

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

Franciele Silva Mendes de Oliveira

**Efeitos da irradiação de elétrons em filmes finos de  
ouro**

Porto Alegre

2022

Franciele Silva Mendes de Oliveira

## **Efeitos da irradiação de elétrons em filmes finos de ouro**

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

Orientador: Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner

Porto Alegre

2022

### CIP - Catalogação na Publicação

Oliveira, Franciele Silva Mendes de  
Efeitos da irradiação de elétrons em filmes finos  
de ouro / Franciele Silva Mendes de Oliveira. -- 2022.  
76 f.  
Orientador: Paulo Fernando Papaleo Fichtner.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal do  
Rio Grande do Sul, Instituto de Física, Programa de  
Pós-Graduação em Ciência dos Materiais, Porto Alegre,  
BR-RS, 2022.


1. dewetting. 2. irradiação de elétrons. 3. filmes  
finos. 4. termodinâmica de nano-objetos. I. Fichtner,  
Paulo Fernando Papaleo, orient. II. Título.

Franciele Silva Mendes de Oliveira

## Efeitos da irradiação de elétrons em filmes finos de ouro

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

Trabalho aprovado. Porto Alegre, 17 de Novembro de 2022.



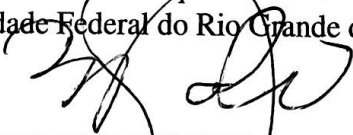
---

Prof. Dr. Paulo Fernando Papaleo Fichtner  
Orientador



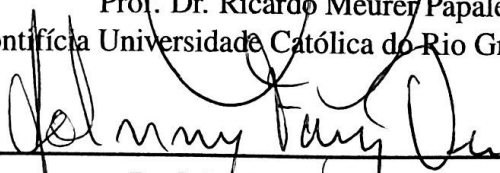
---

Profa. Dra. Raquel Giulian  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



---

Prof. Dr. Ricardo Meurer Papaleo  
Pontifícia Universidade Católica do Rio Grande do Sul



---

Prof. Dr. Johnny Ferraz Dias  
Universidade Federal do Rio Grande do Sul



Este trabalho é dedicado a Inácio Maieron.

## AGRADECIMENTOS

- Ao meu amigo Dêiverti de Villa Bauer, que além da amizade, concedeu a mim a escuta ativa durante o período de desenvolvimento deste trabalho;
- A Bárbara Konrad pela disponibilidade, compartilhamento de saber e valiosas discussões, mesmo quando hipotéticas;
- A Alessandra Mendes dos Santos pelo apoio e amizade de longa data;
- A toda equipe do Laboratório de Implantação Iônica (LII) pela amizade e pelo apoio técnico na realização dos experimentos, vocês foram essenciais;
- A equipe responsável pelas deposições de filmes finos do Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN);
- A equipe do Centro de Microscopia e Microanálise (CMM);
- Um agradecimento especial ao meu orientador, professor Paulo Fichtner, por sempre ser compreensivo e incentivador mesmo nos cenários mais difíceis enfrentados pela ciência no Brasil; por todo o tempo investido neste trabalho, discussões, ensinamentos e paciência;
- Ao professor André R. Muniz pela colaboração e disponibilidade nas simulações via dinâmica molecular;
- Ao Mauricio Nogueira e ao Zacarias Fabrim pelo apoio durante a realização deste trabalho;
- À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo financiamento desta pesquisa;

Muito obrigada.

## RESUMO

O estudo de materiais nanoscópicos tem se tornado crucial para o entendimento de suas propriedades físicas, que podem se mostrar escalonáveis com o tamanho e serem interessantes para novas aplicações. A irradiação com feixes de elétrons é uma das técnicas de modificação de materiais que permite chegar a resultados semelhantes aos obtidos por aquecimento em alguns processos, como por exemplo, o processo de aglomeração térmica (*dewetting*) de filmes finos. Este trabalho apresenta um estudo sobre os efeitos da irradiação com elétrons em filmes finos de Au depositados sobre  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  submetidos à irradiação com elétrons de 200 keV e são mostrados alguns resultados obtidos via simulação de dinâmica molecular. A preparação das amostras foi realizada através de *magnetron sputtering*, e as mesmas foram caracterizadas utilizando técnicas de análise como Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Os resultados mostram que o processo de *dewetting* induzido por irradiação de elétrons se desenvolveu de acordo com as forças motrizes termodinâmicas dependentes das características da microestrutura. Além disso, foi possível estimar as energias de migração térmica de átomos de Au bem como a energia de deslocamento de átomos na superfície. É discutido um novo método para investigação do comportamento atômico através do fluxo atômico de superfície considerando sua componente balística e sua componente térmica, que é dependente do coeficiente de difusão na superfície. A simulação de dinâmica molecular permitiu uma visão mais ampla do comportamento dos átomos de ouro na superfície e se mostrou consistente com os resultados obtidos experimentalmente. O trabalho também revela um novo método para investigar o comportamento dos átomos da superfície e promover modificações microestruturais em temperatura ambiente ou inferior.

**Palavras-chave:** *dewetting*, irradiação com elétrons, filmes finos.

## ABSTRACT

The study of nanoscopic materials has become crucial for the understanding of their physical properties and is interesting for new applications. Irradiation with electron beams is one of the techniques for materials modification that allows achieving results similar those obtained by thermal agglomeration process of thin films. This work presents a study on the effects of electron irradiation on Au thin films deposited on  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$  subjected to irradiation with electrons of 200 keV and some results obtained by molecular dynamics simulation are shown. The samples were characterized using Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) and Transmission Electron Microscopy (TEM). The results show that the process of dewetting induced by electron irradiation developed according to the thermodynamic driving forces and is dependent on the microstructure characteristics. Furthermore, it was possible to estimate the thermal migration energy of Au atoms and the displacement energy of surface atoms. A new method for investigating atomic behavior through surface atomic flux is discussed, considering its ballistic and thermal components. The molecular dynamics simulation allowed other view of the behavior of Au atoms on the surface and proved to be consistent with experimental results. The work also reveals a new method for investigating the behavior of surface atoms and promoting microstructural changes at room temperature or below.

**Keywords:** dewetting, electron irradiation, thin films.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1	– Estrutura caroço-casca de uma nanopartícula. Adaptado de (QI, 2016). . . . .	24
Figura 2	– Variação da energia de ativação para difusão com o tamanho para NPs de ouro. Extraído de (YU; ZHAN, 2014). . . . .	26
Figura 3	– Aglomeração mostrando formação de rede percolada em filmes finos de Au de 15 nm submetidos à aquecimento. Adaptada de (LEFFERTS et al., 2018). . . . .	27
Figura 4	– Temperatura de <i>dewetting</i> versus espessura para diferentes metais. Figura original disponível em (GADKARI et al., 2005) e adaptada em (THOMPSON, 2012). . . . .	27
Figura 5	– Colisão elástica devido à incidência de elétron de energia $E_i$ e momento $\vec{p}_i$ sobre núcleo de massa $M$ , mostrando recuo do núcleo através de um ângulo $\phi$ e espalhamento do elétron através de um ângulo $\theta$ . Após a colisão, os momentos e energias para o núcleo e para o elétron são $\vec{p}_M$ e $E_d$ e $\vec{p}_f$ e $E_f$ , respectivamente. . . . .	29
Figura 6	– Seção de choque de deslocamento ( $\sigma_d$ ) em função da energia de deslocamento ( $E_d$ ) para elétrons de 200 keV incidindo sobre átomos de ouro. Destaque em vermelho para a máxima energia transferida ( $E_d^{max}$ ) que ocorre para elétron incidindo de forma frontal em $\theta = 180^\circ$ . . . . .	31
Figura 7	– Ilustração mostrando formação de plasma de argônio, que ao colidir com o alvo causa a pulverização de átomos de ouro, que se depositam sobre o substrato. . . . .	34
Figura 8	– Foto de microscopia óptica mostrando dimensão da janela da membrana utilizada. . . . .	35
Figura 9	– Seção transversal da amostra mostrando sequência de filmes depositados. Estrutura original com 200 $\mu\text{m}$ de Si / 50 nm de $\text{Si}_3\text{N}_4$ e deposição de 15 nm de $\text{SiO}_2$ e 6 nm de Au. . . . .	35
Figura 10	– Esquema ilustrativo da estimativa de área irradiada e densidade de corrente na amostra durante a irradiação. Adaptado de (TIMM, 2015). . . . .	36
Figura 11	– Colisão elástica entre íon incidente de massa $M_1$ e alvo de massa $M_2$ . No processo, ocorre o retroespalhamento do íon incidente por um ângulo $\theta$ . Figura adaptada de (CHU, 1978). . . . .	38
Figura 12	– Desenho esquemático do acelerador Tandetron instalado no Laboratório de Implantação Iônica do IF - UFRGS. Em (1) é mostrada a fonte de íons, em (2) o sistema de seleção carga-massa, em (3) o sistema de aceleração, em (4) o sistema de focalização e em (5) as linhas ativas no momento: PIXE, $\mu$ -feixe, implantação iônica/NRA, RBS e MEV/SIMS. . . . .	39

Figura 13 – Desenho esquemático mostrando sistema de fendas e lentes magnéticas existente na linha de micro-feixe de íons do Laboratório de Implantação Iônica do IF - UFRGS. Extraído de (BAUER, 2019; SOUZA, 2013). . . . .	40
Figura 14 – Ilustração mostrando porta-amostras <i>single-tilt</i> e principais partes de um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de (FULTZ; HOWE, 2008).	41
Figura 15 – Processos de espalhamento desencadeados pela interação elétron-amostra. .	42
Figura 16 – (a) contraste de difração; (b) contraste de fase; (c) contraste de massa-espessura; e (d) contraste de fase (franjas de Fresnel). . . . .	43
Figura 17 – (a) Difração em um cristal; (b) Vetor de onda decomposto em vetor de onda incidente e difratado. . . . .	44
Figura 18 – Da esquerda para a direita: micrografia original, micrografia após desfoque gaussiano, limiarização, imagem binária primária, imagem binária após inversão, delimitação de perímetros. . . . .	45
Figura 19 – Exemplificação do “método dos círculos” utilizado no método de diferenças finitas. Figura fora de proporção! Na micrografia a parte escura corresponde ao ouro e a parte clara aos buracos. Já no desenho, a parte dourada corresponde ao ouro e a clara aos buracos. . . . .	46
Figura 20 – Possíveis planos para deslocamento atômico. . . . .	50
Figura 21 – Ilustração mostrando sistema de coordenadas do átomo ( $x_1, x_3$ ) e sistema de coordenadas do bloco ( $x'_1, x'_3$ ). . . . .	51
Figura 22 – Decomposição das velocidades no sistema bloco. . . . .	51
Figura 23 – Energias transferidas em relação ao ângulo de espalhamento do elétron ( $\theta_e$ ) e de recuo do átomo ( $\theta_a$ ). Intersecções com o eixo indicam energias máximas transferidas. . . . .	52
Figura 24 – Decomposição de velocidades no sistema átomo. . . . .	53
Figura 25 – Espectro obtido via micro-RBS da amostra como-depositada (curva em preto) obtida através da incidência de íons de $\text{He}^+$ de 1,2 MeV sobre a amostra, mostrando a simulação feita através do SIMNRA para cada filme fino (curvas coloridas). Na legenda se observam as densidades areais estimadas para cada filme. . . . .	54
Figura 26 – (a) Aquisições de imagem da abertura SAD com magnificação de 40.000 vezes mostrando em cima a amostra como-depositada e embaixo a amostra após uma certa fluência de irradiação; em (b) é mostrado o padrão de difração para as duas situações e a indexação de seus planos, referentes ao grupo espacial Fm-3m. . . . .	55
Figura 27 – Sequência de micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão para diferentes fluências de irradiação. . . . .	56

Figura 28 – Comportamento da área e do perímetro dos buracos conforme o aumento da fluência. Os pontos pretos são experimentais e as linhas vermelhas correspondem à ajustes polinomiais. As barras de erros foram calculadas através das medidas experimentais . . . . .	57
Figura 29 – Seção transversal da amostra indicando direções de movimentação dos átomos (através das probabilidades de salto), bem como direção de incidência do feixe de elétrons. O raio de curvatura do filme fino de ouro corresponde à sua espessura, $h$ . . . . .	58
Figura 30 – Comparação entre modelos para o fluxo termicamente induzido e fluxo experimental (pontos pretos/quadrados) em função da fluência de irradiação. . . . .	60
Figura 31 – Razão entre fluxo termicamente induzido e fluxo experimental para energias de migração variando entre 0,4 e 0,7 eV para temperaturas entre 300 e 500 K. . . . .	61
Figura 32 – Fluxos considerando componente térmica e balística para diferentes modelos para temperatura de 300 K, energia de migração de 0,5 eV e $D_0 = 5 \times 10^6$ nm <sup>2</sup> /s comparados ao fluxo experimental, mostrado em pontos quadrados pretos. . . . .	62
Figura 33 – Método de diferenças finitas ajustado para áreas (a) e perímetros (b). Os cálculos foram feitos considerando $T = 300$ K, $p_e = 1/3$ , $p_f = 1/4$ , $D_0 = 5 \times 10^6$ nm <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> , e $E_m = 0,5$ eV. As barras de erro são resultado das medidas experimentais. . . . .	63
Figura 34 – (a) Estrutura de filme fino de ouro gerada por simulação de dinâmica molecular dando destaque em vermelho para um átomo da superfície plana (#959); (b) direções de incidência do feixe de elétrons na superfície plana em relação à normal da amostra. . . . .	64
Figura 35 – Incidência do feixe de elétrons em átomo da superfície plana em ângulo normal à superfície da amostra de (a) $\gamma = 0^\circ$ ; (b) $\gamma = 15^\circ$ ; (c) $\gamma = 45^\circ$ ; (d) $\gamma = 60^\circ$ ; (e) $\gamma = 85^\circ$ ; e (f) $\gamma = 90^\circ$ . . . . .	65
Figura 36 – Deslocamento quadrático médio em função do tempo para diferentes ângulos de incidência e diferentes ângulos de recuo atômico para um átomo na superfície plana. . . . .	68
Figura 37 – (a) Estrutura de filme fino de ouro gerada por simulação de dinâmica molecular dando destaque em vermelho para um átomo de curvatura (#1302); (b) direções de incidência do feixe de elétrons na superfície curva em relação à normal da amostra. . . . .	69
Figura 38 – Incidência do feixe de elétrons em átomo da curvatura em ângulo normal à superfície da amostra de (a) $\gamma = 0^\circ$ ; (b) $\gamma = 45^\circ$ ; e (c) $\gamma = 85^\circ$ . . . . .	70
Figura 39 – Deslocamento quadrático médio em função do tempo para diferentes ângulos de incidência e diferentes ângulos de recuo atômico para um átomo na curvatura. . . . .	70

Figura 40 – Evolução microestrutural de um filme fino de ouro quando submetido à temperaturas de 300, 500, 700, 800, 900, 1000, 2000 E 3000 K. Observa-se o facetamento do filme com posterior pulverização atômica. . . . .	71
Figura 41 – Estrutura de filme fino de ouro gerada por simulação de dinâmica molecular mostrando em vermelho átomos mais susceptíveis a deslocamentos atômicos, ou seja, que sofrem maior quantidade de deslocamentos ou deslocamentos mais significativos. Em roxo, átomos não-preferenciais, ou que não apresentam deslocamentos significativos. . . . .	72
Figura 42 – (a) Numeração dos átomos preferenciais a partir da primeira fileira, da esquerda para a direita, de cima para baixo; (b) comportamento do deslocamento quadrático médio de átomos da primeira fileira; (c) comportamento do deslocamento quadrático médio de átomos da segunda fileira; e (d) comportamento do deslocamento quadrático médio de átomos da terceira fileira. . . .	73
Figura 43 – Em ciano é mostrado o átomo mais fracamente ligado do grupo de átomos preferenciais (#1154), já previamente deslocado. Após o deslocamento prévio do átomo em ciano, foram acompanhados os comportamentos dos átomos em verde. . . . .	74
Figura 44 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1008. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.	74
Figura 45 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1152. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.	75
Figura 46 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1153. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.	75
Figura 47 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1264. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.	75
Figura 48 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1268. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.	76
Figura 49 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1295. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.	76
Figura 50 – Comportamento do átomo de ouro para diferentes intervalos de passo, mostrando que para (b) 10 passos, em todas as vezes que o elétron atinge o átomo, ocorre deslocamento atômico. . . . .	77



## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes finos de óxido de silício e ouro. . . . .	35
Tabela 2 – Modelos para energia de deslocamento, dependentes da espessura do filme de ouro. . . . .	59
Tabela 3 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em $\gamma = 0^\circ$ em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro. Para cada ângulo de recuo atômico são relacionadas as velocidades de recuo, energias transferidas, deslocamentos mínimo, médio e máximo. . . . .	66
Tabela 4 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em $\gamma = 15^\circ$ em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro. . . . .	66
Tabela 5 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em $\gamma = 45^\circ$ em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro. . . . .	66
Tabela 6 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em $\gamma = 60^\circ$ em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro. . . . .	67
Tabela 7 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em $\gamma = 85^\circ$ em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro. . . . .	67
Tabela 8 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em $\gamma = 90^\circ$ em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro. . . . .	67
Tabela 9 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em $\gamma = 0^\circ$ em relação à normal do bloco em região de curvatura. . . . .	69
Tabela 10 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em $\gamma = 45^\circ$ em relação à normal do bloco, em região de curvatura. . . . .	69

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

<b>NP</b>	Nanopartícula ( <i>Atomic Layer Deposition</i> )
<b>FCC</b>	Cúbica de Face Centrada ( <i>Face Centered Cubic</i> )
<b>EAM</b>	Método de átomos embebidos ( <i>Embedded Atoms Method</i> )
<b>PESs</b>	Superfície de energia potencial
<b>TEM</b>	Microscopia Eletrônica de Transmissão ( <i>Transmission electron microscopy</i> )
<b>RBS</b>	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford ( <i>Rutherford Backscattering Spectrometry</i> )
<b>UFRGS</b>	Universidade Federal do Rio Grande do Sul
<b>LCN</b>	Laboratório de Conformação Nanométrica
<b>DC</b>	Corrente contínua ( <i>Direct Current</i> )
<b>RF</b>	Radiofrequência ( <i>Radiofrequency</i> )
<b>CMM</b>	Centro de Microscopia e Microanálise
<b>SNICS</b>	Fonte de íons negativos por <i>sputtering</i> de célio ( <i>Source of Negative Ions by Cesium Sputtering</i> )
<b>PIXE</b>	Emissão de Partículas Induzidas por Raios X ( <i>Particle Induced X-ray Emission</i> )
<b>NRA</b>	Análise por Reação Nuclear ( <i>Nuclear Reaction Analysis</i> )
<b>YAG</b>	Granada de ítrio-alumínio ( <i>ytrium-aluminium garnet</i> )
<b>SIMNRA</b>	Simulação computacional de RBS, ERDA, NRA, MEIS e PIGE ( <i>Computer simulation of RBS, ERDA, NRA, MEIS and PIGE</i> )
<b>SAD</b>	Difração de área selecionada ( <i>Selected area diffraction</i> )

## LISTA DE SÍMBOLOS

$a$	Aceleração
$\varphi$	Ângulo de espalhamento do átomo
$\theta$	Ângulo de espalhamento do elétron
$\theta_a$	Ângulo de espalhamento do núcleo atômico
$\Omega_R$	Ângulo sólido
$A_g$	Área do écran grande
$A_{irr}$	Área irradiada
$C_v$	Calor específico a volume constante
$L_m$	Calor latente de fusão
$e$	Carga fundamental do elétron
$D_s$	Coefficiente de difusão atômica na superfície
$\kappa$	Condutividade térmica
$\alpha_{forma}$	Constante dependente da forma geométrica do nano-objeto
$k$	Constante de Boltzmann
$\beta$	Constante relativística
$i_g$	Corrente no écran grande
$j$	Densidade de corrente
$j_a$	Densidade de corrente na amostra
$j_g$	Densidade de corrente no écran grande
$\rho$	Densidade do material
$\rho_0$	Densidade do material [bulk]
$\rho_p$	Densidade do material da nanopartícula
$d$	Diâmetro do átomo

$D$	Diâmetro da nanopartícula
$E_c$	Energia de coesão
$E_n$	Energia de coesão por mol
$G$	Energia livre de Gibbs
$E_b$	Energia de ligação
$E_{SBE}$	Energia de ligação de átomos na superfície
$E_m$	Energia de migração de átomos na superfície
$E_0$	Energia de repouso do elétron
$\gamma_f$	Energia de superfície
$G$	Energia livre de Gibbs
$E_f$	Energia final do elétron
$E_i$	Energia inicial do elétron
$E_d$	Energia transferida ao átomo durante colisão
$E_d^{max}$	Energia máxima transferida
$E_d^{min}$	Energia mínima transferida
$E_{total}$	Energia total do sistema
$\eta$	Fator de empacotamento atômico
$J$	Fluxo atômico na superfície
$\phi$	Fluência de irradiação
$f$	Força
$\Phi(r)$	Função de par para átomos embebidos
$\rho(r)$	Função de densidade para átomos embebidos
$\nabla_s \kappa$	Gradiente dependente da curvatura ao longo de caminho $s$
$M$	Massa do núcleo atômico
$m$	Massa atômica

$m_0$	Massa de repouso do elétron
$\vec{p}_M$	Momento final do átomo
$Y$	Módulo de Young
$\vec{p}_i$	Momento inicial do elétron
$\vec{p}_f$	Momento final do elétron
$N_s$	Número de átomos por área na superfície
$Z$	Número atômico
$\epsilon_0$	Permissividade elétrica no vácuo
$u(r)$	Potencial interatômico
$x$	Posição de uma partícula
$\epsilon(D)$	Propriedade do material que varia com a dimensão
$\epsilon_\infty$	Propriedade do material massivo
$r_0$	Raio clássico do elétron
$r_i$	Raio da área irradiada
$r_g$	Raio do écran grande
$R_m$	Raio da membrana
$\sigma_d$	Seção de choque de deslocamento
$\sigma_R$	Seção de choque de Rutherford
$T$	Temperatura
$T_m$	Temperatura de fusão
$\theta_D$	Temperatura de Debye
$t$	Tempo
$c$	Velocidade da luz no vácuo
$v$	Velocidade de uma partícula
$\Omega$	Volume atômico

$M_1$	Massa do projétil
$v_0$	Velocidade inicial
$E_0$	Energia do projétil de massa $M_1$
$M_2$	Massa do átomo
$\theta$	Ângulo de retroespalhamento do íon
$E_1$	Energia do íon retroespalhado
$E_2$	Energia do átomo após recuo
$v_2$	Velocidade de recuo do átomo
$v_1$	Velocidade de retroespalhamento do íon
$K$	Fator cinemático
$Z_1$	Número atômico da partícula incidente
$Z_2$	Número atômico do átomo alvo
$S$	Poder de freamento ( <i>Stopping power</i> )
$\theta_1$	Ângulo entre amostra e feixe incidente
$\theta_2$	Ângulo entre amostra e partícula retroespalhada
$n$	Ordem do espalhamento
$\lambda$	Comprimento de onda
$d_{hkl}$	Distância interplanar
$\theta_B$	Ângulo de Bragg
$\vec{k}'$	Vetor de onda incidente
$\vec{k}$	Vetor de onda difratada
$\vec{g}$	Vetor de onda
$hkl$	Índices de Miller
$t$	Tempo
$f(t)$	Função variável

$A(P)$	Área projetada em função do perímetro
$A_{mg}$	Área da micrografia
$P$	Perímetro
$A_c$	Área calculada
$P_c$	Perímetro calculado
$N$	Número de círculos
$h_c$	Altura calculada
$V$	Volume
$J_{tot}$	Fluxo teórico total
$x_1$	Eixo $x$ do sistema de coordenadas do átomo
$x_2$	Eixo $y$ do sistema de coordenadas do átomo
$x_3$	Eixo $z$ do sistema de coordenadas do átomo
$x'_1$	Eixo $x$ do sistema de coordenadas do bloco
$x'_2$	Eixo $y$ do sistema de coordenadas do bloco
$x'_3$	Eixo $z$ do sistema de coordenadas do bloco
$\gamma$	Ângulo de incidência do elétron em relação à normal do bloco
$\theta_a$	Ângulo de recuo do átomo
$\vec{v}$	Velocidade de recuo do átomo
$p$	Momento de recuo do átomo
$\theta_e$	Ângulo de retroespalhamento do elétron
$J_{exp}$	Fluxo experimental
$J_{irr}$	Fluxo balístico
$J_{th}$	Fluxo térmico
$p_e$	Probabilidade de salto na superfície curva
$p_f$	Probabilidade de salto na superfície plana

$\Gamma$	Frequência de salto
$\Gamma_e$	Frequência de salto na superfície curva
$\Gamma_f$	Frequência de salto na superfície plana
$\alpha$	Distância de salto
$E_{d_0}$	Energia de deslocamento na curvatura
$d_{min}$	Deslocamento quadrático mínimo
$\bar{d}$	Deslocamento quadrático médio
$d_{max}$	Deslocamento quadrático máximo



# SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b>	<b>21</b>
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b>	<b>24</b>
<b>2.1</b>	<b>Termodinâmica de Nano-Objetos</b>	<b>24</b>
<b>2.2</b>	<b>Desmolhamento de filmes finos</b>	<b>26</b>
<b>2.3</b>	<b>Interação de elétrons com a matéria</b>	<b>28</b>
<b>2.4</b>	<b>Simulações via Dinâmica Molecular</b>	<b>31</b>
<b>3</b>	<b>METODOLOGIA</b>	<b>33</b>
<b>3.1</b>	<b>Métodos de síntese</b>	<b>33</b>
3.1.1	Deposição dos filmes finos	33
3.1.2	Irradiação com elétrons	36
<b>3.2</b>	<b>Métodos de caracterização</b>	<b>37</b>
3.2.1	Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)	37
3.2.2	Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)	41
<b>3.3</b>	<b>Métodos computacionais</b>	<b>44</b>
3.3.1	Tratamento de imagens	44
3.3.2	Método de diferenças finitas	45
3.3.3	Simulações de Dinâmica Molecular	46
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	<b>54</b>
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES</b>	<b>78</b>
	<b>REFERÊNCIAS</b>	<b>80</b>

# 1 INTRODUÇÃO

Nano-objetos são caracterizados por possuírem uma grande fração de seus átomos localizados na região de interface com o meio em que estão inseridos. Isto acarreta modificações de suas propriedades físicas e químicas, que passam a depender do tamanho do objeto. Muitos materiais em suas formas microscópicas exibem comportamentos que inibem aplicações fotônicas e plasmônicas; no entanto, em dimensões nanoscópicas, alterações nos estados eletrônicos do material levam à essa possibilidade. O tamanho do nano-objeto pode levar à alterações de gap óptico, e conseqüentemente à efeitos de confinamento quântico modificando as propriedades fotônicas (LIU et al., 2019; GHOSHAL et al., 2007) ou à modificações em frequências de ressonância plasmônica (KHURANA; JAGGI, 2021).

