

UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
INSTITUTO DE FÍSICA
ESCOLA DE ENGENHARIA

Franciele Silva Mendes de Oliveira

**Modificação de filmes finos de Au induzida por
irradiação com elétrons**

Porto Alegre

2019

Franciele Silva Mendes de Oliveira

Modificação de filmes finos de Au induzida por irradiação com elétrons

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física, realizado sob orientação do Dr. Zacarias Eduardo Fabrim e apresentado a Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para a obtenção do título de bacharela em Engenharia Física.

Orientador: Dr. Zacarias Eduardo Fabrim

Porto Alegre

2019

CIP - Catalogação na Publicação

Oliveira, Franciele Silva Mendes de
Modificação de filmes finos de Au induzida por
irradiação com elétrons / Franciele Silva Mendes de
Oliveira. -- 2019.
79 f.
Orientador: Zacarias Eduardo Fabrim.

Trabalho de conclusão de curso (Graduação) --
Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Instituto
de Física, Curso de Engenharia Física, Porto Alegre,
BR-RS, 2019.

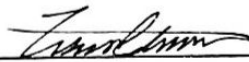
1. Filmes finos de Au. 2. Dewetting. 3. Microscopia
Eletrônica de Transmissão (TEM). 4. Espectrometria de
Retroespalhamento Rutherford (RBS e micro-RBS). 5.
Irradiação com elétrons. I. Fabrim, Zacarias Eduardo,
orient. II. Título.

Franciele Silva Mendes de Oliveira

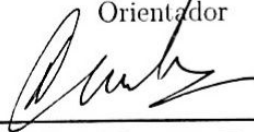
Modificação de filmes finos de Au induzida por irradiação com elétrons

Trabalho de Diplomação em Engenharia Física, realizado sob orientação do Dr. Zacarias Eduardo Fabrim e apresentado a Universidade Federal do Rio Grande do Sul como requisito parcial para obtenção do título de bacharela em Engenharia Física.

Trabalho aprovado. Porto Alegre, 1º de Julho de 2019:



Dr. Zacarias Eduardo Fabrim
Orientador



Dr. Henri Ivanov Boudinov
UFRGS



Dra. Raquel Giulian
UFRGS

Porto Alegre
2019

Este trabalho é dedicado a memória de Cássio André Kirch.

AGRADECIMENTOS

Agradeço...

A Deus, por permitir que eu conclua esse trabalho.

A meus pais, Francisco e Ana Lúcia por todo apoio, amor e compreensão durante minha caminhada na graduação! Sem vocês, eu nada seria.

A meus tios e tias, a minha dinda, e a meu querido irmão, Mauricio! Obrigada por fazerem parte da minha vida e por me darem força nos dias difíceis.

A meu orientador, Zacarias Eduardo Fabrim, pelo apoio, paciência e compreensão. Agradeço o tempo dedicado, os ensinamentos, as longas conversas, as revisões e dicas para a finalização deste trabalho. Obrigada por compartilhar um pouquinho de tua sabedoria comigo, tens meu respeito e admiração!

Ao Prof. Paulo Fernando Papaleo Fichtner, pelos ensinamentos, paciência e incentivo. Obrigada pela orientação durante esses quatro anos de iniciação científica.

Aos colegas do Laboratório de Implantação Iônica: Alessandra Mendes dos Santos, Bárbara Konrad, Francine Tatsch, Gabriel Trindade dos Santos, Guilherme Mauricio Soares de Souza, Ítalo Martins Oyarzabal, Juliana Fortunato, Mariana de Mello Timm e Túlio Laux Kuhn pelo companheirismo. Um agradecimento especial a meu amigo e colega de laboratório, Dêiverti de Vila Bauer pela valiosa ajuda no microfeixe, pela paciência e colaboração.

A meu gato, Pi, por fazer os dias parecerem mais leves e pela companhia durante a escrita desse trabalho.

Às pessoas que a vida afastou de mim mas que contribuíram de alguma forma para que esse trabalho fosse possível.

Ao meu querido amigo, Cássio André Kirch (*in memoriam*), pela amizade, pelos conselhos e por estar presente em quase toda minha caminhada na graduação, principalmente em meus momentos mais difíceis.

A meus colegas de curso pela amizade e pelos aprendizados que conquistamos juntos.

A meus amigos Dionatan Cristiano da Silva, Lucas Battú, Mara Rúbia Endres, Matheus Almeida Ramos, Paula Silveira e Roberta Ribeiro da Silva por compartilharem da minha loucura.

À equipe do Laboratório de Implantação Iônica: Engenheiros Agostinho Bulla, Paulo Kovalick e Leandro Rosseto e ao técnico Clodomiro Castello pela competência e

apoio experimental. Um agradecimento especial ao Eduardo Ribeiro dos Santos, pela disponibilidade durante as sessões de irradiação cujo turno foi estendido.

À equipe do Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN), em especial ao Prof. Antônio Marcos Helgueira de Andrade e ao físico Júlio Schoffen pelo apoio experimental durante as deposições.

Ao Prof. Daniel Lorscheitter Baptista pela disponibilidade e gentileza na realização das evaporações de Au.

Ao Prof. Marcos Vasconcellos pelas valiosas sugestões.

À equipe do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

À FAPERGS pelo apoio financeiro.

A todos os professores que contribuíram em minha formação, em especial ao Prof. Henri Ivanov Boudinov e à Profa. Raquel Giulian pela disponibilidade em participarem da banca avaliadora.

Por fim, agradeço ao universo por me permitir seguir este caminho!

A complexidade do universo talvez não fosse tão assustadora se parássemos para observar a nós mesmos. Nós sim somos assustadores.

RESUMO

A irradiação de sólidos com partículas energéticas como elétrons ou íons pode ser utilizada para a síntese de nanoestruturas com potencial aplicação tecnológica. Isto porque a interação entre partículas energéticas e matéria produz deslocamentos atômicos, ionizações e aquecimento, eventos que normalmente alteram a microestrutura de materiais fora do equilíbrio termodinâmico. Filmes finos são termodinamicamente instáveis e quando aquecidos apresentam aglomeração e aumento da espessura em um processo denominado desmolhamento (*dewetting*). O *dewetting* ocorre no sentido de minimização da energia livre de superfície e ocorre através de mecanismos de difusão atômica de superfície, de forma a diminuir a relação área/volume do sistema. Neste trabalho, filmes finos de Au foram irradiados com feixe de elétrons de 200 keV e densidade de corrente de 27 A cm^{-2} a fim de promover um processo similar ao de *dewetting* térmico. Filmes finos de SiO_2 (15 nm) e Au (5 nm, 6 nm e 10 nm) foram depositados sobre membranas de Si_3N_4 (50 nm) através de evaporação térmica e *magnetron sputtering*. As amostras foram caracterizadas por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), micro-RBS e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Micrografias adquiridas em diferentes magnificações foram processadas para determinar a área de superfície do Au e a área de interface Au/ SiO_2 . O percentual de área projetada foi relacionado às respectivas densidades areais medidas por RBS, a fim de calcular a relação área/volume de cada amostra e descobrir quais filmes seriam mais susceptíveis ao *dewetting* durante irradiação. As irradiações foram realizadas em magnificação de 600 000 vezes no microcópico eletrônico de transmissão JEOL JEM 2010, instalado no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS. Micrografias obtidas em diferentes tempos caracterizaram as mudanças microestruturais em função da fluência de elétrons. Durante a irradiação, observou-se a retração de borda e aglomeração do filme fino de Au, isto é, a diminuição da relação área/volume. Em altas fluências, os filmes de SiO_2 e Si_3N_4 foram removidos por pulverização induzida pelo feixe de elétrons, resultando em uma rede planar percolada nanométrica e suspensa de Au. O fluxo atômico de superfície para *dewetting* induzido por feixe de elétrons foi calculado em função da área projetada e perímetro obtidos das micrografias adquiridas durante a irradiação. Estes fluxos foram relacionados com as taxas de deslocamento atômico das interfaces do Au utilizando um modelo matemático em função da seção de choque de deslocamento elástica e do modelo de gota líquida. Tal metodologia permitiu estimar os valores de energia de deslocamento na superfície, $E_d = 0,94 \text{ eV}$, e energia de superfície, $\gamma = 1,22 \text{ J m}^{-2}$, do filme de Au.

Palavras-chave: *dewetting*, filmes finos de Au, irradiação com elétrons, Microscopia Eletrônica de Transmissão, Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford, micro-RBS.

ABSTRACT

Irradiation of solids with energetic particles, such as electrons or ions, can be used as a tool for the synthesis of nanostructures with potential technological applications. The irradiation may produce atomic defects, such as atomic dislocations, ionization and heating, which can change the microstructure of materials that are out of the thermodynamic equilibrium. Solid thin films are unstable in the as-deposited state, and can dewet or agglomerate when heated. This process is driven by surface energy minimization and occurs by atomic surface diffusion mechanisms. In this work, Au thin films were irradiated with an electron beam of 200 keV and a current density of 27 A cm^{-2} to induce a similar process to the thermal dewetting. Thin films of Au (5 nm, 6 nm and 10 nm) and SiO_2 (15 nm) were deposited over Si_3N_4 (50 nm) membranes using thermal evaporation and magnetron sputtering. The samples were characterized by Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), micro-RBS and Transmission Electron Microscopy (TEM). A set of TEM micrographs was processed to estimate the surface area of Au and the interface area Au/ SiO_2 . The total surfaces of the as-deposited samples were associated with the areal densities measured by RBS to give some estimation of the area/volume fraction in the system, that is, the tendency for the samples to show a dewetting process during irradiation. The irradiations were performed in a JEOL JEM 2010 electron transmission microscope at a magnification of 600.000 times. The microstructural changes during irradiation were correlated with electron fluence by sequential acquisition of TEM micrographs, at different times of the electron beam exposure. The irradiation of the Au thin films shows the retraction of the Au borders and agglomeration. At high fluences, the SiO_2 and Si_3N_4 films were removed by electron beam-induced sputtering, resulting in a suspended planar and percolated network of Au. The surface atomic flux for the electron beam-induced dewetting was measured as a function of the projected area and perimeter of the micrographs acquired during irradiation. The atomic fluxes inferred by the TEM images were associated with the atomic displacement rates at the Au interfaces using a mathematical model as a function of the elastic displacement cross-section and the liquid-drop model. This methodology allowed to estimate the atomic displacement energy on the surface, $E_d = 0.94 \text{ eV}$, and the surface energy, $\gamma = 1.22 \text{ J m}^{-2}$, of the Au thin film.

Keywords: dewetting, Au thin films, electron irradiation, Transmission Electron Microscopy, Rutherford Backscattering Spectrometry, micro-RBS.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	21
2	INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM A MATÉRIA	25
2.1	Seção de choque de deslocamento (σ_d)	26
2.2	Energia de deslocamento (E_d)	28
3	TÉCNICAS EXPERIMENTAIS	30
3.1	Deposições	30
3.1.1	Magnetron Sputtering	30
3.1.2	Evaporação térmica	31
3.2	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford	31
3.2.1	A técnica	31
3.2.2	Funcionamento do acelerador Tandetron	34
3.2.3	A linha de microfeixe	36
3.3	Microscopia Eletrônica de Transmissão	37
3.3.1	Geração de elétrons rápidos	37
3.3.2	Sistema de Lentes	38
3.3.3	Modos de operação	40
3.3.4	Contrastes	41
4	EXPERIMENTOS REALIZADOS	44
4.1	Deposições	44
4.1.1	Magnetron Sputtering	45
4.1.2	Evaporação Térmica	46
4.2	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford	48
4.2.1	RBS convencional	48
4.2.2	micro-RBS	49
4.3	Irradiações com elétrons	51
4.4	TEM e Tratamento das Imagens	52
5	RESULTADOS E DISCUSSÕES	54
5.1	Amostras como-depositadas	54
5.2	Irradiações	62
5.2.1	Determinação da energia de deslocamento na superfície (E_d) e energia de superfície do Au (γ)	68
6	CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS	75

REFERÊNCIAS 76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Processo de <i>dewetting</i> de filme fino no estado sólido mostrando formação de ilhas isoladas do material do filme [2].	21
Figura 2	– Filmes de Au de (a) 15 nm e (b) 20 nm, submetidos a tratamento térmico a 350 °C por 16 h seguido de tratamento térmico a 500 °C por 2 h e 6 h, respectivamente; (c) medida da resistência elétrica de filme fino de Au (b) de 20 nm em função do tempo de tratamento térmico a 350 °C [4].	22
Figura 3	– Sequência de micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (SEM) de filmes de Au de 10 nm de espessura submetidos à irradiação com feixe de elétrons com diferentes densidades de corrente [5].	23
Figura 4	– Diferenças na morfologia de danos causados por partículas de 1 MeV de diferentes tipos incidindo sobre níquel. Adaptado de [6].	26
Figura 5	– Seção de choque de deslocamento no Au em função da energia transferida (\bar{T}) por elétrons acelerados a 200 keV. Neste caso, a energia máxima transferida é $\hat{T} = 2,67$ eV.	28
Figura 6	– Representação esquemática de colisão elástica entre um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 e um átomo alvo de massa M_2 inicialmente em repouso. Após a colisão, o projétil e o átomo alvo ficam com velocidades e energias v_1 , E_1 e v_2 , E_2 , respectivamente. Adaptado de [13].	32
Figura 7	– Representação esquemática do sistema de detecção da linha de RBS do LII - UFRGS. No esquema, F, A, R, D representam o feixe incidente, o alvo, as partículas retroespalhadas e os detectores, respectivamente. Adaptado de [14].	34
Figura 8	– Desenho esquemático do Tandetron do LII da UFRGS mostrando linhas de feixe em operação: Particle Induced X-ray Emission (PIXE), Implantação Iônica, Nuclear Reaction Analysis (NRA), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Time of Flight (ToF) e μ -feixe (μ -PIXE e μ -RBS). Adaptado de [14].	35
Figura 9	– Ilustração mostrando componentes ópticos presentes na linha de microfex: fenda objeto, fenda imagem e quadrupolos magnéticos [20].	36
Figura 10	– Ruska e Knoll trabalhando no primeiro microscópio eletrônico de transmissão em 1930 em Berlim [22].	37
Figura 11	– Desenho esquemático mostrando um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de [23].	39

Figura 12 – Possíveis processos de interação dos elétrons com a matéria. Adaptado de [22].	39
Figura 13 – Modos de operação do microscópio eletrônico de transmissão: (A) difração de elétrons por área selecionada; (B) imagem convencional. Adaptado de [22].	41
Figura 14 – Micrografia de campo claro mostrando os contrastes de massa-espessura e difração para Au sobre SiO ₂ e Si ₃ N ₄ após 285 minutos de irradiação a 200 kV. As setas mostram as posições de cada contraste e a região sem material (buraco) onde não há espalhamento.	42
Figura 15 – Em (a) é mostrada uma amostra comercial de Si ₃ N ₄ /Si ampliada em 118 vezes; em (b) é mostrado o desenho esquemático das amostras, exibindo os filmes finos e suas dimensões (desenho fora de proporção).	44
Figura 16 – (a) Sistema de deposição AJA Orion UHV-8; (b) Porta-amostras utilizado mostrando as amostras coladas com cola prata e cola carbono.	46
Figura 17 – Em (a) é mostrado o cadinho já preso através dos parafusos ao suporte da câmara de evaporação; em (b) é mostrado um conjunto de amostras colado ao suporte que será preso na câmara de evaporação; e em (c) é mostrada a configuração final da evaporadora antes do início da evaporação.	47
Figura 18 – Porta-amostras utilizado na linha de RBS do Laboratório de Implantação Iônica. Em (a) é mostrado o porta-amostras com a amostra de Au utilizada para calibração dos detectores (destacada em azul); em (b) é mostrado um conjunto de amostras analisadas via RBS, as cores diferentes indicam diferentes espessuras de filme.	48
Figura 19 – Metodologia para obtenção da reta de calibração. Em (a) são mostrados os sinais de retroespalhamento obtidos para amostra-padrão de Au para diferentes energias de feixe; em (b) é exibida a reta de calibração obtida através da relação entre energia e canal.	49
Figura 20 – (a) Grades de cobre, cristal cintilador e lâmina de quartzo. Adaptado de [20]; (b) suporte com amostras coladas com fita carbono; (c) monitor exibindo feixe.	50
Figura 21 – Região atingida pelo feixe de He ⁺ com energia de 1,2 MeV. As duas regiões com contraste escuro e uma região sobreposta, ocorrem devido à deposição de carbono durante a medida. Foram realizadas duas medidas, onde a amostra foi deslocada e reposicionada no mesmo local.	51
Figura 22 – (a) micrografia normal; (b) micrografia com aplicação de desfoque gaussiano de sigma 2; (c) limiarização para binarizar imagem; (d) imagem binária primária; (e) imagem binária após inversão; (f) delimitação dos perímetros a partir da função de análise de partículas.	53

Figura 23 – Micrografias com magnificação de 30 000 vezes das amostras não-irradiadas (a) Au-1; (b) Au-2; (c) Au-3; (d) Au-4; (e) Au-5 e (f) Au-6.	55
Figura 24 – Micrografias com magnificação de 50 000 vezes de amostras não-irradiadas (a) Au-1; (b) Au-2; (c) Au-3; (d) Au-4; (e) Au-5 e (f) Au-6.	56
Figura 25 – Micrografias com magnificação de 100 000 vezes de amostras não-irradiadas (a) Au-1; (b) Au-2; (c) Au-3; (d) Au-4; (e) Au-5 e (f) Au-6.	57
Figura 26 – Medidas de RBS das amostras como depositadas. A intensidade dos espectros foi normalizada pelo sinal de retroespalhamento do Si contido no Si_3N_4 . A medida de RBS para a amostra Au-3 foi realizada a 2 MeV, as demais foram realizadas a 1,2 MeV.	58
Figura 27 – Em (a) são mostrados os sinais de retroespalhamento do ouro para as diferentes amostras e em b) é mostrada o sinal de retroespalhamento do Si contido no Si_3N_4 para duas diferentes energias, 1,2 MeV e 2 MeV.	59
Figura 28 – (a) Aquisição de imagem da abertura SAD com magnificação de 40 000 vezes; (b) Micrografia de amostra Au (6 nm) sput. T_{amb} com magnificação de 30 000 vezes; (c) padrão de difração obtido para região mostrada em (a).	61
Figura 29 – Micrografias obtidas via TEM antes e após irradiação-teste com magnificação de 100 000 vezes. (a ₁) Au-5 não-irradiada; (b ₁) Au-3 não-irradiada; (c ₁) Au-6 não irradiada; (a ₂) Au-5 irradiada 30 min a 120 kV; (b ₂) Au-3 irradiada 40 min a 200 kV; e (c ₂) Au-6 irradiada 40 min a 200 kV.	62
Figura 30 – (a) Áreas projetadas em função da magnificação; (b) Percentuais em função da magnificação.	63
Figura 31 – (a) Micrografia obtida via microscopia eletrônica de transmissão a 120 kV mostrando região atingida pelo feixe de íons de hélio a 1,2 MeV e suas dimensões; (b) Espectro de micro-RBS da amostra Au-6 medido a 1,2 MeV.	64
Figura 32 – Micrografias obtidas via TEM para a amostra Au-6. Aquisições das irradiações a 200 kV em (a) 0 minutos; (b) 40 minutos; (c) 130 minutos; (d) 165 minutos; (e) 225 minutos e (f) 285 minutos em magnificação de 30 000 vezes.	65
Figura 33 – Micrografias obtidas via TEM para a amostra Au-6. Aquisições das irradiações a 200 kV em (a) 0 minutos; (b) 40 minutos; (c) 130 minutos; (d) 165 minutos; (e) 225 minutos e (f) 285 minutos em magnificação de 50 000 vezes.	65
Figura 34 – Micrografias obtidas via TEM para a amostra Au-6. Aquisições das irradiações a 200 kV em (a) 0 minutos; (b) 40 minutos; (c) 130 minutos; (d) 165 minutos; (e) 225 minutos e (f) 285 minutos em magnificação de 100 000 vezes.	66

Figura 35 – (a) Aquisição de imagem da abertura SAD com magnificação de 40 000 vezes; (b) Micrografia da amostra Au-6 com magnificação de 30 000 vezes; (c) padrão de difração obtido para região mostrada em (a). . . .	67
Figura 36 – Série focal de micrografias mostrando rede suspensa de Au. Aquisições feitas em 255 minutos nas magnificações de 30 000 vezes e 50 000 vezes a 200 kV. Em (a) e (d) <i>over focus</i> ; (b) e (e) em foco e (c) e (f) <i>under focus</i>	68
Figura 37 – (a) Perímetro das nanoestruturas em função da fluência de irradiação; (b) área das nanoestruturas em função da fluência de irradiação. As curvas de ajuste em (a) e (b) foram realizadas para determinação de J_{exp}	69
Figura 38 – Ilustração mostrando rede com átomos assumindo diferentes posições em diferentes níveis de estabilidade. Átomos fracamente ligados, ou ligados em posições em que existem defeitos (E_d^1 e E_d^2) possuem energia de deslocamento inferior à de átomos no interior da rede (E_d^3) ou em posições mais estáveis.	70
Figura 39 – Ilustração mostrando as possíveis direções para deslocamento de um átomo ao sofrer colisão com um elétron.	71
Figura 40 – (a) Sobreposição dos fluxos teórico e experimental; (b) Curva do fluxo teórico em função da energia de deslocamento, que neste caso, convergiu para 0,94 eV; (c) Curva do fluxo teórico em função da energia de superfície, que neste caso, convergiu para 1,22 J m ⁻²	73

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Relação de amostras depositadas via <i>magnetron sputtering</i> e evaporação e suas respectivas espessuras.	45
Tabela 2 – Parâmetros dos alvos utilizados nas deposições via <i>magnetron sputtering</i>	46
Tabela 3 – Densidade de corrente no écran grande (j_g) e densidade de corrente que chega até a amostra (j_a) para cada amostra irradiada.	52
Tabela 4 – Valores de área projetada (região contendo ouro) e seus respectivos percentuais para amostras como-depositadas, para a magnificação de 30 000 vezes. Dados em relação à área total de 371 519 nm ²	55
Tabela 5 – Valores de área projetada (região contendo ouro) e respectivos percentuais para amostras como-depositadas, para a magnificação de 50 000 vezes. Dados em relação à área total de 133 746 nm ²).	56
Tabela 6 – Valores de área projetada (região contendo ouro) e respectivos percentuais para amostras como-depositadas, para a magnificação de 100 000 vezes. Dados em relação à área total de 33 436 nm ²).	57
Tabela 7 – Valores de densidades areais, áreas projetadas (magnificação de 50 000 vezes) e relação área/volume para as amostras. Área total de 133 746 nm ²	59
Tabela 8 – Valores das áreas projetadas antes e após irradiação (magnificação de 100 000 vezes) e relação área/volume para as amostras.	63

