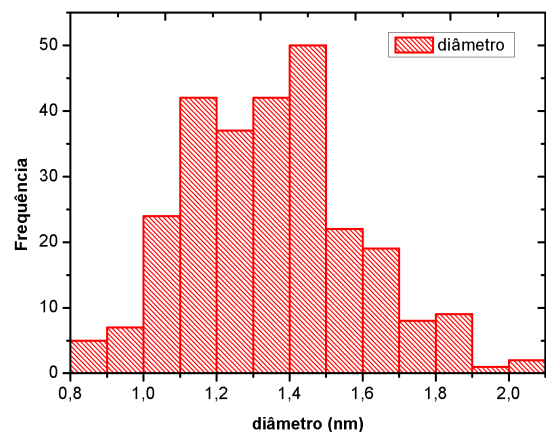


Figura 4.8. (a) Distribuição de NCs de Au no filme de Si_3N_4 envelhecido e recozido. (b) Distribuição de tamanhos dos NCs.

A Fig. 4.9 mostra os perfis de concentração por profundidade das amostras como-implantada, envelhecida e envelhecida com recozimento a 1100 °C. Percebe-se que também não ocorre perda ou redistribuição de íons de Au no caso da amostra submetida ao envelhecimento e ao recozimento a alta temperatura.

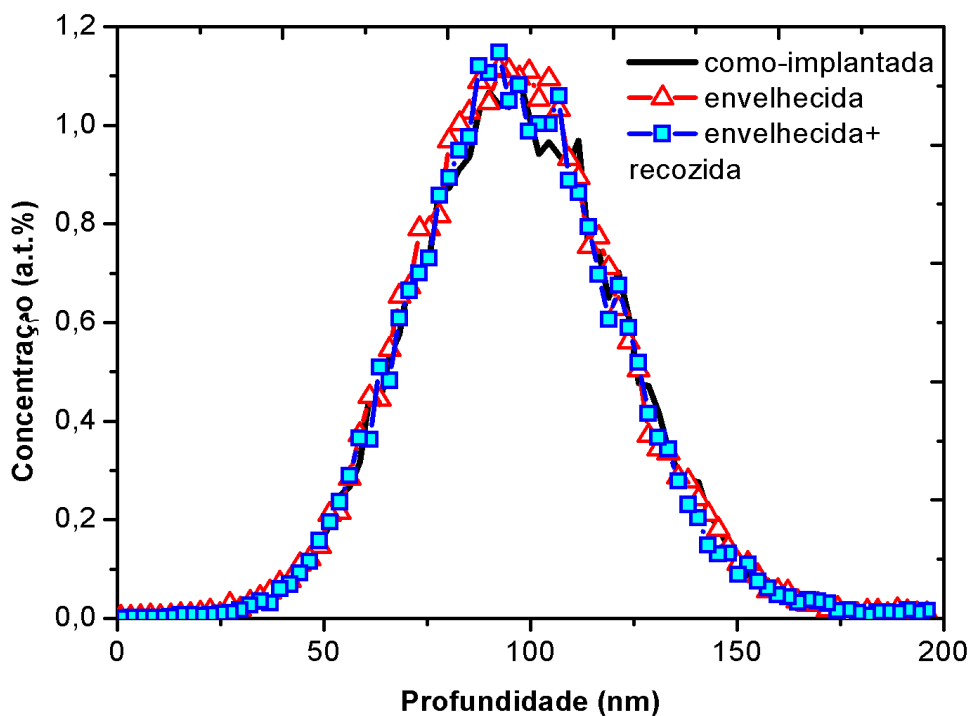


Figura 4.9. Perfil de concentração por profundidade das amostras somente implantada, envelhecida e envelhecida com recozimento a 1100 °C.

Em resumo os resultados demonstram que a combinação dos tratamentos térmicos, envelhecimento e recozimento a 1100 °C influencia fortemente na formação de NCs pequenos, não ocorrendo nenhum tipo de perda ou redistribuição da concentração de íons de Au dentro do filme de Si_3N_4 . Isto acontece provavelmente pelo fato de que o Au implantado no filme de Si_3N_4 não possui um coeficiente de difusão tão grande quanto o do Pb em SiO_2 , permanecendo assim retido dentro do filme.