O tamanho dos nano-objetos influencia também nas propriedades termodinâmicas do material. A temperatura de fusão, por exemplo, é uma propriedade termodinâmica que se mostra dependente do tamanho, diminuindo com a diminuição do tamanho do objeto (QU et al., 2017). Em filmes finos, a dependência das propriedades do material com o tamanho também é verificada. Existem poucos trabalhos que mostram os efeitos da irradiação com elétrons em nano-objetos, como o de Kojima e Kato onde foram feitas irradiações com elétrons de energias superiores a 30 keV (KOJIMA; KATO, 2008), com efeitos semelhantes aos apresentados por filmes submetidos à altas temperaturas (THOMPSON, 2012; NIEKIEL et al., 2015). A modificação morfológica dos filmes provoca uma quebra de continuidade que, no limite, resulta em partículas isoladas. Este processo é conhecido como *dewetting* de estado sólido (THOMPSON, 2012) e ocorre no sentido de minimizar a energia de superfície ou de interface filme-substrato através da redução da relação área/volume. A temperatura de *dewetting*, por exemplo, é menor para filmes finos com menores espessuras (GADKARI et al., 2005), e estes se degradam em estruturas com menores dimensões. Conseqüentemente, suas propriedades elétricas se modificam, geralmente resultando numa diminuição da condutividade (MAKHLLOUF; KASSEM; ABDEL-RAHIM, 2009).

A temperatura é um parâmetro que influencia a estabilidade de forma podendo inclusive produzir estruturas ordenadas (YE; THOMPSON, 2011; OH et al., 2009; WANG; SCHAAF, 2013) e sistemas de nanopartículas (WANG; SCHAAF, 2013; GIERMANN; THOMPSON, 2005) que têm vasta aplicação na confecção de estruturas complexas, células de combustível, nanofios semicondutores (GENTILI et al., 2012) e dispositivos luminescentes (QIN et al., 2017; NIZAMOGLU et al., 2007). A formação de estruturas percoladas modifica as propriedades físicas do sistema no limite de percolação (BREITLING; GOLL, 2008; LEFFERTS et al., 2018; TESLER et al., 2013). Uma aplicação interessante do *dewetting* como sensor de etanol foi obtida por Łapiński et al. (2022) através da decomposição via aquecimento de um filme fino de ouro sobre substrato de vidro; este trabalho mostrou uma relação entre a concentração de etanol e as

propriedades plasmônicas do material.

A irradiação com elétrons tem sido menos utilizada no processo de modificação de materiais. O uso de feixes em um microscópio eletrônico de transmissão permite irradiar pequenas regiões de maneira focalizada e bem controlada, além de possibilitar a visualização do processo de modificação durante a irradiação. O fluxo atômico promovido pelos elétrons é dependente das seções de choque que têm como parâmetro a energia de deslocamento. Konrad et al. demonstraram que ao irradiar nanopartículas de Ag com feixes de elétrons de 120 a 200 keV ocorre a esferoidização das nanopartículas com posterior pulverização atômica que leva à diminuição de seus tamanhos. Este estudo demonstrou que a energia de ligação de átomos na superfície pode ser considerada uma propriedade escalonável com o tamanho, aliada a energia de coesão da partícula.

Embora seja possível determinar uma energia de deslocamento aproximada para os átomos de um material, algumas propriedades são muito difíceis de serem quantificadas experimentalmente. Uma alternativa para obtenção de informações provindas da migração de átomos na superfície de filmes finos é a simulação via dinâmica molecular. Simulações de dinâmica molecular utilizam conceitos de mecânica clássica de muitos corpos e mecânica estatística para determinação de propriedades termodinâmicas e de transporte (difusividade, viscosidade) da matéria (FRENKEL; SMIT, 1996; RAPAPORT, 2004). Federizzi, Moura e Amaral (2006), por exemplo, utilizaram simulações de dinâmica molecular para acompanhar a evolução microestrutural de nanotubos de carbono submetidos à bombardeio com átomos de carbono de baixa energia; o estudo permitiu identificar quais defeitos e em que locais preferencialmente ocorriam, o que seria inviável a partir de dados exclusivamente experimentais.

O presente trabalho aborda o estudo do comportamento de filmes finos de ouro submetidos à irradiação com elétrons à temperatura ambiente, onde a área de retração destes filmes (área projetada do filme de ouro) e o perímetro dos buracos existentes no filme foram utilizados para calcular os fluxos atômicos. Para entender o processo de modificação dos filmes finos foram feitos estudos do deslocamento atômico e simulação dessa situação via dinâmica molecular, tendo como objetivo a determinação da energia de deslocamento dos átomos de ouro da superfície e a estimativa da eficiência de deslocamento atômico na estrutura. Foi feita a comparação do fluxo teórico e experimental e se integrou o modelo no tempo para avaliar o comportamento do sistema através do método de diferenças finitas; essa avaliação permitiu estimar energias de deslocamento e compará-las a modelos teóricos existentes, e entender o fenômeno em termos de probabilidades de salto em diferentes localizações, como na superfície plana e na curvatura. Posteriormente, utilizaram-se simulações de dinâmica molecular através das quais foi possível determinar a localização dos átomos que se deslocam mais facilmente, e quais ângulos de incidência do elétron favorecem esses deslocamentos, provando que a curvatura é o local onde os átomos se encontram mais instáveis e mais susceptíveis a deslocamentos.

Este estudo introduz um modelo inédito para o processo de *dewetting* induzido por irradiação com elétrons e mostra que as forças motrizes termodinâmicas são preservadas à temperatura ambiente de modo que o sistema chega à estruturas semelhantes às do *dewetting* induzido termicamente. Os resultados aqui mostrados permitem entender propriedades do material através de conceitos de escalonamento. A fundamentação teórica na qual este trabalho se baseia é descrita no Capítulo 2. Os conceitos básicos das técnicas utilizadas para deposição dos filmes finos, irradiação, caracterização e métodos computacionais são descritos no Capítulo 3. No Capítulo 4 são apresentados e discutidos os resultados obtidos. O Capítulo 5 apresenta as conclusões desse estudo.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Termodinâmica de Nano-Objetos

Objetos (partículas, fios ou filmes) com pelo menos uma das dimensões com medidas nanométricas podem apresentar propriedades físicas e químicas dependentes com o tamanho. Estas variações ocorrem tanto devido a efeitos de confinamento espacial das excitações eletrônicas (ZHOU; JIN, 2021; POLITANO et al., 2015; DZHAGAN et al., 2018) ou fonônicas (QI, 2016; WILDE, 2021; GUIBBIERS, 2019), como também devido a características estruturais provindas da grande fração de átomos do objeto localizadas na superfície ou interface com o meio circundante. Objetos que apresentam estas variações de propriedade com o tamanho são referidos como “nano-objetos”. Do ponto de vista termodinâmico, as propriedades variam com o tamanho em decorrência da fração de átomos de superfície que aumenta com a diminuição das dimensões (imaginemos uma esfera cada vez mais pequena, onde os átomos passam a se concentrar cada vez mais em sua superfície). A energia de coesão de nano-objetos sólidos

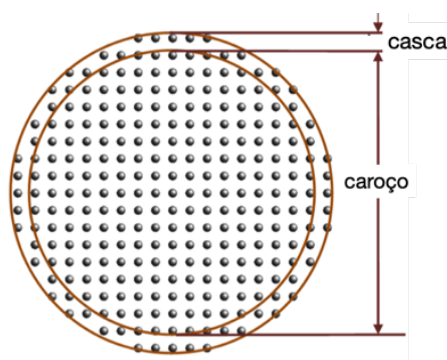


Figura 1 – Estrutura caroço-casca de uma nanopartícula. Adaptado de (QI, 2016).

depende da coordenação atômica e energia de ligação dos seus átomos constituintes. A energia de coesão pode ser definida como a energia de ligação média por átomo (QU et al., 2017; QI, 2016; GUIBBIERS, 2019). No caso de uma nanopartícula (NP), Figura 1, por exemplo, de forma simplificada os átomos podem ser considerados como pertencentes ao “caroço” e possuem uma coordenação como no material massivo, ou então como átomos de “casca”, que possuem menor coordenação. A energia de coesão determina as propriedades termodinâmicas da partícula, que termina sendo influenciada pelas características dos átomos de casca (QI, 2016). Neste ponto cabe ressaltar que, na termodinâmica de objetos de pequenas dimensões (também referida como “termodinâmica nanoscópica”), as propriedades podem apresentar flutuações que dependem do número de átomos do objeto. Por exemplo, NPs de Au com 10.000 átomos possuem um diâmetro de  $D \approx 3,4$  nm e apresentam uma flutuação na temperatura de fusão  $T_m$  na ordem de

1%. No caso de NPs com 100 átomos ( $D \approx 0,7$  nm), as flutuações em  $T_m$  são em torno de 10%. Isto significa que a termodinâmica nanoscópica possui um limite de aplicação dependendo do critério de flutuação desejado ou aceitável para a situação (GUISBIERS, 2019; GUISBIERS; OVERSCHELDE; WAUTELET, 2008).

Um outro conceito fundamental da termodinâmica nanoscópica é o de escalonamento das propriedades termodinâmicas. Guisbiers apresenta uma formulação mais aprofundada da termodinâmica nanoscópica demonstrando que as propriedades estruturais como a energia de coesão variam linearmente com o tamanho seguindo uma lei de escalonamento que pode ser expressa como

$$\frac{\varepsilon(D)}{\varepsilon_\infty} = \left(1 - \frac{\alpha_{forma}}{D}\right) \quad (2.1)$$

Na Equação (2.1),  $\varepsilon_\infty$  é o valor da propriedade do material massivo,  $\varepsilon(D)$  representa a propriedade que varia com a dimensão  $D$  (diâmetro no caso de uma NP) e  $\alpha_{forma}$  é uma constante que depende da forma geométrica do nano-objeto. Isto permite escalonar o comportamento de todas as propriedades correlacionadas com, por exemplo, a energia de coesão  $E_c(D)$ . Desta forma se estabelecem relações para diversas propriedades. Por exemplo, o escalonamento pode ser expresso como

$$\frac{\Delta E_c}{E_{c_\infty}} = \frac{\Delta G}{G_\infty} = \frac{\Delta T_m}{T_{m_\infty}} = \frac{\Delta E_m}{E_{m_\infty}} = \frac{\Delta C_v^{-1}}{C_{v_\infty}^{-1}} = \frac{\Delta L_m}{L_{m_\infty}} = \frac{\Delta \theta_D}{\theta_{D_\infty}} = \frac{\Delta Y}{Y_\infty} = \frac{\Delta E_{SBE}}{E_{SBE_\infty}}, \quad (2.2)$$

onde  $E_c$  é a energia de coesão,  $G$  é a energia livre de Gibbs,  $T_m$  é a temperatura de fusão,  $E_m$  é a energia de migração de átomos de superfície,  $C_v$  é o calor específico a volume constante,  $L_m$  é o calor latente de fusão,  $\theta_D$  é a temperatura de Debye,  $Y$  é o módulo de Young e  $E_{SBE}$  é a energia de ligação de átomos de superfície. Na Equação (2.2) os termos com sub índice  $\infty$  se referem ao valor da propriedade no sistema massivo equivalente (QU et al., 2017; QI, 2016; QI; WANG, 2002; YU; ZHAN, 2014).

Qu et al. mostraram que os parâmetros físicos do material massivo podem ser utilizados para estimar quantidades como a energia de coesão, temperatura de Debye e temperatura de fusão de um nano-objeto e que a dependência entre tamanho de NPs e propriedades termodinâmicas se sustenta para NPs de diâmetros entre 3 e 20 nm. Em seu modelo, a energia de coesão por mol ( $E_n$ ) pode ser obtida através de

$$E_n = E_b \left(1 - \frac{2d}{\eta D}\right), \quad (2.3)$$

que relaciona a energia de ligação ( $E_b$ ), o diâmetro do átomo ( $d$ ), o fator de empacotamento atômico ( $\eta$ ) e o diâmetro da nanopartícula esférica ( $D$ ). Uma relação semelhante à essa é mostrada no modelo de Qi (2016).

A Figura 2 mostra um exemplo, extraído do trabalho de Yu e Zhan, onde se percebe a diminuição da energia de ativação para difusão com a diminuição do tamanho de NPs de ouro.

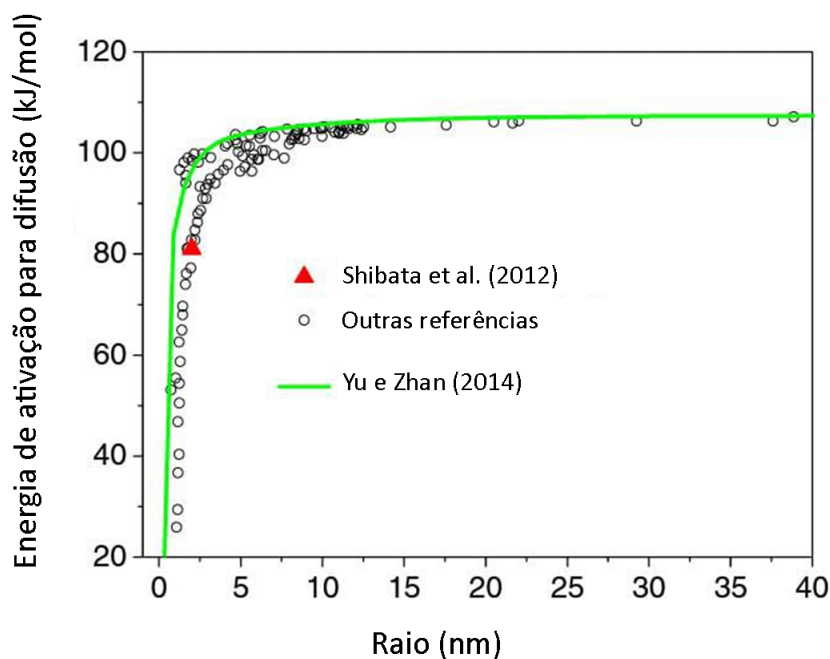


Figura 2 – Variação da energia de ativação para difusão com o tamanho para NPs de ouro. Extraído de (YU; ZHAN, 2014).

Neste modelo, Yu e Zhan mostram que a energia de coesão ( $E_n$ ) pode ser estimada a partir de relações entre a energia de ligação ( $E_b$ ), as densidades do material *bulk* ( $\rho_0$ ) e da nanopartícula ( $\rho_p$ ), o fator de empacotamento atômico ( $\eta$ ) e os diâmetros do átomo ( $d$ ) e da nanopartícula ( $D$ ), como na Equação (2.4)

$$E_n = E_b \left[ \left( \frac{\rho_0}{\rho_p} \right)^{2/3} - \frac{d}{2\eta D} \frac{\rho_0}{\rho_p} \right]. \quad (2.4)$$

Os conceitos descritos acima serão utilizados para a interpretação dos resultados dos experimentos de irradiação que modulam o processo de “desmolhamento” (*dewetting*) de filmes finos de Au, que é o ponto central do plano de trabalho.

## 2.2 Desmolhamento de filmes finos

O desmolhamento (*dewetting*) de filmes finos no estado sólido ocorre em resposta à necessidade do sistema minimizar sua energia na interface filme-substrato e encontrar uma configuração estável (THOMPSON, 2012), formando ilhas isoladas, nanoestruturas como buracos e nanopartículas. A Figura 3 mostra um exemplo de aglomeração acometido por aquecimento de um filme fino de ouro de 15 nm, onde se observa que há um distanciamento das nanoestruturas, configurando nano-ilhas.

O tipo de nanoestrutura formada após o início do processo de *dewetting* depende da espessura do filme inicial, sendo maior para espessuras maiores. Além disso, o processo de

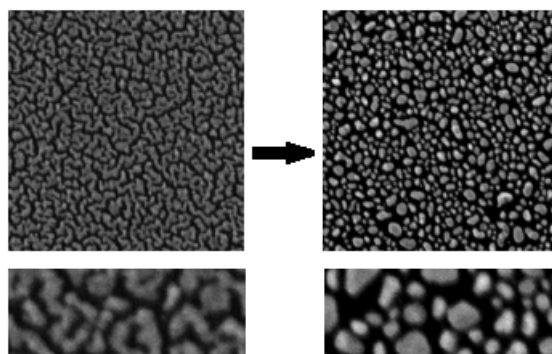


Figura 3 – Aglomeração mostrando formação de rede percolada em filmes finos de Au de 15 nm submetidos à aquecimento. Adaptada de (LEFFERTS et al., 2018).

*dewetting* é mais rápido para filmes mais finos e para temperaturas mais altas. A Figura 4 mostra

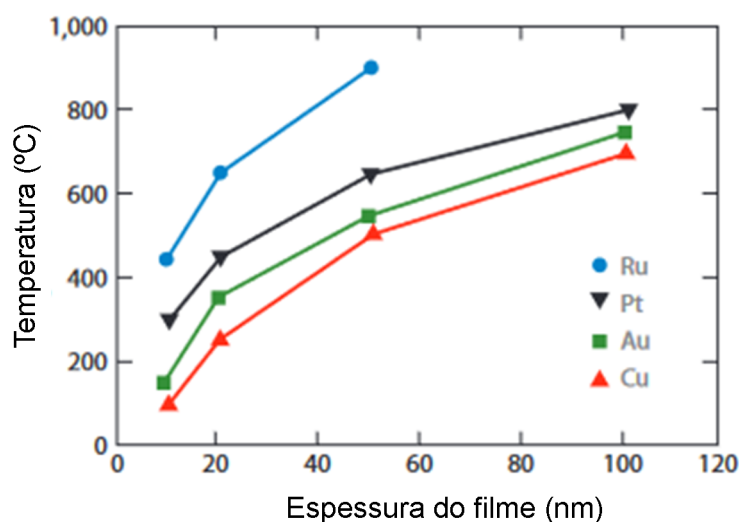


Figura 4 – Temperatura de *dewetting* versus espessura para diferentes metais. Figura original disponível em (GADKARI et al., 2005) e adaptada em (THOMPSON, 2012).

a temperatura de *dewetting* para diferentes espessuras e diferentes metais. Nela, observamos que filmes mais espessos necessitam de uma temperatura maior para iniciarem o *dewetting*.

O *dewetting* de um filme fino ocorre através de transporte atômico e o processo predominante neste transporte é a auto-difusão na superfície. O fluxo atômico de superfície associado ao recuo da borda de um filme fino pode ser expresso conforme (THOMPSON, 2012; MULLINS, 1957) como

$$J = - \left( \frac{D_s \gamma_f N_s \Omega}{kT} \right) \nabla_s \kappa. \quad (2.5)$$

Nesta equação,  $D_s$  é o coeficiente de difusão atômica na superfície,  $\gamma_f$  é a energia de superfície,  $N_s$  é o número de átomos por área na superfície,  $\Omega$  é o volume atômico do material,  $k$  é a



constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\nabla_s \kappa$  é um gradiente que depende da curvatura ao longo de um caminho  $s$ .

Além dos estudos de *dewetting* térmico, cabe ressaltar que existem estudos abrangendo *dewetting* induzido por feixes de laser (LIN et al., 2021) e feixes de íons. Contudo, estes trabalhos não apresentam uma clara descrição cinética do processo.

## 2.3 Interação de elétrons com a matéria

O elétron é uma partícula de carga negativa cuja massa é muito pequena. Devido à isso, um elétron que incide sobre algum alvo dispende a maior parte de sua energia em um só “encontro”, diferentemente de prótons e nêutrons, por exemplo, que podem levar o sistema à cascatas de colisões (WAS, 2007; WILLIAMS; CARTER, 2009).

A utilização de feixes de elétrons pode levar à diversas modificações nos materiais. À baixas energias, o mais comum é a geração de defeitos ligados ao aquecimento do alvo, radiólise, quebra de ligações químicas, ionização, etc. Nestes casos, a interação predominante, que ocorre devido às forças de Coulomb, é elétron-elétron (inelástica). Em colisões elétron-elétron, o elétron incidente interage com elétrons da nuvem eletrônica do alvo, perdendo muita energia, uma vez que os elétrons pertencentes à nuvem eletrônica possuem massas iguais à do elétron incidente. Desta forma, interações elétron-elétron levam à pequenos desvios de trajetória do elétron incidente. Para fins de modificação estrutural de filmes finos metálicos podem ser negligenciados os efeitos inelásticos (WILLIAMS; CARTER, 2009).

Deste modo, a modificação estrutural depende das colisões elásticas dos elétrons com o núcleo. Temos assim, uma situação muito parecida com a do espalhamento de partículas alfa. Essa interação ocorre com conservação de energia e momento, e pode ser descrita classicamente (embora se considerem correções relativísticas na massa efetiva e momento dos elétrons). Consideremos um elétron que possui momento  $\vec{p}_i$  e energia  $E_i$  que incide sobre um núcleo em repouso, de massa  $M$ , Figura 5. Após a colisão, esse elétron sofre um desvio, e é espalhado por um ângulo  $\theta$ , com momento  $\vec{p}_f$  e energia  $E_f$ . Durante a colisão, o elétron transfere uma energia  $E_d$  ao átomo, que após a colisão, apresenta momento  $\vec{p}_M$  e é espalhado por um ângulo  $\phi$ . Por conservação de energia, temos

$$E_i = E_f + E_d, \quad (2.6)$$

e por conservação de momento

$$\vec{p}_i = \vec{p}_f + \vec{p}_M. \quad (2.7)$$

Sabendo que  $\vec{p}_i = \vec{p}_f \cos \theta + \vec{p}_M \cos \phi$  e que  $0 = \vec{p}_f \sin \theta + \vec{p}_M \sin \phi$ , temos

$$p_i^2 - 2p_i p_f \cos \theta + p_f^2 = p_M^2. \quad (2.8)$$

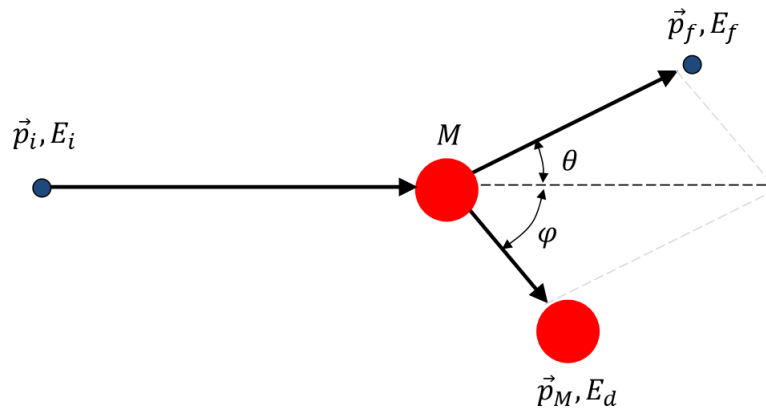


Figura 5 – Colisão elástica devido à incidência de elétron de energia  $E_i$  e momento  $\vec{p}_i$  sobre núcleo de massa  $M$ , mostrando recuo do núcleo através de um ângulo  $\varphi$  e espalhamento do elétron através de um ângulo  $\theta$ . Após a colisão, os momentos e energias para o núcleo e para o elétron são  $\vec{p}_M$  e  $E_d$  e  $\vec{p}_f$  e  $E_f$ , respectivamente.

Portanto, podemos resolver a equação para o momento inicial do elétron, considerando correções relativísticas e que a energia de repouso do elétron é  $E_0 = m_0c^2$ , de modo que

$$p_i^2 = \frac{E_i}{c^2}(E_i + 2m_0c^2) = \frac{E_i}{c^2}(E_i + 2E_0). \quad (2.9)$$

Podemos reescrever essa equação de modo que

$$p_i = \frac{1}{c} \sqrt{E_i^2 + 2E_iE_0}. \quad (2.10)$$

Após a colisão, o elétron continuará sendo tratado relativisticamente, enquanto o átomo alvo pode ser tratado classicamente. Para o átomo,

$$p_M^2 = 2ME_d, \quad (2.11)$$

e portanto,

$$p_M = \sqrt{2ME_d}. \quad (2.12)$$

Como o elétron tem massa muito pequena em relação ao núcleo do átomo, ele transfere pouquíssima energia quando comparada à sua energia inicial e então, podemos aproximar  $E_f$  por  $E_i$ . Desta forma, podemos reescrever a Equação (2.8) como

$$2p_i^2(1 - \cos\theta) = p_M^2, \quad (2.13)$$

que resulta em

$$E_d(\theta) = \frac{2E_i}{Mc^2}(E_i + 2E_0) \sin^2 \frac{\theta}{2}. \quad (2.14)$$

Existe uma máxima energia transferida  $E_d^{max}$ , quando  $\theta = 180^\circ$  (incidência frontal) e uma mínima energia transferida,  $E_d^{min}$  quando a incidência ocorre a  $\theta = 0^\circ$ . Contudo, a energia transferida é máxima em raras ocasiões. De fato, é muito difícil ocorrer o retroespalhamento completo do elétron.