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ALD	Deposição de Camada Atômica (<i>Atomic Layer Deposition</i>)
CCD	Dispositivo de Carga Acoplada (<i>Charge-Coupled Device</i>)
CMM	Centro de Microscopia e Microanálise
CVD	Deposição Química em Fase de Vapor (<i>Chemical Vapor Deposition</i>)
IAD	Deposição Iônica Assistida (<i>Ion-assisted Deposition</i>)
IBS	Pulverização por Feixe de Íons (<i>Ion-beam sputtering</i>)
IF	Instituto de Física
ImageJ	(<i>Image processing and analysis in Java</i>)
LCN	Laboratório de Conformação Nanométrica
LII	Laboratório de Implantação Iônica
LμE	Laboratório de Microeletrônica
NRA	Análise por Reação Nuclear (<i>Nuclear Reaction Analysis</i>)
PIXE	Emissão de Partículas Induzidas por Raios X (<i>Particle Induced X-ray Emission</i>)
RBS	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (<i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i>)
SAD	Difração de Área Seleccionada (<i>Selected area diffraction</i>)
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura (<i>Scanning Electron Microscopy</i>)
SIMNRA	(<i>Simulation program for the analysis of NRA and ERDA</i>)
TEM	Microscopia Eletrônica de Transmissão (<i>Transmission Electron Microscopy</i>)
ToF	Tempo de Vôo (<i>Time of Flight</i>)
UFRGS	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
UHV	Ultra-alto vácuo (<i>Ultra High Vacuum</i>)
YAG	Granada de ítrio-alumínio (<i>yttrium-aluminium garnet</i>)

LISTA DE SÍMBOLOS

γ_s	Energia de superfície do substrato
T_d	Temperatura de <i>dewetting</i>
j_s	Fluxo atômico de superfície
D_s	Difusividade na superfície
Ω	Volume atômico
ν	Densidade atômica de superfície
k	Constante de Boltzmann
T	Temperatura
h	Altura da curvatura da borda
\bar{T}	Energia transferida
E_d	Energia de deslocamento
ρ	Densidade atômica
\hat{E}	Máxima energia da partícula incidente
\check{E}	Mínima energia da partícula incidente
E	Energia da partícula incidente
$\Phi(E)$	Fluxo em função da energia da partícula incidente
\hat{T}	Máxima energia transferida
\check{T}	Mínima energia transferida
$\sigma(E, \bar{T})$	Seção de choque para colisão de uma partícula com energia E que resulta numa transferência de energia T
$\nu(\bar{T})$	Número de deslocamentos causados pelo primeiro átomo colidido
j	Densidade de corrente
Γ	Frequência de saltos
P_s	Probabilidade de saltos

e	Carga fundamental do elétron
N	Taxa de deslocamentos por volume
N_C	Número de coordenação
N_{irr}	Taxa de deslocamentos por volume durante irradiação
$\sigma_d(E, \bar{T})$	Seção de choque de deslocamento
$\nu_d(E, \bar{T})$	Número de deslocamentos causados pela partícula incidente
P_d	Probabilidade de deslocamento
E_s	Energia de sublimação
θ	Ângulo de deflexão
M	Massa do núcleo do alvo
c	Velocidade da luz no vácuo
Z	Número atômico
v	Velocidade relativística do elétron
β	v/c
m_0	Massa de repouso do elétron
A	Massa atômica
S	Poder de freamento (<i>Stopping power</i>)
$d\sigma$	Seção de choque diferencial
E_0	Energia de repouso do elétron
K	Fator cinemático
θ_2	Ângulo do detector em relação ao feixe incidente
M_1	Massa atômica da partícula incidente
M_2	Massa atômica da partícula alvo
$d\Omega$	Ângulo sólido diferencial
S_0	Fator de perda de energia
A_{Au}	Área obtida do sinal de retroespalhamento do Au via RBS

θ_1	Ângulo entre a amostra e o feixe incidente
$H_{0, Si_3N_4}^{Si}$	Altura obtida do sinal de retroespalhamento do Si(Si ₃ N ₄) via RBS
ϵ	Relação de energia por canal
$\rho_{Si_3N_4}^{Si}$	Densidade do Si(Si ₃ N ₄)
i_g	Corrente no écran grande
j_g	Densidade de corrente medida em relação ao écran grande
A_g	Área do écran grande
r_g	Raio do écran grande
j_a	Densidade de corrente que chega até a amostra
A_{irr}	Área da região irradiada
J_{exp}	Fluxo experimental em função da fluência de irradiação
J_{teo}	Fluxo teórico em função da fluência de irradiação
p	Perímetro
A_{proj}	Área projetada
A_{proj}^{irr}	Área projetada de amostra irradiada
A/V	Relação área/volume
$\Delta A / \Delta \phi$	Derivada da área em relação à fluência
ϕ	Fluência

1 INTRODUÇÃO

Filmes finos são termodinamicamente instáveis e sofrem retração quando submetidos à aquecimento, como é mostrado na Figura 1. Este processo é denominado *dewetting* e é extensivamente abordado na literatura [1, 2].

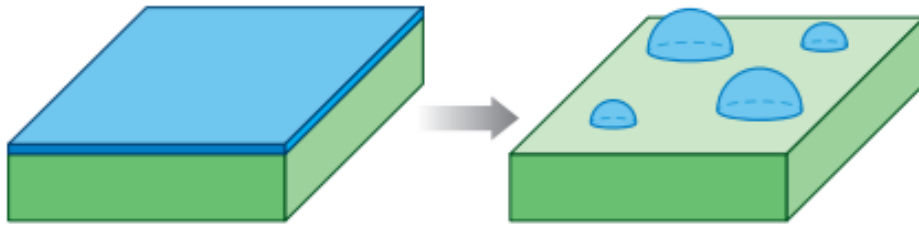


Figura 1 – Processo de *dewetting* de filme fino no estado sólido mostrando formação de ilhas isoladas do material do filme [2].

O *dewetting* ocorre devido à necessidade de minimização da energia livre do sistema, então, o filme tende a aglomerar para adquirir formas que minimizem a sua área total de superfície em busca de uma estrutura mais estável. Como a esfera tem a menor razão área/volume, é a forma mais estável conhecida, porém, a presença de forças externas que competem com a tendência de *dewetting* acaba gerando estruturas com geometrias de formatos irregulares. Ao serem aquecidos, os filmes finos tendem a aglomerar, obtendo geometria final de ilhas e nanopartículas esféricas ou de formato diverso.

A maioria dos filmes finos se apresenta em um estado instável ou metaestável e ao aquecê-los a uma temperatura conhecida como temperatura de *dewetting*, T_d , que é geralmente menor que a temperatura de fusão do material, acabam sofrendo *dewetting* espontâneo. A microestrutura final do sistema depende da temperatura, tempo de aquecimento, espessura do filme e energias de superfície dos materiais que compõem o sistema.

Na primeira etapa de *dewetting*, as interfaces do material nos buracos apresentam retração, causando aumento da espessura do filme até o momento em que buracos adjacentes se juntam, normalmente formando redes percoladas, estruturas alongadas e ilhas isoladas, cujo tamanho médio depende da espessura inicial do filme [3].

O *dewetting* atua como mecanismo de degradação de filmes finos para aplicações eletrônicas, magnéticas e ópticas, impondo um limite superior à exposição térmica dos dispositivos [1]. Uma série de pesquisas tem sido feita para investigar este processo em semicondutores e em contatos metálicos, pois o *dewetting* se torna um critério limitante

para a miniaturização de dispositivos microeletrônicos, principalmente quando há aumento da densidade de potência durante operação. Por outro lado, permite a criação de nanoestruturas interligadas e nanopartículas, o que o torna desejável na confecção de dispositivos eletrônicos, fotônicos, etc.

O mecanismo mais investigado de *dewetting* é o termicamente induzido, onde o fluxo atômico, j_s [2], é dado por

$$j_s = \frac{8D_s\Omega\gamma_s\nu}{\pi kT} \frac{1}{h^2}, \quad (1.1)$$

onde, D_s é a difusividade na superfície, Ω é o volume atômico do material que sofre retração, γ_s é a energia de superfície do substrato, ν é a densidade atômica de superfície, k é a constante de Boltzmann, T é a temperatura e h é a altura da curvatura da borda.

O *dewetting* de filmes finos tem sido recentemente explorado para o estudo de variações de resistividade em filmes de Ag, Au e Cu, obtidas em função da taxa de deposição e tratamentos térmicos. No limite de percolação, nanoestruturas metálicas podem apresentar altas taxas de variação na resistividade elétrica, o que pode ser aplicado no desenvolvimento de dispositivos microeletrônicos como células de memória, limitadores de corrente e eletrodos transparentes [4]. A Figura 2 mostra uma sequência de micrografias de filmes de Au de diferentes espessuras submetidos a tratamentos térmicos e a medida da resistência elétrica em função do tempo de tratamento térmico. A formação de nanopartículas e estruturas percoladas em filmes finos de Au já foi obtida alternativamente através de *dewetting* induzido por feixe de elétrons, como mostrado na Figura 3, e laser pulsado.

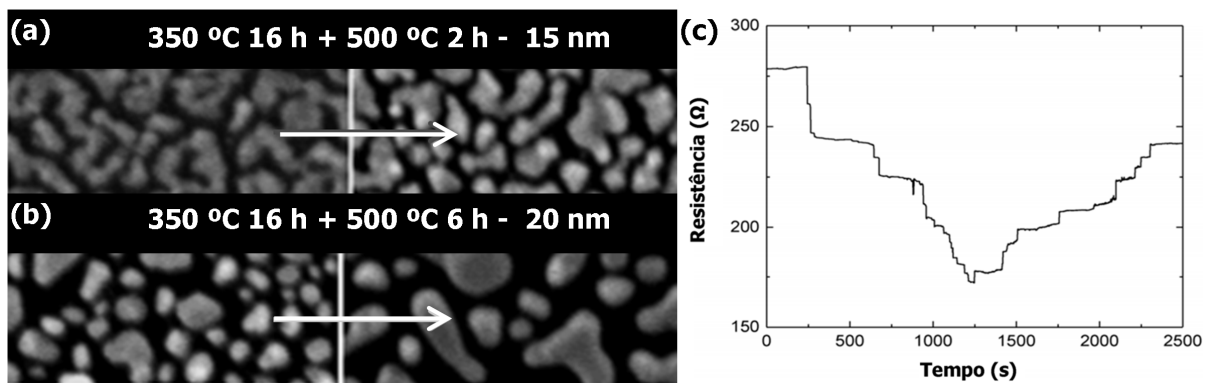


Figura 2 – Filmes de Au de (a) 15 nm e (b) 20 nm, submetidos a tratamento térmico a 350 °C por 16 h seguido de tratamento térmico a 500 °C por 2 h e 6 h, respectivamente; (c) medida da resistência elétrica de filme fino de Au (b) de 20 nm em função do tempo de tratamento térmico a 350 °C [4].

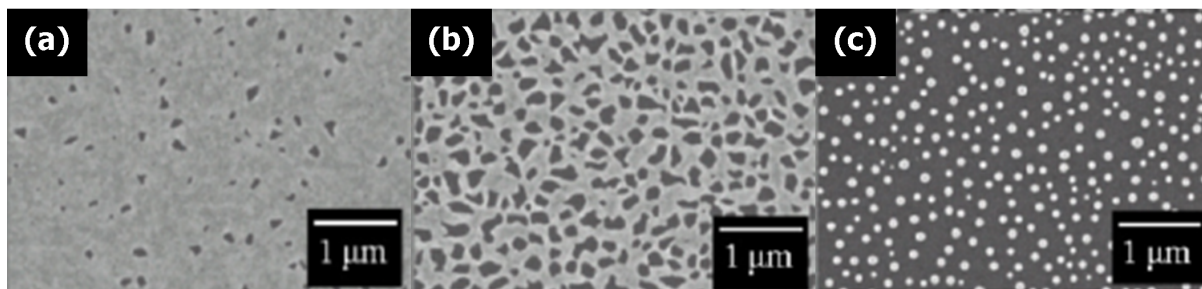


Figura 3 – Sequência de micrografias obtidas via microscopia eletrônica de varredura (SEM) de filmes de Au de 10 nm de espessura submetidos à irradiação com feixe de elétrons com diferentes densidades de corrente [5].

Quando a retração dos filmes finos é controlada, há uma etapa intermediária à formação de uma rede percolada. O estudo das propriedades físicas em nanoestruturas próximas ao limite de percolação (*percolation threshold*), é um tema atual devido às aplicações em nanotecnologia, principalmente em fenômenos de transporte em regimes não-lineares.

Contudo, estudos recentes mostram que é possível chegar a resultados semelhantes de *dewetting* utilizando irradiação com partículas energéticas ou aliando a irradiação com partículas energéticas ao processo termicamente induzido. Elétrons e íons, quando acelerados contra um material alvo, interagem com a matéria através de espalhamentos elásticos ou inelásticos que podem levar a modificações estruturais devido à criação de defeitos e conseqüentemente gerar deslocamentos atômicos.

Para ocorrer o fluxo mostrado na Equação 1.1, são necessários saltos atômicos na superfície, que no caso são termicamente induzidos. De outro modo, é possível induzir saltos atômicos através da interação entre as partículas aceleradas e os átomos na superfície de um filme fino [3]. A partícula transfere energia ao sistema que está fora de equilíbrio termodinâmico, e desta forma, a energia é convertida em deslocamentos atômicos.

A irradiação de sólidos com partículas energéticas como elétrons ou íons produz defeitos que alteram a microestrutura do material irradiado e pode ser utilizada para o estudo do *dewetting* com ou sem aquecimento no sentido de produzir nanoestruturas com potencial aplicação tecnológica.

Os deslocamentos atômicos responsáveis pelas mudanças microestruturais só poderão ocorrer se a energia transferida pelo elétron for maior que a barreira de potencial dos átomos nos filmes finos no ambiente de irradiação, sendo que a taxa de transferência destas energias pode ser determinada pela seção de choque de deslocamento elástico [3]. Utilizando métodos matemáticos, é possível, através de medidas de área projetada e perímetro, obtidas por meio de processamento das micrografias adquiridas durante irradiação, estimar o fluxo atômico de superfície e compará-lo ao fluxo atômico teórico, que leva em

consideração as probabilidades de deslocamento atômico. Interfaces de maior curvatura apresentam átomos menos coesos em relação a interfaces planas [3] devido à ligações quebradas e deformações da barreira de potencial, o que faz com que a probabilidade de deslocamento nesses locais seja maior, pois é necessário transferir energias menores para deslocar um átomo.

No presente trabalho, são mostrados resultados de *dewetting* de filmes finos de Au induzido por irradiação com feixe de elétrons. As irradiações com elétrons foram realizadas nos microscópios eletrônicos de transmissão disponíveis no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As amostras foram caracterizadas por meio de Microscopia Eletrônica de Transmissão nos microscópios disponíveis no CMM da UFRGS e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS), realizada nas linhas de RBS e micro-RBS do Laboratório de Implantação Iônica (LII) do Instituto de Física (IF) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS). As modificações estruturais foram quantificadas utilizando processamento de imagens aliado a ajustes de mínimos erros quadráticos, tal metodologia permitiu estimar a energia de deslocamento na superfície e energia de superfície do Au.

2 INTERAÇÃO DE ELÉTRONS COM A MATÉRIA

Ao interagirem com um sólido, partículas energéticas, isto é, elétrons, nêutrons, prótons e íons, podem causar deslocamentos atômicos, ionizações, aquecimento, excitações eletrônicas, etc. Estas interações podem produzir modificação da microestrutura do material alvo, como geração de vacâncias e átomos intersticiais, defeitos estendidos como discordâncias e falhas de empilhamento, reações químicas, separação de fases, perda de massa, etc [6, 7]. A produção dessas modificações depende da energia do feixe, fluência, carga, massa da partícula incidente, massa dos átomos do alvo e propriedades físico-químicas do material alvo.

As interações podem ser elásticas ou inelásticas. Interações inelásticas normalmente causam degradação química e aquecimento. Para metais irradiados com elétrons com energias entre 120 e 200 kV, os danos causados por interações inelásticas podem ser desprezados [7, 8]. Na interação elástica há conservação de energia e *momentum*, portanto, o átomo do alvo é deslocado balisticamente. O deslocamento de um átomo ocorre quando a energia transferida a ele por meio da colisão, \bar{T} , é maior que sua energia de deslocamento, E_d , que depende do estado de ligação química do átomo do material alvo [6, 7, 8]. A taxa de deslocamentos por volume durante irradiação é dada pela Equação 2.1 [6]:

$$N = \rho \int_{\hat{E}}^{\check{E}} \int_{\hat{T}}^{\check{T}} \Phi(E) \sigma(E, \bar{T}) \nu(\bar{T}) d\bar{T} dE, \quad (2.1)$$

onde, ρ é a densidade atômica, \hat{E} e \check{E} são, respectivamente, a máxima e a mínima energia da partícula incidente, $\Phi(E)$ é o fluxo em função da energia do feixe incidente, \hat{T} e \check{T} são a máxima e a mínima energia transferida por uma partícula com energia E , $\sigma(E, \bar{T})$ é a seção de choque para a colisão de uma partícula com energia E que resulta na transferência de uma energia \bar{T} e $\nu(\bar{T})$ é o número de deslocamentos causados pelo primeiro átomo colidido.

No caso de microscópios eletrônicos de transmissão, o feixe é quase monoenergético e portanto, a parte da Equação 2.1 que é integrada da energia mínima até máxima da partícula incidente pode ser eliminada. Logo, pode-se considerar o fluxo, $\Phi(E)$ independente da energia da partícula incidente e representá-lo pela Equação 2.2,

$$\Phi = \frac{j_a}{e}, \quad (2.2)$$

onde, j_a é a densidade de corrente que chega até a amostra e e é a carga fundamental do elétron.

Ao interagirem com a matéria, elétrons causam apenas um deslocamento. Na Figura 4 são mostradas as diferenças na morfologia de danos causados por partículas de 1 MeV de diferentes tipos quando são incididas sobre metal. Observa-se que elétrons formam somente um par de Frenkel, enquanto prótons e íons leves podem formar pequenos aglomerados de pares de Frenkel e íons pesados e nêutrons geram grandes aglomerados.

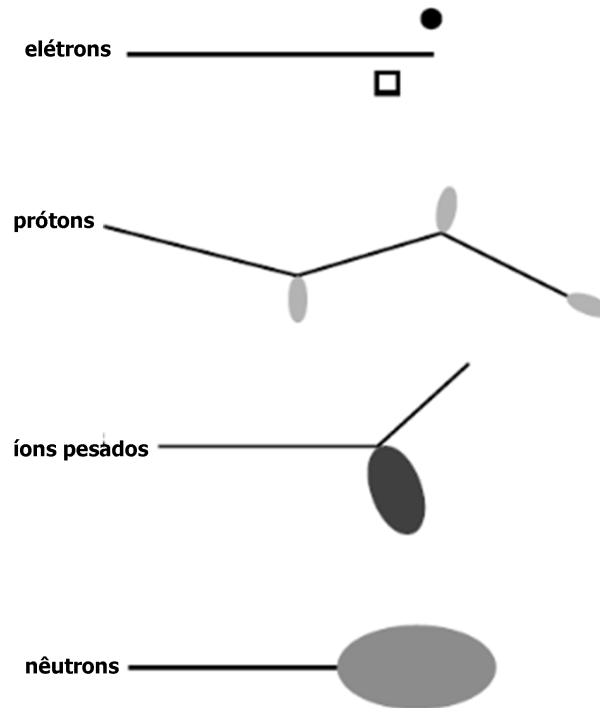


Figura 4 – Diferenças na morfologia de danos causados por partículas de 1 MeV de diferentes tipos incidindo sobre níquel. Adaptado de [6].

Então, no caso dos elétrons, podemos escrever $\nu(\bar{T}) = 1$ e podemos reescrever a Equação 2.1 como:

$$N_{irr} = \frac{j}{e} \rho \sigma_d(E, \bar{T}) \nu_d(E, \bar{T}) \quad (2.3)$$

Onde, E é a energia do feixe incidente, $\sigma_d(E, \bar{T})$ é a seção de choque de deslocamento e $\nu_d(E, \bar{T})$ é o número de deslocamentos causados pela partícula incidente.

2.1 Seção de choque de deslocamento (σ_d)

Quando elétrons incidem sobre um material, podem sofrer interação com os elétrons do alvo ou com seu núcleo devido às forças coulombianas. Contudo, devido à sua pequena massa, sua probabilidade de interação é muito pequena, e quanto mais espesso o alvo, maior a probabilidade de que os elétrons incidentes sejam espalhados pois há um maior número de centros espalhadores. Na Microscopia Eletrônica de Transmissão, os alvos (amostras) tendem a ter espessuras da ordem de 100 nm, ou seja, o livre caminho médio

dos elétrons é superior a espessura das amostras, o que faz com que eles interajam apenas uma vez, com baixa probabilidade de espalhamentos secundários.

A interação dos elétrons com a matéria pode ser elástica ou inelástica. A interação elástica ocorre com conservação de *momentum* e energia e corresponde às interações do elétron com o núcleo do átomo alvo. Neste tipo de interação podem ocorrer deslocamentos de átomos, surgimento de pares de Frenkel e ejeção de material do alvo, por exemplo. A interação inelástica ocorre sem conservação de *momentum* e energia e portanto pode haver dissipação de energia através de catodoluminescência, emissão de elétrons Auger, emissão de elétrons secundários, emissão radiativa, etc. Este tipo de interação corresponde às interações entre o elétron incidente e os elétrons do átomo alvo e pode gerar aquecimento da amostra, danos estruturais através de radiólise, ejeção de material, carregamento eletrostático e contaminação por hidrocarbonetos [3]. A seção de choque para espalhamentos inelásticos, ou seja, a probabilidade de que eles ocorram, diminui com o aumento da energia da partícula e aumenta com o aumento do número atômico do alvo [9].

Através da conservação de *momentum* e de energia, é possível estimar a energia transferida ao núcleo (\bar{T}) durante uma interação elástica (elétron-núcleo). A energia transferida é dependente do ângulo de deflexão do elétron (θ), da massa do núcleo (M), da energia do elétron incidente (E) e da energia de repouso do elétron (E_0), como é mostrado na Equação 2.4.

$$\bar{T} = \frac{2E(E + 2E_0)}{Mc^2} \sin^2(\theta/2) \quad (2.4)$$

Existe uma máxima energia transferida, \hat{T} , quando $\theta = 180^\circ$ (incidência frontal) e uma mínima energia transferida, \check{T} , quando $\theta = 0^\circ$. Os átomos mais leves possuem maior valor de energia máxima transferida para cada energia de irradiação. Logo, diferentes átomos em materiais compostos poderão apresentar comportamento distinto durante deslocamentos balísticos, principalmente quando o número atômico destes átomos difere significativamente [9]. A seção de choque de deslocamento para elétrons acelerados contra elementos pesados ($Z > 28$) é melhor descrita pelo modelo de Rutherford [10], Equação 2.5.

$$\sigma_d = \pi \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} Z^2 r_0^2 \left[\frac{\hat{T}}{\bar{T}} - 1 \right], \quad (2.5)$$

onde, $r_0 = (4\pi\epsilon_0)^{-1}(e^2/M_0c^2) = 2,81794$ fm é o raio clássico do elétron [10], Z é o número atômico do átomo alvo, $\beta = v/c$ é uma constante relativística (v é a velocidade relativística do elétron e c é a velocidade da luz). A Figura 5 apresenta os valores de σ_d obtidos para elétrons acelerados a 200 keV quando espalhados em átomos de Au. Neste caso, a energia máxima transferida é $\hat{T} = 2,67$ eV.