4.2.2 Efeitos da irradiação com elétrons

No microscópio eletrônico de transmissão do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) do IF-UFRGS amostras de nitreto de silício implantadas com uma fluência de 1×10^{16} íons de Au (NAu9) foram irradiadas com um feixe de elétrons de energia de 200 keV a temperatura ambiente durante 30 minutos. O feixe irradiou uma área grande, não era concentrado numa área pequena. A Fig. 4.10 mostra a amostra como-implantada, antes do início do processo de irradiação. Como a fluência de implantação é muito alta, já se pode observar a formação de pequenos NCs de Au no

filme.

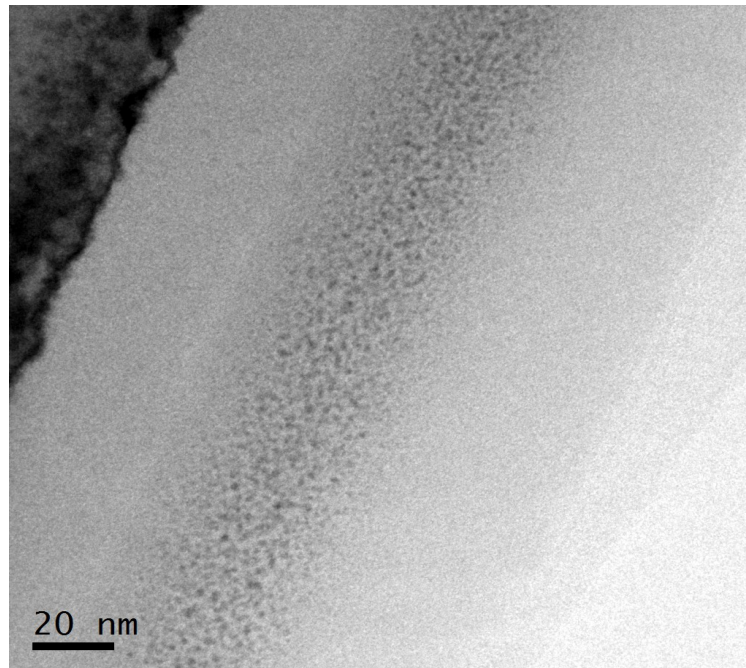


Figura 4.10. Imagem de microscopia da amostra como-implantada.

A Fig. 4.11 mostra as imagens de microscopia após 10 e 30 minutos de irradiação, respectivamente. Percebe-se que ao longo do tempo as nanopartículas aumentam de tamanho, sendo que as maiores nanopartículas ficam retidas mais próximo ao centro do filme, região onde o feixe incide com mais intensidade. Além disso, a irradiação causou danos na matriz, ocorrendo a amorfização e recristalização Si do substrato.