Podemos relacionar a energia transferida e o ângulo de espalhamento do núcleo atômico ( $\theta_a$ ) utilizando as relações dos trabalhos de Banhart (1999) e Egerton (2010), escrevendo-a como

$$E_d(\varphi) = E_d^{max} \cos^2 \varphi = \frac{2E_i}{Mc^2}(E_i + 2E_0) \cos^2(\varphi). \quad (2.15)$$

Quando fornecemos uma energia superior à energia de ligação de um átomo na rede, podemos deslocá-lo. Esse deslocamento vai depender de onde o átomo está localizado, se no interior da rede cristalina ou na superfície, se está numa superfície plana ou numa curvatura e também se pertence à uma rede defeituosa ou que possua ligações quebradas. A existência de ligações quebradas e de defeitos leva à uma deformação da barreira de potencial e conseqüentemente à uma diminuição da energia de ligação nesses locais. Desta forma, é muito mais fácil deslocar um átomo que está em uma superfície do que um átomo que se encontra no *bulk*. Quando a energia fornecida é inferior à energia de ligação do átomo na rede, este átomo irá vibrar em torno de sua posição de equilíbrio, gerando apenas emissão de calor.

A probabilidade de deslocamento e a intensidade da interação dependem da massa do átomo, da espessura do alvo, da energia do elétron incidente e de sua fluência dentre outros fatores (WAS, 2007). A seção de choque de deslocamento, pode ser bem descrita através da seção de choque de Rutherford, derivada em 1911 por Ernest Rutherford

$$\sigma_R(\theta) = \frac{e^4 Z^2}{16(4\pi\epsilon_0 E_0)^2} \frac{d\Omega}{\sin^4 \frac{\theta}{2}}, \quad (2.16)$$

onde  $e$  é a carga do elétron,  $Z$  é o número atômico,  $\epsilon_0$  é a constante de permissividade do vácuo,  $E_0$  a energia de repouso do elétron e  $\theta$  seu ângulo de deflexão. Essa expressão não considera os efeitos relativísticos. No caso de elétrons de 200 keV, podemos negligenciar o efeito de blindagem, uma vez que os ângulos de espalhamento são muito maiores que o ângulo de blindagem (WILLIAMS; CARTER, 2009). Pode ser feita a correção da Equação (2.16) para que se ajuste a existência de efeitos relativísticos, resultando em

$$\sigma_d = \pi \frac{1 - \beta^2}{\beta^4} Z^2 r_0^2 \left( \frac{E_d^{max}}{E_d(\theta)} \right). \quad (2.17)$$

A Figura 6 mostra as seções de choque de deslocamento em função da energia de deslocamento para elétrons a 200 keV incidindo sobre ouro. Através da Equação (2.14) foi possível determinar a energia máxima transferida para os átomos de ouro,  $E_d^{max} = 2,67$  eV.

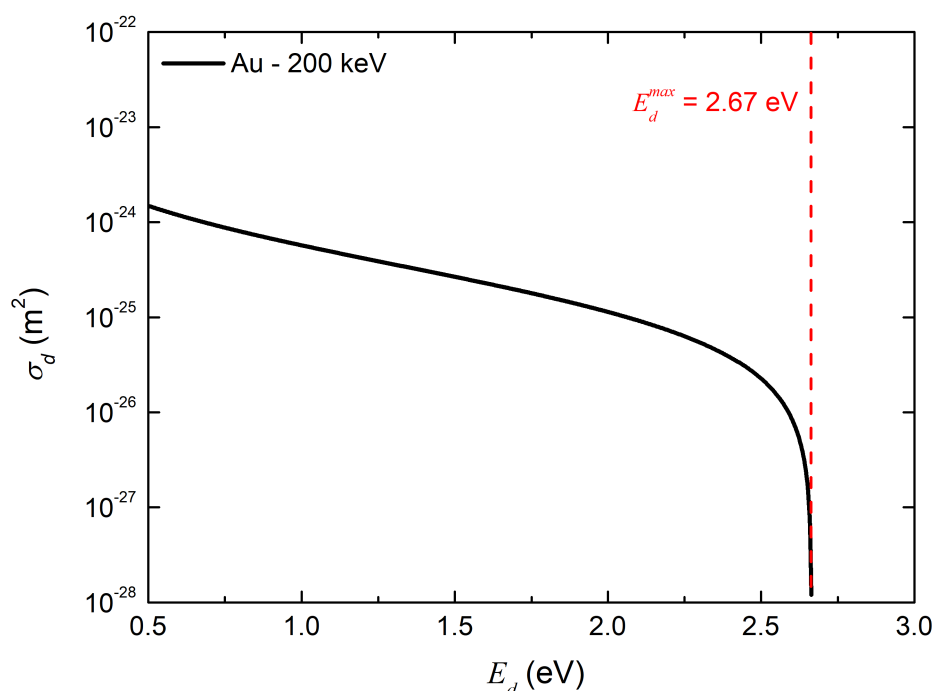


Figura 6 – Seção de choque de deslocamento ( $\sigma_d$ ) em função da energia de deslocamento ( $E_d$ ) para elétrons de 200 keV incidindo sobre átomos de ouro. Destaque em vermelho para a máxima energia transferida ( $E_d^{max}$ ) que ocorre para elétron incidindo de forma frontal em  $\theta = 180^\circ$ .

## 2.4 Simulações via Dinâmica Molecular

A dinâmica molecular é um método de simulação que procura descrever a interação entre corpos de forma clássica. Esses corpos são tratados como partículas esféricas ou moléculas que interagem em pares umas com as outras (FRENKEL; SMIT, 1996; RAPAPORT, 2004). Em materiais sólidos, a dinâmica molecular pode ser útil para estudar diversos fenômenos do ponto de vista microscópico, dentre estes a formação de defeitos, as transformações estruturais e os danos por irradiação, possibilitando extrair dados dificilmente conseguidos por via experimental.

As interações entre partículas dependem de um potencial interatômico  $u(r)$ , que é relacionado a força  $f$  que as partículas exercem umas sobre as outras. Podemos, portanto, escrever a força correspondente às interações como o gradiente do potencial interatômico

$$f = -\nabla u(r). \quad (2.18)$$

A força que age sobre uma partícula  $i$  é obtida fazendo a soma das interações de todas as  $N$  partículas, excetuando-se  $i$ , através da segunda Lei de Newton

$$m\ddot{r}_i = \sum_{j=1, j \neq i}^N f_{ij}, \quad (2.19)$$

onde  $m$  é a massa atômica.

Para obter as posições e velocidades dinâmicas das partículas, é necessário integrar a segunda Lei de Newton, o que pode ser feito com métodos numéricos simples de integração, como o método de Verlet ou o método de Leap-frog, por exemplo. No método de Verlet, as equações de posição ( $x$ ) e velocidade ( $v$ ) de uma partícula com aceleração  $a$ , para intervalos de tempo pequenos e finitos ( $\Delta t$ ) (SCHERER, 2010) são

$$x(t + \Delta t) \approx 2x(t) - x(t - \Delta t) + a\Delta t^2, \quad (2.20)$$

e

$$v(t + \Delta t) \approx \frac{x(t + \Delta t) - x(t)}{\Delta t}. \quad (2.21)$$

O potencial interatômico irá depender do tipo de material que está sendo simulado e é construído através de parametrizações empíricas ou semi-empíricas. O potencial interatômico também depende do número de átomos envolvidos no sistema simulado, podendo ser para pares de partículas ou para muitos corpos, quando mais de duas partículas interagem entre si. Para metais de estrutura cúbica de face centrada (FCC), como o ouro, por exemplo, é comum utilizar potenciais que se baseiam no método de átomos embebidos (EAM) parametrizado empiricamente. Segundo Foiles, Baskes e Daw no método de átomos embebidos considera-se que a densidade total de elétrons em um metal é uma aproximação da superposição linear das contribuições dos átomos individuais, sendo a energia total do sistema ( $E_{total}$ ) a soma das funções para um átomo específico e átomos vizinhos a ele, como na Equação (2.8)

$$E_{total} = \sum_{i,j} \phi(r_{ij}) + \sum_i F \sum_j \rho(r_{ij}). \quad (2.22)$$

Onde,  $\phi(r)$  e  $\rho(r)$  são as funções de par e de densidade para os átomos embebidos. Neste trabalho foi utilizado o potencial EAM descrito no trabalho de Sheng et al., no qual foram calculados os potenciais para 14 metais FCC, incluindo o ouro, através do método de superfícies de energia potencial (PESs).

## 3 METODOLOGIA

Este capítulo está dividido em métodos de síntese, utilizados na preparação das amostras, métodos de caracterização e métodos computacionais. Neste trabalho utilizaram-se membranas autoportantes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  / Si da marca Silson, com dimensão de  $0,5 \times 0,5$  mm, janela de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  com 50 nm de espessura e suporte de Si de  $200 \mu\text{m}$  de espessura, cuja rugosidade é inferior a 5 nm (SILSON, 2018). Sobre essas membranas, foram depositados filmes finos de 15 nm de  $\text{SiO}_2$  e sobre estes, filmes finos de 6 nm de Au, ambos através da técnica de *magnetron sputtering*.

As amostras como-depositadas foram caracterizadas por Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM). Na sequência, essas amostras foram submetidas à irradiações com elétrons, realizadas com um microscópio eletrônico de transmissão, adquirindo micrografias durante a irradiação a fim de acompanhar a modificação da microestrutura do material.

As micrografias sofreram processamento de imagem e métodos computacionais como mínimos erros quadráticos, diferenças finitas e simulações via dinâmica molecular foram utilizados para obtenção de outras informações.

### 3.1 Métodos de síntese

#### 3.1.1 Deposição dos filmes finos

Os filmes finos foram depositados pela técnica de *magnetron sputtering* utilizando o sistema ATC - Orion 8 UHV da AJA International Inc., instalado no Laboratório de Conformação Nanométrica (LCN) da UFRGS.

A técnica de *magnetron sputtering* é uma deposição do tipo física de vapor. Como mostrado na Figura 7, em uma câmara, prende-se o substrato (amostra) ao ânodo e se conecta o cátodo ao alvo (material a ser depositado). A câmara é então preenchida com um gás inerte, neste trabalho foi utilizado o argônio. Ao aplicar uma diferença de potencial ao sistema, o gás inerte é ionizado, formando um plasma que interage com os átomos do alvo, desbastando-o. Este desbastamento ocorre porque os cátions  $\text{Ar}^+$  possuem energia superior à energia de ligação dos átomos de superfície do alvo. Para que o processo de desbastamento seja sustentado, é necessária a ação de elétrons secundários, por isso, um *magnetron* é conectado ao cátodo a fim de manter esses elétrons próximos ao alvo, aumentando a densidade do plasma, e desta forma, facilitando a locomoção dos átomos desbastados até o substrato uma vez que o livre caminho médio é aumentado. Os átomos desbastados se depositam sobre o substrato, formando um filme, cuja espessura irá depender da taxa e do tempo de deposição (SESHAN; SCHEPIS, 2018).

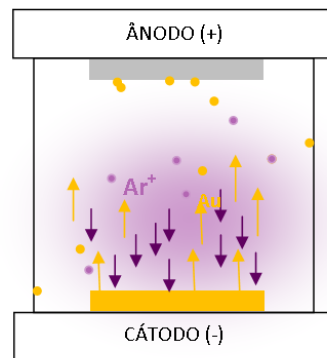


Figura 7 – Ilustração mostrando formação de plasma de argônio, que ao colidir com o alvo causa a pulverização de átomos de ouro, que se depositam sobre o substrato.

Neste trabalho, foram feitas deposições tanto de materiais isolantes ( $\text{SiO}_2$ ) quanto de materiais metálicos (Au). Devido às diferenças estruturais nas bandas desses materiais, utilizaram-se diferentes tipos de fontes durante a deposição. Para a deposição de ouro, utilizou-se fonte de corrente contínua (DC). Já para deposição de óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ), utilizou-se fonte de radiofrequência (RF). Na configuração que utiliza fonte de radiofrequência, uma fonte de frequência acima de 5 MHz é colocada no eletrodo abaixo do cátodo; para a deposição dos filmes de  $\text{SiO}_2$  foi utilizada fonte de 13,6 MHz. O objetivo do uso deste tipo de fonte é evitar o acúmulo de carga positiva na superfície do alvo durante a interação dos íons com o mesmo.

No processo de microfabricação, um dos substratos mais utilizados é o óxido de silício ( $\text{SiO}_2$ ). O  $\text{SiO}_2$  também é o substrato mais comum nos estudos do processo de *dewetting* (NIEKIEL et al., 2015; KOJIMA; KATO, 2008). Devido a isso, foi depositado um filme de espessura nominal de 15 nm de  $\text{SiO}_2$  sobre a membrana de  $\text{Si}_3\text{N}_4$  (50 nm de espessura e dimensão de  $0,5\text{mm} \times 0,5\text{mm}$ ) e sobre este, um filme de Au de espessura nominal de 6 nm. Na Figura 8 é mostrada uma foto de uma amostra comercial de  $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{Si}$  ampliada em 118 vezes (SILSON, 2018) e na Figura 9 a seção transversal das amostras depositadas. Os parâmetros usados para as deposições são mostrados na Tabela 1.

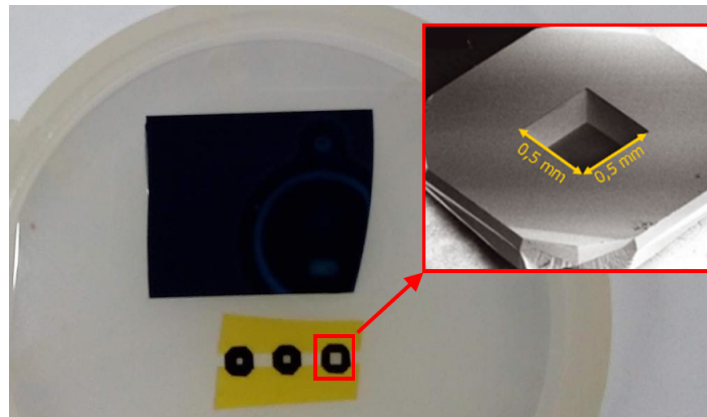


Figura 8 – Foto de microscopia óptica mostrando dimensão da janela da membrana utilizada.

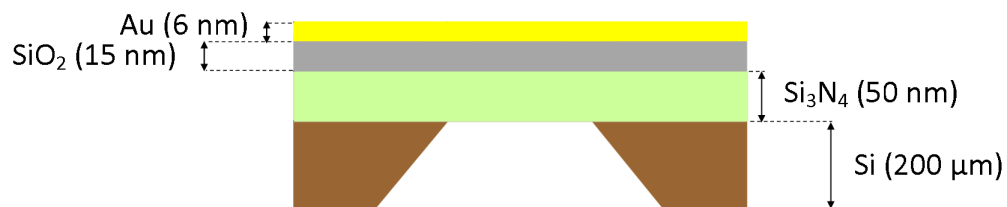


Figura 9 – Seção transversal da amostra mostrando sequência de filmes depositados. Estrutura original com 200 μm de Si / 50 nm de Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> e deposição de 15 nm de SiO<sub>2</sub> e 6 nm de Au.

Tabela 1 – Parâmetros utilizados para a deposição dos filmes finos de óxido de silício e ouro.

	SiO <sub>2</sub>	Au
Pureza do alvo (%)	99,999	99,99
Diâmetro do alvo (mm)	49	49
Espessura do alvo (mm)	3,175	1
Marca do alvo	AJA	AJA
Fonte utilizada	RF	DC
Potência (W)	150	30
Frequência (kHz)	13.560	-
Taxa de deposição (nm s <sup>-1</sup> )	0,01	0,093
Temperatura (°C)	21	21
Pressão de base (Torr)	2 × 10 <sup>-8</sup>	2 × 10 <sup>-8</sup>
Pressão de operação (Torr)	2 × 10 <sup>-3</sup>	2 × 10 <sup>-3</sup>
Tempo de deposição (s)	1500	65
Gás	Ar	Ar



### 3.1.2 Irradiação com elétrons

A irradiação com elétrons foi realizada utilizando o microscópio eletrônico de transmissão JEM-2010 da JEOL Ltd., instalado no Centro de Microscopia e Microanálise da UFRGS a 200 kV, utilizando densidade de corrente de  $27 \text{ A cm}^{-2}$ , magnificação de 600.000 vezes, em um diâmetro aproximado de 364 nm durante 285 minutos. Para realizar a irradiação, a amostra foi fixada a um porta-amostras do tipo *single tilt*, que comporta apenas uma amostra (ver Figura 14). O feixe de elétrons foi gerado por efeito termiônico em um filamento de hexaboreto de lantânio ( $\text{LaB}_6$ ), e posteriormente acelerado e, com o auxílio de lentes foi possível realizar sua convergência em direção à amostra. Durante a irradiação o feixe de elétrons incidiu perpendicularmente à amostra, no sentido que vai do filme de nitreto de silício para o filme de ouro. A Figura 10 mostra um esquema simplificado de como é realizada a irradiação. Durante a irradiação, foi possível visualizar as modificações sendo feitas na amostra através da observação dos écrans pequeno e grande. A corrente no écran grande ( $i_g$ ) foi calculada através de uma relação entre a

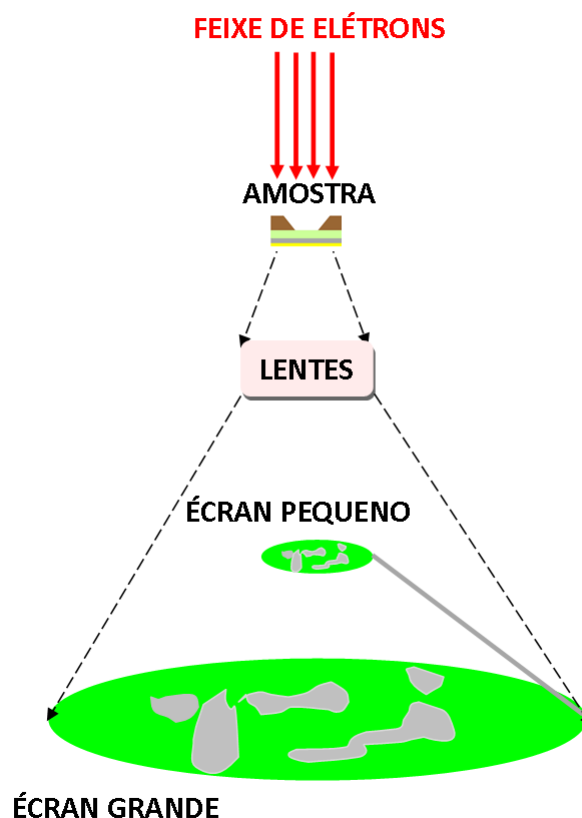


Figura 10 – Esquema ilustrativo da estimativa de área irradiada e densidade de corrente na amostra durante a irradiação. Adaptado de (TIMM, 2015).

densidade de corrente medida em relação ao écran grande ( $j_g$ ) e sua área ( $A_g$ ):

$$i_g = j_g \cdot A_g. \quad (3.1)$$

Sendo o écran circular e sabendo seu raio ( $r_g = 8$  cm), podemos reescrever a Equação (3.1) como

$$i_g = j_g \cdot (\pi r_g^2) \quad (3.2)$$

Assim, podemos calcular a densidade de corrente que chega até a amostra,

$$j_a = \frac{i_g}{A_{irr}}, \quad (3.3)$$

que é dada pela razão entre a corrente do écran grande e a área de irradiação ( $A_{irr} = 364$  nm, determinada através de imagem da abertura SAD). Desta forma, para um densidade de corrente  $j_g = 14 \cdot 10^{-11}$  A·cm<sup>2</sup> calculou-se uma densidade de corrente  $j_a = 27$  A·cm<sup>2</sup>. As fluências de irradiação ( $\Phi$ ) foram determinadas através de uma equação relacionando o tempo de irradiação, a corrente e a área do écran grande:

$$\Phi = \Delta t \frac{i_g}{A_g}. \quad (3.4)$$

Foram estimados possíveis aumentos na temperatura da amostra durante a irradiação conforme (KOHL; REIMER, 2008) através de

$$\Delta T = \frac{j\rho}{2q\kappa} \left( \frac{dE}{dx} \right) r_0^2 \ln \left( \frac{R}{r_0} \right). \quad (3.5)$$

Onde,  $j$  é a densidade de corrente,  $\rho$  é a densidade do material (para cada filme),  $q$  é a carga fundamental do elétron,  $\kappa$  é a condutividade térmica,  $dE/dx$  é a perda de energia por unidade de comprimento,  $r_0$  é o raio da área irradiada e  $R$  é o raio da membrana (aproximando-a por um círculo). Os aumentos de temperatura calculados para o nitreto de silício, óxido de silício e ouro foram de 1,31 K, 9,1 K e 0,23 K, respectivamente.

## 3.2 Métodos de caracterização

### 3.2.1 Espectrometria de Retroespalhamento Rutherford (RBS)

A técnica de RBS é utilizada para análise superficial de sólidos. É uma técnica não-destrutiva e se baseia no princípio de espalhamento elástico. No espalhamento elástico, energia e momento são conservados, o que permite determinar a composição do material que está sendo analisado por meio da energia dos projéteis retroespalhados (CHU, 1978). A Figura 11 mostra um projétil de massa  $M_1$ , velocidade  $v_0$  e energia  $E_0$  que incide sobre um átomo de massa  $M_2$ . Ao colidir com o átomo, o projétil de massa  $M_1$  pode interagir de maneira elástica com ele e ser

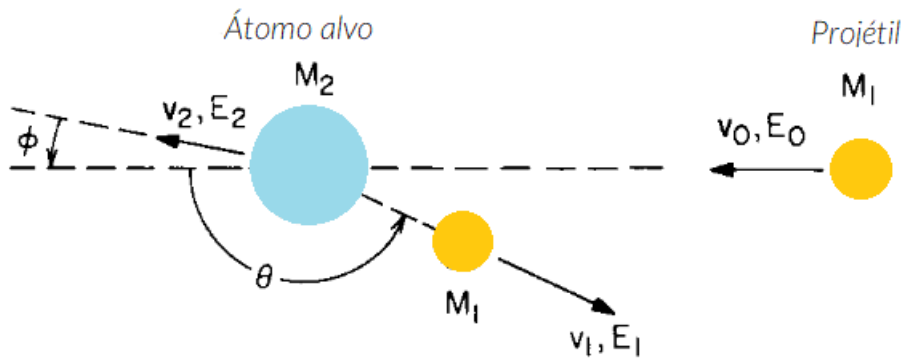


Figura 11 – Colisão elástica entre íon incidente de massa  $M_1$  e alvo de massa  $M_2$ . No processo, ocorre o retroespalhamento do íon incidente por um ângulo  $\theta$ . Figura adaptada de (CHU, 1978).

retroespalhado com velocidade  $v_1$  e energia  $E_1$ . O átomo alvo, contudo, pode sofrer um recuo com velocidade  $v_2$  e energia  $E_2$ .

Como sabemos a energia ( $E_0$ ) e o ângulo de espalhamento ( $\theta$ ), e podemos determinar com qual energia o projétil é retroespalhado ( $E_1$ ), podemos determinar a massa do átomo alvo ( $M_2$ ). A razão entre as energias inicial e final é chamada de fator cinemático ( $K$ ) e pode ser escrita como

$$K(\theta, M_1, M_2) = 1 - \frac{2M_1M_2}{(M_1 + M_2)^2} (1 - \cos\theta) = \frac{E_1}{E_0}. \quad (3.6)$$

A massa do projétil deve ser sempre inferior à massa do átomo alvo a fim de evitar que toda a energia do projétil seja transferida para o material alvo, impedindo o retroespalhamento do mesmo e sua detecção. O fator cinemático será tão maior quanto for a massa do átomo alvo.

Existem contudo, outros conceitos físicos importantes para a utilização da técnica de RBS. A seção de choque de espalhamento diferencial em ângulo

$$\frac{d\sigma}{d\Omega} = \left( \frac{Z_1 Z_2 e^2}{4E} \right)^2 \frac{4}{\sin^4 \theta_2} \frac{\{ [1 - ((M_1/M_2) \sin \theta_2)^2]^{1/2} + \cos \theta_2 \}^2}{[1 - ((M_1/M_2) \sin \theta_2)^2]^{1/2}}, \quad (3.7)$$

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; é maior quanto maior for o número atômico do átomo alvo, desta forma, elementos leves não são detectados pois possuem baixíssimas seções de choque.

Conforme penetram no material, os íons vão perdendo energia cinética através de interações eletrônicas e nucleares, ou seja, através de interações coulombianas do íon com elétrons e núcleos dos átomos do material alvo. A taxa com a qual os átomos perdem energia é conhecida como poder de freamento ou *stopping power*,

$$[S(E)] = \frac{K}{\cos \theta_1} \frac{dE}{dx} \Big|_E + \frac{1}{\cos \theta_2} \frac{dE}{dx} \Big|_{K \cdot E}, \quad (3.8)$$

onde,  $\theta_1$  é o ângulo entre a amostra e o feixe incidente,  $\theta_2$  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 perda de energia é mais rápida em materiais com maior empacotamento atômico, pois a energia cinética do íon é perdida em um deslocamento menor. A energia de *straggling* também é importante e corresponde às flutuações estatísticas durante a execução da medida.