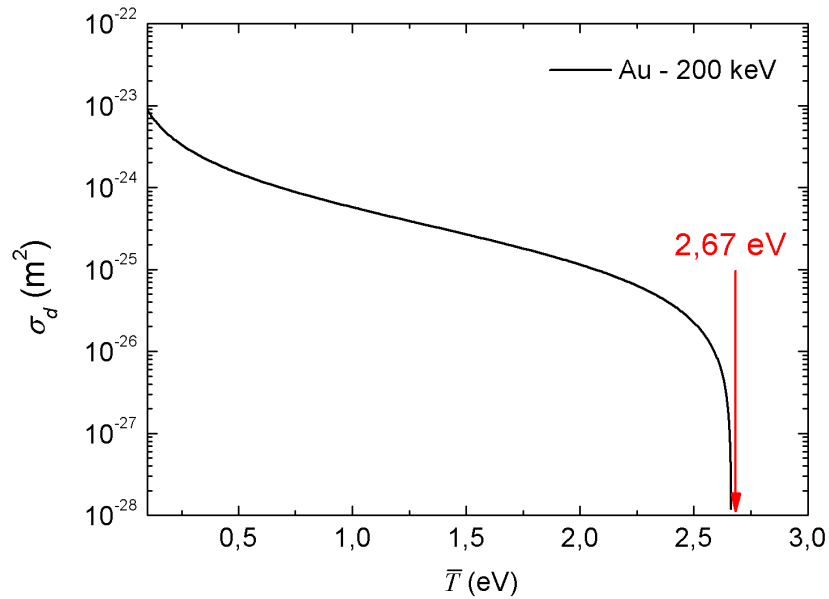


Figura 5 – Seção de choque de deslocamento no Au em função da energia transferida (\bar{T}) por elétrons acelerados a 200 keV. Neste caso, a energia máxima transferida é $\hat{T} = 2,67$ eV.

2.2 Energia de deslocamento (E_d)

A energia de deslocamento é definida como a energia mínima necessária para que um átomo seja movido de sua posição de equilíbrio na rede. A magnitude de E_d é dependente da estrutura cristalográfica da rede, da direção de incidência do primeiro átomo colidido, da energia térmica do átomo na rede, etc [6].

O modelo mais simples para a probabilidade de deslocamento, P_d , considera as seguintes condições:

$$P_d = \begin{cases} 0, & \text{se } \bar{T} < E_d \\ 1, & \text{se } \bar{T} > E_d \end{cases} \quad (2.6)$$

Incidindo partículas cujas energias sejam inferiores à energia de deslocamento do átomo do material alvo, não é provocado deslocamento. Os átomos atingidos sofrem vibrações e a energia transferida é emitida na forma de calor. Logo, para ser deslocado, o átomo necessita vencer uma barreira de potencial que não é uniforme para materiais cristalinos [6].

Ao pensar em deslocamento atômico, intuitivamente se pensa em energia de ligação. Para que um átomo seja deslocado, deve haver rompimento de suas ligações químicas e deformação elástica local da rede. Pelo critério de Seitz [6], a energia de deslocamento no interior de um sólido pode ser escrita em função da energia de sublimação, E_s , como

$E_d \approx [4, 5]E_s$, resultando em energias de deslocamento entre 20 e 35 eV em geral, para metais. Outros materiais podem apresentar valores maiores ou menores de energia de deslocamento. Essa variação ocorre devido ao tipo de ligação do átomo e também à presença de defeitos na rede. O fluxo atômico para *dewetting* é um fluxo de superfície, onde a barreira de potencial para os saltos atômicos é substancialmente menor, neste caso, $E_d < 1,0$ eV [10].

3 TÉCNICAS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são apresentados os conceitos básicos das técnicas experimentais utilizadas neste trabalho. Realizou-se a deposição dos filmes finos por meio das técnicas de *magnetron sputtering* e evaporação. Os filmes como-depositados foram caracterizados por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Após serem caracterizados, os filmes foram submetidos à irradiação com elétrons a diferentes fluências e uma nova caracterização foi feita através de Microscopia Eletrônica de Transmissão. As imagens adquiridas foram tratadas a fim de obter dados que pudessem ser comparados à dados já existentes na literatura.

3.1 Deposições

Filmes finos são estruturas tridimensionais cuja terceira dimensão, sua espessura, varia de nanômetros a poucos micrômetros. A deposição de filmes finos pode ser feita através de métodos físicos ou químicos. Os métodos químicos se dividem em métodos de fase líquida (processo SOL-GEL, *spin-coating*, *dip-coating*, etc) e de fase gasosa (*Chemical Vapor Deposition* - CVD e *Atomic Layer Deposition* - ALD). Deposições físicas compreendem à sublimação de um material, que em desequilíbrio térmico, se deposita sobre um substrato. Deposições físicas podem ser realizadas através de evaporação térmica, *e-Beam*, *Ion-assisted Deposition* (IAD), *Ion-Beam Sputtering* (IBS) e *magnetron sputtering*, por exemplo.

3.1.1 Magnetron Sputtering

Sputtering, ou desbastamento iônico é um processo físico que ocorre quando partículas incidem sobre um material alvo e devido às suas energias serem superiores à energia de ligação dos átomos da rede desse material, acabam causando a ejeção dos átomos do mesmo. O *magnetron sputtering* consiste em um tipo de *sputtering* no qual se utilizam *magnetrons*, dispositivos geralmente operados em modo diodo, que através de campo magnético, desviam a trajetória de partículas. O desvio da trajetória pode ocasionar aumento do livre caminho médio da partícula, possibilitando um aumento na taxa de *sputtering*, permitindo deposições mais rápidas.

De maneira geral, um alvo do material que se deseja depositar é conectado a uma fonte, que pode ser de corrente contínua ou de radiofrequência, e em sua direção oposta é colocado o substrato no qual se deseja realizar a deposição, aterrado. Uma fonte de corrente contínua é utilizada quando se deseja depositar materiais condutores, para isolantes se utiliza fonte de radiofrequência. Ao preencher uma câmara com um gás, que

pode ser argônio, nitrogênio ou oxigênio, por exemplo, e aplicar uma diferença de potencial entre o cátodo (alvo) e o ânodo (substrato), o gás sofre ionização gerando um plasma que acaba sendo acelerado contra o alvo, fazendo com que átomos ou aglomerados de átomos sejam ejetados devido à transferência de *momentum*. Os átomos/aglomerados ejetados acabam se depositando sobre as paredes da câmara e o substrato, formando os filmes.

3.1.2 Evaporação térmica

O processo de deposição de filmes finos por evaporação consiste em aquecer o material que se quer depositar em um cadinho de material refratário. Um material em forma sólida ou líquida só sofre sublimação caso seja fornecida energia para sua transformação, que neste caso, ocorre por aquecimento resistivo, através da passagem de corrente elétrica a baixas tensões (efeito Joule). Quando o material no interior do cadinho começa a evaporar, podemos dizer que o material sólido está em equilíbrio com a forma de vapor [11, 12].

Para que o livre caminho médio das moléculas seja grande o suficiente para que elas atinjam o substrato no qual se deseja que sejam depositadas, é necessária a utilização de alto vácuo. As moléculas de material que se soltam devido ao aquecimento acabam se acumulando sobre o substrato, que está a uma temperatura mais baixa, gerando filmes.

3.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

3.2.1 A técnica

A técnica de Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) é uma técnica de análise superficial de sólidos, não-destrutiva, baseada no princípio do espalhamento elástico. Quando um projétil de massa M_1 , com velocidade v_0 e energia E_0 incide sobre o átomo de um material alvo, de massa M_2 , ele pode sofrer espalhamento elástico, e, neste caso, um projétil de massa M_1 com velocidade v_1 e energia E_1 é retroespalhado, como mostrado na Figura 6.

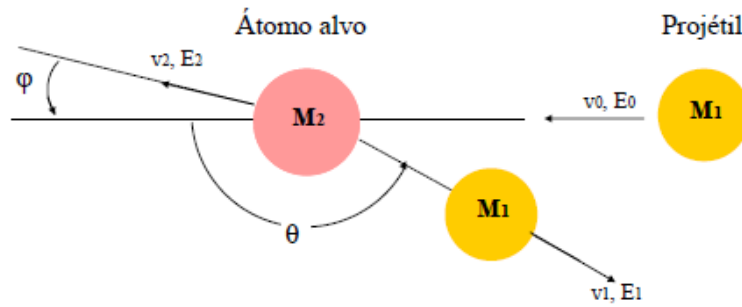


Figura 6 – Representação esquemática de colisão elástica entre um projétil de massa M_1 , velocidade v_0 e energia E_0 e um átomo alvo de massa M_2 inicialmente em repouso. Após a colisão, o projétil e o átomo alvo ficam com velocidades e energias v_1 , E_1 e v_2 , E_2 , respectivamente. Adaptado de [13].

Como no espalhamento elástico (colisão binária) a energia e o *momentum* são conservados, é possível determinar a composição do material alvo através da energia dos projéteis retroespalhados. No processo de espalhamento elástico, a razão entre a energia do projétil antes e após a colisão elástica é definida como fator cinemático, K . O fator cinemático pode ser obtido através da Equação 3.1.

$$K = 1 - \left[\frac{2M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} \right] (1 - \cos \theta_2) \quad (3.1)$$

Onde, θ_2 é o ângulo do detector em relação ao feixe incidente, M_1 é a massa atômica do projétil incidente e M_2 é a massa atômica do átomo do material alvo.

É necessário que a massa da partícula alvo seja maior que a massa da partícula incidente, caso contrário, ao colidir, a partícula incidente transfere toda a energia para o alvo e portanto, não há detecção de partículas retroespalhadas. A probabilidade de detecção das partículas retroespalhadas é definida pelas seções de choque de espalhamento dos átomos do material alvo. Na Equação 3.2, temos a seção de choque de espalhamento diferencial ($d\sigma$), que fornece o número de partículas espalhadas por um ângulo sólido ($d\Omega$), por unidade de tempo.

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left(\frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta_2} \frac{\{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta_2)^2]^{1/2} + \cos \theta_2\}^2}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta_2)^2]^{1/2}} \quad (3.2)$$

Onde, E é a energia da partícula incidente imediatamente antes do espalhamento (em MeV), e^2 é a carga do elétron ($1,4398 \cdot 10^{-13}$ MeV · cm), Z_1 é o número atômico da partícula incidente e Z_2 é o número atômico do átomo alvo. Quanto maior a massa do átomo alvo, maior a sua seção de choque de espalhamento e maior a probabilidade de que ele seja detectado. Elementos de baixo número atômico, como hidrogênio e hélio, por exemplo, não são detectados por possuírem baixas seções de choque de espalhamento.

Ao incidir sobre o alvo, o projétil penetra no material e vai perdendo energia cinética ao longo do percurso e desacelerando. Esta perda de energia se deve às interações do íon incidente com elétrons e núcleos do alvo. A quantidade de energia perdida por distância percorrida depende do projétil incidente, da densidade e composição do alvo e da velocidade [13]. Embora a mesma quantidade de energia seja depositada em um material cujos átomos estejam mais próximos e em um material em que os átomos estejam mais distantes, a perda de energia será maior no material cujos átomos estão mais próximos. Isso acontece porque a quantidade de energia depositada é perdida em uma distância menor. O fator de perda de energia, $[S(E)]$, pode ser calculado através da relação entre a perda de energia, o fator cinemático e os ângulos entre a amostra e o feixe incidente e a partícula retroespalhada, como mostra a Equação 3.3.

$$[S(E)] = \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_E + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E}, \quad (3.3)$$

onde, θ_1 é o ângulo entre a amostra e o feixe incidente, θ_2 é o ângulo entre a amostra e a partícula retroespalhada, dE/dx é a perda de energia, E é a energia e K é o fator cinemático.

A técnica de RBS permite estimar a concentração de um determinado elemento contido na amostra. Neste trabalho, a densidade areal, isto é, o número de átomos de um determinado elemento em uma determinada área foi calculada através da Equação 3.4, que consiste de uma aproximação de impureza.

$$(Nt)_{Au} = (A_{Au}/H_{0,Si_3N_4}^{Si})(\sigma_{Si}/\sigma_{Au})(\epsilon/[S_0])\rho_{Si_3N_4}^{Si}, \quad (3.4)$$

onde, $(Nt)_{Au}$ é a densidade areal do ouro contido na superfície da amostra, A_{Au} é a área do sinal de retroespalhamento de ouro obtida no espectro de RBS, $H_{0,Si_3N_4}^{Si}$ é a altura do sinal de retroespalhamento do Si contido no Si_3N_4 obtida pelo espectro de RBS, σ é a seção de choque de espalhamento, ϵ é a relação de energia por canal obtida pela reta de calibração do espectro de RBS, $[S_0]$ é o fator de perda de energia e $\rho_{Si_3N_4}^{Si}$ é a densidade de Si contido no Si_3N_4 . No caso de um filme fino contínuo, é possível estimar a espessura do filme utilizando a Equação 3.4 e a densidade do material que constitui o filme.

Na Figura 7 é mostrado o sistema de detecção da linha de RBS do LII da UFRGS, que é composto por dois detectores em ângulos de -165° e 165° .

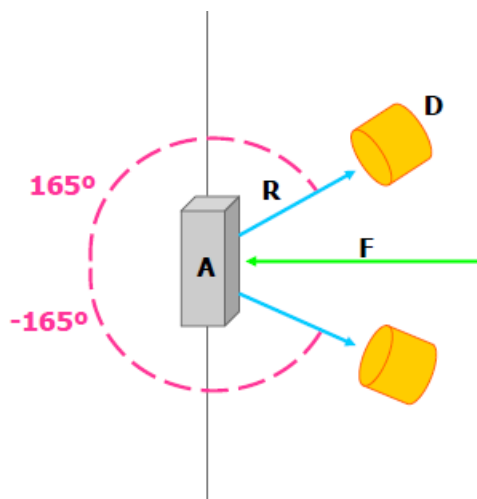


Figura 7 – Representação esquemática do sistema de detecção da linha de RBS do LII - UFRGS. No esquema, F, A, R, D representam o feixe incidente, o alvo, as partículas retroespalhadas e os detectores, respectivamente. Adaptado de [14].

A detecção das partículas retroespalhadas durante colisões na técnica de RBS é feita com detectores semicondutores de barreira de superfície. O detector de barreira de superfície consiste em uma junção P-N, na qual, ao aplicar uma diferença de potencial, cria-se uma zona de depleção e desta forma, através de um campo elétrico, as cargas são separadas e coletadas. Após a coleta, são amplificadas e transmitidas a um computador.

3.2.2 Funcionamento do acelerador Tandetron

Existem dois tipos de aceleradores de íons, classificados devido à disposição geométrica dos campos eletromagnéticos responsáveis pela aceleração das partículas: cíclicos e lineares [15]. O Laboratório de Implantação Iônica (LII) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) possui um acelerador Tandetron (High Voltage Engineering Europa), do tipo linear, equipado com fontes de íons dos tipos *sputtering* e *duoplasmatron*, com 3 MV de tensão máxima no terminal e várias estações experimentais de linhas distintas, incluindo a de microfeixe [16]. A fonte do tipo *duoplasmatron* consiste de um gás que sofre ionização através de campos magnéticos na faixa de radiofrequência. A fonte do tipo *sputtering* consiste de um alvo sólido de TiH que quando irradiado com íons de Cs^+ libera partículas que capturam elétrons e produzem íons negativos de hidrogênio por transferência de *momentum* [16, 17]. Na Figura 8, é mostrado um esquema simplificado do acelerador Tandetron.

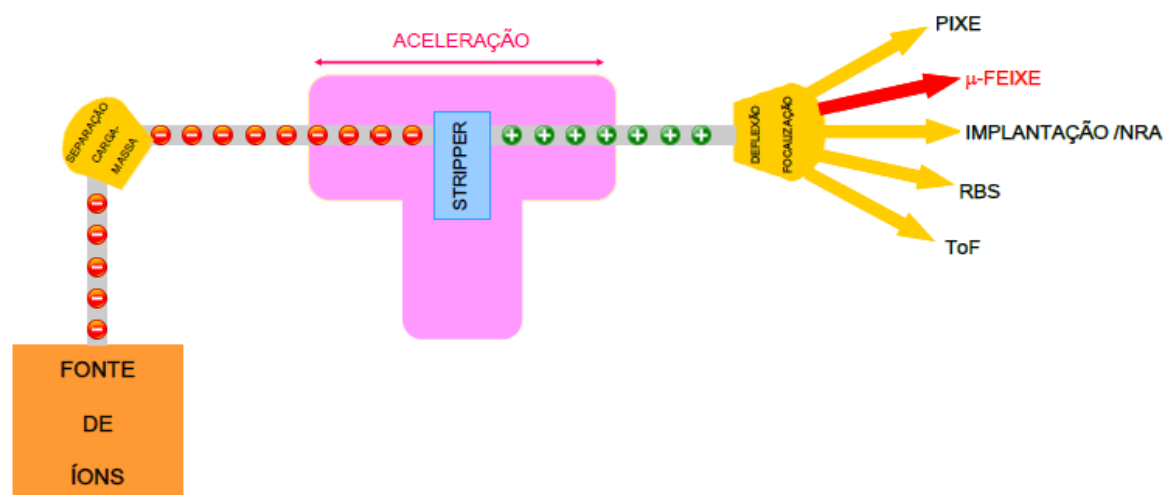


Figura 8 – Desenho esquemático do Tandetron do LII da UFRGS mostrando linhas de feixe em operação: Particle Induced X-ray Emission (PIXE), Implantação Iônica, Nuclear Reaction Analysis (NRA), Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS), Time of Flight (ToF) e μ -feixe (μ -PIXE e μ -RBS). Adaptado de [14].

O acelerador Tandetron da UFRGS exige que se trabalhe com íons negativos, pois a tensão em seu interior é positiva. Devido a tensão ser positiva no acelerador, é necessário fazer com que o elemento que se deseja acelerar fique com um elétron sobrando. Para que isso seja possível, utiliza-se um canal de troca de carga de lítio, em que o lítio é aquecido até evaporar e então colocado em contato com o elemento. Quando o fluxo do elemento desejado passa, perpendicularmente a ele, passa um fluxo de lítio. O lítio é um metal alcalino com tendência a doar elétrons. Nem todos os átomos do elemento recebem elétrons, porém, os que recebem se tornam íons. Uma vez que os íons negativos foram formados, aplica-se uma tensão positiva, fazendo com que eles sejam direcionados a um eletroímã, que através de seu campo magnético gera uma mudança de trajetória por meio de uma seleção carga-massa. Esse procedimento tem o objetivo de impedir a passagem de outros gases. Após a curva a 90° , os íons são direcionados a um tanque contendo um gás isolante elétrico, (SF_6 - hexafluoreto de enxofre), que possui constante dielétrica muito alta, e portanto, permite que a tensão aplicada vá até 3 MV. Esse gás é mantido à baixas pressões, da ordem de 10^{-8} mbar.

No acelerador utilizado, a geração de tensão é feita eletronicamente, através de pares de diodos e capacitores. Os diodos, por serem polarizados, permitem a passagem de corrente em somente um sentido e impedem que a corrente retorne, e os capacitores armazenam a carga gerada. Esse processo permite que a tensão suba até o valor desejado.

No meio do cubo (mostrado em T na Figura 8) é aplicada a alta tensão e os íons negativos entram em contato com um fluxo de nitrogênio (*stripper*) perpendicular

às suas trajetórias. Esse fluxo tem a função de arrancar elétrons dos íons negativos (região de operação entre 10 e 30 keV [18]). A tensão positiva faz com que os íons sejam acelerados (ganhem energia cinética através da repulsão) por mais 1,5 milhão de Volts. Esses íons, agora positivos, são encaminhados até outro eletroimã, que os direciona até a linha desejada. Para obter o vácuo adequado, é utilizada uma bomba primária, do tipo rotativa de palheta, que baixa a pressão atmosférica no interior do acelerador para $\approx 10^{-2}$ mbar. Após o bombeamento primário, realiza-se o bombeamento secundário com uma bomba do tipo turbomolecular, que leva à uma pressão entre 10^{-6} e 10^{-8} mbar.

3.2.3 A linha de microfexa

A linha de microfexa de íons consiste na geração de feixes de íons com dimensão de micrômetros. A diminuição da dimensão do feixe é possível graças a um sistema de fendas que possibilita a demagnificação do feixe e sua focalização. A demagnificação do feixe é conseguida por meio de um conjunto de duas fendas, a fenda objeto e a fenda imagem. A fenda objeto reduz o tamanho do feixe de milímetros para micrômetros. A fenda imagem reduz a divergência do feixe para que ele possa ir para o sistema de focalização.

O sistema de focalização reduz ainda mais o feixe e o concentra em um plano focal [17, 19]. Este sistema consiste de três lentes cilíndricas compostas por quadrupolos magnéticos. A função dos quadrupolos magnéticos é evitar a entrada de feixes muito divergentes de modo a reduzir aberrações ópticas [20, 21]. Na Figura 9 são exibidos os componentes ópticos existentes na linha de micro-fexa.

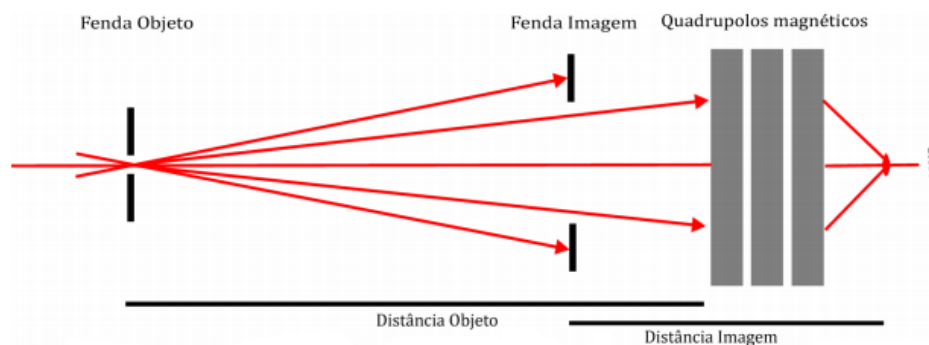


Figura 9 – Ilustração mostrando componentes ópticos presentes na linha de microfexa: fenda objeto, fenda imagem e quadrupolos magnéticos [20].