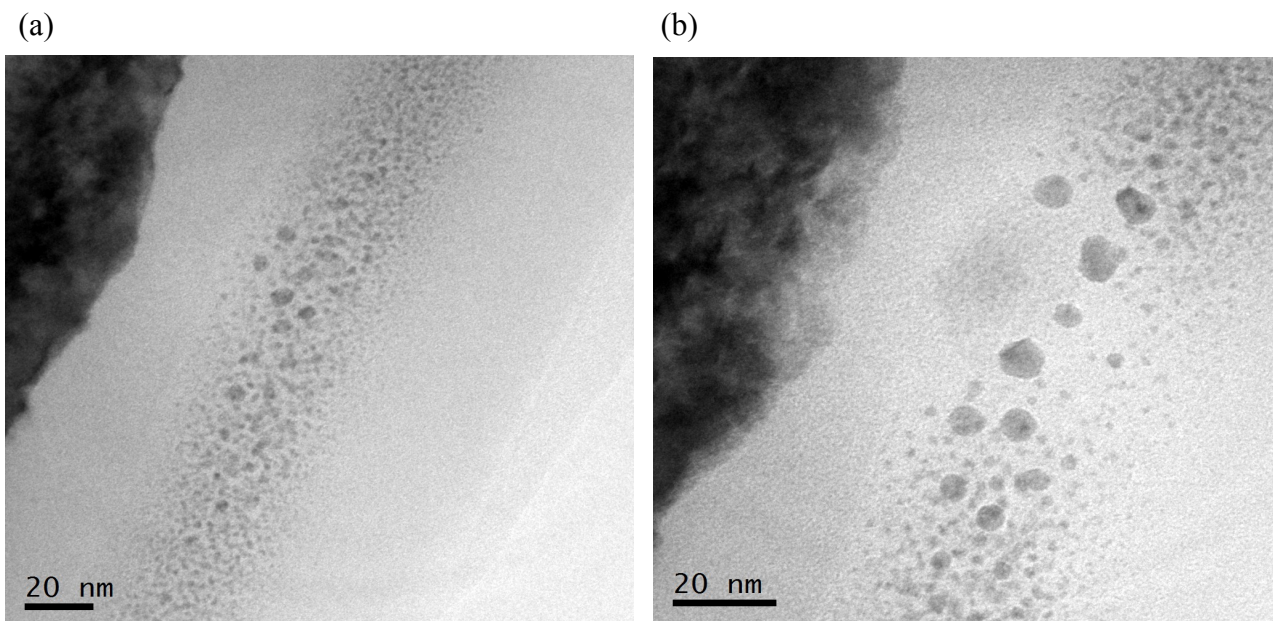


Figura 4.11. (a) Amostra irradiada após 10 minutos. (b) Amostra irradiada após 30 minutos

Um outro experimento foi realizado concentrando um feixe de elétrons energéticos (300 keV) em uma região aproximadamente retangular de uma amostra de Si_3N_4 implantada com íons de Au (NAu10). As irradiações foram feitas com a amostra a temperatura ambiente. A Fig. 4.12 mostra a evolução no tempo (que é proporcional a fluência de elétrons) sobre o tamanho dos NCs de Au. Nota-se um efeito semelhante ao anterior. A irradiação intensa possibilita a nucleação de NPs de Au apenas na região onde o feixe foi direcionado. O fato de se utilizar um feixe colimado com diâmetro muito pequeno (menor do que 2 nm) possibilitou controlar a localização e o tamanho das partículas.