A análise realizada neste trabalho foi feita utilizando a técnica de RBS com feixes micrométricos de íons ( $\mu$ -RBS) gerados através de um acelerador de partículas. Aceleradores são utilizados para acelerar partículas carregadas, como elétrons, íons e prótons. Os principais parâmetros que ditam como eles serão utilizados são o tipo de partícula, sua energia e sua disposição geométrica. Podemos dividi-los, conforme sua energia, em aceleradores de baixa energia ( $E < 100$  MeV), de média energia ( $100 \text{ MeV} < E < 1 \text{ GeV}$ ) e de alta energia ( $E > 1 \text{ GeV}$ ).

Neste trabalho, utilizou-se o acelerador Tandetron (*High Voltage Engineering Europa*) instalado no Laboratório de Implantação Iônica do Instituto de Física da UFRGS. Seu funcionamento é baseado em campos elétricos e magnéticos que têm objetivo de desviar, defletir, focalizar e levar o feixe até uma amostra a ser analisada. Basicamente, o acelerador Tandetron se divide, como mostrado na Figura 12, em (1) fonte de íons; (2) sistema de separação carga-massa; (3) sistema de aceleração; (4) sistema de quadrupolos; e (5) linhas ativas no momento. Para gerar

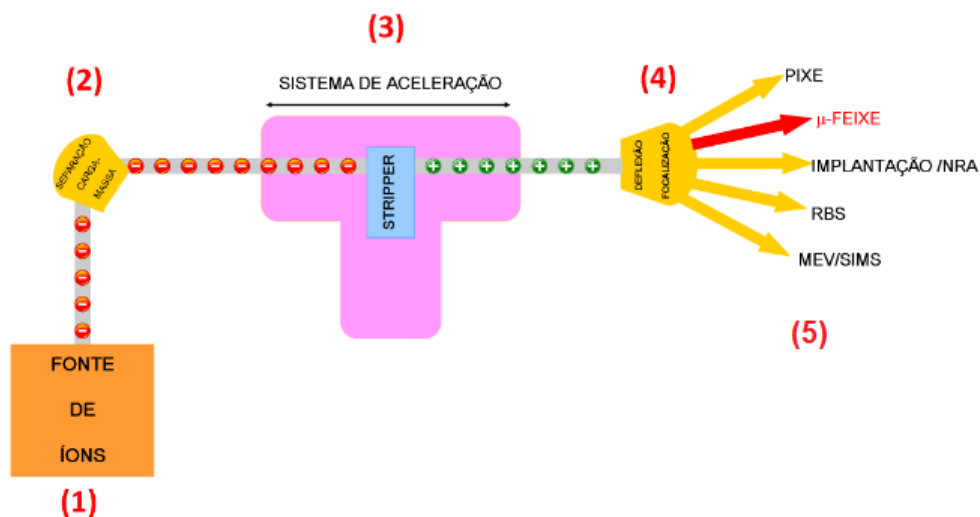


Figura 12 – Desenho esquemático do acelerador Tandetron instalado no Laboratório de Implantação Iônica do IF - UFRGS. Em (1) é mostrada a fonte de íons, em (2) o sistema de seleção carga-massa, em (3) o sistema de aceleração, em (4) o sistema de focalização e em (5) as linhas ativas no momento: PIXE,  $\mu$ -feixe, implantação iônica/NRA, RBS e MEV/SIMS.

os íons que serão acelerados é utilizada uma fonte (1), que pode ser de *sputtering* ou do tipo *duoplasmatron*.

Na Figura 13 é mostrada a configuração dos componentes ópticos presentes na linha de microfeixe. Diferentemente da forma convencional, a linha de micro-RBS necessita diminuição da magnificação do feixe. Para que seja possível demagnificar o feixe, é utilizado um sistema de duas fendas, a fenda objeto, que reduz a dimensão do feixe, e a fenda imagem, que reduz a divergência, separadas por distâncias de 5 a 10 metros. Após demagnificado é necessário focalizar o feixe e para isso o sistema conta com um conjunto de três lentes magnéticas Oxford (quadrupolos magnéticos). Este sistema demagnifica o feixe a poucos micrômetros. O feixe então chega até a amostra e é utilizado um sistema de varredura que permite escolher a região da amostra onde o feixe deverá incidir. Para facilitar a visualização, é utilizado um cristal cintilador de YAG (granada de ítrio-alumínio) que, quando irradiado, emite fótons (BAUER, 2019; SOUZA, 2013). O diâmetro do feixe é determinado utilizando pequenas grades de cobre sobre as quais é feita uma varredura. Neste sistema são utilizadas 4 diferentes grades de cobre, cujas dimensões vão de 75 a 2000 mesh (SOUZA, 2013). Neste trabalho foi utilizada a grade de 2000 mesh e as dimensões do feixe utilizado para medida foram de  $107 \mu\text{m} \times 62 \mu\text{m}$ .

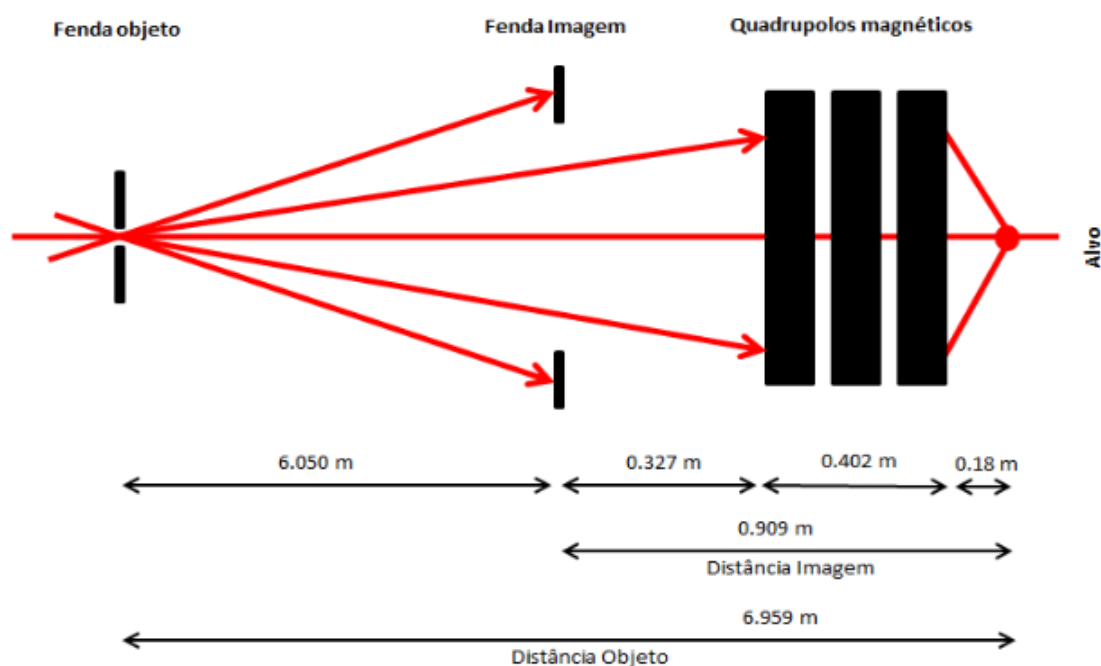


Figura 13 – Desenho esquemático mostrando sistema de fendas e lentes magnéticas existente na linha de micro-feixe de íons do Laboratório de Implantação Iônica do IF - UFRGS. Extraído de (BAUER, 2019; SOUZA, 2013).

Durante a medida foi utilizado feixe de  $\text{He}^+$  a 1,2 MeV e corrente de 900 pA. As amostras foram presas ao porta-amostras utilizando fita carbono para uma melhor condução. A calibração foi realizada utilizando amostras-padrão contendo silício, nitrogênio e ouro, a 1,4 MeV.

Com essa medida foi possível estimar a densidade areal dos filmes utilizando o *software* SIMNRA (*Computer simulation of RBS, ERDA, NRA, MEIS and PIGE*) (MAYER, 1999). No SIMNRA é possível construir a amostra sobrepondo diferentes filmes, entrando com os parâmetros utilizados durante a medida e também com os dados da amostra, como espessura e rugosidade. Através do método de mínimos erros quadráticos, o *software* calcula um espectro e o sobrepõe ao espectro real, mostrando as densidades areais calculadas, com as quais é possível determinar a espessura real dos filmes.

### 3.2.2 Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM)

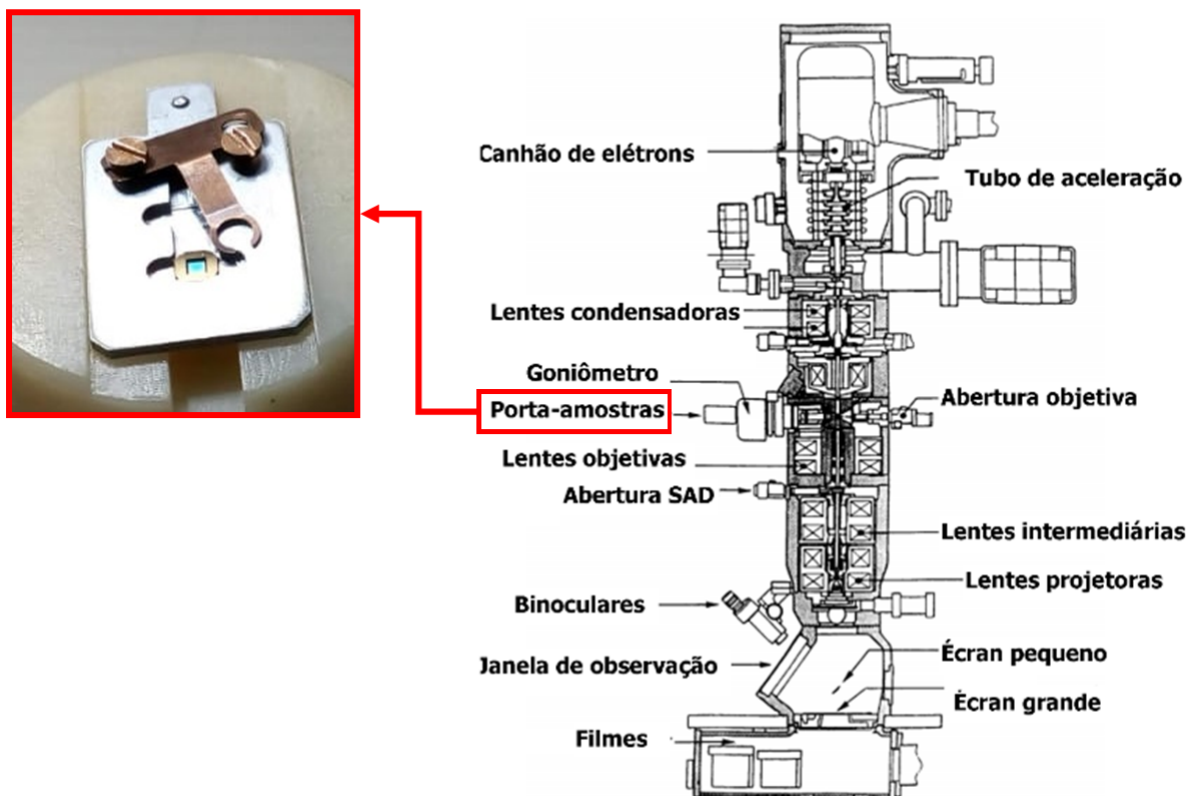


Figura 14 – Ilustração mostrando porta-amostras *single-tilt* e principais partes de um microscópio eletrônico de transmissão. Adaptado de (FULTZ; HOWE, 2008).

A Figura 14 mostra um microscópio eletrônico de transmissão e suas principais partes, dando destaque ao tipo de porta-amostras utilizado neste trabalho. Podemos dividir o funcionamento do microscópio eletrônico de transmissão em fonte de elétrons, sistema de lentes e sistema de captura de imagem. A fonte de elétrons pode ser do tipo termiônico ou de emissão

de campo. No tipo termiônico, o aumento de temperatura de um filamento leva à liberação de elétrons do mesmo através da superação de sua função trabalho. Na emissão de campo há acúmulo de cargas numa ponta fina de uma espécie de agulha e posterior emissão de elétrons (WILLIAMS; CARTER, 2009).

O sistema de lentes é composto de lentes condensadoras, objetivas, intermediárias e projetoras. A utilização do microscópio pode ser feita a fim de se obter o padrão de difração da amostra analisada ou a imagem de sua microestrutura. Esses dois modos se diferem apenas na configuração das lentes. Nas lentes, o feixe de elétrons é acelerado e focalizado, convergindo em direção a amostra. Para que seja possível obter sinais que possam ser visualizados pelo microscópio é necessário que a amostra preparada seja bastante fina, da ordem de poucos nanômetros de espessura ( $\approx 100$  nm), de forma que os elétrons consigam ser transmitidos através dela (EGERTON, 2005; WILLIAMS; CARTER, 2009; KOHL; REIMER, 2008; FULTZ; HOWE, 2008). Ao interagirem com a amostra, os elétrons podem ser espalhados de diferentes

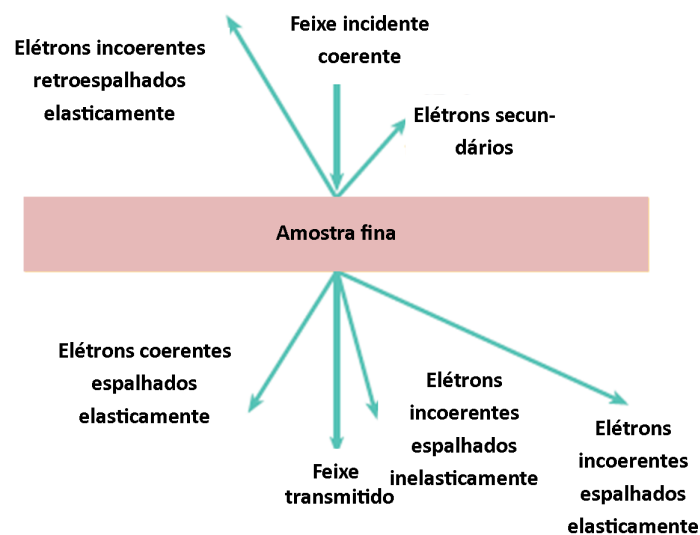


Figura 15 – Processos de espalhamento desencadeados pela interação elétron-amostra.

formas; os tipos de espalhamentos desencadeados pela interação elétron-amostra são mostrados na Figura 15. Os principais processos de espalhamento são elásticos e inelásticos, coerentes e incoerentes. Após essa interação, é possível visualizar a microestrutura do material utilizado por meio de contrastes (que são gerados devido aos espalhamentos). Os contrastes que caracterizam a microscopia eletrônica de transmissão são o contraste de difração, o contraste de massa-espessura e o contraste de fase. A Figura 16 mostra os principais contrastes utilizados em microscopia eletrônica de transmissão. Em (a) vemos como é gerado o contraste de difração, que ocorre quando o feixe interage como onda, sendo espalhado por vários átomos. Em (c) é mostrado o contraste de massa-espessura, que é dependente dos diferentes números atômicos de elementos presentes na amostra ou da combinação entre densidade e variação de espessura.

Nesta configuração, pode-se selecionar apenas os elétrons transmitidos, o que gera imagens com regiões mais escuras onde o espalhamento de elétrons é maior.

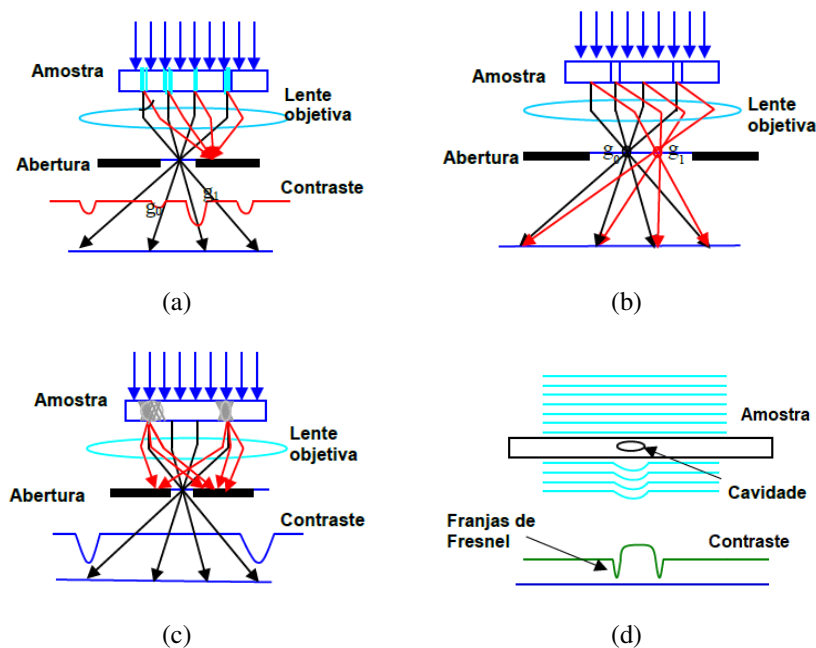


Figura 16 – (a) contraste de difração; (b) contraste de fase; (c) contraste de massa-espessura; e (d) contraste de fase (franjas de Fresnel).

O microscópio eletrônico de transmissão também pode ser operado no modo de difração de área selecionada, para isso, remove-se a abertura da objetiva e insere-se a abertura SAD. Nesta configuração é possível obter o padrão de difração de uma amostra. A difração é a interação de uma onda com um objeto com comprimento de onda da mesma ordem de grandeza do objeto sobre o qual ela incide. Quando essa onda atinge um material cristalino com rede periódica, ela pode ser espalhada elasticamente pelos átomos da rede. Devido aos átomos dos materiais cristalinos serem espaçados regularmente, acabam atuando como centros de dispersão para as ondas, causando então a difração através dos mesmos em direções específicas. A difração em cristais é descrita pela Lei de Bragg (em forma escalar)

$$n\lambda = 2d \sin(\theta_B/2), \quad (3.9)$$

que relaciona a ordem do espalhamento ( $n$ ), o comprimento de onda ( $\lambda$ ), a distância interplanar ( $d$ ) e o ângulo de Bragg ( $\theta_B$ ).



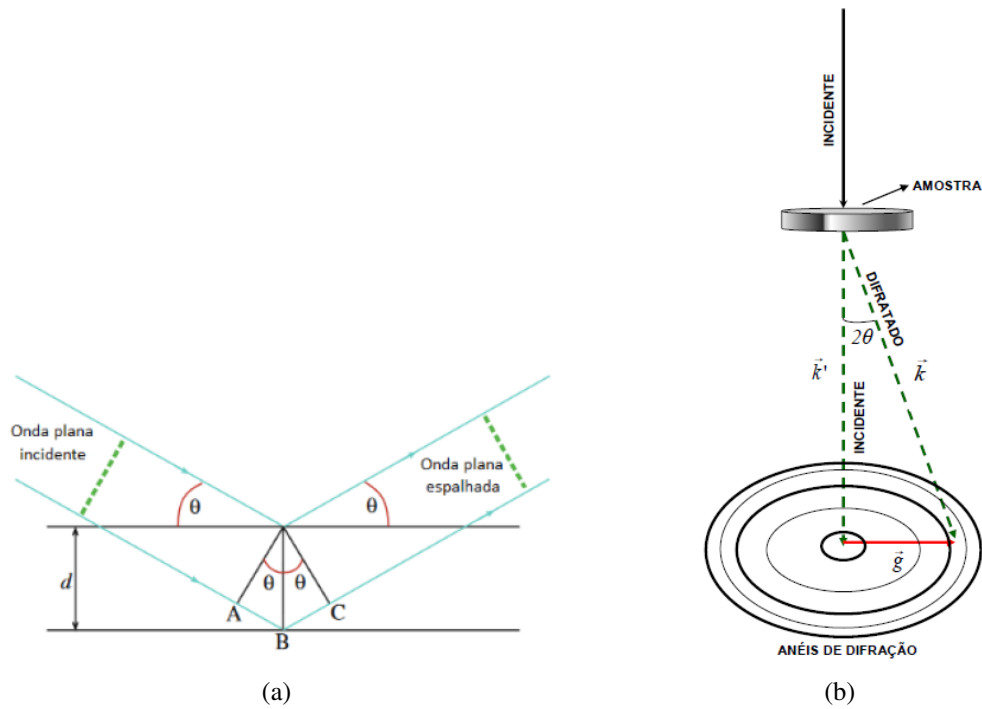


Figura 17 – (a) Difração em um cristal; (b) Vetor de onda decomposto em vetor de onda incidente e difratado.

Na Figura 17(a) é possível observar como ocorre a difração em um cristal. Nela  $\overline{AB}$  e  $\overline{BC}$  representam as diferenças de caminho óptico, que neste caso são iguais, por simetria geométrica. Pode-se reescrever a lei de Bragg em forma vetorial como mostrado na Figura 17(b), onde  $\vec{k}'$  é o vetor da onda incidente e  $\vec{k}$  é o vetor da onda difratada, a diferença entre esses vetores é chamada de vetor de onda  $\vec{g}$ , de modo que,

$$2 \sin(\theta_B) = \lambda |\vec{g}|. \tag{3.10}$$

Por sua vez, o inverso do vetor de onda é igual a distância interplanar ( $d$ )

$$|\vec{g}| = \frac{1}{d_{hkl}}, \tag{3.11}$$

onde,  $h$ ,  $k$  e  $l$  são os índices de Miller, através dos quais é possível indexar o padrão de difração.

### 3.3 Métodos computacionais

#### 3.3.1 Tratamento de imagens

As micrografias foram submetidas a tratamento de imagem utilizando o *software* ImageJ (*Image Processing and Analysis in Java*) (RASBAND, 1997). Aplicou-se um desfoque gaussiano a fim de suavizar possíveis irregularidades nos contornos dos buracos. Após, foi realizada a

limiarização e a binarização das imagens. Por fim, selecionando a função de análise de partículas, determinou-se o perímetro dos buracos. A Figura 18 mostra a sequência para obtenção das medidas de perímetro.

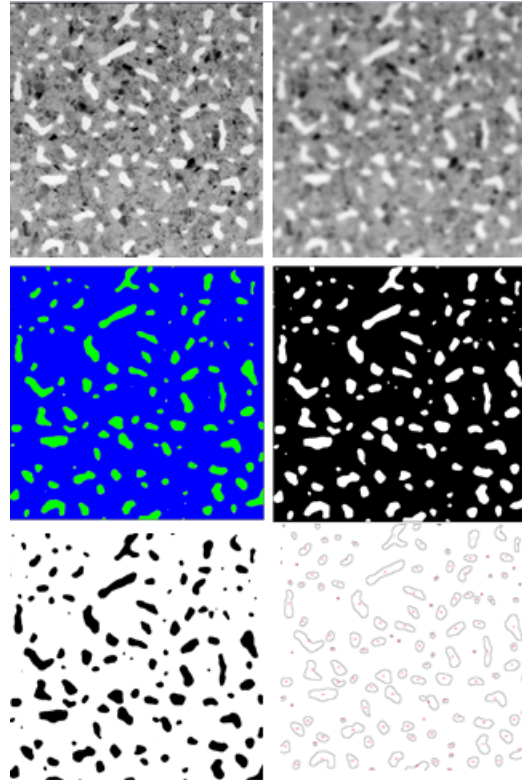


Figura 18 – Da esquerda para a direita: micrografia original, micrografia após desfoque gaussiano, limiarização, imagem binária primária, imagem binária após inversão, delimitação de perímetros.

### 3.3.2 Método de diferenças finitas

O método de Euler explícito é um método numérico para resolução de equações diferenciais ordinárias. Neste método, sabendo as condições iniciais, é possível encontrar valores para uma determinada variável após um intervalo de tempo  $\Delta t$ , de modo que

$$y(t + \Delta t) = y(t) + f(t)\Delta t, \quad (3.12)$$

onde os valores de  $y(t)$  são conhecidos.

Neste trabalho, foi considerado que os buracos presentes nas micrografias poderiam ser aproximados por  $N$  círculos, sejam eles de qualquer tamanho, como exemplificado na Figura 19, desde que satisfaçam as condições experimentais que levam à relação

$$A(P) = A_{mg} - 2,15 \times 10^{-3} P^2(\Phi), \quad (3.13)$$

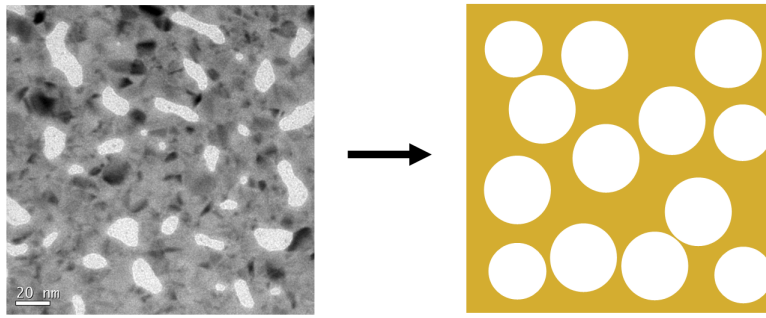


Figura 19 – Exemplificação do “método dos círculos” utilizado no método de diferenças finitas. Figura fora de proporção! Na micrografia a parte escura corresponde ao ouro e a parte clara aos buracos. Já no desenho, a parte dourada corresponde ao ouro e a clara aos buracos.

onde,  $A(P)$  é a área projetada em função do perímetro,  $A_{mg}$  é a área da micrografia (que varia com a magnificação utilizada, neste caso foi a área para magnificação de 100.000 vezes),  $P$  é o perímetro e  $\Phi$  é a fluência. O perímetro,  $P_c(t)$ , e a altura,  $h_c(t)$ , foram determinados em função de da área calculada,  $A_c(t)$ , como é mostrado nas equações

$$P_c(t) = 2\sqrt{N\pi(A_{mg} - A_c(t))}, \quad (3.14)$$

$$h_c(t) = \frac{V}{A_c(t)}, \quad (3.15)$$

onde,  $V$  é o volume de ouro. Desta forma, a partir da área calculada ( $A_c$ ) para a primeira micrografia na primeira fluência, foi possível estimar as demais áreas cobertas pelo filme em função do tempo, de forma que o método de Euler pôde ser escrito como

$$A_c(t + \Delta t) = A_c(t) + \frac{dA_c(t)}{dt}\Delta t, \quad (3.16)$$

em que se utilizou um incremento de tempo dependente da densidade de corrente  $j$ ,  $\Delta t = j^{-1}\Delta\Phi$  e um sistema de  $N = 37$  buracos circulares de raio  $r = h$ . Na Equação (3.16), a variação da área coberta pelo filme calculada em função do fluxo teórico,  $J_{tot}$  é expressa como

$$\frac{dA_c(t)}{dt} = -\frac{j}{\Omega} \frac{(J_{tot})P_c(t)}{h_c(t)}, \quad (3.17)$$

onde  $\Omega$  é o volume atômico do ouro. Este método depende de apenas três parâmetros experimentais, que são o volume de ouro, a área inicial coberta pelo filme de ouro e o número de círculos que cabem dentro dessa área.