Para se obter grandes demagnificações, a distância entre as fendas objeto e imagem deve ser entre 5 e 10 m. Para varrer a superfície da amostra, são utilizadas placas magnéticas ou eletrostáticas antes ou depois dos quadrupolos [20].

3.3 Microscopia Eletrônica de Transmissão

O termo “microscópio eletrônico” surgiu em 1932, quando Ruska e Knoll começaram a desenvolver o primeiro microscópio eletrônico de transmissão, mostrado na Figura 10, o que rendeu o Prêmio Nobel de Física a Ruska, em 1986. Os primeiros microscópios eletrônicos de transmissão comerciais começaram a ser produzidos em 1970, evoluindo com o passar dos anos através de melhorias em sistemas de lentes, filamentos e corretores de aberrações.



Figura 10 – Ruska e Knoll trabalhando no primeiro microscópio eletrônico de transmissão em 1930 em Berlim [22].

A microscopia eletrônica de transmissão é uma técnica de análise e caracterização detalhada da morfologia e da microestrutura de materiais sólidos [9] que se utiliza da interação de elétrons rápidos com a matéria, que quando deslocados através de lentes eletromagnéticas, possibilitam a visualização da microestrutura do material através de contrastes visíveis em telas fluorescentes e sua aquisição por meio de dispositivos de captação de imagem.

3.3.1 Geração de elétrons rápidos

Elétrons rápidos podem ser gerados por efeito termiônico ou efeito de campo. A emissão por efeito termiônico consiste em aquecer um filamento à temperaturas que permitam superar a função trabalho do material, o que faz com que os elétrons sejam ejetados. Dentre os filamentos utilizados para geração de elétrons por efeito termiônico, os mais importantes são os de tungstênio (W) e de hexaboreto de lantânio (LaB_6). O

hexaboreto de lantânio é vantajoso em relação ao tungstênio devido à sua pequena função trabalho, o que permite gerar altas densidades de corrente. Contudo, embora possua brilho e coerência maiores que o tungstênio, o hexaboreto de lantânio é bastante reativo, o que exige um bom vácuo a fim de evitar sua evaporação e oxidação.

A emissão por efeito de campo é conseguida através da aplicação de um forte campo elétrico. Filamentos para emissão de campo consistem de agulhas com raios da ordem de micrômetros. Ao aplicar um forte campo elétrico a esse tipo de filamento, há um maior acúmulo de carga em regiões pontiagudas (aumento do campo elétrico). O aumento do campo elétrico faz com que a barreira de potencial entre o material do filamento e o vácuo diminua, fazendo com que a probabilidade de ejeção dos elétrons aumente.

Devido ao curto livre caminho médio dos elétrons, o vácuo se faz essencial. Para isso, utilizam-se geralmente bombas iônicas e turbomoleculares aliadas à bombas mecânicas secas, preferencialmente, para evitar a contaminação do vácuo com hidrocarbonetos derivados do óleo.

3.3.2 Sistema de Lentes

O microscópio eletrônico de transmissão é formado por um conjunto de lentes eletromagnéticas. O feixe de elétrons gerado pela fonte é acelerado e com o auxílio de lentes condensadoras, que são lentes objetivas cujos pólos estão sob influência de forte campo magnético, é possível realizar a convergência do feixe em direção à amostra, que deve ser transparente ao comprimento de onda dos elétrons e, para isso, precisa ter espessura em torno de 100 nm. A Figura 11 mostra um microscópio eletrônico de transmissão e seus principais componentes.

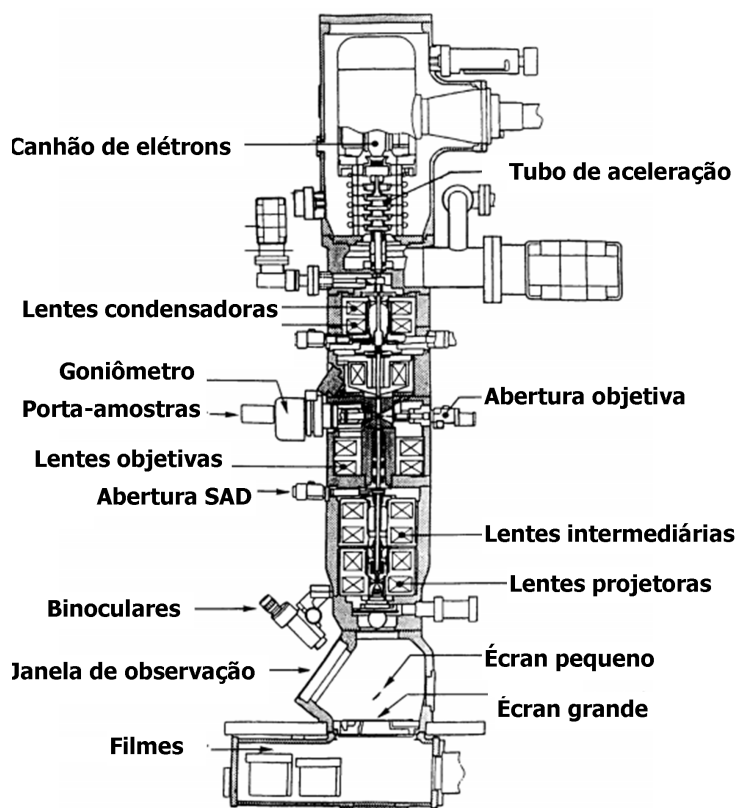


Figura 11 – Desenho esquemático mostrando um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de [23].

Quando os elétrons incidem sobre a amostra, eles podem interagir através de espalhamentos elásticos e inelásticos, coerentes e incoerentes. Os processos de espalhamento que o elétron pode sofrer são mostrados na Figura 12.

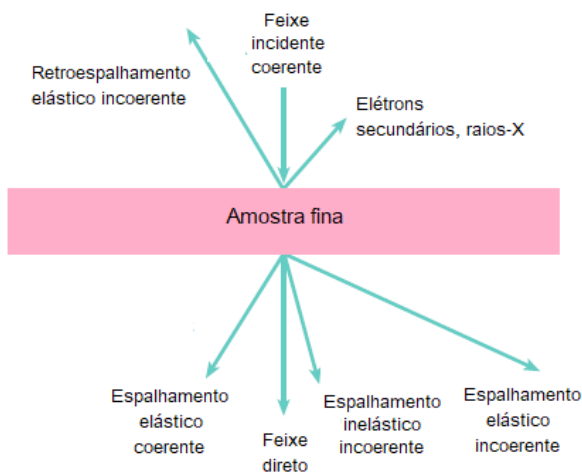


Figura 12 – Possíveis processos de interação dos elétrons com a matéria. Adaptado de [22].

Os ângulos de espalhamento determinam quais elétrons passam por uma abertura e são dirigidos às lentes objetivas. As lentes objetivas são responsáveis pela focalização e formação da primeira imagem intermediária e do padrão de difração. Então, os elétrons passam pelas lentes intermediárias, que ampliam a imagem e por fim pelas lentes projetoras, que ajustam a imagem ao écran. Outros sistemas de captura de imagem podem ser acoplados ao microscópio, o mais comum são câmaras CCD e *image plates*.

3.3.3 Modos de operação

Após a incidência do feixe de elétrons sobre a amostra, o que determina o modo de operação do microscópio eletrônico de transmissão são as aberturas objetiva e de difração de área selecionada (SAD). Para aquisição do padrão de difração, é necessário remover a abertura da objetiva para que o feixe transmitido interaja com o difratado e se formem os pontos de interferência visíveis no padrão de difração.

Para aquisição de imagem, a abertura da objetiva é inserida e a abertura SAD é removida. A Figura 13 mostra a configuração de lentes e aberturas para operar o microscópio eletrônico de transmissão no modo de difração de elétrons por área selecionada (A) e no modo de imagem convencional (B).

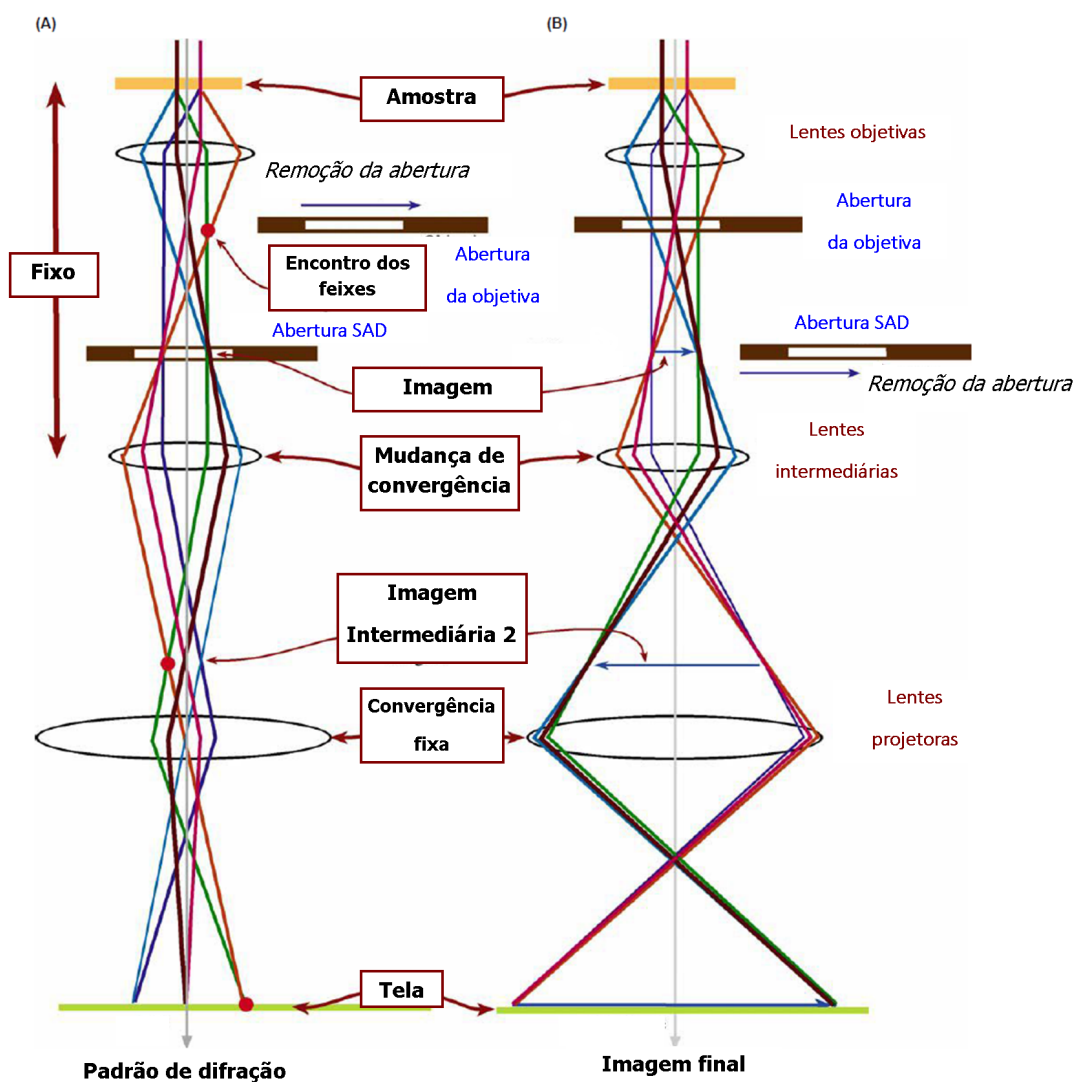


Figura 13 – Modos de operação do microscópio eletrônico de transmissão: (A) difração de elétrons por área selecionada; (B) imagem convencional. Adaptado de [22].

3.3.4 Contrastes

Imagens geradas em microscopia são chamadas de micrografias e são consequência dos processos de espalhamento sofridos pelos elétrons ao incidirem na amostra.

A maioria dos elétrons não sofre nenhum tipo de espalhamento na incidência, pois suas seções de choque de espalhamento são muito pequenas e portanto, são transmitidos sem interação com a amostra.

As micrografias apresentam regiões claras e escuras. Regiões mais escuras indicam que um maior número de elétrons foi espalhado. Regiões mais claras indicam o contrário, ou os elétrons foram espalhados e barrados pela abertura da objetiva. A este tipo de contraste, dá-se o nome de contraste de massa-espessura e sua origem está nos espalhamentos elásticos incoerentes, equivalentes a espalhamentos de Rutherford.

A seção de choque de espalhamento de Rutherford é fortemente relacionada ao número atômico Z e à espessura da amostra [22]. Quanto maior o número atômico, mais centros espalhadores e o material aparece mais escuro na micrografia.

O contraste de massa-espessura é dominante em materiais amorfos. Em materiais cristalinos há a coexistência de contrastes de massa-espessura e difração. Na Figura 14 é mostrada uma micrografia de campo claro de ouro policristalino sobre óxido de silício (SiO_2) amorfo depositado sobre nitreto de silício (Si_3N_4) também amorfo, após irradiação com elétrons durante 285 minutos a 200 kV. É possível observar a região mais espessa, onde há uma faixa em que o SiO_2 está sobreposto ao Si_3N_4 , do mesmo modo, as regiões com apenas Si_3N_4 são mais escuras em relação aos buracos, onde não existe espalhamento dos elétrons. Já os contrastes de difração ocorrem no Au, que no caso da imagem é policristalino, as regiões escuras correspondem à cristais orientados em relação ao feixe de modo a satisfazer a condição de Bragg [8].

O contraste de difração é um contraste de amplitude e depende do ângulo de espalhamento dos elétrons. Em materiais cristalinos, se o cristal estiver alinhado à onda de elétrons, ele terá maior intensidade de difração e conseqüentemente, maior espalhamento. Caso contrário, terá menor intensidade de difração e menor espalhamento. Esse comportamento é explicado pela lei de Bragg, que limita o espalhamento à ângulos específicos. A Figura 14 também mostra a variação do contraste de difração quando o espalhamento dos elétrons não ocorre na condição de Bragg.

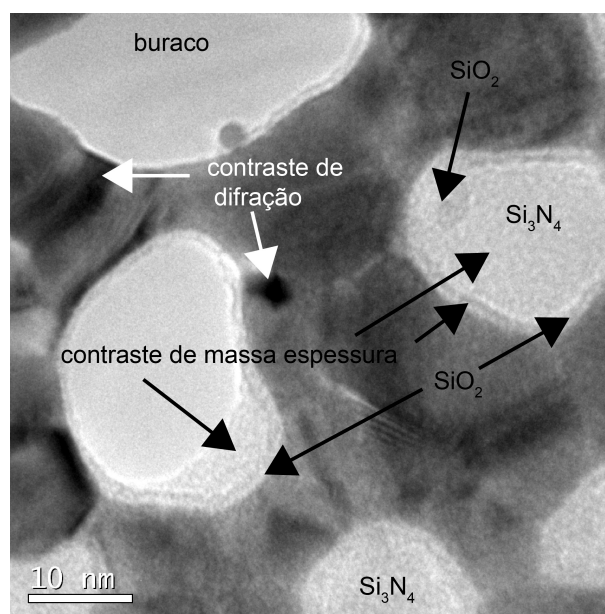


Figura 14 – Micrografia de campo claro mostrando os contrastes de massa-espessura e difração para Au sobre SiO_2 e Si_3N_4 após 285 minutos de irradiação a 200 kV. As setas mostram as posições de cada contraste e a região sem material (buraco) onde não há espalhamento.

O contraste de difração permite gerar imagens de campo claro ou campo escuro. Sempre existe a probabilidade de que algum elétron passe, porém, o que define se uma imagem será de campo claro ou escuro é se a região de interesse vai ter espalhamento ou não. No campo claro, a região escura corresponde ao material que sofreu maior número de espalhamentos enquanto no campo escuro, isto equivale a região clara.

Além destes dois contrastes, há o contraste de fase, cuja origem está na diferença de fase entre as ondas de elétrons espalhadas pela amostra [22].

4 EXPERIMENTOS REALIZADOS

4.1 Deposições

Para observar o efeito da irradiação em filmes finos de Au foi realizada uma série de deposições sobre amostras comerciais com membranas de nitreto de silício conforme mostra a Figura 15.

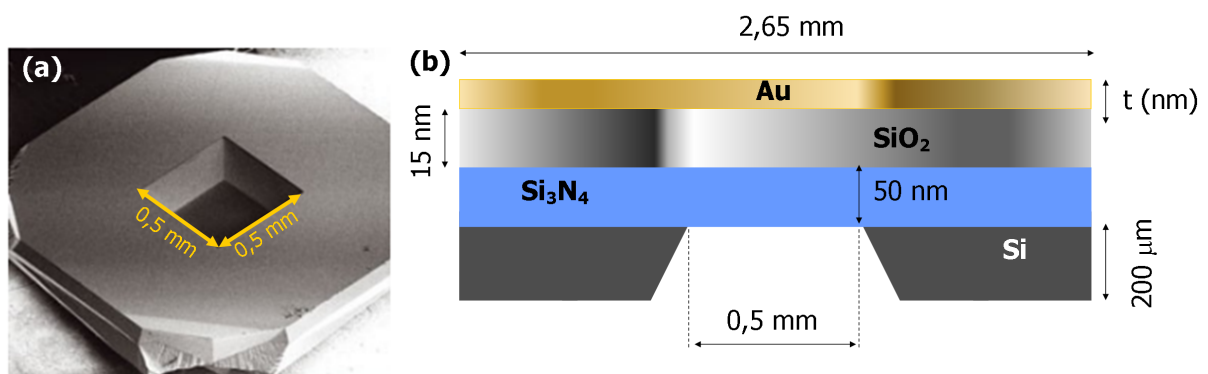


Figura 15 – Em (a) é mostrada uma amostra comercial de Si₃N₄/Si ampliada em 118 vezes; em (b) é mostrado o desenho esquemático das amostras, exibindo os filmes finos e suas dimensões (desenho fora de proporção).

Como o *dewetting* depende da energia de interface entre filme e substrato, antes do Au foi depositada uma camada de 15 nm de SiO₂, que é um dos materiais mais usados como substrato nos estudos deste processo. A fim de realizar comparações, uma das amostras foi depositada sobre uma camada de nitreto de silício. Foram utilizados dois métodos de deposição de ouro: *magnetron sputtering* e evaporação térmica, sendo que algumas deposições foram realizadas na temperatura de 300 °C e outras à temperatura ambiente.

A Tabela 1 apresenta as sequências de deposições e as espessuras dos filmes de Au depositados. Um conjunto de amostras foi depositado sobre *waffers* de nitreto de silício sobre silício para medidas de composição dos filmes. Os filmes depositados sobre os *waffers* foram caracterizados por RBS. As membranas foram caracterizadas por micro-RBS e posteriormente irradiadas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2010 do CMM, onde micrografias foram adquiridas em diferentes tempos de exposição ao feixe de elétrons. A avaliação do processo de *dewetting* foi inferida através do tratamento das micrografias em *softwares* de edição gráfica.

Tabela 1 – Relação de amostras depositadas via *magnetron sputtering* e evaporação e suas respectivas espessuras.

Amostra	Deposição	Temperatura (°C)
[Au-1] Au (5 nm) sput. 300 °C	SiO ₂	300
	Au	300
[Au-2] Au (10 nm) sput. 300 °C	SiO ₂	300
	Au	300
[Au-3] Au (5 nm) / Si ₃ N ₄ sput. T _{amb}	Au	ambiente
	Si ₃ N ₄	ambiente
[Au-4] Au (5 nm) evap.	SiO ₂	300
	Au	ambiente
[Au-5] Au (10 nm) evap.	SiO ₂	300
	Au	300
[Au-6] Au (6 nm) sput. T _{amb}	SiO ₂	ambiente
	Au	ambiente

4.1.1 Magnetron Sputtering

As deposições por *magnetron sputtering* foram realizadas utilizando o sistema de deposição AJA Orion-8 UHV, instalado no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) do Instituto de Física da UFRGS, mostrado na Figura 16 (a).

Foram realizadas 4 sessões de deposições, nas quais foi utilizada atmosfera de argônio com fluxo de 20 sccm e pressão de trabalho de 2 mTorr. As amostras foram divididas em dois conjuntos, onde o primeiro conjunto foi depositado utilizando temperaturas de 300°C e o segundo foi depositado à temperatura ambiente.

O primeiro conjunto foi composto de dezesseis amostras, 4 delas sendo *waffers* de Si₃N₄ / Si (650 μm) de dimensão 2 x 2 cm e as 12 restantes correspondendo à membranas da marca Silson, de Si₃N₄ de 0,25 x 0,25 mm e 0,5 x 0,5 mm de 50 e 100 nm de espessura, suportadas em janelas de Si (200 μm) de 2,65 x 2,65 mm. Na primeira etapa, um grupo de amostras recebeu somente deposição de SiO₂ e posteriormente, depositou-se ouro por evaporação térmica, como é descrito na Seção 4.1.2.

O segundo conjunto foi composto de 8 amostras, das quais 2 eram *waffers* de Si₃N₄ / Si (650 μm) de dimensão 2 x 2 cm e as 6 restantes eram membranas da marca Silson, de Si₃N₄ de 0,25 x 0,25 mm e 0,5 x 0,5 mm de 50 e 100 nm de espessura, suportadas em janelas de Si (200 μm) de 2,65 x 2,65 mm. Este grupo foi dividido em duas deposições, uma de SiO₂ seguida de Au e outra de Au seguida de Si₃N₄. Os parâmetros das deposições são

mostrados na Tabela 1.

As deposições de Au foram realizadas utilizando alvo de 99,99% de pureza, fonte DC, potência de 30 W e taxa de deposição de $0,93 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Para as deposições de SiO_2 foi utilizado alvo de 99,999% de pureza, fonte de radiofrequência (13560 kHz), potência de 100 W e taxa de deposição de $0,1 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. O Si_3N_4 foi depositado usando alvo de 99,5%, fonte de radiofrequência (13560 kHz), potência de 150 W e taxa de deposição de $0,12 \text{ \AA} \cdot \text{s}^{-1}$. Todos os alvos referidos são da marca AJA. Os parâmetros dos alvos utilizados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros dos alvos utilizados nas deposições via *magnetron sputtering*.

Alvo	Pureza (%)	Diâmetro do alvo (mm)	Espessura do alvo (mm)
SiO_2	99,999	49	3,175
Au	99,99	49	1
Si_3N_4	99,5	49	3,175

Para realizar as deposições, as amostras foram coladas no suporte da AJA utilizando cola prata ou cola carbono, como é mostrado na Figura 16 (b), as amostras maiores (*wafers*) foram coladas com fita carbono.



Figura 16 – (a) Sistema de deposição AJA Orion UHV-8; (b) Porta-amostras utilizado mostrando as amostras coladas com cola prata e cola carbono.