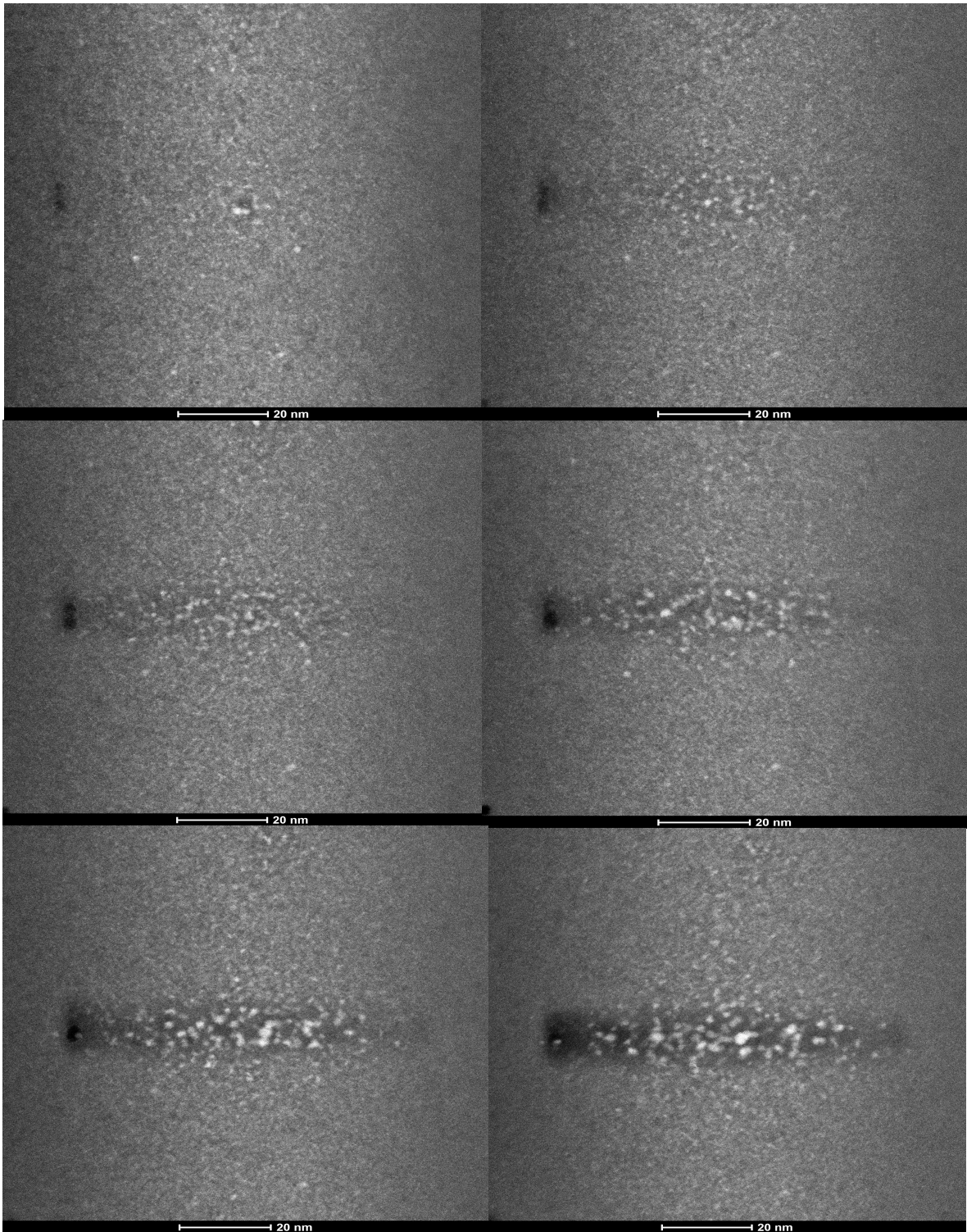


Figura 4.12. Sequência de irradiação com feixe de elétrons de 300 keV em região de amostra de Si_3N_4 implantada com íons de Au.

4.2.3 Discussões

A formação de nano-aglomerados e nanopartículas pode ser causada diretamente tanto pelo uso de tratamentos térmicos quanto pela irradiação de elétrons, como foi mostrado neste capítulo. Durante o próprio processo de irradiação, os elétrons do feixe que incide no alvo causam um aumento na temperatura da amostra. Entretanto, este aumento de temperatura parece não ser o principal causador do crescimento de NPs. Experimentos prévios [Klimenkov1999] e cálculos teóricos [Reimer1993] mostram que o máximo aumento de temperatura do filme é de aproximadamente 20-30 K, aumento insuficiente para que a formação de NCs ocorra.

$$\Delta T = \frac{j\rho}{2e\lambda} \left(\frac{\Delta Q}{\Delta x} \right) r_0^2 \ln\left(\frac{R}{r_0}\right),$$

onde ΔT é a variação de temperatura da área irradiada, j é a densidade de corrente, ρ é a densidade do material, λ é a condutividade térmica do filme, e é a carga do elétron, r_0 é o raio da área irradiada, e R é o raio da área onde não ocorre variação de temperatura. O fator $\frac{\Delta Q}{\Delta x}$ denota a geração de calor na amostra, sendo que $\Delta x = \rho t$, onde t é a espessura da amostra.

Segundo [Klimenkov1999], experimentos realizados em filmes de SiO₂ implantados com íons de Ge e submetidos a irradiações tanto com densidades de corrente altas quanto baixas também mostraram praticamente o mesmo crescimento de NCs de Ge. Isto sugere que a nucleação e crescimento de aglomerados são induzidos pela radiação, e não pelo aumento de temperatura da amostra.

O aumento de tamanho das nanopartículas é atribuído aos processos de difusão atômica induzido pela irradiação e crescimento competitivo (OR). No *Ostwald Ripening*, as partículas pequenas se dissolvem e juntam-se a partículas maiores, com o objetivo de alcançar um sistema termodinamicamente mais estável, uma vez que a razão entre superfície e área é minimizada.

Não foram encontrados na literatura informações sobre as energias de deslocamento de átomos de N para uma matriz de Si₃N₄. Contudo, pode-se fazer analogia com o trabalho de [Klimenkov1999]. Neste artigo, considerou-se uma matriz de SiO₂ irradiada com elétrons de 300 KeV de energia. Para este caso, a energia de deslocamento necessária para deslocar íons de Si deste substrato gira em torno de 28 eV, algo relativamente baixo. Fazendo uma analogia para um dos

casos de estudo deste trabalho, pode-se analisar novamente a Fig. 2.9 e inferir que, quando a matriz de Si_3N_4 é irradiada, tanto os átomos de Si quanto os de N podem se movimentar pela matriz, uma vez que a energia de deslocamento de ambos os íons gira em torno de 20 eV. Por consequência, os átomos de Au que estão implantados na amostra acabam por ser “forçados” a se movimentar, já que eles estão rodeados de átomos de Si e N moventes.