### 3.3.3 Simulações de Dinâmica Molecular

Neste trabalho foi utilizado o potencial de EAM (*Embedded Atom Method*) que fornece uma descrição mais realista no caso de materiais metálicos (FOILES; BASKES; DAW, 1986;

SHENG et al., 2011). As simulações foram conduzidas através do software LAMMPS, e para automatizá-las foi utilizado um código em Python. No exemplo abaixo é mostrado o código utilizado no LAMMPS.

```
# Definicoes basicas
dimension 3
boundary p p p
units metal
atom_style atomic

#####

# parametros para simulação (T, PKA, etc) - ALTERAR

# Temperatura
variable Tsys equal 300

# definir indice do PKA
variable setPKA equal 1302

# definir coordenada inicial do PKA (só para impressão)
variable xPKA equal 17.3025
variable yPKA equal -18.3143
variable zPKA equal 5.886

# definir velocidade de impacto no PKA (três componentes)
variable vxPKA equal 0
variable vyPKA equal 0
variable vzPKA equal 0

#####

# Definicao da configuracao inicial - PODE-SE ALTERAR
read_data Au_111_teste40x40_100_INI.lmp

# potencial interatomico - PODE-SE ALTERAR
pair_style eam/fs
pair_coeff * * Au.lammps.eam Au
```

```
# definir velocidades iniciais para Tsys
velocity all create $(v_Tsys) 1234

#passo de tempo - 5fs - PODE-SE ALTERAR
timestep 0.001

#definir o PKA atom
group PKA id == $(v_setPKA)

#####

# Arquivos gerais de saida - ALTERAR O .XYZ

thermo_style custom step time dt temp pe ke etotal
thermo 1

dump d1 all xyz 250 XXXX_impact.xyz
dump_modify d1 element Au

# Arquivos de saída específicos para PKA e região - ALTERAR OS .XYZ
dump d2 PKA xyz 10 XXXX_impact_PKA.xyz
dump_modify d2 element Au
region rPKA sphere $(v_xPKA) $(v_yPKA) $(v_zPKA) 12
group gPKA region rPKA
dump d3 gPKA xyz 100 XXXX_impact_PKA_region.xyz
dump_modify d3 element Au

#####

# Calculo MSD - PODE-SE ALTERAR NOME DE ARQUIVO .TXT

variable tempo equal time

compute cMSD gPKA msd
variable jMSD equal c_cMSD[4]

compute cMSD2 PKA msd
```

```
variable jMSD2 equal c_cMSD2[4]

fix prMSD gPKA print 100 "${tempo} ${jMSD}" file XXXX_msd_gpka.txt screen no
fix prMSD2 PKA print 100 "${tempo} ${jMSD2}" file XXXX_msd_pka.txt screen no

#####

# definir fix da simulacao NVT - equilibracao inicial
fix s1 all nvt temp $(v_Tsys) $(v_Tsys) 0.100
fix s2 all momentum 10 linear 1 1 1 rescale angular

#####

# simular equilibracao - PODE-SE ALTERAR (RUN E NOME RESTART)
run 50000
write_restart slabT300_eq.restart

#####

# definicoes para impacto
unfix s1
velocity PKA set $(v_vxPKA) $(v_vyPKA) $(v_vzPKA) units box

#####

# definir fix do impacto - NVE
fix s1 all nve
fix s3 all dt/reset 1 1.0e-5 0.005 0.1 units box

#####

# Arquivo extra de saida - ALTERAR O .XYZ
dump d4 PKA xyz 10 XXXX_impact_PKA_af.xyz
dump_modify d4 element Au

#####

# simular impacto - PODE-SE ALTERAR
```

run 0

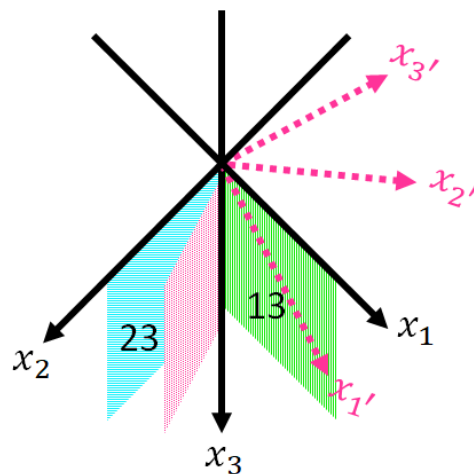


Figura 20 – Possíveis planos para deslocamento atômico.

Foram consideradas duas situações, na primeira, o feixe incide sobre um átomo da superfície plana, e o átomo tem seu ângulo de recuo sempre positivo; na segunda o feixe incide sobre um átomo da borda do filme, e o átomo da borda pode ter seu ângulo de recuo positivo ou negativo. Para cada uma dessas situações, foi avaliado o deslocamento no plano 13, como mostrado na Figura 20.

Para resolução deste problema, consideramos a velocidade no eixo  $x_2(y)$ ,  $v_y$  nula, resolvendo o problema em duas dimensões a fim de simplificação. A figura abaixo mostra o sistema nas coordenadas do bloco ( $x'_1, x'_3$ ) e também nas coordenadas do átomo ( $x_1, x_3$ ). O ângulo  $\alpha_{33}$  é o ângulo entre os eixos  $x_3$  e  $x'_3$ . O ângulo  $\alpha_{13}$  é o ângulo entre os eixos  $x'_1$  e  $x_3$  e  $\gamma$  é o ângulo de incidência do elétron em relação à normal do bloco.

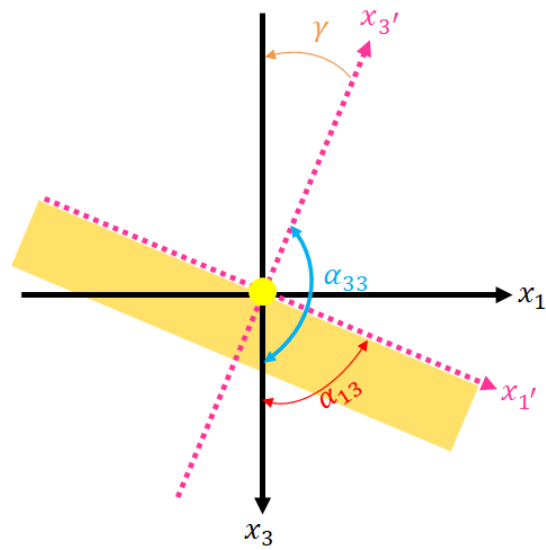


Figura 21 – Ilustração mostrando sistema de coordenadas do átomo ( $x_1, x_3$ ) e sistema de coordenadas do bloco ( $x'_1, x'_3$ ).

Deste modo,

$$\alpha_{33} = 90^\circ + \alpha_{13}, \tag{3.18}$$

e

$$\alpha_{13} = \alpha_{33} - 90^\circ. \tag{3.19}$$

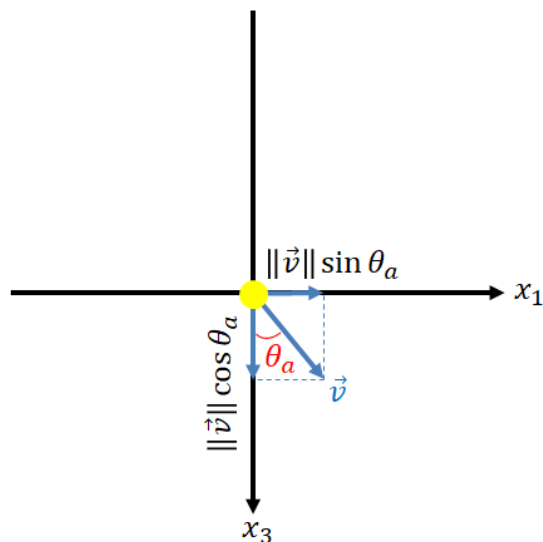


Figura 22 – Decomposição das velocidades no sistema bloco.

Se o átomo sofre recuo com uma velocidade  $\vec{v}$ , através de um ângulo  $\theta_a$ , podemos escrever suas



coordenadas, no sistema do átomo, como

$$v_{x_1} = ||\vec{v}|| \sin \theta_a \quad (3.20)$$

$$v_{x_3} = ||\vec{v}|| \cos \theta_a. \quad (3.21)$$

Como o momento de recuo do átomo é  $p = Mv$  e  $p = \sqrt{2MT}$ , então,

$$v = \frac{p}{M} = \sqrt{\frac{2T}{M}}. \quad (3.22)$$

A energia transferida será máxima ( $\hat{T}$ ) quando o ângulo de incidência for  $\gamma = 0^\circ$ , pois, desta forma, o elétron será retroespalhado por um ângulo  $\theta_e = 180^\circ$ . Desta forma, podemos relacionar a energia máxima transferida ao ângulo de espalhamento do núcleo,  $\theta_a$  (BANHART, 1999; EGERTON, 2005) através de

$$T(\theta_e) = \frac{2E(E + E_0)}{Mc^2} \sin^2 \theta_e/2. \quad (3.23)$$

A máxima energia transferida seria

$$\hat{T} = \frac{2E(E + 2E_0)}{Mc^2}. \quad (3.24)$$

Relacionando a energia transferida ao ângulo de espalhamento do núcleo, temos

$$T(\theta_a) = \hat{T} \cos^2(\theta_a) = \frac{2E(E + 2E_0)}{Mc^2} \cos^2 \theta_a. \quad (3.25)$$

Na Figura 23 são mostradas as energias transferidas em relação ao ângulo de espalhamento do elétron,  $\theta_e$  e de recuo do átomo,  $\theta_a$ . Os locais de intersecção com o eixo indicam a máxima energia transferida, que em função de  $\theta_e$  ocorre a  $180^\circ$  e em função de  $\theta_a$  ocorre a  $0^\circ$ .

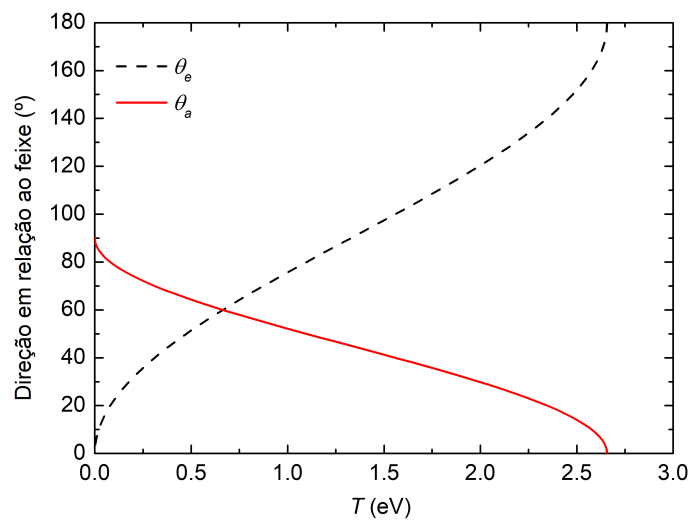


Figura 23 – Energias transferidas em relação ao ângulo de espalhamento do elétron ( $\theta_e$ ) e de recuo do átomo ( $\theta_a$ ). Intersecções com o eixo indicam energias máximas transferidas.

Relacionando o sistema de coordenadas do bloco ( $x'_1, x'_3$ ) ao sistema de coordenadas do átomo ( $x_1, x_3$ ), podemos obter os vetores unitários no sistema bloco

$$v_{x'_1} = v_{x_1} \sin \alpha_{13} + v_{x_3} \cos \alpha_{13} \quad (3.26)$$

$$v_{x'_3} = v_{x_1} \cos \alpha_{13} - v_{x_3} \sin \alpha_{13}. \quad (3.27)$$

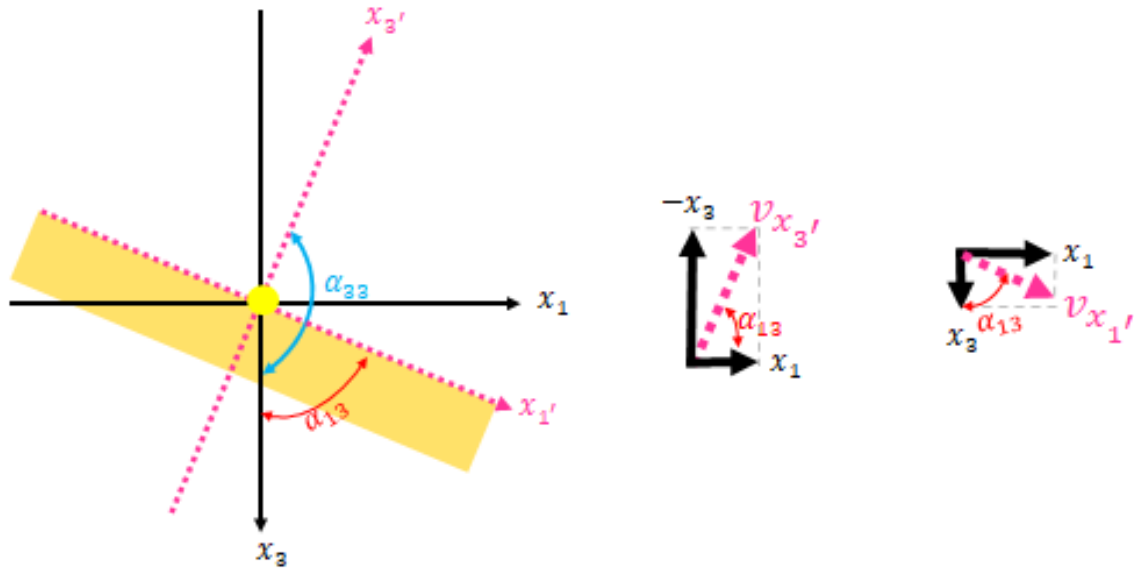


Figura 24 – Decomposição de velocidades no sistema átomo.

Como  $\alpha_{13} = \alpha_{33} - 90^\circ$ , podemos escrever  $\cos \alpha_{13} = \sin \alpha_{33}$  e  $\sin \alpha_{13} = -\cos \alpha_{33}$ , então

$$v_{x'_1} = -v_{x_1} \cos \alpha_{33} + v_{x_3} \sin \alpha_{33} \quad (3.28)$$

$$v_{x'_3} = v_{x_1} \sin \alpha_{33} + v_{x_3} \cos \alpha_{33}. \quad (3.29)$$

Substituindo  $v_{x_1} = ||\vec{v}'|| \sin \theta_a$  e  $v_{x_3} = ||\vec{v}'|| \cos \theta_a$ :

$$v_{x'_1} = -v \sin \theta_a \cos \alpha_{33} + v \cos \theta_a \sin \alpha_{33} \quad (3.30)$$

$$v_{x'_3} = v \sin \theta_a \sin \alpha_{33} + v \cos \theta_a \cos \alpha_{33}. \quad (3.31)$$

Com essas equações é possível chegar às velocidades para diferentes ângulos de recuo do átomo e de incidência do elétron, e as inserindo no código do LAMMPS mostrado anteriormente, é possível extrair os arquivos com os deslocamentos quadráticos médios para esses átomos em distintas situações, como é mostrado na seção de Resultados.

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Após a deposição, os filmes finos foram caracterizados utilizando a técnica de micro-RBS. Com essa medida foi possível estimar a densidade areal dos filmes utilizando o *software* SIMNRA (*Computer simulation of RBS, ERDA, NRA, MEIS and PIGE*) (MAYER, 1999). A Figura 25 mostra o espectro obtido pela técnica de RBS, bem como a simulação das densidades areais (simbolizada pelas curvas coloridas).

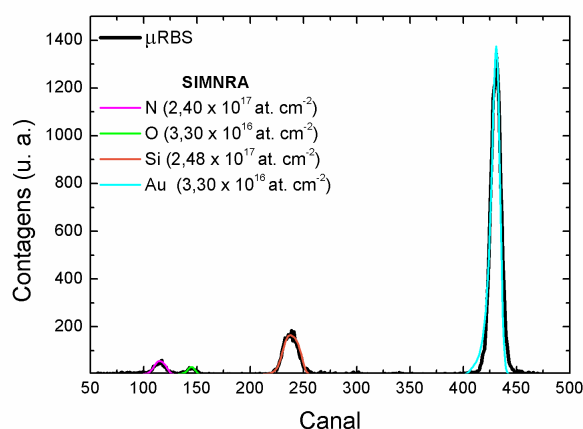


Figura 25 – Espectro obtido via micro-RBS da amostra como-depositada (curva em preto) obtida através da incidência de íons de He<sup>+</sup> de 1,2 MeV sobre a amostra, mostrando a simulação feita através do SIMNRA para cada filme fino (curvas coloridas). Na legenda se observam as densidades areais estimadas para cada filme.

No SIMNRA é possível construir a amostra sobrepondo diferentes filmes, entrando com os parâmetros utilizados durante a medida e também com os dados da amostra, como espessura e rugosidade. Através do método de mínimos quadrados, o *software* calcula um espectro e o sobrepõe ao espectro real, mostrando as densidades areais calculadas, com as quais é possível determinar a espessura real dos filmes.

Foram capturadas micrografias da amostra como-depositada (Fig. 26a - em cima) e da amostra após um certo tempo de irradiação, correspondente a uma fluência acumulada de  $\Phi = 2,9 \times 10^{10} \text{ e}^- \text{ nm}^{-2}$  (Fig. 26a - embaixo), e para cada configuração foi também obtido o padrão de difração por área selecionada (SAD) (Fig. 26b), respectivamente. Observou-se que embora o padrão de difração não tenha sofrido modificação, o filme fino de ouro apresentou modificação microestrutural, que o levou à formação de uma estrutura percolada.

Para fins de comparação, foram adquiridas micrografias para diferentes tempos de irradiação, isto é, diferentes fluências através das quais foi possível verificar a evolução da microestrutura, como é mostrado na Fig. 27. As micrografias foram adquiridas nas ampliações

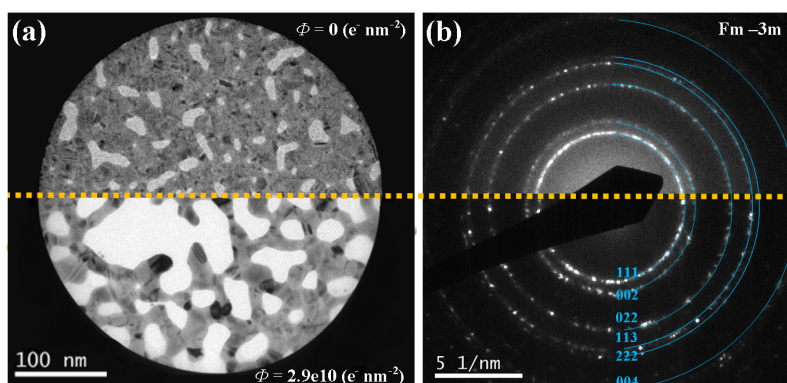


Figura 26 – (a) Aquisições de imagem da abertura SAD com magnificação de 40.000 vezes mostrando em cima a amostra como-depositada e embaixo a amostra após uma certa fluência de irradiação; em (b) é mostrado o padrão de difração para as duas situações e a indexação de seus planos, referentes ao grupo espacial Fm-3m.

de 30, 50 e 100 mil vezes, Fig. 27a-27c e a irradiação foi conduzida a uma magnificação de 600 mil vezes com abertura da condensadora fixa em  $120 \mu\text{m}$ . O início da formação da estrutura percolada pode ser observado na transição de  $\Phi = 1,51 \times 10^9$  elétrons/ $\text{nm}^2$  para  $\Phi = 6,07 \times 10^9$  elétrons/ $\text{nm}^2$  em que os buracos começam a se unir formando uma rede. Utilizando-se o tratamento de imagens foram determinadas as áreas e os perímetros em função da fluência de irradiação, ambos mostrados nos pontos em preto na Figura 28. Através dos pontos experimentais foram ajustadas curvas (linhas vermelhas) que melhor representam a evolução média das áreas e perímetros. Observou-se que com o aumento da fluência houve um aumento nos perímetros dos buracos e por consequência, uma diminuição na área coberta pelo filme fino de ouro, que chamaremos de área projetada, Fig. 28a. Percebe-se que no início da irradiação, há uma variação abrupta nos valores de perímetro e área projetada. Atribuiu-se esse fenômeno à instabilidade momentânea dos átomos ao serem atingidos pelos elétrons; após o impacto o sistema tende a se estabilizar rapidamente, caso não ocorra deslocamento atômico. Esboçando  $A(\Phi)$  versus  $P(\Phi)$  há uma relação parabólica, que pode ser expressa através de  $A(P) = A_{mg} - 2,15 \times 10^{-3} P^2$ . Esta relação é válida no intervalo de fluência no qual os buracos crescem sem coalescerem com buracos vizinhos. Considerando que a energia necessária para arrancar átomos da estrutura do filme (*sputtering*) é da ordem de 3,8 eV, podemos afirmar que a irradiação a 200 keV não causa *sputtering* pois a energia máxima transferida é de 2,7 eV. Isto significa que existe conservação de volume, possibilitando assim estimar a espessura do filme através da relação  $h = V/A$ . A conservação de volume e do número de buracos possibilita o fluxo de átomos deslocados com a variação de área em função da fluência de irradiação como

$$J_{exp} = \frac{j}{\Omega} \frac{h}{P} \frac{dA}{d\Phi}. \quad (4.1)$$

Para que se desloquem, os átomos precisam receber uma energia suficiente para romper

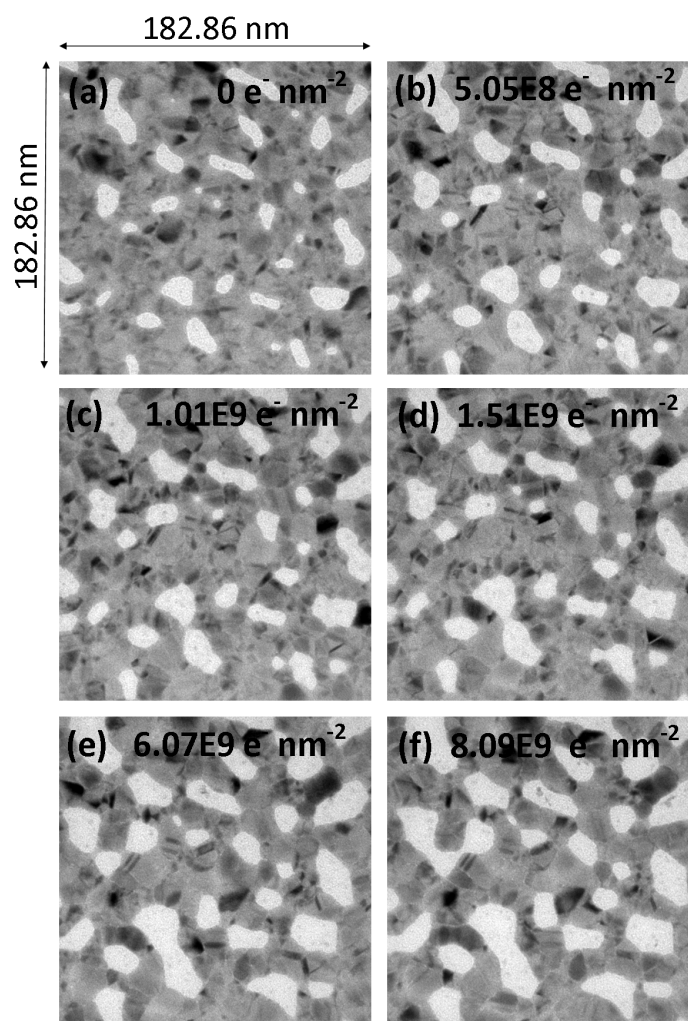


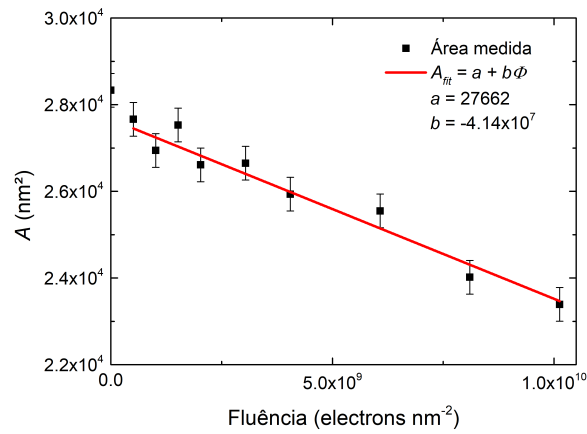
Figura 27 – Sequência de micrografias obtidas via microscopia eletrônica de transmissão para diferentes fluências de irradiação.

suas ligações e isso pode acontecer por ativação térmica, ou através de colisões elásticas, que podemos chamar de deslocamento balístico. Como o deslocamento de átomos por ativação térmica pode ocorrer a baixas temperaturas, para termos um modelo teórico que descreva bem o processo, precisamos considerar as componentes balística ( $J_{irr}$ ) e térmica ( $J_{th}$ ) do fluxo atômico.