4.1.2 Evaporação Térmica

Foram realizadas duas evaporações de quantidades distintas de Au. Para isso, utilizou-se a evaporadora disponível no Laboratório de Microeletrônica (L μ E) do Instituto de Física da UFRGS. O sistema de evaporação consiste, de maneira simplificada, de

uma câmara de evaporação, uma bomba difusora, uma bomba primária do tipo mecânica rotativa e um transformador de 220 V.

Para que o material evaporado possa ser depositado nas amostras, é necessário que o interior da câmara esteja em vácuo a fim de aumentar o livre caminho médio dos átomos que são evaporados. Logo, o primeiro passo é realizar o pré-vácuo a fim de obter uma pressão inicial de 10^{-1} - 10^{-2} Torr, para isso foi utilizada a bomba mecânica rotativa. Foi iniciado o aquecimento do óleo da bomba difusora, que leva cerca de 40 minutos e neste tempo foi realizado o carregamento das amostras.

Foram cortados fios de ouro (pureza de 99,99%) de $140\ \mu\text{m}$ de diâmetro e 6,9 cm e 3,45 cm. Esses fios foram enrolados com o auxílio de uma pinça e colocados no interior de um cadinho de tungstênio da marca Balzers, de dimensões 49 x 12 mm, que foi preso na parte inferior da câmara de evaporação através de parafusos, como é visível na Figura 17 (a).

Foram montados dois conjuntos iguais de amostras previamente depositadas com SiO_2 via *magnetron sputtering*, Seção 4.1.1, Figura 17 (b), que consistem de um *waffer* de Si_3N_4 (100 nm) / Si (650 μm) de dimensões 2 x 2 cm, e três membranas de dimensões variadas da marca Silson, de Si_3N_4 (100 nm) de 0,25 x 0,25 mm e 0,5 x 0,5 mm, suportadas em janelas de Si (200 μm) de 2,65 x 2,65 mm. As amostras foram coladas com fita Kapton a um suporte (quartzo ou silício) que foi fixado com a máscara desejada na parte superior do tampo da câmara de evaporação, como é mostrado na Figura 17 (c).

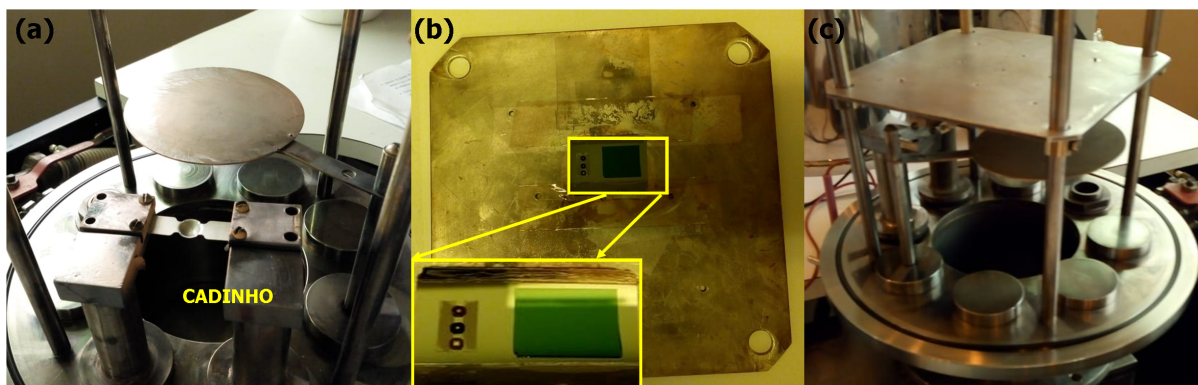


Figura 17 – Em (a) é mostrado o cadinho já preso através dos parafusos ao suporte da câmara de evaporação; em (b) é mostrado um conjunto de amostras colado ao suporte que será preso na câmara de evaporação; e em (c) é mostrada a configuração final da evaporadora antes do início da evaporação.

A câmara então foi fechada e foi ligada a bomba difusora (refrigerada a nitrogênio líquido) com a qual se atingiu uma pressão de $2 \cdot 10^{-7}$ Torr. Com o vácuo estabelecido, foi ligado o transformador aumentando sua tensão gradualmente, em passos de 5 V de 15 em 15 segundos até atingir a tensão de operação, que no caso do ouro, foi de 80 V. A

65 V, observou-se o início da fusão do ouro e a 75 V, o início da evaporação. Através de uma janela na câmara de evaporação, foi possível verificar quando todo o ouro havia sido evaporado, dando fim ao processo.

4.2 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford

4.2.1 RBS convencional

As análises por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford foram realizadas no acelerador Tandetron, instalado no Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS (LII), utilizando feixes de He^+ a 1,2 MeV e 2 MeV.

As amostras foram coladas no porta-amostras utilizando fita carbono e suas posições foram medidas a fim de saber onde posicionar o porta-amostras para que o feixe incidisse na região desejada. A Figura 18 (b) mostra um conjunto de amostras que foram analisadas via RBS.

Para calibrar os detectores, utilizou-se amostra-padrão de Au, mostrada na Figura 18 (a), cujas energias dos projéteis de espalhamento são bem conhecidas.



Figura 18 – Porta-amostras utilizado na linha de RBS do Laboratório de Implantação Iônica. Em (a) é mostrado o porta-amostras com a amostra de Au utilizada para calibração dos detectores (destacada em azul); em (b) é mostrado um conjunto de amostras analisadas via RBS, as cores diferentes indicam diferentes espessuras de filme.

A aquisição de dados é feita em um computador disponível na linha de RBS. Ao visualizar o espectro de calibração, utiliza-se o ponto de inflexão para saber em qual canal se encontra o sinal de retroespalhamento. Na Figura 19 (a) são mostrados exemplos de sinais de retroespalhamento de Au para diferentes energias. A escala do espectro varia de 0 a 511 canais, totalizando 512 canais. As energias são multiplicadas pelo fator cinemático

do elemento correspondente, e após são relacionadas com os canais onde se encontram os respectivos sinais de retroespalhamento. Tendo os valores de energia e os valores associados aos canais nessas energias é possível traçar uma reta de calibração como a mostrada na Figura 19 (b), através de uma função de ajuste da reta é possível converter o espectro de canais para energia. Pelas posições em energia das contagens é possível determinar os elementos contidos na amostra.

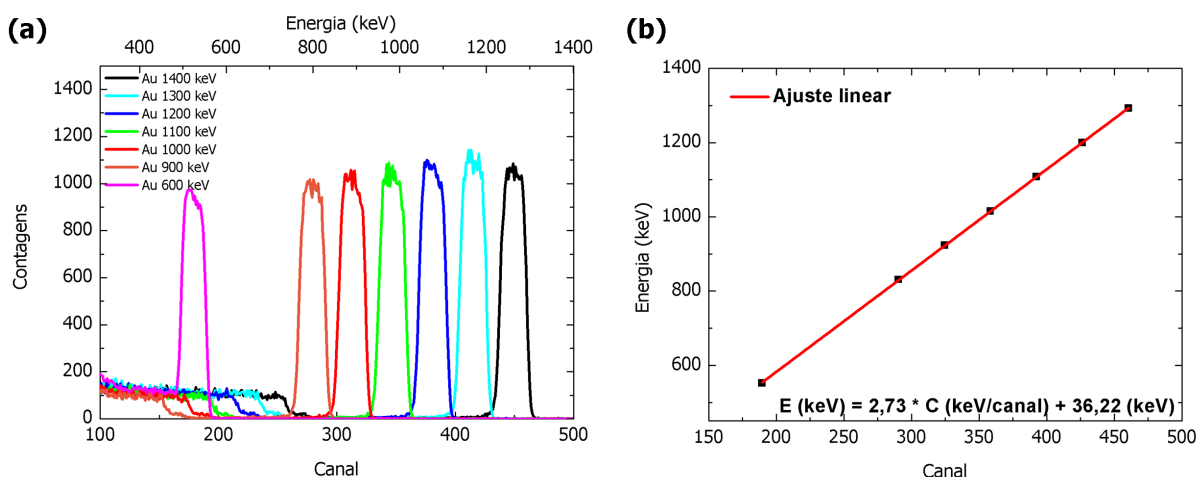


Figura 19 – Metodologia para obtenção da reta de calibração. Em (a) são mostrados os sinais de retroespalhamento obtidos para amostra-padrão de Au para diferentes energias de feixe; em (b) é exibida a reta de calibração obtida através da relação entre energia e canal.

4.2.2 micro-RBS

As medidas de micro-RBS foram realizadas na linha de micro-feixe de íons do Laboratório de Implantação Iônica, com feixe de íons de He^+ de 1,2 MeV e corrente de 900 pA. Para calibração, utilizou-se amostra de Au e energia de feixe de 1,8 MeV. As amostras foram presas ao porta-amostras com auxílio de fita carbono e presilhas, como é mostrado na Figura 20 (b). O porta-amostras conta com cinco posições para pequenos suportes. Em sua primeira posição há um suporte com quatro *grids* de cobre, uma lâmina de quartzo e um cristal cintilador de YAG, na Figura 20 (a) é exibido um esquema simplificado da utilização das posições do porta-amostras. Ao excitar o cristal cintilador com altas energias, fótons são emitidos, o que possibilita a visualização do feixe através de um monitor, como é mostrado na Figura 20 (c).

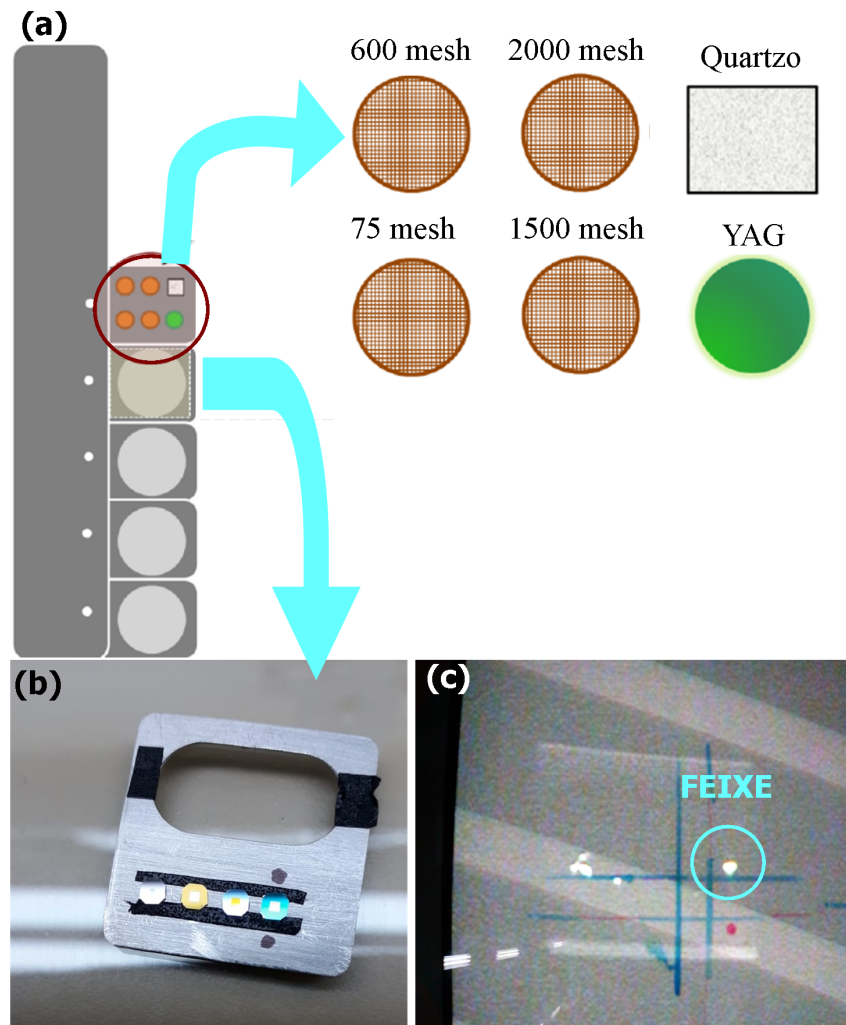


Figura 20 – (a) Grades de cobre, cristal cintilador e lâmina de quartzo. Adaptado de [20]; (b) suporte com amostras coladas com fita carbono; (c) monitor exibindo feixe.

Para determinar o diâmetro do feixe, é necessário realizar uma varredura em cima de *grids* de 75 a 2000 mesh de tal maneira que o feixe faça uma varredura em L no *grid*, passando apenas por uma barra horizontal e vertical [20]. O tamanho do feixe foi estimado através de Microscopia Eletrônica de Transmissão nas dimensões de $107 \times 62 \mu\text{m}$. A região atingida pelo feixe é mostrada na Figura 21.

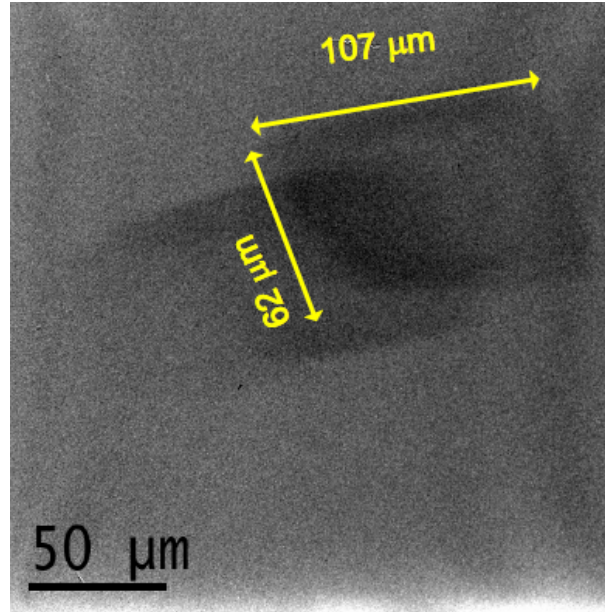


Figura 21 – Região atingida pelo feixe de He^+ com energia de 1,2 MeV. As duas regiões com contraste escuro e uma região sobreposta, ocorrem devido à deposição de carbono durante a medida. Foram realizadas duas medidas, onde a amostra foi deslocada e reposicionada no mesmo local.

4.3 Irradiações com elétrons

As amostras foram irradiadas no microscópio eletrônico de transmissão JEOL JEM 2010, instalado no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS a 120 kV e 200 kV, utilizando magnificação de 600 000 vezes, *spotsize* 1 e alfa 3. A abertura da condensadora foi mantida fixa em 120 μm .

A densidade de corrente medida em relação ao écran grande permite calcular a corrente no écran grande se sua área é conhecida.

$$i_g = j_g \cdot A_g \quad (4.1)$$

Onde, i_g é a corrente no écran grande, j_g é a densidade de corrente medida em relação ao écran grande e A_g é a área do écran grande. Sabendo que o écran é circular e que a área do círculo é dada por $\pi \cdot r^2$, podemos reescrever a Equação 4.1 como

$$i_g = j_g \cdot (\pi \cdot r_g^2), \quad (4.2)$$

onde, r_g é o raio do écran grande e no caso do microscópio JEOL JEM 2010, é de 8 cm.

A densidade de corrente que chega até a amostra é dada pela razão entre a corrente no écran grande e a área de irradiação, Equação 4.3. O diâmetro de irradiação (364 nm) foi determinado via microscopia eletrônica de transmissão através de uma imagem da

abertura SAD, que corresponde exatamente à área irradiada. Então,

$$j_a = \frac{i_g}{A_{irr}}, \quad (4.3)$$

onde, j_a é a densidade de corrente que chega até a amostra e A_{irr} é a área da região irradiada. Na Tabela 3 são mostradas as densidades de corrente no écran grande e nas amostras para as três irradiações realizadas.

Tabela 3 – Densidade de corrente no écran grande (j_g) e densidade de corrente que chega até a amostra (j_a) para cada amostra irradiada.

Amostra	j_g ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)	j_a ($\text{A} \cdot \text{cm}^{-2}$)
Au (10 nm) evap.	$4,14 \cdot 10^{-11}$	7,99
Au (5 nm) / Si_3N_4 sput. T_{amb}	$4,15 \cdot 10^{-11}$	8,02
Au (6 nm) sput. T_{amb}	$14 \cdot 10^{-11}$	27

4.4 TEM e Tratamento das Imagens

As imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão foram feitas utilizando os microscópios eletrônicos de transmissão JEOL JEM 2010 e JEOL JEM 1200 EXII, instalados no Centro de Microscopia e Microanálise (CMM) da UFRGS. As aquisições foram realizadas em diversas magnificações, sendo as mais comuns de 30 000 vezes, 50 000 vezes e 100 000 vezes. Foram utilizados os modos de imagem convencional e o modo de difração de área selecionada, com o qual foram realizadas as aquisições dos padrões de difração.

As imagens adquiridas foram tratadas utilizando o *software* ImageJ (*Image Processing and Analysis in Java*) [24]. Primeiramente, foi aplicado um filtro de desfoque gaussiano, Figura 22 (b), com sigma 2 com o objetivo de suavizar os contornos das nanoestruturas. Realizou-se então uma limiarização para que as imagens ficassem binárias e depois foi feita a inversão, como é mostrado nas Figuras 22 (c), (d) e (e). Após feita a inversão foi selecionada a função de análise de partículas, com a qual foi possível determinar os perímetros das nanoestruturas, mostrada na Figura 22 (f).

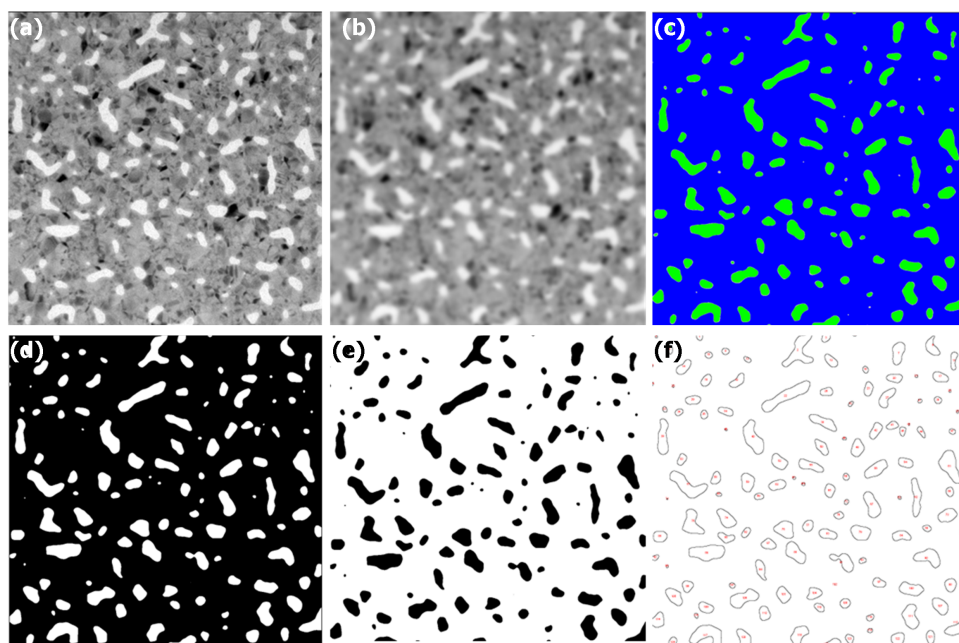


Figura 22 – (a) micrografia normal; (b) micrografia com aplicação de desfoque gaussiano de sigma 2; (c) limiarização para binarizar imagem; (d) imagem binária primária; (e) imagem binária após inversão; (f) delimitação dos perímetros a partir da função de análise de partículas.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados e discutidos os resultados obtidos por TEM, RBS, micro-RBS e irradiação com elétrons. A metodologia utilizada para avaliar o *dewetting* dos filmes finos de Au consistiu na determinação das variações das áreas projetadas e os valores de perímetro entre as regiões com e sem Au durante a irradiação. Haveria conservação do volume de metal se os elétrons não pudessem fornecer energia suficiente para deslocar um átomo de Au dos filmes, o que seria provável considerando que a energia de sublimação do Au, 3,8 eV [25, 26], é maior que a energia máxima que um elétron pode fornecer quando acelerado a 200 keV, que é de 2,67 eV, Figura 5. Logo, a minimização da área projetada pelo volume do filme, supondo-o constante, foi a figura de mérito aqui utilizada para avaliar o *dewetting* dos filmes finos de Au induzido por irradiação.

5.1 Amostras como-depositadas

As Figuras 23, 24 e 25 apresentam micrografias das amostras como-depositadas em diferentes ampliações. Os contrastes mostram que as diferentes técnicas e parâmetros de deposição resultaram em diferentes microestruturas. As amostras depositadas via *magnetron sputtering* a 300 °C apresentaram distribuições de nanopartículas isoladas. As amostras depositadas à temperatura ambiente apresentaram estruturas mais contínuas, com exceção da amostra evaporada com menor quantidade de Au, que apresentou nanoestruturas isoladas, porém com geometria mais irregular em relação às amostras depositadas com temperatura. A amostra evaporada com maior quantidade de Au não apresentou nanoestruturas isoladas, mas um filme quase contínuo, com regiões onde não há presença de metal. As amostras depositadas a 300 °C apresentaram nanopartículas isoladas porque o fornecimento de energia térmica durante a deposição favoreceu a difusão dos átomos de Au no sentido de produzir uma microestrutura com menor relação área/volume. Deste modo, foi possível verificar se os filmes depositados em temperatura ambiente teriam tendência ao *dewetting*.

A partir das micrografias, foram calculados os percentuais da área projetada de ouro em relação à área total, utilizando o *software* ImageJ, para diferentes ampliações (30 000 vezes, 50 000 vezes e 100 000 vezes). Os resultados do processamento das imagens para áreas projetadas e percentuais de ouro em relação à área total para cada amostra são exibidos nas Tabelas 4, 5 e 6. O processo de tratamento das imagens foi descrito na Seção 4.4. É interessante observar que, dentro da faixa das ampliações adquiridas, não há uma variação significativa do percentual da área projetada de Au, ou seja, este parâmetro não possui variação significativa dentro das escalas de observação utilizadas, como mostram os

gráficos na Figura 30.