5 Conclusões e perspectivas

O presente trabalho trata do estudo da estabilidade estrutural e térmica de sistemas de nanopartículas e nanoaglomerados embebidos em matrizes dielétricas de sílica e nitreto de silício, considerando suas respostas a tratamentos a alta e baixas temperaturas e a condições agressivas geradas por processos de irradiação com íons e elétrons energéticos. As amostras foram produzidas por implantação iônica em filmes de Si_3N_4 e SiO_2 e estudadas mediante a aplicação de técnicas de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET).

Para os filmes de SiO_2/Si implantados com Pb, os experimentos com irradiação foram realizados à temperatura de 600 °C. Mostrou-se que a irradiação com íons pesados (Si) gera um alto número de colisões (tanto primárias como em cascata) que produzem em deslocamentos atômicos cujo resultado é proporcionar a nucleação e crescimentos de nanopartículas de Pb formando um sistema de NPs com tamanho variável entre 4~6 nm. A irradiação com íons de H mostrou-se ineficiente na formação de NPs, uma vez que um íon leve não produz uma quantidade suficiente de deslocamentos atômicos para induzir transformações na matriz. Este resultado também demonstra que a temperatura de 600 °C da amostra não é suficiente para induzir a formação de NPs.

Em um segundo momento foi estudado o comportamento térmico de amostras de Si_3N_4 implantados com íons de Au. Foi possível demonstrar que nas submetidas a envelhecimento a baixa temperatura seguido de recozimento a alta temperatura (i.e $T=1100$ °C) ocorre a formação de partículas com tamanho médio da ordem de 1,3 nm. Este baixo crescimento em tamanho indica que a difusividade do Au em Si_3N_4 é muito pequena.

Contudo, o tamanho de NCs de Au pode aumentar significativamente através da irradiação com elétrons energéticos do próprio feixe do MET. Assim, mostrou-se que, ao concentrarmos o feixe de elétrons em uma área relativamente pequena contendo Au (em solução ou na forma de NCs), observa-se a formação e crescimento de NPs que atingem tamanhos da ordem de 8 nm de diâmetro após 30 minutos de irradiação. Segundo a literatura, esta forma de irradiação promove apenas um pequeno aumento (20 a 30 °C) da temperatura do sistema. Assim, atribuindo-se os resultados observados apenas ao efeito balístico das colisões entre os elétrons do feixe e os átomos da matriz. Este efeito é o de deslocar os átomos da matriz (Si e N) mas não os de Au. Os deslocamentos dos átomos da matriz são de baixa transferência de energia e não causam cascatas de colisão. Contudo, a intensidade do feixe de elétrons é muito alta (e.g. da ordem de 100 A cm^{-2}), possibilitando uma movimentação efetiva de muitos átomos e assim promovendo a nucleação e

crescimento competitivo (*Ostwald ripening*) de partículas que é bem conhecido na literatura. Deste ponto de vista o feixe de elétrons pode ser considerado como um parâmetro intensivo termodinâmico adicional à temperatura.

Assim, em termos gerais, neste trabalho foi apresentado e discutido um caso modelo de síntese de sistemas de nanopartículas e nanoaglomerados e sua estabilidade frente a tratamentos térmicos e por irradiação com feixes de íons e elétrons energéticos. A partir dos resultados obtidos, foi também possível demonstrar que a irradiação com feixe de elétrons também pode se tornar uma ferramenta de controle da microestrutura com aplicação na nanoestruturação de materiais para a construção de dispositivos como por exemplo, transistores de um elétron só, dispositivos de memória flash etc.

Este trabalho apresenta um conjunto de resultados que ainda necessita de estudos mais sistemáticos, possuindo um vasto campo de perspectivas, algumas já em andamento. Em um primeiro momento, pretende-se estudar a nucleação e estabilidade de sistemas de NCs e NPs implantados em substratos sólidos frente a irradiação e efeito de temperatura. Este estudo deve ser feito tanto com feixes de alta energia, cujos efeitos foram aqui descritos, bem como com feixes de baixa energia, da ordem de 30~40 keV que caracteriza as energias de microscópios eletrônicos de varredura. O estudo da seção de choque de deslocamentos atômicos indica que feixes de energias inferiores a 150 keV não devem deslocar átomos da matriz. Contudo, a combinação de irradiação e temperatura pode proporcionar o deslocamento. Isto ampliaria o potencial aplicado do trabalho uma vez que os microscópios de varredura podem irradiar áreas de amostra muito maiores dos que os de transmissão e, portanto, viabilizar a nanoestruturação de amostras em larga escala.