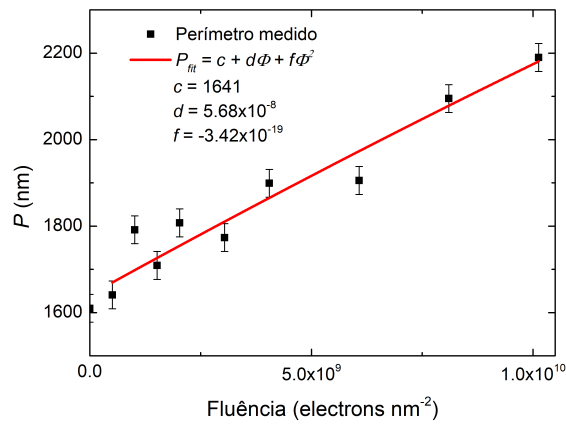
A componente térmica do fluxo atômico foi descrita por Mullins em 1957, e neste trabalho, pode inicialmente ser definida como

$$J_{th}(t(\Phi)) = -\frac{D_s \Omega \gamma \rho_s}{k_B T} \nabla_s \kappa, \quad (4.2)$$

em que  $D_s$  é o coeficiente de difusão atômica na superfície,  $\Omega$  é o volume atômico do ouro,  $\gamma$  é a energia de superfície,  $k_B$  é a constante de Boltzmann,  $T$  é a temperatura e  $\nabla_s \kappa$  é o gradiente da curvatura na interface. Considerando que o raio da curvatura ( $r$ ) corresponde à espessura,  $h$ , do filme e que os saltos atômicos ocorrem através de um arco, podemos escrever o gradiente de



(a)



(b)

Figura 28 – Comportamento da área e do perímetro dos buracos conforme o aumento da fluência. Os pontos pretos são experimentais e as linhas vermelhas correspondem à ajustes polinomiais. As barras de erros foram calculadas através das medidas experimentais

curvatura como

$$\nabla_s \kappa = -\frac{1}{2\pi h^2}. \quad (4.3)$$

Desta forma, o fluxo térmico pode ser reescrito como

$$J_{th}(t(\Phi)) = \frac{D_s \Omega \gamma \rho_s}{k_B T} \frac{1}{2\pi h^2}. \quad (4.4)$$

Na literatura, há controvérsias nos valores de  $D_s$ ; a energia de migração atômica depende do local onde o átomo a ser deslocado se encontra. Em posições mais instáveis,  $E_m$  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. Isto significa que o processo difusivo é controlado pela difusão na borda do filme.

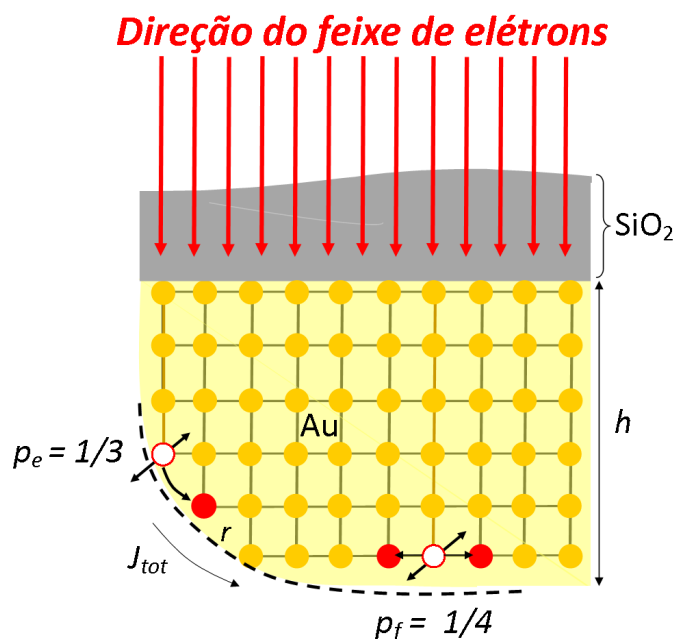


Figura 29 – Seção transversal da amostra indicando direções de movimentação dos átomos (através das probabilidades de salto), bem como direção de incidência do feixe de elétrons. O raio de curvatura do filme fino de ouro corresponde à sua espessura,  $h$ .

Para estimar o fluxo balístico foi criado um modelo teórico, esquematizado na Fig. 29, que depende da frequência de saltos (e probabilidades em determinadas localizações) e das seções de choque de deslocamento dos átomos de Au. Este fluxo é definido através da equação

$$J_{irr} = j\rho_s\alpha\Delta\Gamma, \quad (4.5)$$

onde,  $\rho_s$  é a densidade atômica de superfície,  $\alpha$  é a distância de salto e  $\Delta\Gamma$  é a frequência de saltos em torno do perímetro. Considerando a direção do feixe mostrado na Fig. 29 e o fato de que apenas colisões com baixo parâmetro de impacto podem causar deslocamentos, o momento transferido é perpendicular à superfície da amostra. Assim, podemos dizer que os saltos atômicos só podem ocorrer nas direções indicadas pelas setas na Fig. 29. Na região curva, apenas os saltos “para baixo” é que modificam os valores de área ou perímetro. Portanto, podemos atribuir uma probabilidade  $p_e = 1/3$ . Na região plana a probabilidade  $p_f = 1/4$  indica que os saltos podem ocorrer em qualquer direção. A frequência de saltos em torno do perímetro ( $\Delta\Gamma$ ) pode ser descrita pela diferença entre a frequência de saltos na curvatura ( $\Gamma_e$ ) e a frequência de saltos na superfície plana ( $\Gamma_f$ )

$$\Delta\Gamma = \Gamma_e - \Gamma_f. \quad (4.6)$$

Em que,

$$\Gamma = j\sigma_d(E_d). \quad (4.7)$$

Desta forma, podemos reescrever a Equação (4.5) em função das probabilidades, energias de deslocamento e seções de choque de deslocamento, como

$$J_{irr}(\Phi) = j\rho_s\alpha[p_e\sigma_d(E_d(h(\Phi))) - p_f\sigma_d(E_{d_0})], \quad (4.8)$$

onde  $p_e$  é a probabilidade de salto nas bordas do buraco,  $p_f$  é a probabilidade de salto na superfície plana,  $E_{d_0}$  é a energia de deslocamento atômico na superfície plana, e  $E_d(h(\Phi))$  é a energia de deslocamento na curvatura,  $\rho_s$  é a densidade atômica na superfície,  $\alpha$  é a distância de salto e  $\sigma_d$  a seção de choque de deslocamento.

Para a construção deste modelo foram utilizadas três hipóteses: (i) O fluxo atômico na superfície é de linha, ou seja, se dá no perímetro do buraco e o aumento do buraco depende dele; (ii) É necessária uma energia mínima, ( $E_d$ ) associada a uma frequência de salto ( $\Gamma$ ) para que o deslocamento ocorra; e (iii) A energia mínima segue o comportamento escalonado  $\frac{E_d(r)}{E_{d_0}} = \frac{E_b(r)}{E_{b_0}} = \frac{E_c(r)}{E_{c_0}}$ .

Foram utilizados três modelos teóricos para energia de deslocamento, como mostrado na Tabela 2 e os fluxos calculados através destes modelos foram comparados ao fluxo experimental. Para o cálculo do fluxo de irradiação, os valores de  $E_{d_0}$  foram estimados utilizando o método de mínimos erros quadráticos, parametrizado pelas probabilidades de salto. Para as probabilidades Tabela 2 – Modelos para energia de deslocamento, dependentes da espessura do filme de ouro.

Ref.	Equação	Parâmetros
(QU et al., 2017)	$E_d(r) = E_{d_0} \left[ 1 - \frac{d}{\eta r} \right]$	$d = 0.288 \text{ nm}$
(QI; WANG, 2002)	$E_d(r) = E_{d_0} \left[ 1 - \frac{d}{2r} \right]$	$\eta = 0.74$
(YU; ZHAN, 2014)	$E_d(r) = E_{d_0} \left[ \left( \frac{\rho_0}{\rho_p} \right)^{2/3} - \frac{d\rho_0}{2\rho_p\eta r} \right]$	$\frac{\rho_0}{\rho_p} \approx 1$

de salto  $p_e = 1/3$  e  $p_f = 1/4$ , foram estimadas para os modelos de Qu et al., Qi e Wang e Yu e Zhan, as energias de deslocamento ( $E_{d_0}$ ) de 1,65 eV, 1,45 eV e 1,49 eV, respectivamente.

Em relação ao fluxo térmico, os valores de  $D_s$  existentes na literatura são contraditórios, com  $D_0$  podendo apresentar variações bastante significativas, da ordem de  $10^6$ , como mostrado por Antczak e Ehrlich; os valores de energia de migração, por sua vez, variam entre 0,1 e 1,4 eV. Foram analisados alguns estudos e após, foram utilizados os parâmetros dos estudos para realizar uma comparação com os dados obtidos neste trabalho. Niekiet et al. e Müller e Spolenak mostram, em seus estudos, que para temperaturas  $T > 570 \text{ K}$  aplicadas a filmes com espessuras entre 15 e 35 nm, as energias de ativação variam entre 1 e 1,42 eV. Portanto, supondo a energia de migração próxima do valor de energia de ativação para um filme fino de ouro, podemos considerar que a energia de migração em temperatura ambiente seria inferior a 1 eV. Os valores de  $D_s$  foram explorados utilizando como base os trabalhos de Gobel e Blanckenhagen, Beszeda,



Szabo e Gontier-Moya, Jiran e Thompson e Sanders e Depristo. A comparação entre os modelos é mostrada na Figura 30.

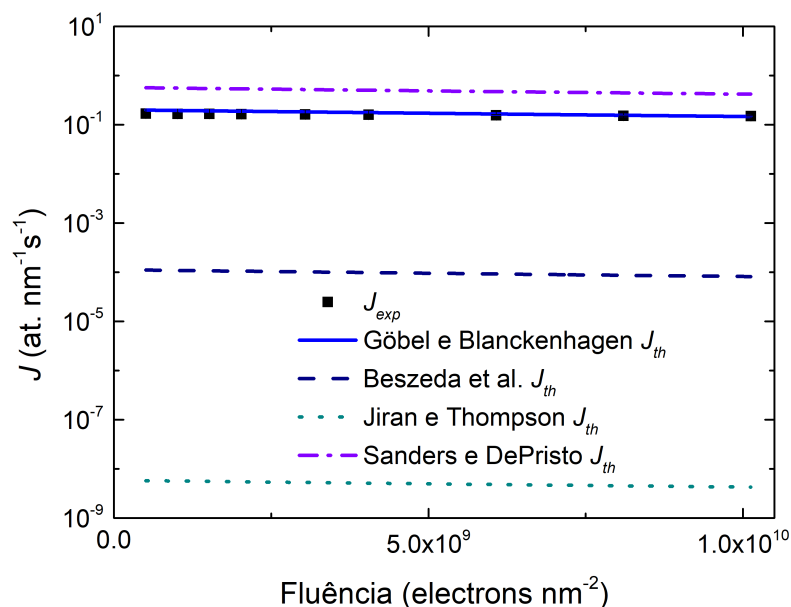


Figura 30 – Comparação entre modelos para o fluxo termicamente induzido e fluxo experimental (pontos pretos/quadrados) em função da fluência de irradiação.

Os trabalhos de Jiran e Thompson e Beszeda, Szabo e Gontier-Moya mostram valores de  $D_s$  negligenciáveis para temperaturas próximas a 300 K, não fazendo sentido compará-los à nossos achados experimentais. Utilizando os parâmetros de Sanders e Depristo, observamos que os pontos do fluxo térmico estariam acima do fluxo experimental, o que sugere que o filme fino de ouro estaria instável a temperatura ambiente, o que também não está de acordo com nossos dados experimentais.

Os valores encontrados por Gobel e Blanckenhagen sugerem que a estabilidade do filme fino de ouro é susceptível às mudanças de temperatura, contribuindo com  $1,07J_{exp}$ , o que também é um valor um pouco superestimado, mas que apresenta um comportamento semelhante ao que observamos experimentalmente. Considerando um aumento de temperatura de 300 K para 310 K, o fluxo térmico sofreria um aumento de 107% para 180%, contradizendo resultados experimentais. Neste trabalho, consideramos que o aumento de temperatura não é significativo durante a irradiação.

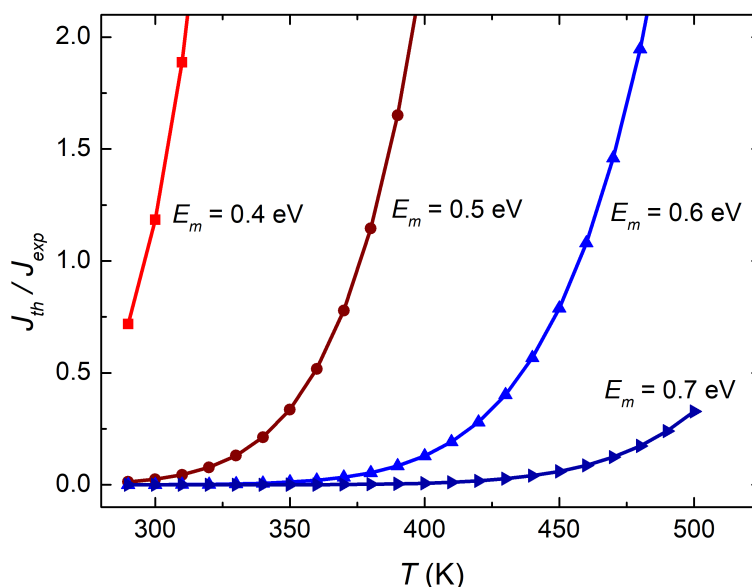


Figura 31 – Razão entre fluxo termicamente induzido e fluxo experimental para energias de migração variando entre 0,4 e 0,7 eV para temperaturas entre 300 e 500 K.

Na Figura 31 vemos como  $J_{th}/J_{exp}$  varia com o aumento de temperatura para diferentes energias de migração. Para  $E_m = 0,4$  eV, uma pequena variação de temperatura leva a uma grande variação no fluxo térmico, aumentando-o consideravelmente e mostrando que para energias inferiores a 0,4 eV, o processo seria puramente térmico. Observa-se também que o aumento de temperatura leva a um aumento do  $J_{th}$ , o que é consistente.

Para  $0,4 \text{ eV} < E_m < 0,5 \text{ eV}$  os aumentos de temperatura não mostram impactos muito grandes sobre o fluxo térmico, sendo possível estabelecer semelhanças ao comportamento observado experimentalmente. Para  $E_m = 0,5$  eV, há predominância do fluxo térmico acima de 380 K. Desta forma, abaixo desta temperatura, o processo seria praticamente balístico. Para energias de migração acima de 0,6 eV observamos maior estabilidade do filme fino, sendo que para  $E_m = 0,6$  eV, o processo térmico pode ser negligenciado para temperaturas superiores a 450 K. Observando o comportamento para  $E_m = 0,7$  eV vemos que há predominância do fluxo balístico. Desta forma, optou-se por utilizar a contribuição térmica resultante de  $E_m = 0,5$  eV,  $T = 300$  K e  $D_0 = 5 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$ . O fluxo total, que posteriormente é comparado ao resultado experimental, foi calculado através da soma das componentes térmica e balística, de modo que  $J_{tot} = J_{th} + J_{irr}$ .

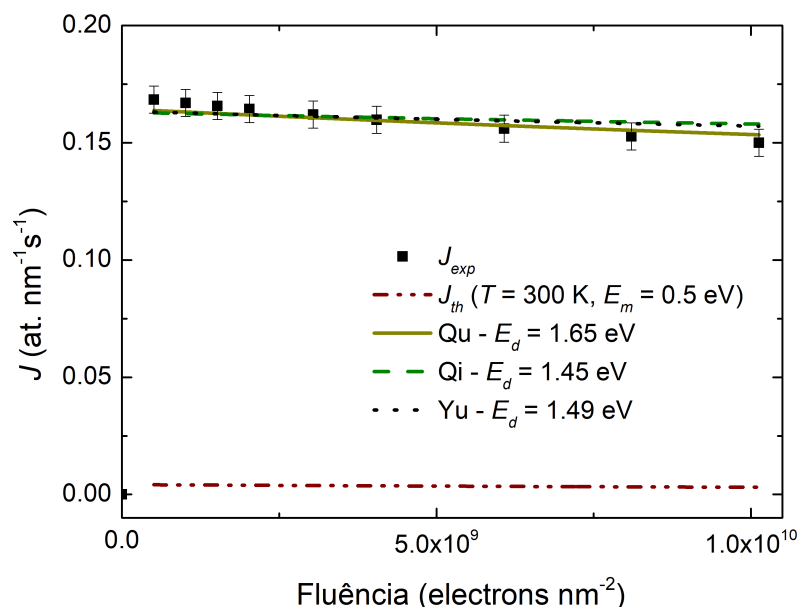
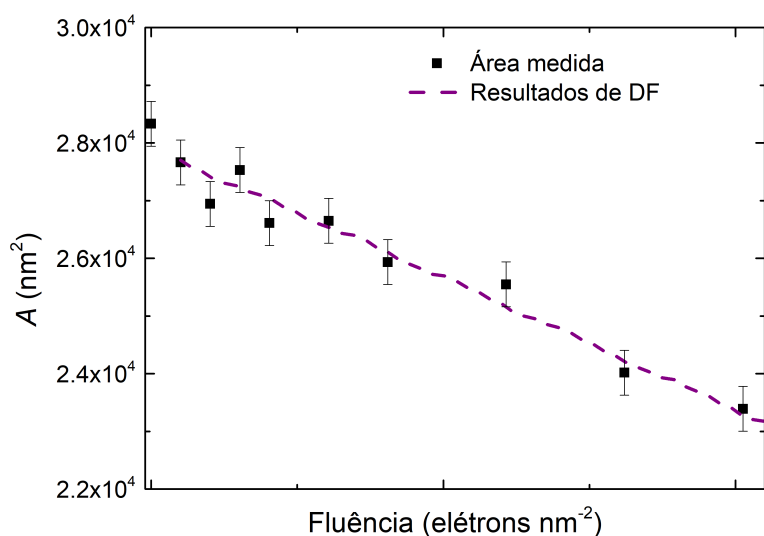
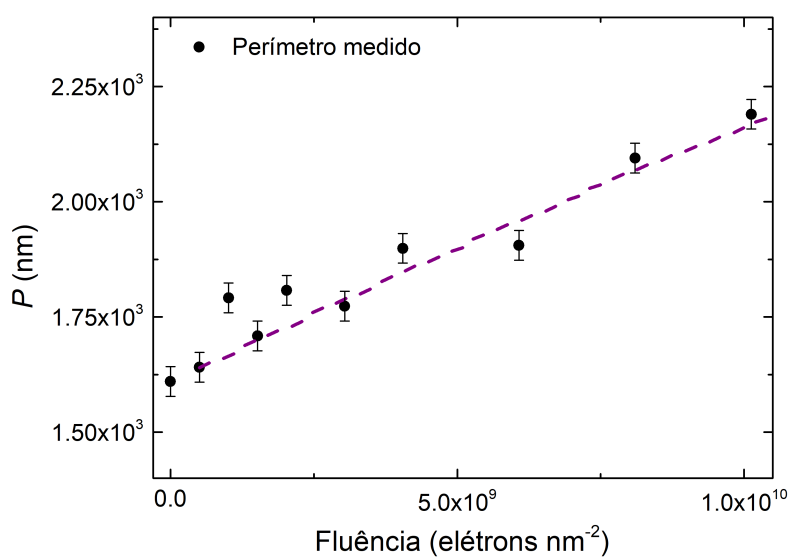


Figura 32 – Fluxos considerando componente térmica e balística para diferentes modelos para temperatura de 300 K, energia de migração de 0,5 eV e  $D_0 = 5 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$  comparados ao fluxo experimental, mostrado em pontos quadrados pretos.

Na Figura 32 são mostrados os fluxos atômicos totais para os diferentes modelos quando submetidos à temperatura de 300 K,  $E_m = 0,5 \text{ eV}$ ,  $D_0 = 5 \times 10^6 \text{ nm}^2/\text{s}$  e probabilidades de salto de  $p_e = 1/3$  e  $p_f = 1/4$ . Foram realizados testes para verificar a viabilidade da igualdade entre as probabilidades de salto na superfície plana e na curvatura, porém, observou-se que desta forma,  $E_{d0} < E_m$ , o que seria inconsistente. O processo também foi avaliado mantendo os fluxos balísticos inalterados e alterando as temperaturas do fluxo térmico de 300 a 360 K. A Figura 33 mostra os resultados obtidos através do método de diferenças finitas. Neste método, utilizaram-se apenas três parâmetros experimentais: volume de ouro, área inicial e número de círculos. O resultado mostra que a área e perímetro calculados (linha roxa pontilhada) descrevem bem os resultados experimentais (pontos pretos), mostrando que os resultados não são dependentes do método aplicado.



(a)



(b)

Figura 33 – Método de diferenças finitas ajustado para áreas (a) e perímetros (b). Os cálculos foram feitos considerando  $T = 300$  K,  $p_e = 1/3$ ,  $p_f = 1/4$ ,  $D_0 = 5 \times 10^6$  nm<sup>2</sup>s<sup>-1</sup>, e  $E_m = 0,5$  eV. As barras de erro são resultado das medidas experimentais.

A simulação de dinâmica molecular foi conduzida considerando uma estrutura fina com 1304 átomos com dimensões de  $1,2 \text{ nm} \times 4 \text{ nm} \times 4 \text{ nm}$ ; a fim de simular a interação de elétrons com a rede cristalina, foi considerado um impacto ocorrendo com velocidade referente à energia de 200 keV, para isso utilizaram-se as Equações (3.20) e (3.21), nas quais foram variados os ângulos de recuo atômico ( $\theta_a$ ).

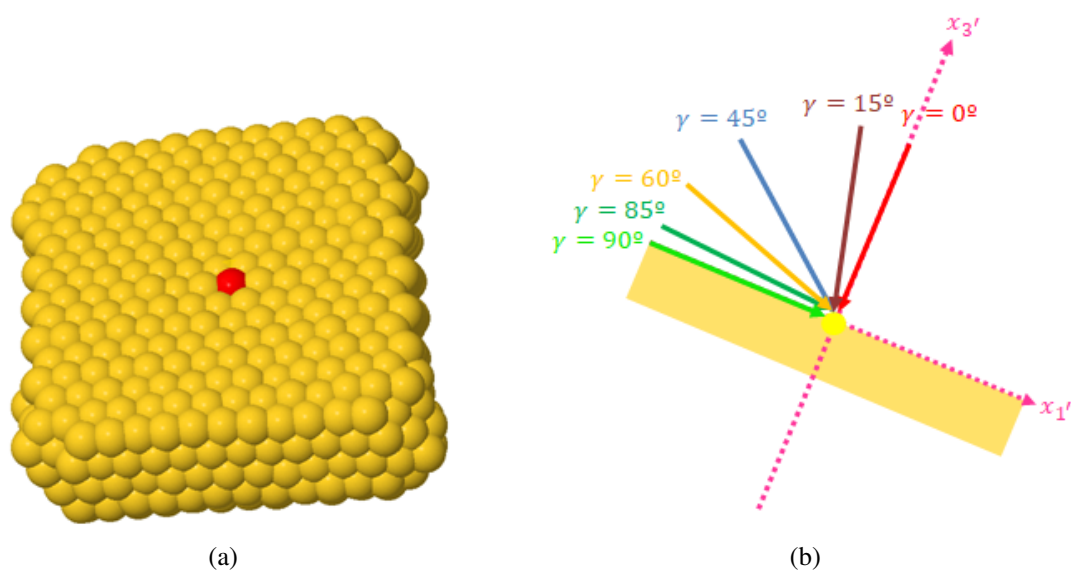


Figura 34 – (a) Estrutura de filme fino de ouro gerada por simulação de dinâmica molecular dando destaque em vermelho para um átomo da superfície plana (#959); (b) direções de incidência do feixe de elétrons na superfície plana em relação à normal da amostra.

O feixe teve sua incidência direcionada de modo a formar um ângulo  $\gamma$  em relação à normal do bloco, como é mostrado na Figura 34(b). Foram conduzidas simulações para um átomo na superfície plana para  $\gamma = 0^\circ, 15^\circ, 45^\circ, 60^\circ, 85^\circ$  e  $90^\circ$ . O ângulo de recuo do átomo foi variado de 0 a  $90^\circ$ , em intervalos de  $15^\circ$ . A Figura 34(a) mostra, em vermelho, o átomo #959. Os resultados encontrados para as diferentes situações da Figura 35 são mostrados nas Tabelas abaixo. A Tabela 3 mostra os resultados obtidos para  $\gamma = 0^\circ$  para diferentes ângulos de recuo. Observa-se que o deslocamento atômico médio ( $\bar{d}$ ) ficou entre 0,21 e 0,23 Å, e que o deslocamento máximo foi de 0,55 Å. Nessa situação é evidente que não houve deslocamento atômico significativo, como é observado nos gráficos de deslocamento quadrático médio em função do tempo da Figura 36. As Tabelas 4, 5, 6, 7 e 8 apresentam resultados semelhantes aos da primeira situação avaliada, o que é consistente com o esperado, por se tratar de um átomo em superfície plana, com pouca probabilidade de se deslocar.