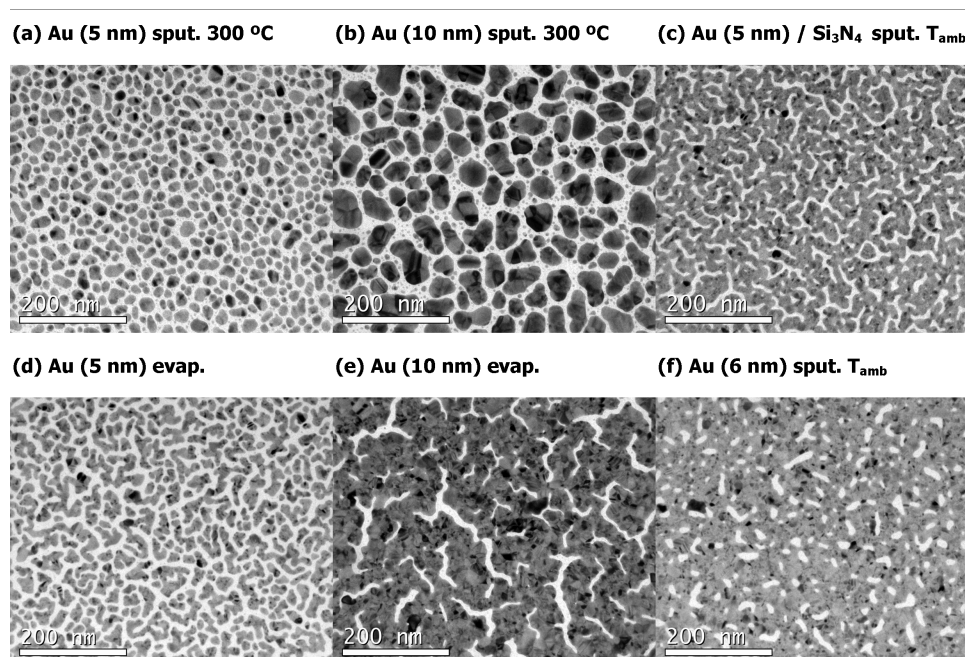


Figura 23 – Micrografias com magnificação de 30 000 vezes das amostras não-irradiadas (a) Au-1; (b) Au-2; (c) Au-3; (d) Au-4; (e) Au-5 e (f) Au-6.

Tabela 4 – Valores de área projetada (região contendo ouro) e seus respectivos percentuais para amostras como-depositadas, para a magnificação de 30 000 vezes. Dados em relação à área total de 371 519 nm².

Amostra	A_{proj} (nm ²)	Percentual (%)
Au-1	199 048	53,58
Au-2	274 664	73,93
Au-3	287 890	77,49
Au-4	224 405	60,40
Au-5	320 249	86,20
Au-6	320 446	86,25

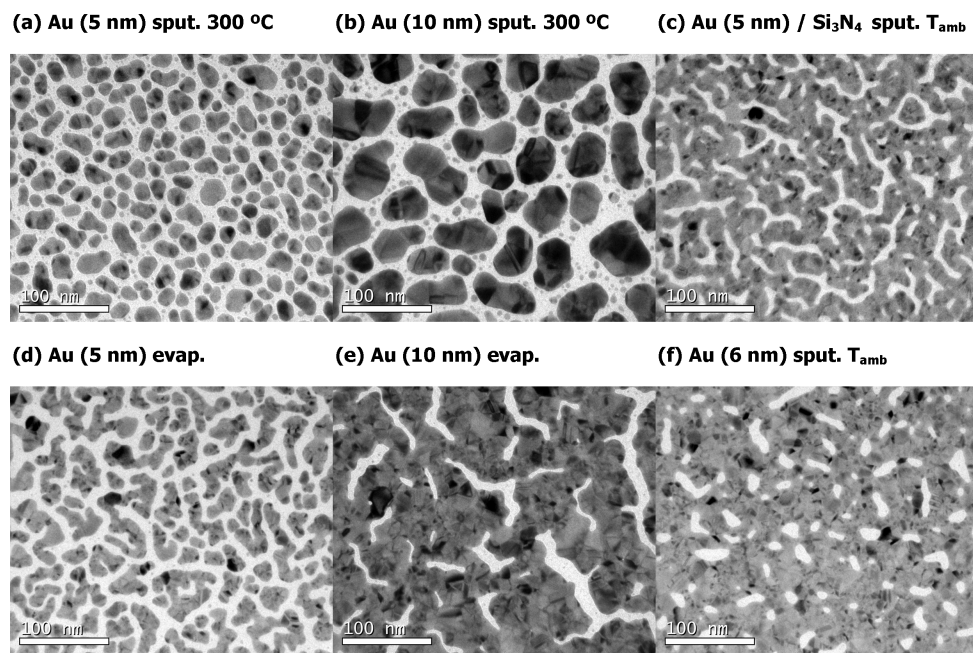


Figura 24 – Micrografias com magnificação de 50 000 vezes de amostras não-irradiadas (a) Au-1; (b) Au-2; (c) Au-3; (d) Au-4; (e) Au-5 e (f) Au-6.

Tabela 5 – Valores de área projetada (região contendo ouro) e respectivos percentuais para amostras como-depositadas, para a magnificação de 50 000 vezes. Dados em relação à área total de 133 746 nm²).

Amostra	A_{proj} (nm ²)	Percentual (%)
Au-1	79 325	59,31
Au-2	97 445	72,86
Au-3	106 498	79,63
Au-4	78 510	58,70
Au-5	116 567	87,16
Au-6	115 863	86,63

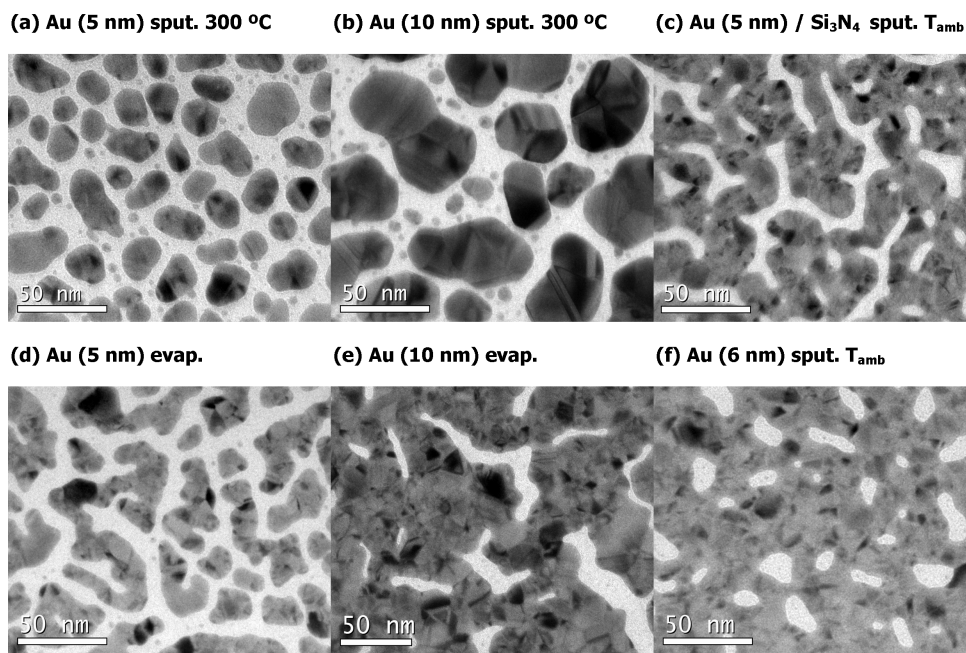


Figura 25 – Micrografias com magnificação de 100 000 vezes de amostras não-irradiadas (a) Au-1; (b) Au-2; (c) Au-3; (d) Au-4; (e) Au-5 e (f) Au-6.

Tabela 6 – Valores de área projetada (região contendo ouro) e respectivos percentuais para amostras como-depositadas, para a magnificação de 100 000 vezes. Dados em relação à área total de 33 436 nm²).

Amostra	A_{proj} (nm ²)	Percentual (%)
Au-1	20 938	62,62
Au-2	25 865	77,36
Au-3	25 838	77,28
Au-4	19 550	58,47
Au-5	29 673	88,74
Au-6	28 972	86,65

Na Figura 26 é mostrado o espectro de RBS obtido para as seis amostras. É possível observar que a área sob a curva varia conforme a quantidade de ouro depositada, sendo maior para filmes mais espessos. As medidas de RBS mostram que a quantidade de ouro contida em amostras depositadas pela mesma técnica não difere significativamente para filmes de espessuras semelhantes.

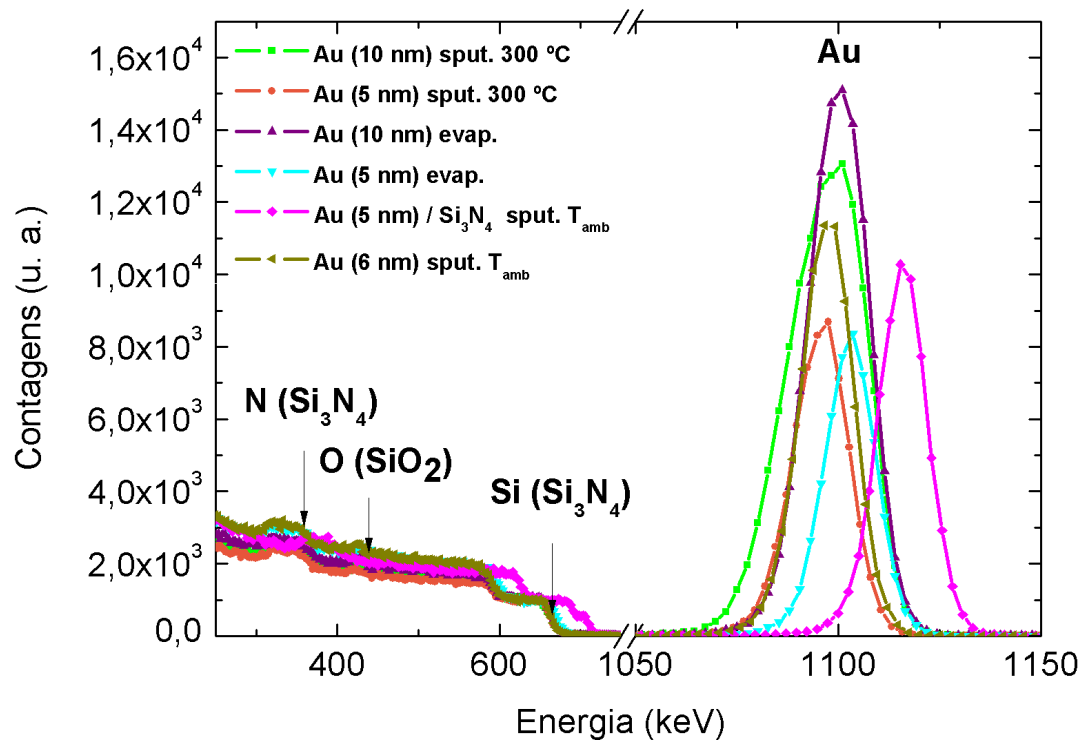


Figura 26 – Medidas de RBS das amostras como depositadas. A intensidade dos espectros foi normalizada pelo sinal de retroespalhamento do Si contido no Si_3N_4 . A medida de RBS para a amostra Au-3 foi realizada a 2 MeV, as demais foram realizadas a 1,2 MeV.

A Figura 27 apresenta a ampliação do espectro mostrado na Figura 26 em duas regiões, em (a) é mostrada a ampliação dos sinais de retroespalhamento do ouro. O pico deslocado se deve a uma medida realizada em maior energia de feixe. Em (b) sinal de retroespalhamento do Si contido no Si_3N_4 utilizado para normalização da intensidade dos espectros.

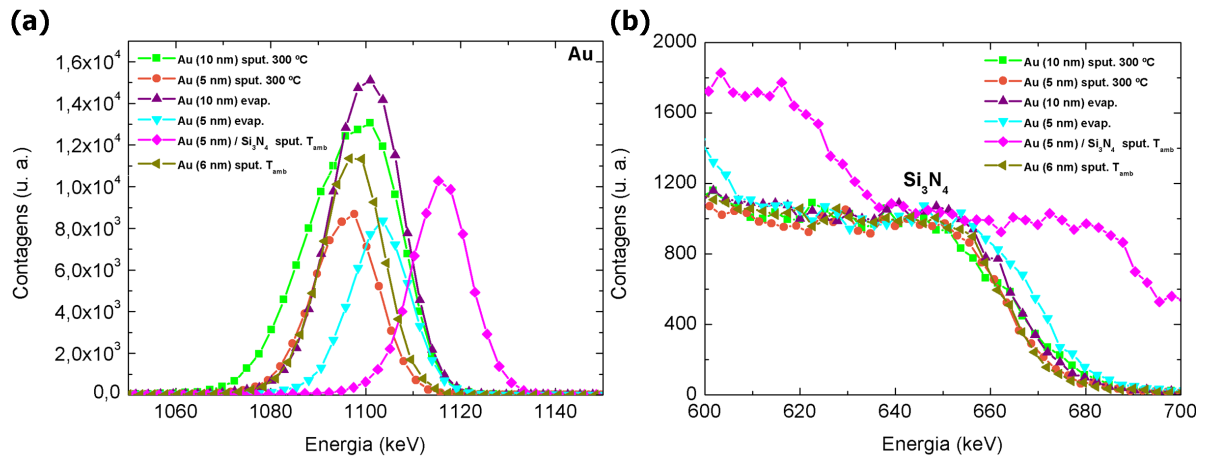


Figura 27 – Em (a) são mostrados os sinais de retroespalhamento do ouro para as diferentes amostras e em b) é mostrada o sinal de retroespalhamento do Si contido no Si₃N₄ para duas diferentes energias, 1,2 MeV e 2 MeV.

Através do RBS foi possível calcular as densidades areais para cada amostra através da Equação 3.4. O processo de *dewetting* é comandado pela minimização da área de contato entre o filme fino e o substrato, esta área pode ser determinada com boa aproximação por A_{proj} . Supondo que os valores de A_{proj} possam ser escalonados para uma dimensão milimétrica, é possível determinar uma relação área/volume em função das medidas de densidade areal calculadas através das medidas de RBS conforme a Equação 5.1. Os filmes finos que apresentaram maiores valores de A/V são os que têm maior probabilidade de apresentarem *dewetting* durante irradiação.

$$\frac{A}{V} = \frac{A_{proj}}{Nta^2\Omega}, \quad (5.1)$$

onde A/V é a relação área/volume, A_{proj} é a área projetada, a^2 é a área total da imagem de microscopia, Nt é a densidade areal calculada através das medidas de RBS e Ω é o volume atômico do Au. A Tabela 7 apresenta os valores calculados de Nt , A_{proj} e A/V .

Tabela 7 – Valores de densidades areais, áreas projetadas (magnificação de 50 000 vezes) e relação área/volume para as amostras. Área total de 133 746 nm².

Amostra	Nt calc.(nm ⁻²)	A _{proj} (nm ²)	A/V (nm ⁻¹)
Au (5 nm) sput. 300 °C	240	79 325	0,146
Au (10 nm) sput. 300 °C	540	97 445	0,080
Au (5 nm) / Si ₃ N ₄ sput. T _{amb}	320	106 498	0,147
Au (5 nm) evap..	210	78 510	0,165
Au (10 nm) evap.	450	116 567	0,114
Au (6 nm) sput. T _{amb}	378	115 863	0,136

Através das relações área/volume foram determinadas as amostras que estariam mais susceptíveis a sofrerem *dewetting*:

- Au (5 nm) / Si₃N₄ sput. T_{amb};
- Au (5 nm) evap.;
- Au (6 nm) sput. T_{amb}.

Contudo, a amostra Au (5 nm) evap. não apresentou um percentual de área projetada satisfatório, como é observado em suas micrografias nas Figuras 23, 24 e 25 e nos dados das Tabelas 4, 5 e 6, pois o filme não se mostrou contínuo. Desta forma, para escolher as amostras submetidas a irradiação-teste se utilizou a combinação dos dados calculados através das micrografias e do cálculo da relação área/volume.

Foi adquirido o padrão de difração através de Difração de Área Seleccionada (SAD). Para identificação dos planos cristalinos do ouro, foi utilizado o *software Electron Diffraction*. Na Figura 28 é mostrada a abertura para obtenção do padrão de difração, a região da amostra não-irradiada e o padrão de difração para Au (6 nm) sput. T_{amb}. O diâmetro da abertura SAD é correspondente a 394 nm. Posteriormente, é mostrado que esse diâmetro é exatamente o diâmetro da região irradiada, Figura 35.

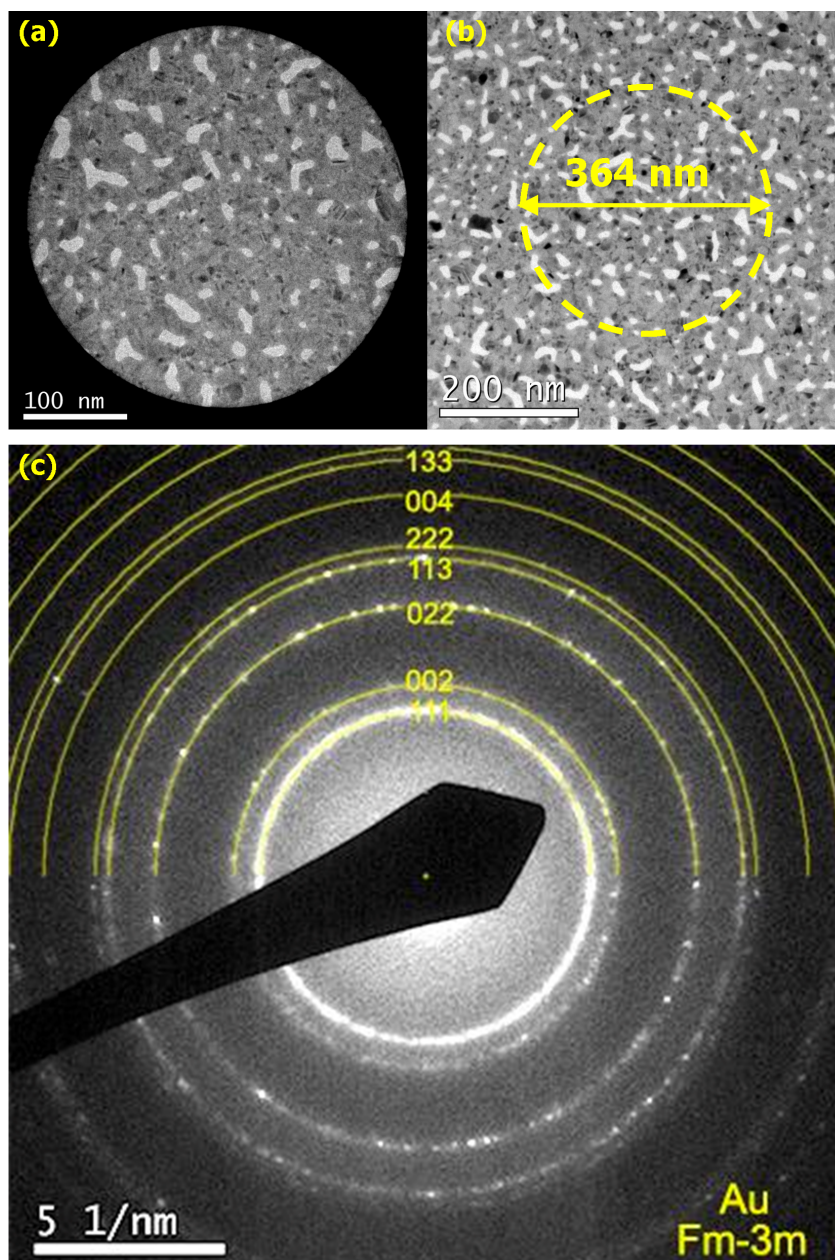


Figura 28 – (a) Aquisição de imagem da abertura SAD com magnificação de 40 000 vezes; (b) Micrografia de amostra Au (6 nm) sput. T_{amb} com magnificação de 30 000 vezes; (c) padrão de difração obtido para região mostrada em (a).

5.2 Irradiações

Observando os resultados obtidos para amostras como-depositadas, foi possível através das micrografias, áreas projetadas e relações área/volume, selecionar amostras para serem submetidas à irradiação-teste. Foram selecionadas três das seis amostras:

- Au-3 – Au (5 nm) / Si₃N₄ sput. T_{amb};
- Au-5 – Au (10 nm) evap.;
- Au-6 – Au (6 nm) sput. T_{amb}.

Foram realizadas irradiações de 30 e 40 minutos para observar o comportamento de *dewetting*. As amostras Au-3 e Au-6 foram submetidas à irradiação durante 40 minutos com elétrons de 200 kV. A amostra Au-5 foi submetida à irradiação durante 30 minutos com elétrons de 120 kV. A Figura 29 mostra o antes e depois das irradiações-teste para as três amostras escolhidas.

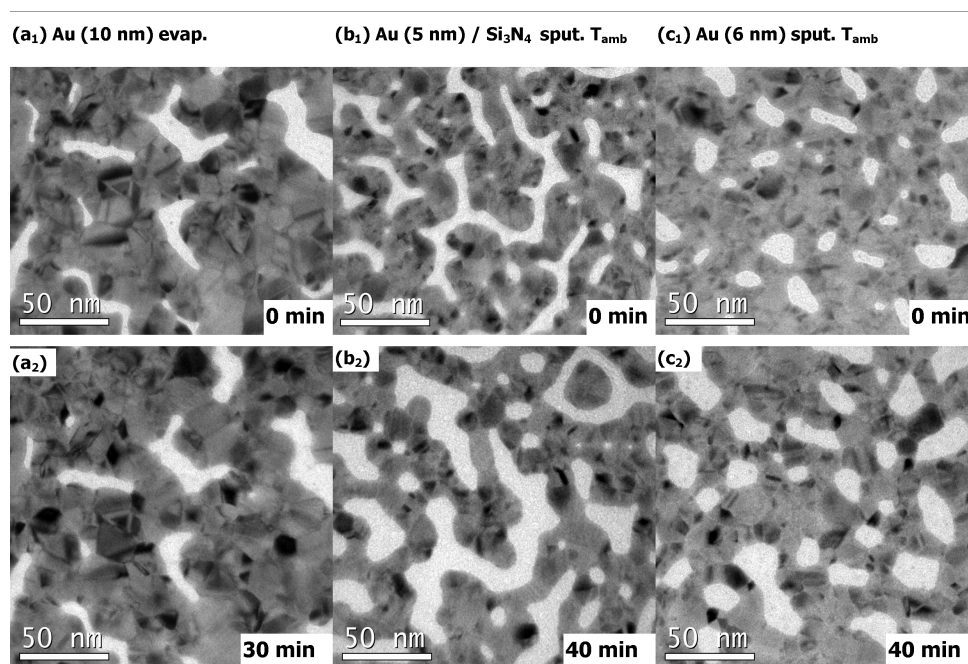


Figura 29 – Micrografias obtidas via TEM antes e após irradiação-teste com magnificação de 100 000 vezes. (a₁) Au-5 não-irradiada; (b₁) Au-3 não-irradiada; (c₁) Au-6 não irradiada; (a₂) Au-5 irradiada 30 min a 120 kV; (b₂) Au-3 irradiada 40 min a 200 kV; e (c₂) Au-6 irradiada 40 min a 200 kV.

A partir das micrografias obtidas durante a irradiação, foram calculadas as relações área/volume para as três amostras antes e após a irradiação, como é mostrado na Tabela 8. Amostras que apresentam maior relação área/volume antes da irradiação são as mais

propensas a sofrerem *dewetting* a fim de minimizar a energia livre de seu sistema. Então, foi calculada a variação percentual da relação área/volume, também mostrada na Tabela 8. A amostra que apresentou maior variação da relação área/volume foi a amostra Au-6 com variação de 11,03 %.