Referências

- [Atwater2010] H. A. Atwater and A. Polman; *Nat. Mat.* **9**, 205-213 (2010)
- [Evans2002] J. H. Evans; *Nucl. Instrum. Meth B* **196**, 125-134 (2002)
- [Häkkinen2008] H. Häkkinen; *Chem. Soc. Rev.*, **37** 1847-1859 (2008)
- [Jackson1962] J. D. Jackson; *Classical Electrodynamics*, John Wiley and Sons, Inc., New York (1962)
- [Jaeger1993] R. C. Jaeger; *Introduction to Microelectronic Fabrication* (Modular Series on Solid State Devices, v.5), Addison-Wesley Publishing Company (1993)
- [Johnston2002] R. L. Johnston; *Atomic and molecular clusters*, Taylor & Francis (2002)
- [Klimenkov1999] M. Klimenkov, W. Matz, J. v. Borany; *Nucl. Instrum. Meth B* **168** 367-374 (1999)
- [Kremer2010] F. Kremer; *Formação de ilhas metálicas de Sn e Pb em interfaces de SiO₂/Si e SiO₂/Si₃N₄ via implantação iônica e tratamento térmico*. 2010. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2010)
- [Koga2004] K. Koga, T. Ikeshoji and K.-i. Sugawara; *Phys. Rev. Lett.* **92** 115507
- [Lu2011] Y. Lu and W. Chen; *Chem. Soc. Rev.*, **41** 3594-3623
- [Luce2012] F. P. Luce; *Estabilidade de nanopartículas em sílica: efeitos térmicos e de irradiação com elétrons e íons energéticos*. 2012. Tese (Doutorado em Ciências) – Instituto de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul (2012)
- [Morioka2011] C. Morioka, K. Shimazaki, S. Kawakita, M. Imaizumi, H. Yamaguchi, T. Takamoto, S.-I. Sato, T. Ohshima, Y. Nakamura, K. Hirako and M. Takahashi; *Prog. Photovolt: Res. Appl.* **19**, 825-833 (2011)
- [Omi2009] H. Omi, H. Kageshima, T. Kawamura, M. Uematsu, Y. Kobayashi, S. Fujikawa, Y. Tsusaka, Y. Kagoshima and J. Matsui; *Phys. Rev. B* **79**, 245319 (2009)
- [Pawlow1909] P. Z. Pawlow; *Phys. Chem.*, v. **65** (1909)
- [Polman2008] A. Polman; *Science* **322**, 868-869 (2008)
- [Porter1992] D. Porter and K. E. Easterling; *Phase Transformations in metals and alloys*, 2 Ed., Chapman & Hall, Londres (1992)
- [Qian2012] H. Qian, M. Zhu, Z. Wu and R. Jin; *Accounts of Chemical Research*, Vol. 45, No. 9 1470-1479 (2012)
- [Raj2008] B. Raj, M. Vijayalakshmi, P. R. Vasudeva Rao and k. B. S. Rao; *MRS Bulletin* **33**, 327-337 (2008)
- [Reimer2008] L. Reimer and H. Kohl; *Transmission Electron Microscopy – Physics of image*

formation, 5th ed., Springer (2008)

[Rizza2007] G. Rizza, Y. Ramjauny, T. Gacoin, L. Vieille and S. Henry; *Phys. Rev. B* **76**, 245414 (2007)

[Schroeder1991] H. Schroeder and P. F. P. Fichtner; *J. Nucl. Mater.* **179-181**, 1007 (1991)

[Williams2009] D. B. Williams and C. B. Carter; *Transmission electron microscopy – A textbook for materials science*, Springer (2009)

[Wirth2011] B. D. Wirth, K. Nordlung, D. G. Whyte and D. Xu; *MRS Bulletin* **36** 216-222 (2011)

[Yokota2003] T. Yokota, M. Murayama and J. M. Howe; *Phys. Rev. Lett.* **91**, 265504 (2003)

[Ziegler2003] J. F. Ziegler and J. P. Biersack; *Stopping and range of ions in matter: SRIM*, <http://www.srim.org/> (2003)