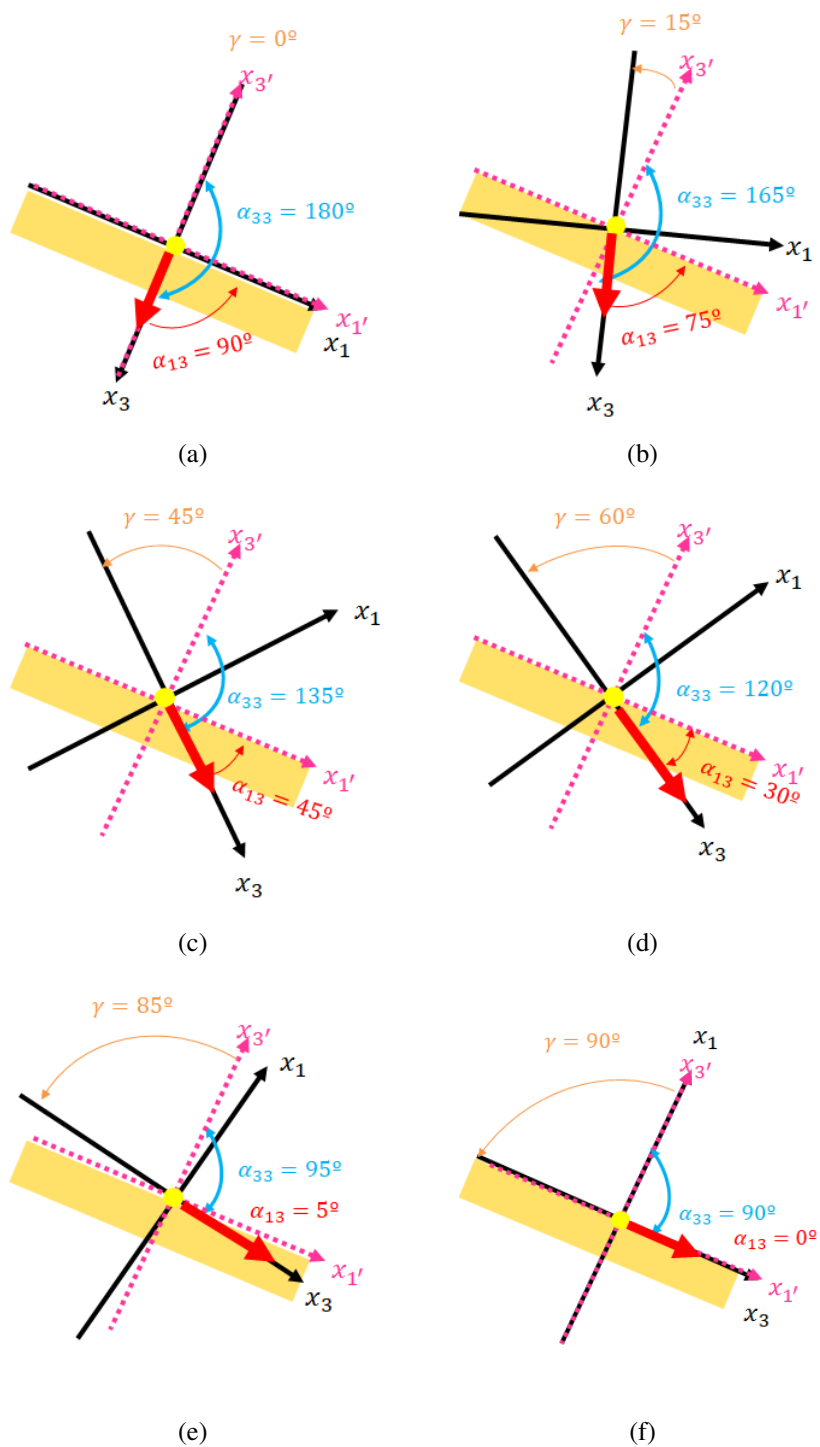


Figura 35 – Incidência do feixe de elétrons em átomo da superfície plana em ângulo normal à superfície da amostra de (a)  $\gamma = 0^\circ$ ; (b)  $\gamma = 15^\circ$ ; (c)  $\gamma = 45^\circ$ ; (d)  $\gamma = 60^\circ$ ; (e)  $\gamma = 85^\circ$ ; e (f)  $\gamma = 90^\circ$ .

Tabela 3 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em  $\gamma = 0^\circ$  em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro. Para cada ângulo de recuo atômico são relacionadas as velocidades de recuo, energias transferidas, deslocamentos mínimo, médio e máximo.

$\theta_a$ (graus)	$v_{x'_1}$ (Å/ps)	$v_{x'_3}$ (Å/ps)	$T(\theta_a)$ (eV)	$d_{min}$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)	$d_{max}$ (Å)
0	0	-16,14	2,66	0,04	$0,23 \pm 0,21$	0,46
15	4,03	-15,06	2,48	0,05	$0,21 \pm 0,20$	0,45
30	6,89	-12,10	1,99	0,02	$0,21 \pm 0,19$	0,44
45	8,07	-8,07	1,33	0,04	$0,21 \pm 0,18$	0,40
60	6,99	-4,03	0,66	0,04	$0,23 \pm 0,21$	0,49
75	4,03	-1,08	0,18	0,05	$0,22 \pm 0,20$	0,49
90	0	0	0	0,04	$0,21 \pm 0,20$	0,55

Tabela 4 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em  $\gamma = 15^\circ$  em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro.

$\theta_a$ (graus)	$v_{x'_1}$ (Å/ps)	$v_{x'_3}$ (Å/ps)	$T(\theta_a)$ (eV)	$d_{min}$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)	$d_{max}$ (Å)
0	4,18	-15,56	2,66	0,05	$0,20 \pm 0,18$	0,40
15	7,79	-13,50	2,48	0,02	$0,21 \pm 0,19$	0,41
30	9,88	-9,88	1,99	0,04	$0,22 \pm 0,21$	0,51
45	9,88	-5,71	1,33	0,03	$0,20 \pm 0,19$	0,41
60	7,79	-2,09	0,66	0,05	$0,23 \pm 0,22$	0,54
75	4,18	0	0,18	0,05	$0,20 \pm 0,18$	0,37
90	0	0	0	0,04	$0,21 \pm 0,20$	0,55

Tabela 5 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em  $\gamma = 45^\circ$  em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro.

$\theta_a$ (graus)	$v_{x'_1}$ (Å/ps)	$v_{x'_3}$ (Å/ps)	$T(\theta_a)$ (eV)	$d_{min}$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)	$d_{max}$ (Å)
0	11,41	-11,41	2,66	0,04	$0,22 \pm 0,21$	0,49
15	13,50	-7,79	2,48	0,04	$0,21 \pm 0,20$	0,46
30	13,50	-3,62	1,99	0,07	$0,23 \pm 0,21$	0,49
45	11,41	0	1,33	0,02	$0,23 \pm 0,21$	0,46
60	7,79	2,09	0,66	0,04	$0,21 \pm 0,18$	0,42
75	3,62	2,09	0,18	0,04	$0,21 \pm 0,19$	0,42
90	0	0	0	0,04	$0,21 \pm 0,20$	0,55

Tabela 6 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em  $\gamma = 60^\circ$  em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro.

$\theta_a$ (graus)	$v_{x'_1}$ (Å/ps)	$v_{x'_3}$ (Å/ps)	$T(\theta_a)$ (eV)	$d_{min}$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)	$d_{max}$ (Å)
0	13,98	-8,07	2,66	0,06	$0,21 \pm 0,19$	0,45
15	15,06	-4,03	2,48	0,03	$0,22 \pm 0,21$	0,48
30	13,98	0	1,99	0,03	$0,22 \pm 0,19$	0,45
45	11,02	2,95	1,33	0,03	$0,21 \pm 0,19$	0,42
60	6,98	4,03	0,66	0,02	$0,19 \pm 0,17$	0,40
75	2,95	2,95	0,18	0,06	$0,21 \pm 0,19$	0,39
90	0	0	0	0,04	$0,21 \pm 0,20$	0,55

Tabela 7 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em  $\gamma = 85^\circ$  em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro.

$\theta_a$ (graus)	$v_{x'_1}$ (Å/ps)	$v_{x'_3}$ (Å/ps)	$T(\theta_a)$ (eV)	$d_{min}$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)	$d_{max}$ (Å)
0	16,08	-1,41	2,66	0,05	$0,22 \pm 0,19$	0,41
15	15,35	2,71	2,48	0,02	$0,21 \pm 0,19$	0,45
30	12,67	5,91	1,99	0,02	$0,21 \pm 0,20$	0,47
45	8,74	7,34	1,33	0,04	$0,22 \pm 0,22$	0,53
60	4,63	6,61	0,66	0,05	$0,20 \pm 0,19$	0,42
75	1,43	3,93	0,18	0,02	$0,21 \pm 0,21$	0,52
90	0	0	0	0,04	$0,21 \pm 0,20$	0,55

Tabela 8 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em  $\gamma = 90^\circ$  em relação à normal do bloco, superfície plana, em átomo de ouro.

$\theta_a$ (graus)	$v_{x'_1}$ (Å/ps)	$v_{x'_3}$ (Å/ps)	$T(\theta_a)$ (eV)	$d_{min}$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)	$d_{max}$ (Å)
0	16,14	0	2,66	0,01	$0,22 \pm 0,21$	0,45
15	15,06	4,03	2,48	0,05	$0,21 \pm 0,20$	0,55
30	12,10	6,99	1,99	0,04	$0,20 \pm 0,18$	0,43
45	8,07	8,07	1,33	0,04	$0,22 \pm 0,19$	0,43
60	4,03	6,99	0,66	0,03	$0,21 \pm 0,20$	0,42
75	1,08	4,03	0,18	0,04	$0,21 \pm 0,19$	0,46
90	0	0	0	0,04	$0,21 \pm 0,20$	0,55

Não foram observados deslocamentos significativos para átomos na superfície plana irradiados com elétrons de 200 keV a diferentes ângulos. A energia para deslocar um átomo em uma superfície plana é maior que a energia necessária para deslocar um átomo na curvatura, desta forma, a probabilidade de que um átomo da superfície plana seja deslocado com energias transferidas de até 2,67 eV, é mais baixa do que para átomos na curvatura.



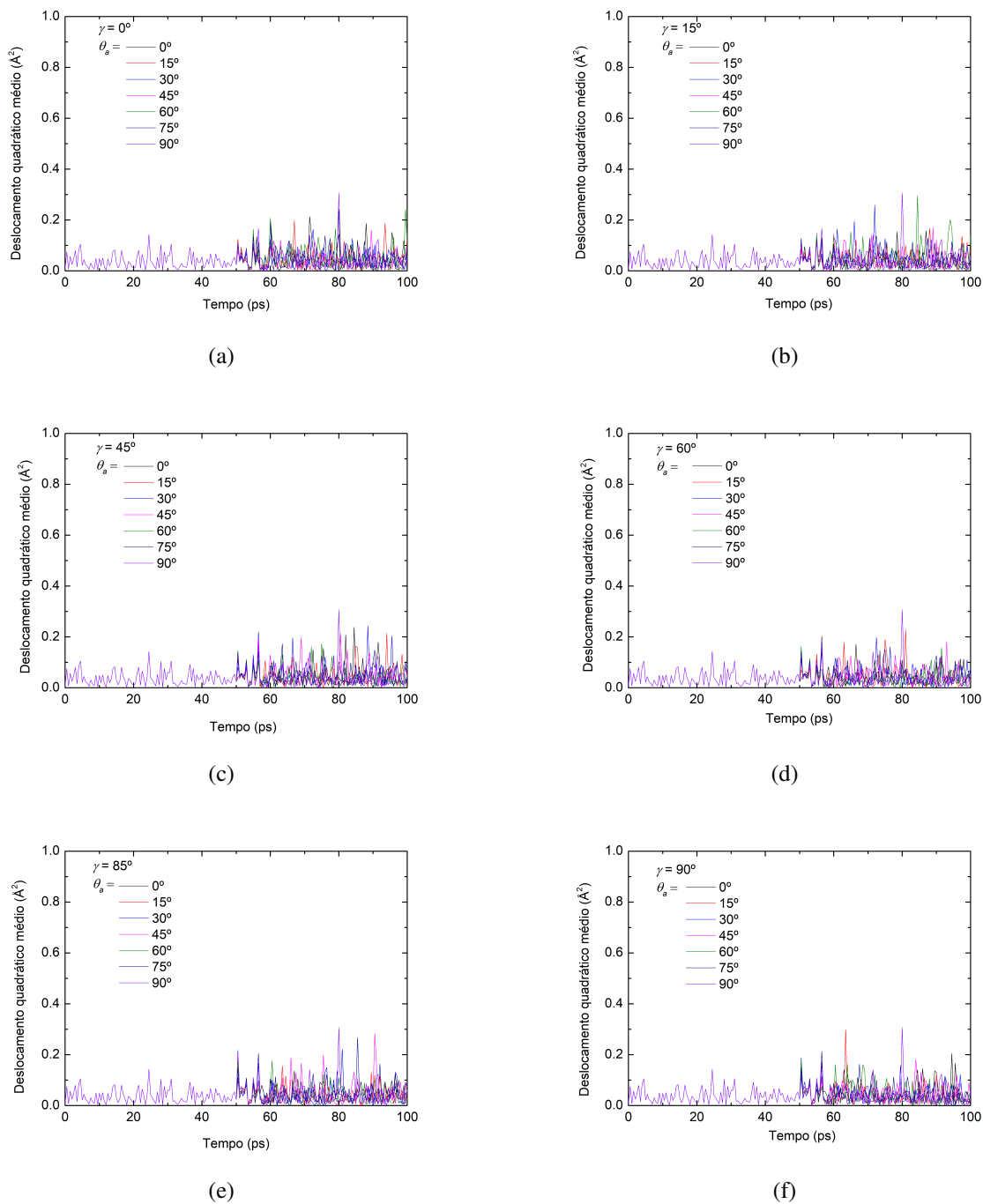


Figura 36 – Deslocamento quadrático médio em função do tempo para diferentes ângulos de incidência e diferentes ângulos de recuo atômico para um átomo na superfície plana.

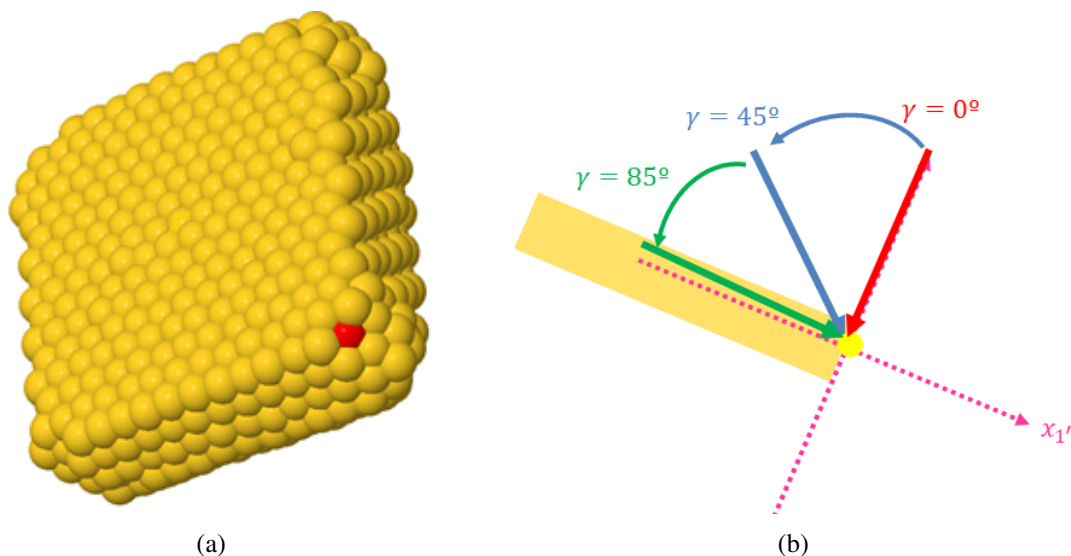


Figura 37 – (a) Estrutura de filme fino de ouro gerada por simulação de dinâmica molecular dando destaque em vermelho para um átomo de curvatura (#1302); (b) direções de incidência do feixe de elétrons na superfície curva em relação à normal da amostra.

Tabela 9 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em  $\gamma = 0^\circ$  em relação à normal do bloco em região de curvatura.

$\theta_a$ (graus)	$v_{x'_1}$ (Å/ps)	$v_{x'_3}$ (Å/ps)	$T(\theta_a)$ (eV)	$d_{min}$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)	$d_{max}$ (Å)
-60	-6,99	-4,03	0,66	2,62	$4,65 \pm 2,63$	5,42

Para a situação de curvatura, foram feitas simulações para o átomo #1302, para  $\gamma = 0^\circ$ ,  $45^\circ$  e  $85^\circ$  com o ângulo de recuo do átomo variando de  $-90$  a  $90^\circ$ , em intervalos de  $15^\circ$ , como esquematizado na Figura 37. Na Figura 38 é possível observar as diferentes direções de recuo do átomo conforme é modificado o ângulo de incidência do elétron.

Tabela 10 – Resultados obtidos para elétrons de 200 keV incidindo em  $\gamma = 45^\circ$  em relação à normal do bloco, em região de curvatura.

$\theta_a$ (graus)	$v_{x'_1}$ (Å/ps)	$v_{x'_3}$ (Å/ps)	$T(\theta_a)$ (eV)	$d_{min}$ (Å)	$\bar{d}$ (Å)	$d_{max}$ (Å)
45	11,41	0	1,33	2,56	$3,63 \pm 1,91$	4,53

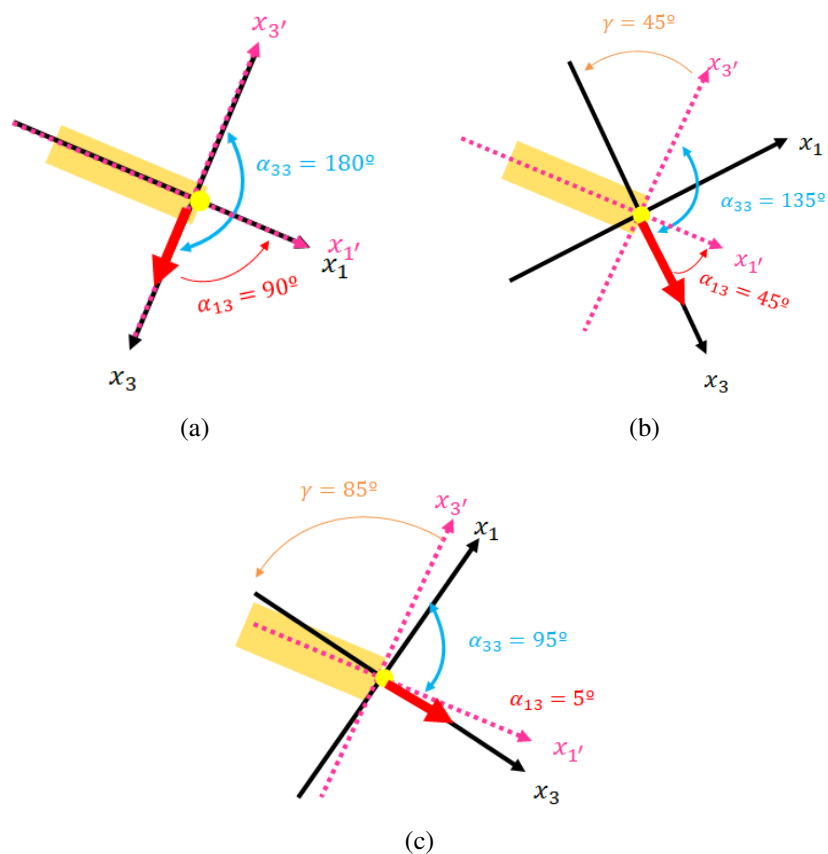


Figura 38 – Incidência do feixe de elétrons em átomo da curvatura em ângulo normal à superfície da amostra de (a)  $\gamma = 0^\circ$ ; (b)  $\gamma = 45^\circ$ ; e (c)  $\gamma = 85^\circ$ .

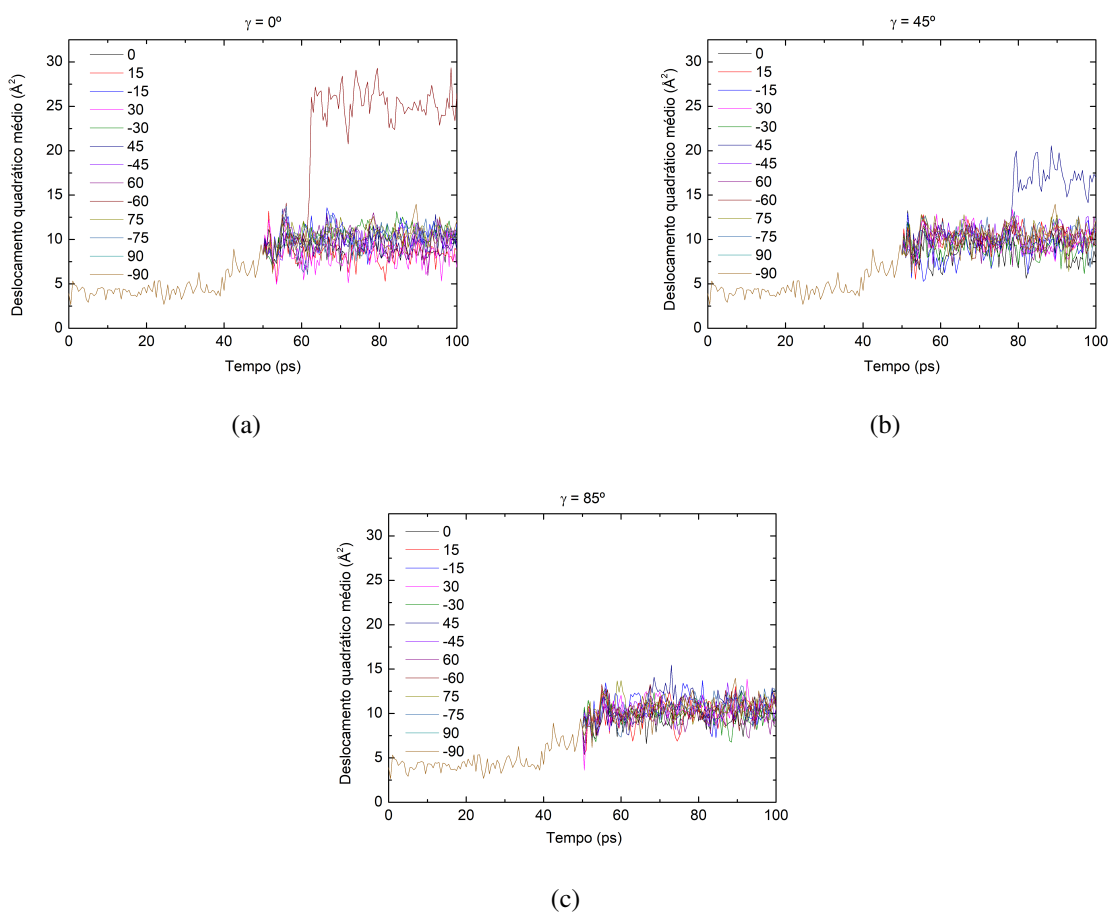


Figura 39 – Deslocamento quadrático médio em função do tempo para diferentes ângulos de

Para este átomo, ocorreram deslocamentos para a incidência em ângulo zero e espalhamento de átomo a  $-60^\circ$  e para ângulo de incidência de  $45^\circ$  e espalhamento de átomo a  $45^\circ$ ; estes deslocamentos são visíveis na Figura 39, em (a) e (b) os espalhamentos significativos do átomo se mostram como linhas sobressaindo sobre o padrão para aquele átomo. As energias de deslocamento foram de 0,66 e 1,33 eV, respectivamente, como mostrado nas Tabelas 9 e 10.

Procurou-se variar a temperatura do sistema a fim de observar o comportamento sem irradiação e percebeu-se que há a criação de facetas com o aumento da temperatura, levando a um formato arredondado, e à pulverização de átomos para altas temperaturas. A Figura 40 mostra a estrutura utilizada quando são feitas variações de temperatura de 300 a 3000 K, mostrando uma boa representação da situação real com o modelo de simulação utilizado.

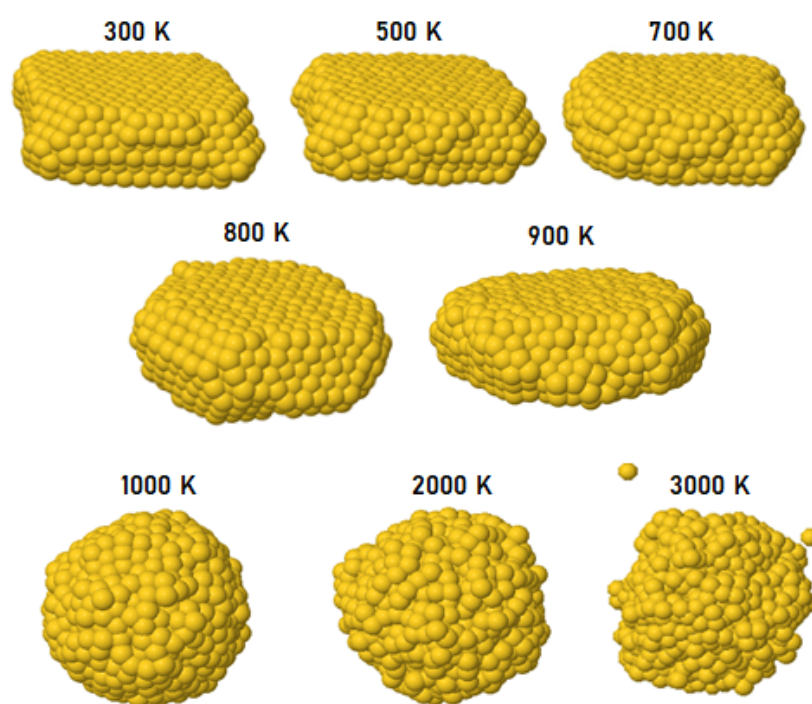


Figura 40 – Evolução microestrutural de um filme fino de ouro quando submetido à temperaturas de 300, 500, 700, 800, 900, 1000, 2000 E 3000 K. Observa-se o facetamento do filme com posterior pulverização atômica.