Tabela 8 – Valores das áreas projetadas antes e após irradiação (magnificação de 100 000 vezes) e relação área/volume para as amostras.

Amostra	A_{proj} (nm ²)	A/V (nm ⁻¹)	A_{proj}^{irr} (nm ²)	A/V^{irr} (nm ⁻¹)	%
Au-3	25 838	0,143	23 486	0,130	9,10
Au-5	29 673	0,117	30 062	0,118	0,85
Au-6	28 972	0,136	25 864	0,121	11,03

A partir dos dados da Tabela 8, foram feitos gráficos da área projetada e do percentual de ouro em função da magnificação para as amostras como-depositadas. Observou-se que o percentual não sofre mudanças significativas com a mudança de magnificação, o que indica que a medida independe da escala de observação, como é mostrado na Figura 30 (b).

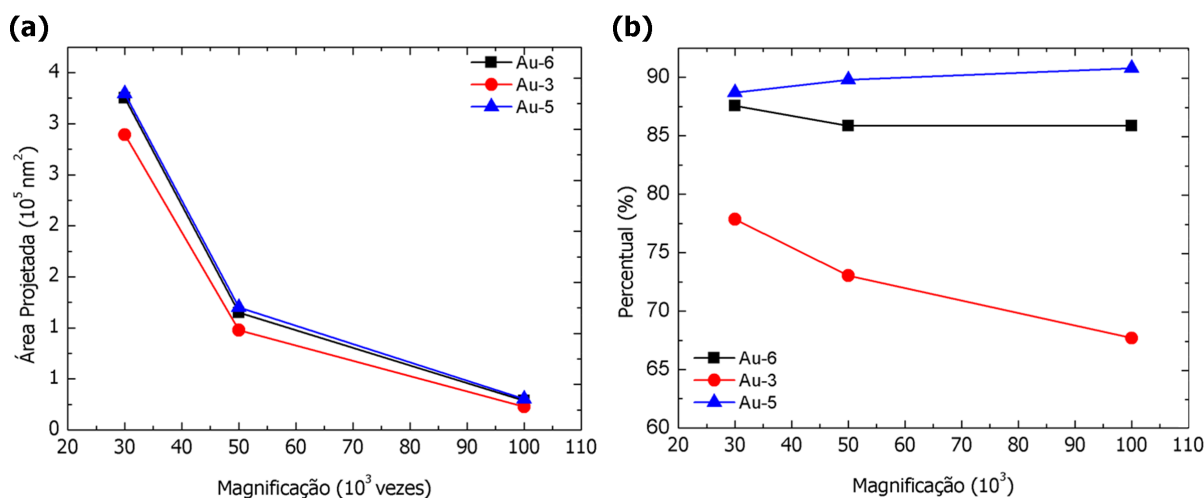


Figura 30 – (a) Áreas projetadas em função da magnificação; (b) Percentuais em função da magnificação.

Devido aos resultados das irradiações-teste, foi possível decidir qual amostra seria irradiada por mais tempo a fim de maximizar sua modificação microestrutural. Decidiu-se dar prosseguimento a irradiação da amostra Au-6, pois foi a que apresentou resultados mais promissores de *dewetting*.

A amostra foi caracterizada utilizando a linha de micro-RBS com íons de hélio de 1,2 MeV no Laboratório de Implantação Iônica (LII) da UFRGS. Foi adquirido o espectro de micro-RBS e também imagens de Microscopia Eletrônica de Transmissão da região atingida pelo feixe. O espectro de micro-RBS é mostrado na Figura 31 (b). Na

Figura 31 (a) são exibidas micrografias da região atingida pelo feixe. As densidades areais foram simuladas utilizando o *software* SIMNRA [27] e se mostraram muito próximas das calculadas. Observou-se a deposição de carbono na amostra, visível na Figura 31 (a).

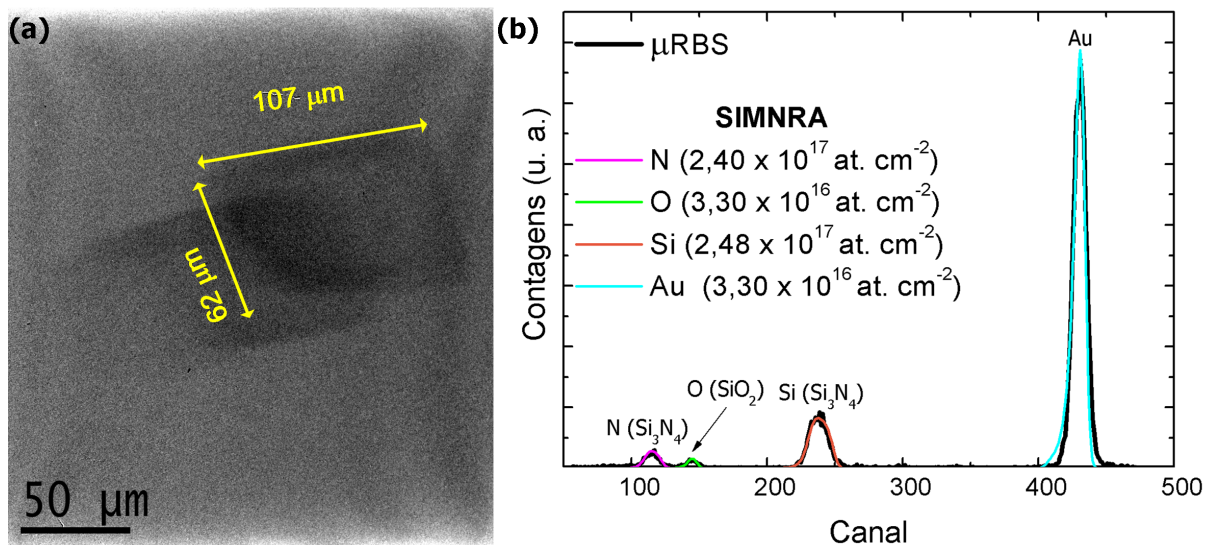


Figura 31 – (a) Micrografia obtida via microscopia eletrônica de transmissão a 120 kV mostrando região atingida pelo feixe de íons de hélio a 1,2 MeV e suas dimensões; (b) Espectro de micro-RBS da amostra Au-6 medido a 1,2 MeV.

A amostra Au-6, foi submetida à irradiação com elétrons a 200 kV, feita no Microscópio Eletrônico de Transmissão JEM 2010 da JEOL, disponível no CMM, durante 285 minutos, com magnificação de 600 000 vezes.

As Figuras 32, 33 e 34 mostram a sequência de micrografias obtidas em função da fluência em diferentes magnificações.

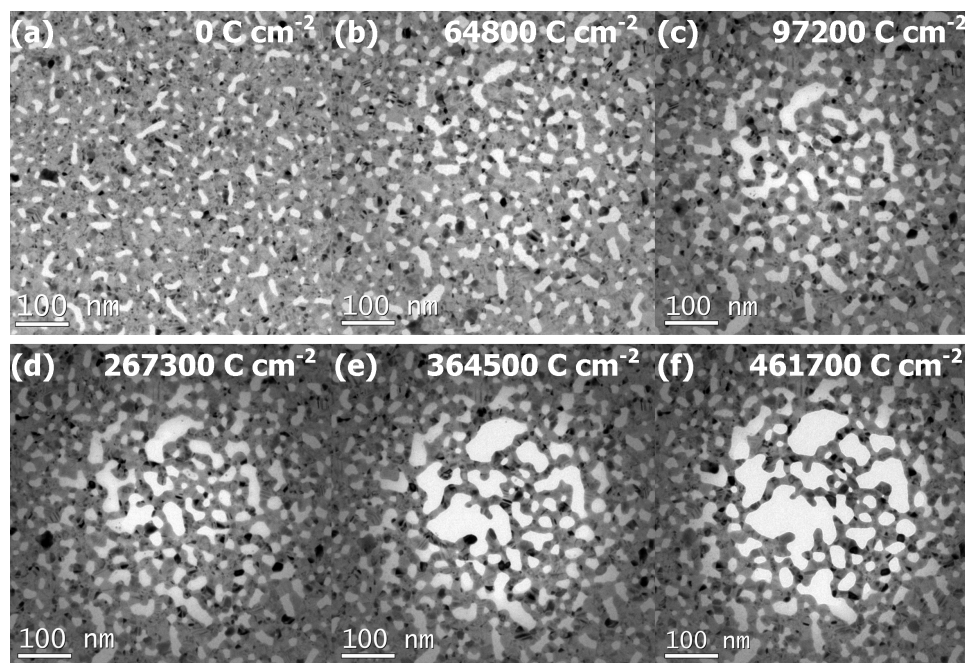


Figura 32 – Micrografias obtidas via TEM para a amostra Au-6. Aquisições das irradiações a 200 kV em (a) 0 minutos; (b) 40 minutos; (c) 130 minutos; (d) 165 minutos; (e) 225 minutos e (f) 285 minutos em magnificação de 30 000 vezes.

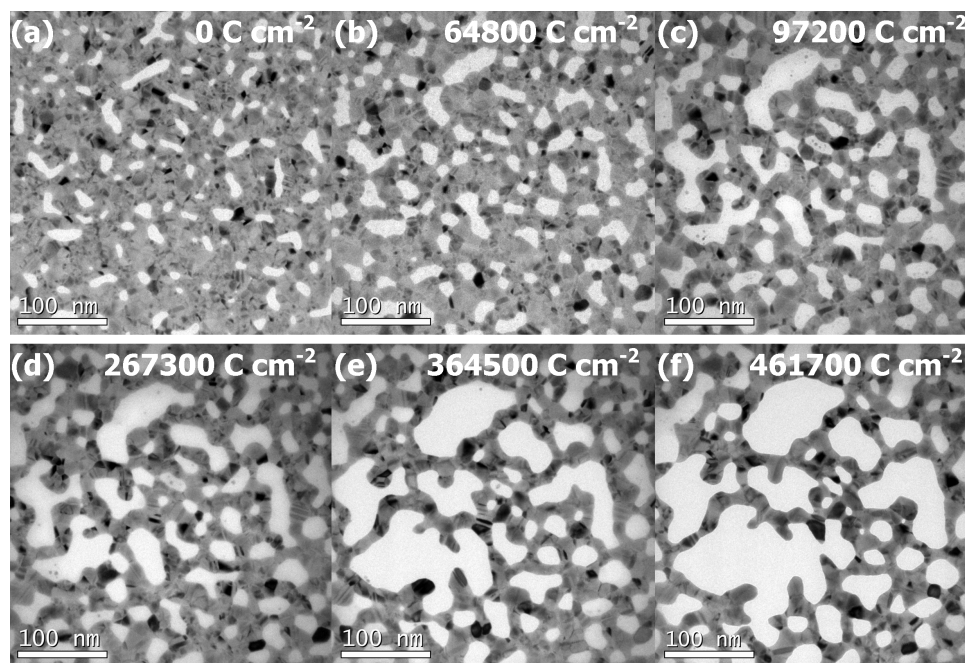


Figura 33 – Micrografias obtidas via TEM para a amostra Au-6. Aquisições das irradiações a 200 kV em (a) 0 minutos; (b) 40 minutos; (c) 130 minutos; (d) 165 minutos; (e) 225 minutos e (f) 285 minutos em magnificação de 50 000 vezes.

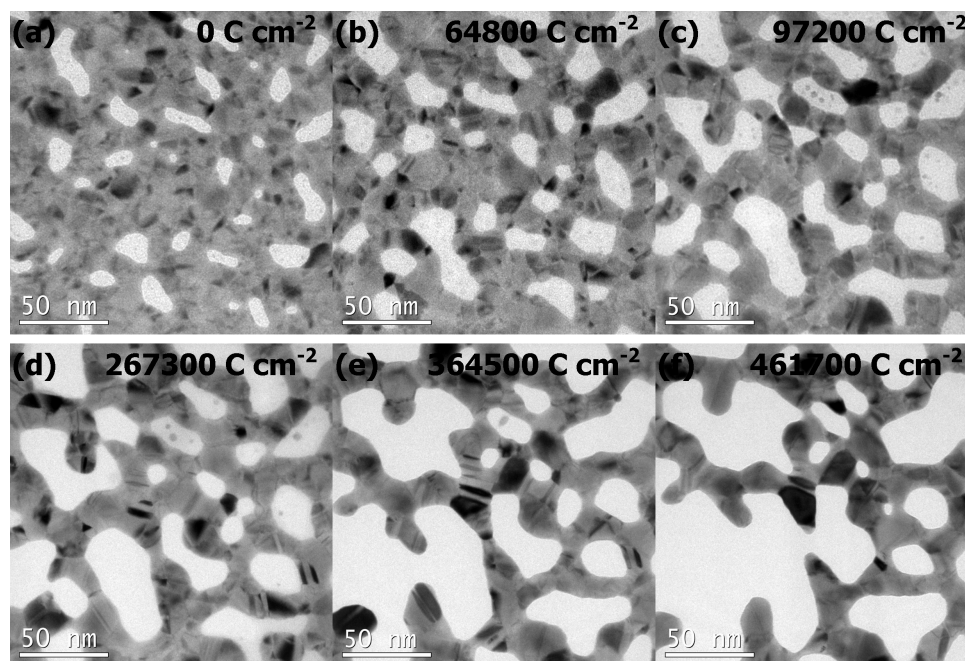


Figura 34 – Micrografias obtidas via TEM para a amostra Au-6. Aquisições das irradiações a 200 kV em (a) 0 minutos; (b) 40 minutos; (c) 130 minutos; (d) 165 minutos; (e) 225 minutos e (f) 285 minutos em magnificação de 100 000 vezes.

Foi adquirida a imagem da abertura SAD com magnificação de 40 000 vezes, da região irradiada com magnificação de 30 000 vezes e o padrão de difração, todos mostrados na Figura 35. É interessante observar que a região irradiada corresponde à área da abertura SAD.

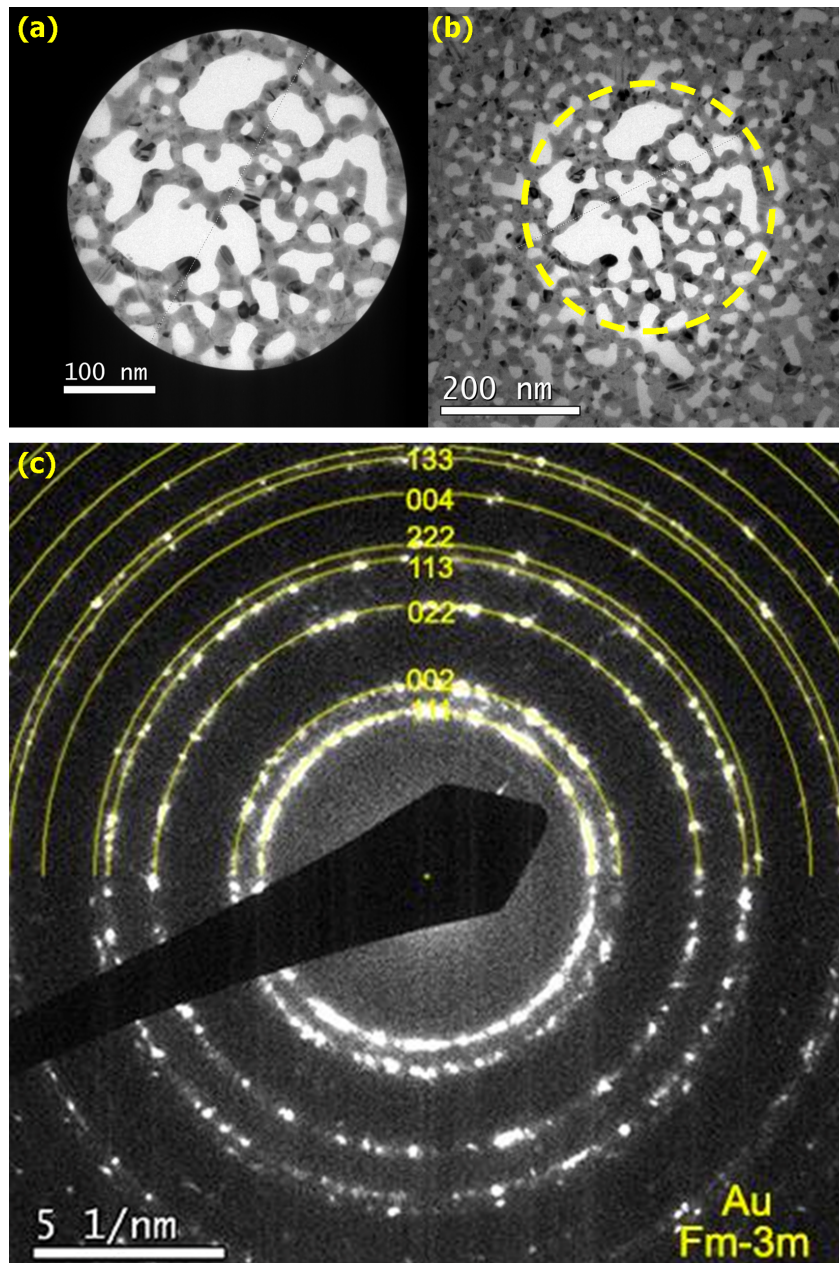


Figura 35 – (a) Aquisição de imagem da abertura SAD com magnificação de 40 000 vezes; (b) Micrografia da amostra Au-6 com magnificação de 30 000 vezes; (c) padrão de difração obtido para região mostrada em (a).

Foi observado que com o aumento da fluência de irradiação, o Si_3N_4 e SiO_2 sofreram pulverização pela ação do feixe, conforme mostrado em [9, 28], criando buracos em sua estrutura, deixando-a semelhante a uma rede. O fato pode ser observado na Figura 36.

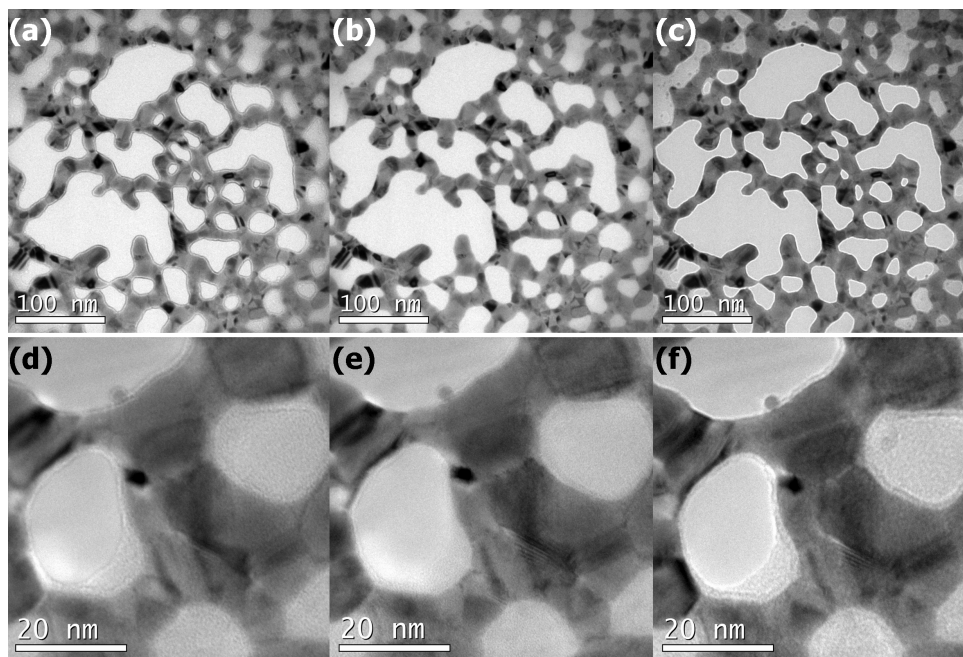


Figura 36 – Série focal de micrografias mostrando rede suspensa de Au. Aquisições feitas em 255 minutos nas magnificações de 30 000 vezes e 50 000 vezes a 200 kV. Em (a) e (d) *over focus*; (b) e (e) em foco e (c) e (f) *under focus*.

5.2.1 Determinação da energia de deslocamento na superfície (E_d) e energia de superfície do Au (γ)

A metodologia utilizada para determinar as energias de deslocamento e de superfície do filme fino de Au é apresentada em [3] e consiste basicamente da comparação entre um fluxo atômico denominado experimental, J_{exp} , obtido através das mudanças microestruturais durante irradiação (área projetada e perímetro), com o fluxo teórico, J_{teo} , deduzido em função da seção de choque de deslocamento, Equação 2.5.

Através do *software* ImageJ, foi possível medir as áreas projetadas e os perímetros das nanoestruturas da amostra Au-6 no decorrer da irradiação e relacionar estas observáveis com a fluência de irradiação, como é possível verificar na Figura 37.

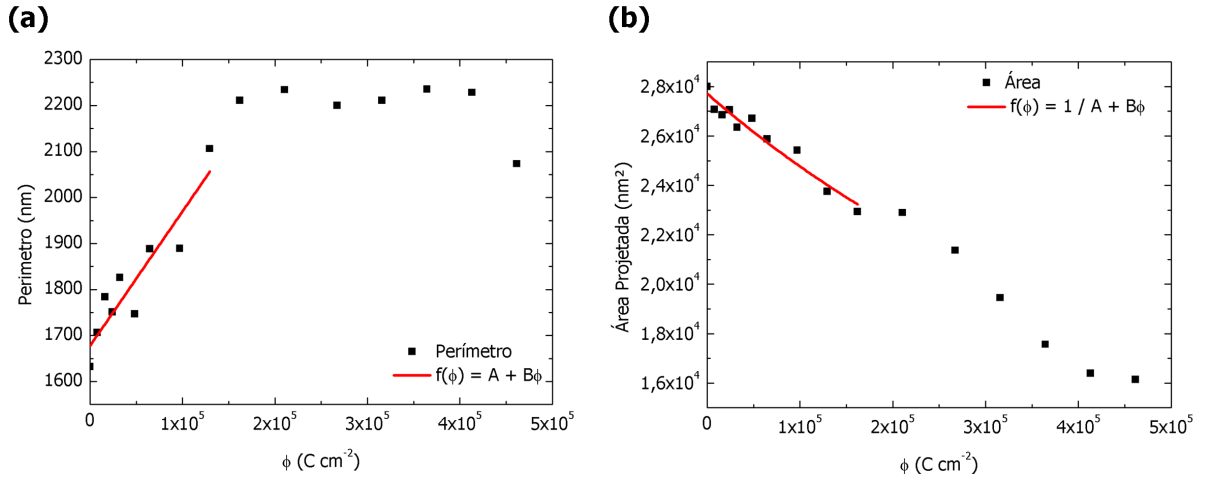


Figura 37 – (a) Perímetro das nanoestruturas em função da fluência de irradiação; (b) área das nanoestruturas em função da fluência de irradiação. As curvas de ajuste em (a) e (b) foram realizadas para determinação de J_{exp} .

Conforme apresentado em [3], pôde-se determinar o fluxo atômico experimental em função da fluência de irradiação, através da equação

$$J_{exp} = \frac{1}{\Omega} \frac{h}{p} \frac{\Delta A}{\Delta \phi} j, \quad (5.2)$$

onde, Ω é o volume atômico, h é a altura, p é o perímetro, $\Delta A / \Delta \phi$ é a derivada da área projetada em relação à fluência de irradiação e j_a é a densidade de corrente que chega até a amostra.

Percebeu-se que há um aumento no perímetro das nanoestruturas até um certo ponto de inflexão, a partir do qual o perímetro passa a diminuir. Para a área projetada, contudo, o comportamento é diferente e um aumento na fluência de irradiação causa a diminuição quase linear da área projetada, o que confirma a retração de borda do ouro e prova seu *dewetting*. Desta forma, podemos considerar que o fluxo atômico ocorreu no sentido de aumentar os buracos. Para o cálculo do fluxo atômico experimental, utilizaram-se os dados obtidos das curvas de ajuste apresentadas na Figura 37, que correspondem ao limite de fluência onde ainda são observados buracos isolados.

Ao incidir um feixe de elétrons, considerando que cada elétron causa apenas um deslocamento, é possível estimar o fluxo atômico teórico, J_{teo} . A energia de deslocamento depende do local onde o átomo a ser deslocado se encontra. Em posições mais instáveis, a energia de deslocamento é menor. Isso ocorre porque a quebra de ligações e a barreira de potencial deformada em locais onde existem defeitos facilita o deslocamento do átomo. Em uma curvatura, a energia de deslocamento atômico tende a ser menor que a de átomos em uma superfície plana ou átomos no interior de uma rede cristalina, como é exemplificado na Figura 38 onde $E_d^1 < E_d^2 < E_d^3$.

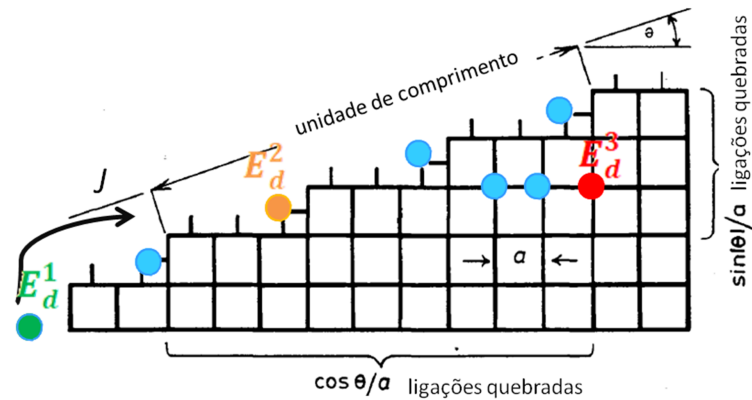


Figura 38 – Ilustração mostrando rede com átomos assumindo diferentes posições em diferentes níveis de estabilidade. Átomos fracamente ligados, ou ligados em posições em que existem defeitos (E_d^1 e E_d^2) possuem energia de deslocamento inferior à de átomos no interior da rede (E_d^3) ou em posições mais estáveis.

No caso das nanoestruturas de Au observadas, átomos na curvatura acabam, portanto, sendo deslocados mais facilmente. Considerando que o feixe de elétrons incida no ponto A, mostrado na Figura 39, os átomos poderiam ser deslocados em duas direções; uma delas, contudo, implicaria na pulverização (*sputtering*) de átomos de Au da superfície, fato que não ocorre pois a energia máxima transferida é inferior a energia de sublimação do Au [29]. No caso de elétrons incidindo em B, poderia ocorrer um fluxo de átomos no sentido de fechar o buraco ou de abri-lo. O que define, neste caso, a direção do átomo deslocado é a componente do *momentum* paralela à superfície do material. Esse fluxo pode ser relacionado à frequência de saltos, Γ , que durante a irradiação, depende da densidade de corrente que chega até a amostra e da seção de choque de deslocamento, como é mostrado na Equação 5.3.

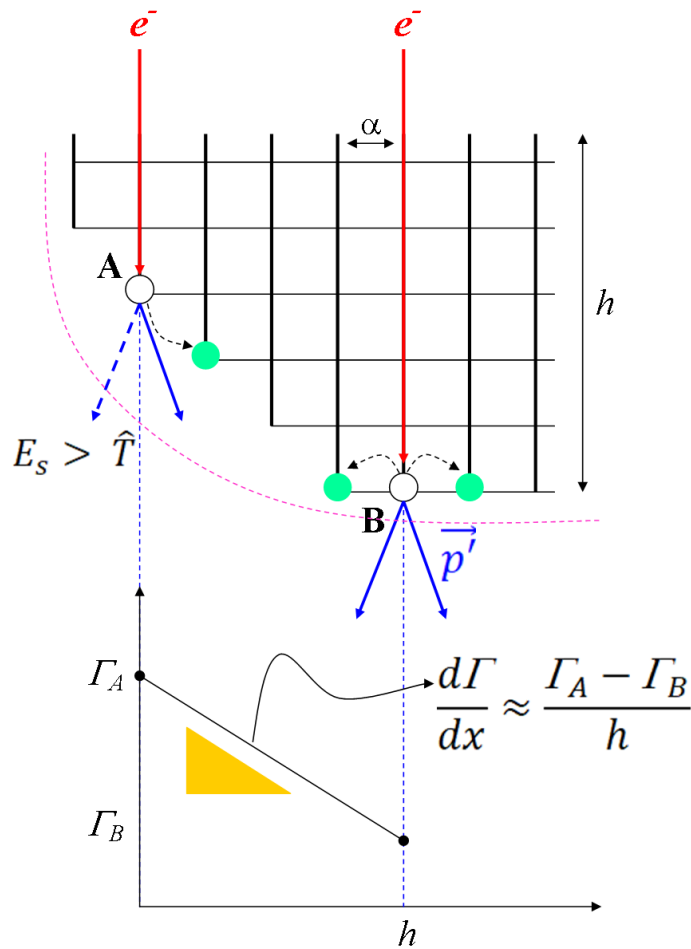


Figura 39 – Ilustração mostrando as possíveis direções para deslocamento de um átomo ao sofrer colisão com um elétron.

$$\Gamma = \frac{j_a}{e} \sigma_d(E_d) \quad (5.3)$$

Onde, j_a é a densidade de corrente que chega até a amostra, e é a carga fundamental do elétron e $\sigma_d(E_d)$ é a seção de choque de deslocamento. Sabendo que numa superfície curva a energia de coesão é menor, pode-se utilizar o modelo da gota líquida [3] para calcular a energia de deslocamento no ponto A, relacionando-a com a energia de deslocamento no ponto B, considerando uma aproximação linear. A energia de deslocamento no ponto A pode ser escrita como

$$E_d^A = E_d^B - \frac{2\gamma N_C \Omega}{h} \quad (5.4)$$

Onde, E_d^B é a energia de deslocamento atômico no ponto B, γ é a energia de superfície, N_C é o número de coordenação do material, Ω é o volume atômico e h é a altura. Substituindo a Equação 5.4 na Equação 5.3, obtemos a frequência de saltos no ponto A:

$$\Gamma_A = \frac{j_a}{e} \sigma_d \left(E_d^B - \frac{2\gamma N_C \Omega}{h} \right) \quad (5.5)$$

No ponto B, a frequência de saltos será simplesmente:

$$\Gamma_B = \frac{j_a}{e} \sigma_d(E_d^B) \quad (5.6)$$

Sabendo que o fluxo atômico teórico pode ser escrito como

$$J_{teo} = P_s \nu \alpha^2 \frac{d\Gamma}{dx} \quad (5.7)$$

Onde, P_s é a probabilidade de saltos, ν é a densidade atômica de superfície, α é a distância de salto e,

$$\frac{d\Gamma}{dx} = \frac{\Gamma_A - \Gamma_B}{h} \quad (5.8)$$

Pode-se juntar as Equações 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8 e reescrever o fluxo teórico como

$$J_{teo} = \frac{j_a}{e} \nu \alpha^2 \left[\frac{P_s^A \sigma_d(E_d^B - 2\gamma N_C \Omega / h) - P_s^B \sigma_d(E_d^B)}{h} \right] \quad (5.9)$$

No ponto A, a probabilidade de saltos, P_s^A , é 1, pois o átomo pode se deslocar em apenas uma direção. Em B, entretanto, P_s^B é 1/2, pois existem duas possíveis direções para o seu deslocamento. Deste modo, chegamos a uma equação final da forma:

$$J_{teo} = \frac{j}{e} \nu \alpha^2 \left[\frac{\sigma_d(E_d^B - 2\gamma N_C \Omega / h) - \sigma_d(E_d^B) / 2}{h} \right] \quad (5.10)$$

Os dados obtidos para o fluxo teórico em função da fluência de irradiação foram sobrepostos aos dados do fluxo experimental, como é mostrado na Figura 40 (a). Através de um ajuste de mínimos erros quadráticos, foi observado que a solução para E_d e γ convergiu para um só ponto, permitindo assim, a determinação destas variáveis para o ouro, como é mostrado nas Figuras 40 (b) e (c). O valor da energia de deslocamento para o Au foi estimado em $E_d = \mathbf{0,94 \text{ eV}}$, enquanto sua energia de superfície foi estimada em $\gamma = \mathbf{1,22 \text{ J m}^{-2}}$.

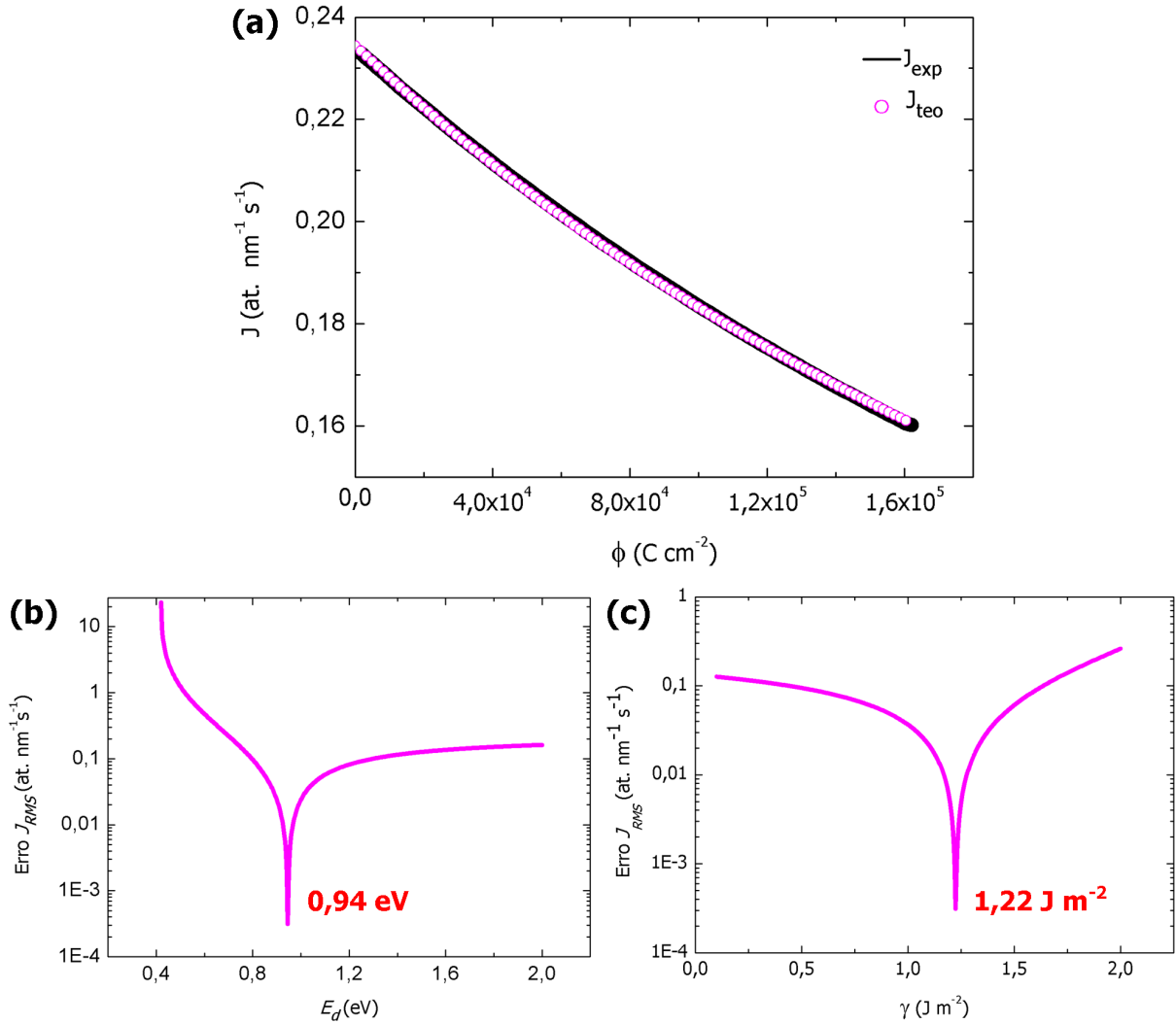


Figura 40 – (a) Sobreposição dos fluxos teórico e experimental; (b) Curva do fluxo teórico em função da energia de deslocamento, que neste caso, convergiu para 0,94 eV; (c) Curva do fluxo teórico em função da energia de superfície, que neste caso, convergiu para 1,22 J m^{-2} .

Estes valores se aproximam de valores existentes na literatura. Em [1] foram estimadas as energias de ativação para o *dewetting* de filmes finos de Au sobre membranas de Si_3N_4 para duas espessuras, sendo que filmes mais finos apresentaram menores energias de ativação para o *dewetting*, para 15 nm se obteve $(1,04 \pm 0,14)$ eV e para 22 nm, $(1,42 \pm 0,20)$ eV. Outras estimativas para a energia de ativação para o *dewetting* variam, em [30, 31] foi estimada, com melhor ajuste, em 1,4 eV para filmes finos de Au com espessuras entre 40 e 90 nm sobre membranas de Si_3N_4 e 1,2 eV para filmes finos de Au de 60 nm sobre SiO_2 . Já em [32], para filmes de Au de 15 nm sobre substrato de SiN_x a energia de ativação do Au foi estimada em $(1,05 \pm 0,1)$ eV.

O modelo apresentado na Equação 5.10, assim como o modelo de fluxo para o *dewetting*, Equação 1.1, considera que as modificações microestruturais observadas durante

a irradiação são consequência de deslocamentos atômicos na superfície, onde, conforme apresentado em [10], $E_d < 1,0$ eV. Neste caso, é possível comparar o valor de E_d , obtido da Equação 5.10, com as energias de ativação para difusão de superfície do Au, que segundo [33] estão entre 0,19 e 1,49 eV. Já os valores documentados de γ do Au estão entre 0,74 e $1,50 \text{ J m}^{-2}$ [34, 35].

6 CONCLUSÕES E PERSPECTIVAS

Os resultados apresentados neste trabalho mostram que é possível modificar filmes finos de Au através da irradiação com elétrons em energias de 200 keV. Foi possível induzir o *dewetting* nestes filmes e se observou que após altas fluências, a microestrutura final do sistema irradiado apresentou uma rede planar percolada nanométrica suspensa de Au. Este fato se deve à pulverização de átomos de nitrogênio, oxigênio e silício, que compõem o substrato de Si_3N_4 e o filme de SiO_2 , observada a altas fluências de irradiação.

Supondo não haver aquecimento da amostra durante a irradiação [7, 8], é provável que o *dewetting* do Au seja consequência de deslocamentos atômicos gerados pela colisão balística dos elétrons, visto que as energias de migração de átomos em superfícies metálicas estão na ordem de poucos elétron-volts e que este fenômeno ocorre essencialmente através de um fluxo de superfície.

O fluxo atômico responsável pelo *dewetting* induzido por irradiação foi entendido como uma consequência de variações nas taxas de deslocamento atômico, que apresentam valores mais elevados em regiões com maior curvatura, como nas extremidades dos buracos. Esta hipótese é válida quando assumimos que nestas regiões há uma queda da coesão atômica devido ao aumento da energia de superfície local. Através das observáveis medidas por meio das imagens de microscopia eletrônica de transmissão, foi possível utilizar ajustes de mínimos erros quadráticos para estimar a energia de deslocamento na superfície e a energia de superfície. Esses valores foram estimados em $E_d = 0,94$ eV e $\gamma = 1,22$ J m⁻², que são valores aceitáveis para o Au.

Em trabalhos futuros, espera-se realizar um estudo de *dewetting* de Au induzido por feixes de íons, utilizando a infraestrutura do LII do IF da UFRGS. Na faixa de energia utilizada para irradiação, a seção de choque de energia transferida para íons de hélio acelerados a 2 MeV é aproximadamente 4 ordens de grandeza superior a de elétrons e além disso, íons podem causar mais que um deslocamento. O objetivo seria comparar o *dewetting* induzido por irradiação com partículas de baixa massa e elétrons. Alternativamente, pretende-se realizar este experimento com aquecimento da amostra, de modo a obter uma região percolada mais extensa, porém, com rede nanométrica, tendo em vista a confecção de um resistor nanoestruturado e a medida de suas propriedades elétricas.

REFERÊNCIAS

- [1] NIEKIEL, F. *et al.* The process of solid-state dewetting of Au thin films studied by in situ scanning transmission electron microscopy. **Acta Materialia**. v. 90, p. 118-132, 2015.
- [2] THOMPSON, C. V. Solid-State Dewetting of Thin Films. **Annual Review of Materials Research**, v. 42, p. 399-434, 2012.
- [3] FABRIM, Z. E. **Modificação de filmes finos de CdSe por irradiação com feixe de elétrons**. Tese (Doutorado em Microeletrônica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2018.
- [4] LEFFERTS, M. J. *et al.* Electrical percolation through a discontinuous Au nanoparticle film. **Applied Physics Letters**. v. 112, n. 251602, 2018.
- [5] KOJIMA, Y.; KATO, T. Nanoparticle formation in Au thin films by electron-beam-induced dewetting. **Nanotechnology**. v. 19, n. 255605, 2008.
- [6] WAS, S. G. **Fundamentals of Radiation Materials Science - Metals and Alloys**. 1ª edição, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2007.
- [7] HREN, J. J.; GOLDSTEIN, I.; JOY D. C. **Introduction to Analytical Electron Microscopy**. 1ª edição, Springer US, 1979.
- [8] REIMER, L. KOHL, H. **Transmission Electron Microscopy - Physics of Image Formation**. 5ª edição, Springer-Verlag New York, 2008.
- [9] TIMM, M. M. **Efeitos da irradiação de elétrons sobre a formação e estabilidade de nanopartículas de Au em filmes de Si₃N₄**. Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- [10] EGERTON, R. F. *et al.* Basic questions related to electron-induced sputtering in the TEM. **Ultramicroscopy**, v. 110, n. 8, p. 991-997, 2010.
- [11] HARSHA, K. **Principles of Vapor Deposition of Thin Films**. 1ª edição, Elsevier Science, 2006.
- [12] HICKMANN, J. M. **Obtenção de filmes dielétricos para aplicações óticas com monitoração ótica de espessura**. Dissertação (Mestrado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 1988.
- [13] CHU, W. K. **Backscattering Spectrometry**. 1ª, Academic Press, 1978.

- [14] NIEKRASZEWICZ, L. A. B. **Microanálise com feixes de íons: caracterização de elementos leves em materiais via micro-NRA e micro-PIXE**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2014.
- [15] **Física de aceleradores**. http://www.if.ufrj.br/~mms/lab4/Capitulo_08_Aceleradores.pdf. Acesso em 16 de Novembro de 2018 às 21:12 h.
- [16] PAIXÃO, P. V. **Determinação de elementos traços em amostras de cabelo utilizando as técnicas de Fluorescência de Raios-X (XRF) e Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)**. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2015.
- [17] BAUER, D. V. **Otimização do sistema óptico da linha de μ -feixe de íons do Laboratório de Implantação Iônica da UFRGS**. Trabalho de Conclusão de Graduação (Graduação em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- [18] LUCE, F. P. **Estabilidade de nanopartículas em sílica: efeitos térmicos e de irradiação com elétrons e íons energéticos**. Tese (Doutorado em Física) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2012.
- [19] GRIME, G. W.; WATT, F. **Beam Optics of Quadrupole Probe-Forming Systems**. 1ª edição, Adam Hilger, 1983.
- [20] SOUZA, C. T. **Microestruturação de membranas de POLI (tereftalato de etileno) por microfeixe de íons**. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- [21] JOHANSSON, S. A. E. *et al.* **Particle-Induced X-ray Emission Spectrometry (PIXE)**. 1ª edição, Wiley-Blackwell, 1995.
- [22] WILLIAMS, D.B.; CARTER, C.B. **Transmission Electron Microscopy - A Textbook for Materials Science**. 2ª edição, Springer, 2009.
- [23] FULTZ, B.; HOWE, J. **Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials**. Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2008.
- [24] **Image Processing and Analysis in Java**. Disponível em <https://imagej.nih.gov/ij/>. Acesso em Junho de 2019.
- [25] ZIEGLER, J. F. **The Stopping and Range of Ions in Matter**. Versão 2013. Disponível em <http://www.srim.org>. Acesso em abril de 2019.
- [26] WANG, Y.; NASTASI, M. **Handbook of Modern Ion Beam Analysis**. 2ª edição, Materials Research Society, 2010,

- [27] MAYER, M. **Simulation program for the analysis of NRA and ERDA.** Disponível em <http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/>. Acesso em Maio de 2019.
- [28] 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. 165301, 2017.
- [29] KONRAD, B. **Estudo da estabilidade de nanoestruturas de Ag e Au sob irradiação de elétrons.** Dissertação (Mestrado em Microeletrônica) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- [30] JIRAN, E.; THOMPSON, C. V. Capillary Instabilities in Thin Films. **Journal of Electronic Materials**. v. 19, n. 11, p. 1153-1160, 1990.
- [31] JIRAN, E.; THOMPSON, C. V. Capillary instabilities in thin, continuous films. **Thin Solid Films**. v. 208, p. 23-28, 1992.
- [32] MULLER, C. M.; SPOLENAK, R. Dewetting of Au and AuPt alloy films: A dewetting zone model. **Journal of Applied Physics**, v. 113, n. 094301, 2013.
- [33] GRAŻYNA, A.; EHRLICH, G. **Surface Diffusion - Metals, Metal Atoms, and Clusters.** 1ª edição, Cambridge University Press, 2010.
- [34] TRAN, R. *et al.* Data Descriptor: Surface energies of elemental Crystals. **Nature Scientific Data**, v.3, n. 160080, 2016.
- [35] SKRIVER, H. L.; ROSENGAARD, N. M. Surface energy and work function of elemental metals. **Physical Review B**, v. 46, n. 11, p. 7157-7168, 1992.