Foram escolhidos 40 átomos em torno de uma região da curvatura e foram feitas 100 simulações para verificar se haveria deslocamento com a incidência de elétrons ou não. As 100 simulações foram avaliadas para cada átomo e a partir delas, foi calculada a probabilidade de haver deslocamento naquela posição. Foi considerado preferencial o átomo que mostrou deslocamento em pelo menos 30 simulações. Dos 40 átomos verificados, 60% sofreram deslocamentos, especificamente os localizados em quinas. Contudo, destes, apenas 37,5% apresentaram deslocamentos em mais que 30 simulações, e estes foram considerados preferenciais. Os átomos

preferenciais são mostrados em vermelho na Figura 41, enquanto os átomos em roxo são os que não sofreram deslocamentos ou sofreram deslocamentos não-significativos.

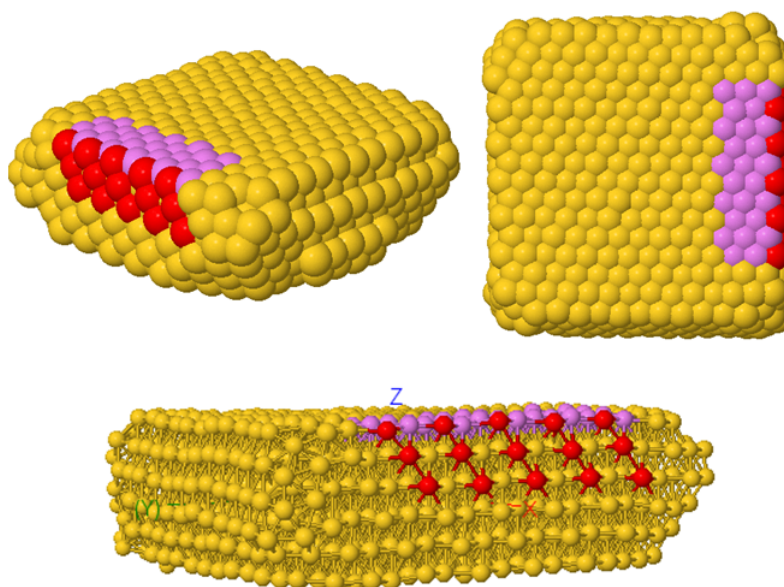


Figura 41 – Estrutura de filme fino de ouro gerada por simulação de dinâmica molecular mostrando em vermelho átomos mais susceptíveis a deslocamentos atômicos, ou seja, que sofrem maior quantidade de deslocamentos ou deslocamentos mais significativos. Em roxo, átomos não-preferenciais, ou que não apresentam deslocamentos significativos.

Observou-se que átomos que estão na mesma fileira apresentam comportamentos semelhantes em relação à deslocamento. Foi selecionado o átomo 1154, por ser mais fracamente ligado e foi realizado um deslocamento prévio do mesmo, posteriormente o estado foi salvo como condição inicial para os demais átomos com o objetivo de avaliar se haveria influência de um pré-deslocamento nos mesmos.

Deslocar previamente o átomo (#1154) causou um maior deslocamento em átomos de fileiras abaixo do mesmo. Contudo, átomos da mesma fileira tiveram diminuição do deslocamento quadrático médio. Em média, átomos das fileiras abaixo dele se deslocam entre 4 e 5  $\text{\AA}^2$  a mais que na condição em que não havia deslocamento prévio de outro átomo. Os átomos da mesma fileira contudo, apresentaram diminuições de 4 a 9  $\text{\AA}^2$  em seus deslocamentos quadráticos médios. Nas Figuras 44, 45, 46, 47, 48 e 49 são exibidos os deslocamentos quadráticos médios antes do deslocamento prévio do átomo #1154 e após o deslocamento prévio do mesmo e utilização da nova estrutura como condição inicial para os demais átomos.

Observou-se que modificando o número de passos da simulação, as probabilidades de deslocamento se modificavam, então, com o objetivo de determinar um intervalo ótimo para o deslocamento atômico, foram realizadas simulações para diferentes intervalos de passo, testando o sistema para intervalos de passo de 5, 10, 25, 50 e 100 passos, e se obteve um intervalo ótimo

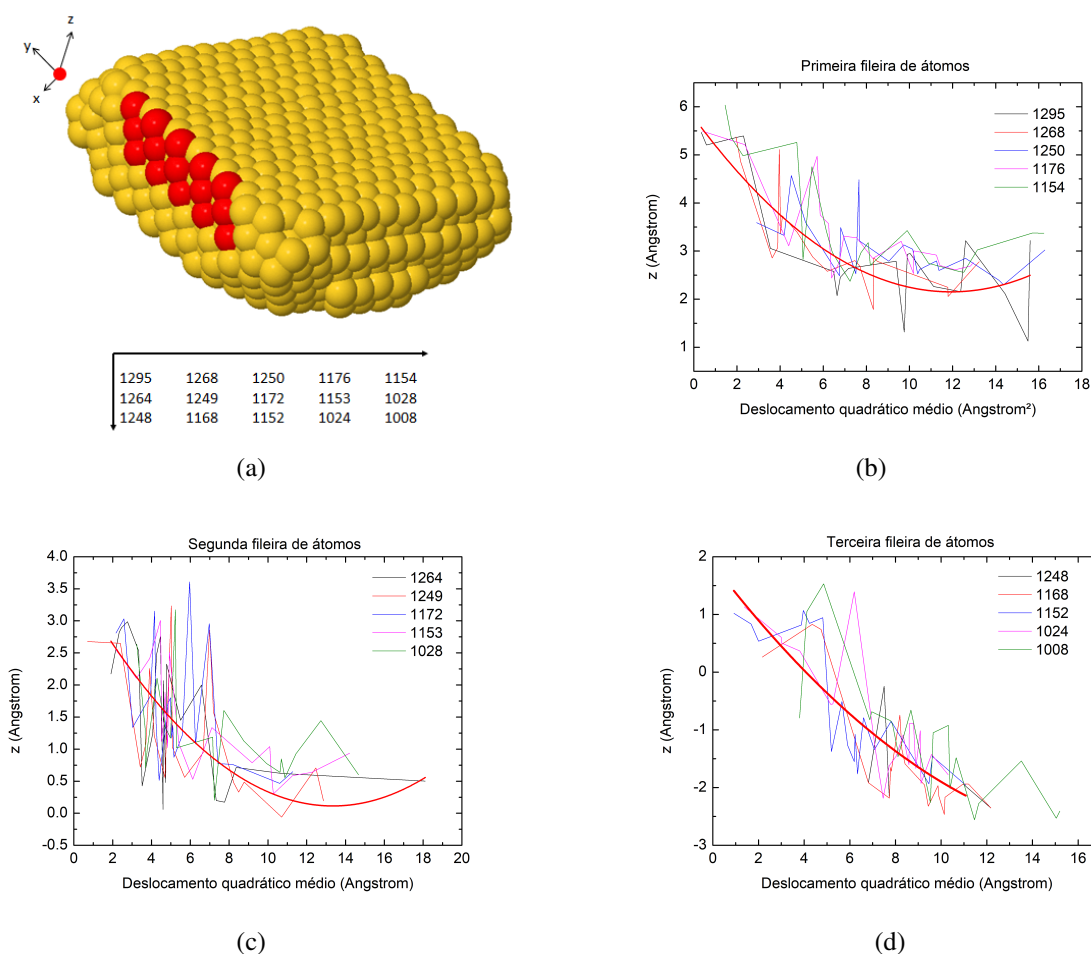


Figura 42 – (a) Numeração dos átomos preferenciais a partir da primeira fileira, da esquerda para a direita, de cima para baixo; (b) comportamento do deslocamento quadrático médio de átomos da primeira fileira; (c) comportamento do deslocamento quadrático médio de átomos da segunda fileira; e (d) comportamento do deslocamento quadrático médio de átomos da terceira fileira.

correspondente à 50 fs, ou, uma frequência de oscilação de aproximadamente  $2 \times 10^{13}$  Hz. Esse intervalo ocorre a cada 10 passos, ou seja, a cada 10 passos o átomo de ouro estará em sua posição mais fracamente ligada. Nesta condição, sempre que o elétron colide com o átomo, há deslocamento, como é visto na Figura 50(b).

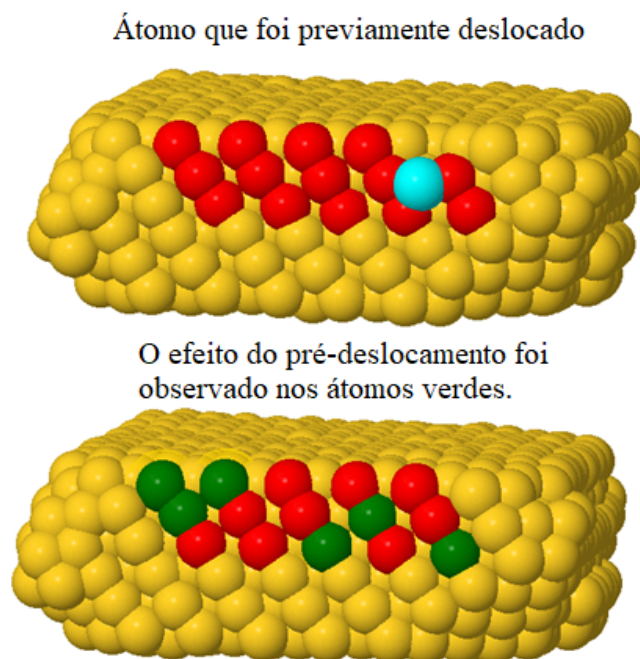


Figura 43 – Em ciano é mostrado o átomo mais fracamente ligado do grupo de átomos preferenciais (#1154), já previamente deslocado. Após o deslocamento prévio do átomo em ciano, foram acompanhados os comportamentos dos átomos em verde.

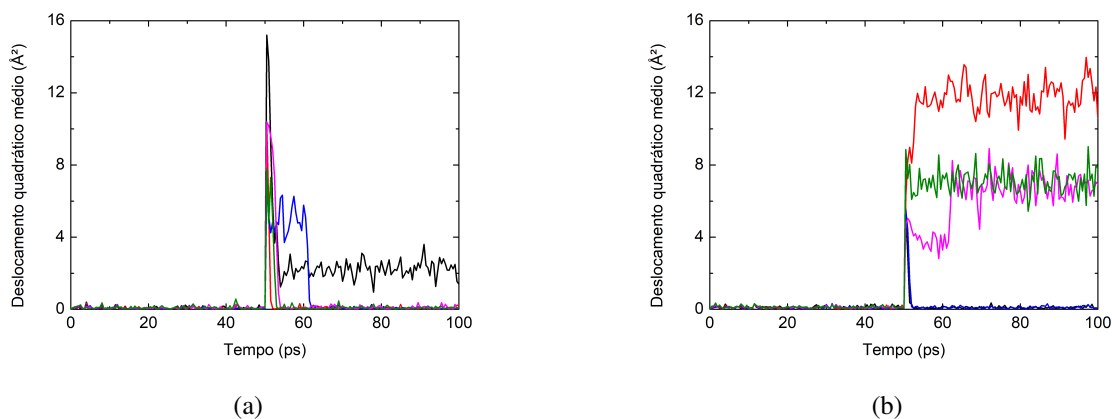


Figura 44 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1008. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.



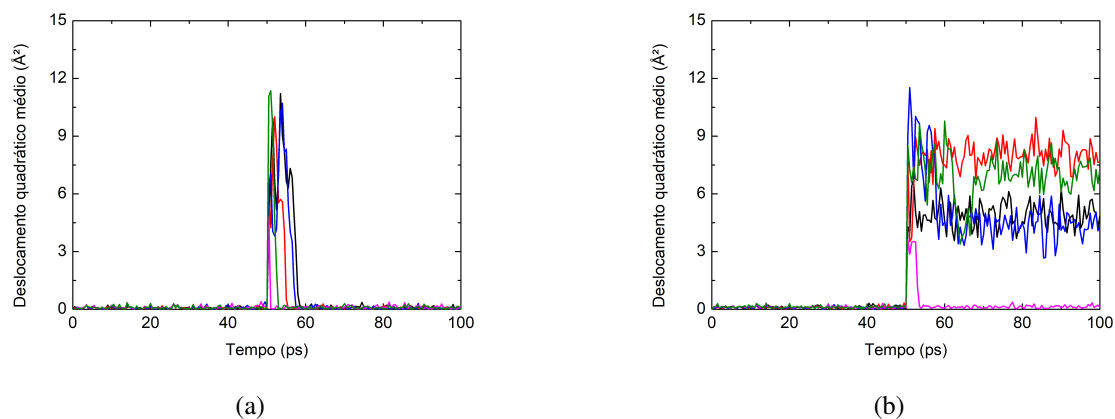


Figura 45 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1152. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.

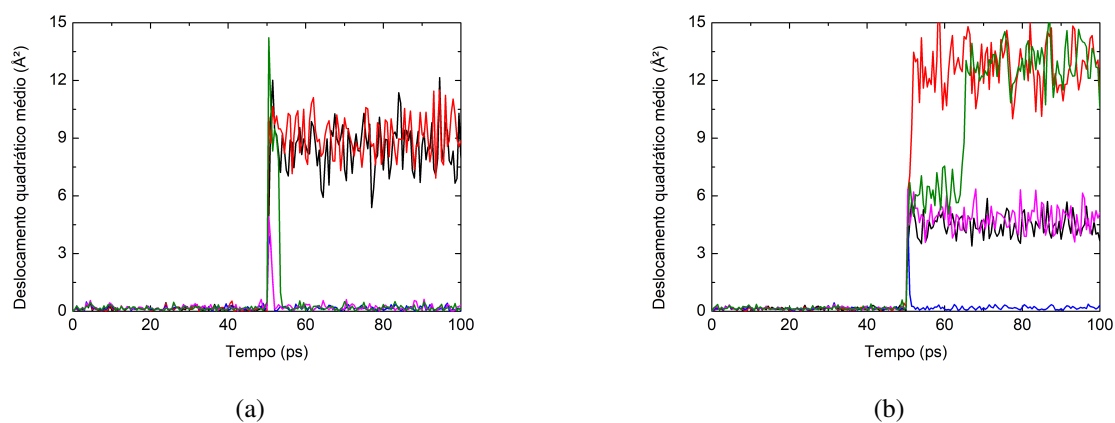


Figura 46 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1153. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.

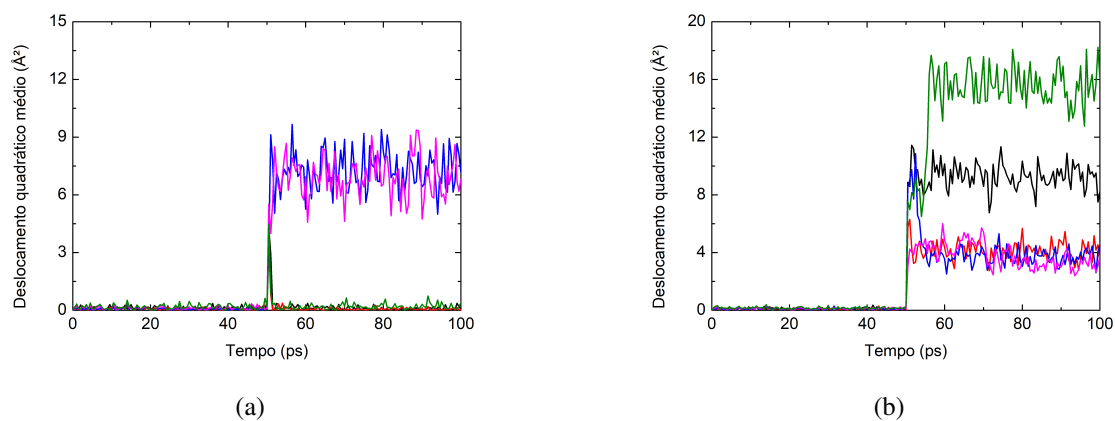


Figura 47 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1264. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.



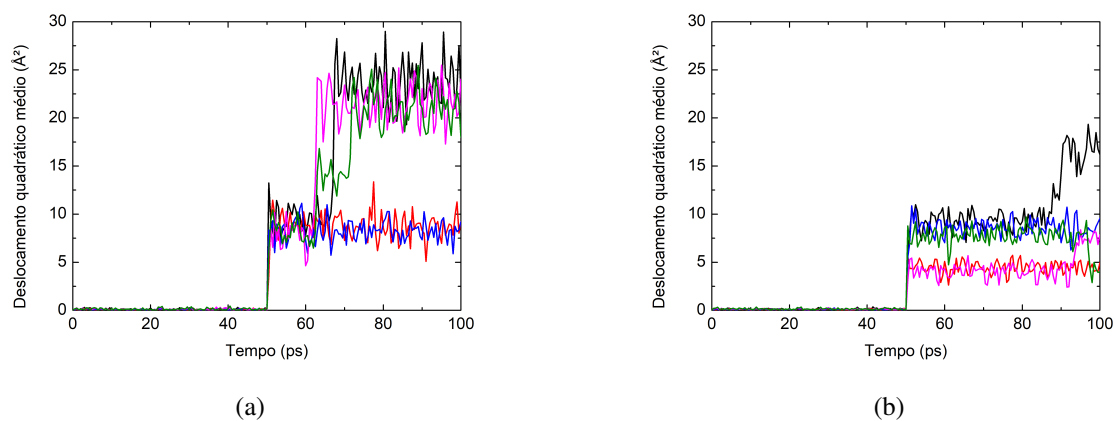


Figura 48 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1268. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.

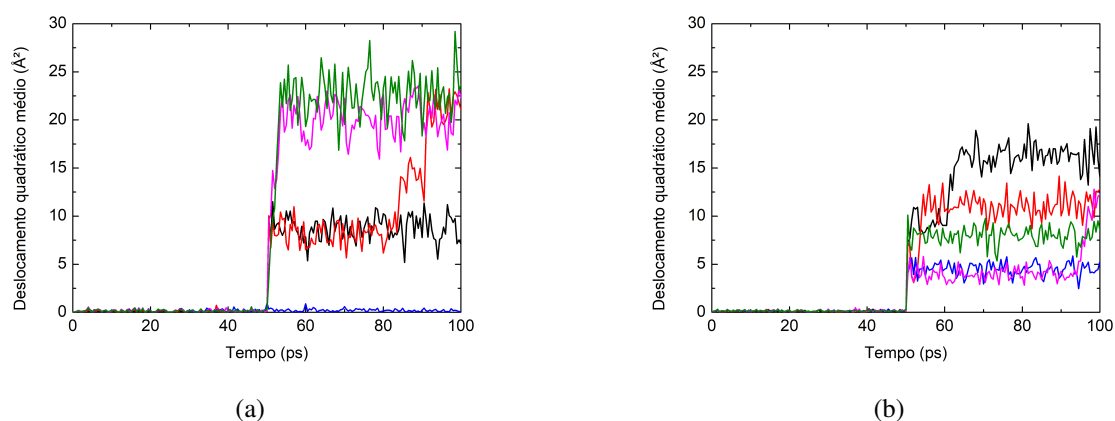
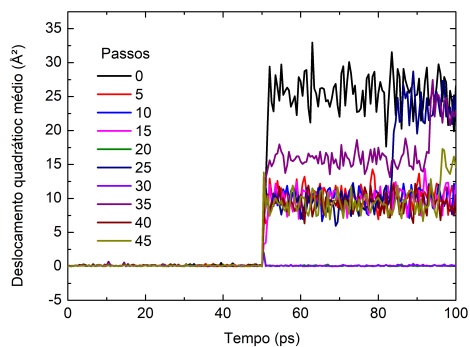
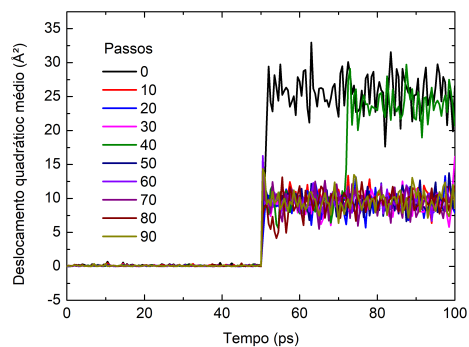


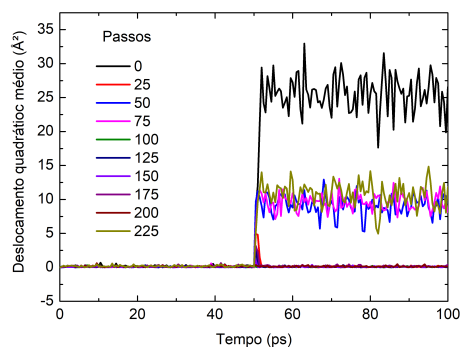
Figura 49 – Comparação entre deslocamentos para o átomo #1295. Em (a) condição sem deslocamento prévio; e (b) após deslocamento prévio como condição inicial.



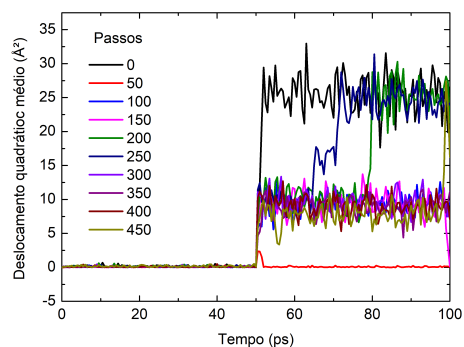
(a)



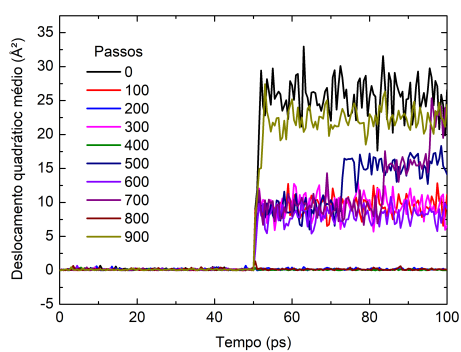
(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 50 – Comportamento do átomo de ouro para diferentes intervalos de passo, mostrando que para (b) 10 passos, em todas as vezes que o elétron atinge o átomo, ocorre deslocamento atômico.

## 5 CONCLUSÕES

Neste trabalho foi apresentado um estudo sobre a retração de borda de filmes finos de ouro induzido por irradiação com elétrons energéticos. Foi estudada a mudança microestrutural em filmes finos de Au de 6 nm depositados sobre filme fino de óxido de silício depositado sobre membranas autossuportadas de nitreto de silício. As irradiações foram realizadas em microscópio eletrônico de transmissão em energia de 200 keV.

As irradiações com elétrons possibilitaram induzir a retração de borda dos filmes finos que se observa através da modificação da área projetada do filme e do perímetro dos buracos. O fenômeno foi equacionado considerando fluxos atômicos de natureza balística e térmica. O fluxo total, formado pela soma do fluxo balístico e térmico, depende fortemente das variáveis utilizadas para seu cálculo, como o coeficiente de difusividade na superfície, sendo que pequenas variações no coeficiente de difusividade na superfície levam à grandes variações nos fluxos. Mostramos que (i) a área e o perímetro são grandezas correlacionadas; (ii) o sistema apresenta estabilidade térmica delicada, sendo que para  $E_m \leq 0,4$  eV os processos térmicos são dominantes e para  $E_m \geq 0,6$  eV o processo balístico se torna dominante. Para uma energia de migração de 0,5 eV, o processo térmico começa a dominar para temperaturas superiores a 380 K, o que é consistente com os trabalhos de Niekiet et al. e Müller e Spolenak.

As simulações de dinâmica molecular mostraram que: (i) A  $T = 300$  K, as interfaces não são curvas; (ii) só os átomos próximos aos “vértices” é que se deslocam mais facilmente; (iii) Nos átomos do vértice o estado de vibração atômica é muito importante. Quando a amplitude de vibração é máxima para “fora” do filme, os átomos podem ser deslocados. Quando a amplitude é máxima para “dentro” do filme, os átomos não se deslocam.

Foi possível determinar em quais ângulos de incidência há uma maior probabilidade de ocorrência de deslocamento. Observou-se que na superfície plana, independente do ângulo sob o qual o elétron incide, é muito difícil ocorrer um deslocamento, o que faz sentido uma vez que esses átomos estão mais fortemente ligados e é mais difícil tirá-los de suas posições de equilíbrio. Para átomos em locais não-planos, o comportamento se mostrou bastante dependente da localização, sendo que os átomos presentes em “vértices”, que são posições mais instáveis, se deslocam mais facilmente. Nestas regiões, observaram-se deslocamentos quando elétrons incidiram em ângulo de incidência de  $0^\circ$  em relação à normal do bloco e para  $45^\circ$  em relação à normal do bloco, mostrando uma probabilidade maior de deslocamento. O aumento de temperatura do sistema mostrou que os átomos vão formando estruturas facetadas e posteriormente, em temperaturas elevadas, ocorrem pulverizações atômicas. O estudo permitiu identificar os átomos mais susceptíveis a deslocamento e foi possível demonstrar que átomos de uma mesma fileira na superfície facetada, apresentam comportamentos semelhantes. Por fim, obteve-se um

intervalo ótimo para deslocamento atômico, ou seja, o átomo de ouro se mostrou mais susceptível a ser deslocado em todas as vezes em que foi testado, demonstrando que para uma oscilação na frequência de  $2 \times 10^{13}$  Hz o átomo está mais fracamente ligado a cada 10 passos na simulação.

Tanto o experimento quanto a simulação mostraram que a irradiação com elétrons é um processo interessante para investigar o comportamento dos átomos na superfície e compreender sua influência nos processos de modificação microestrutural.

## REFERÊNCIAS

- ANTCZAK, G.; EHRLICH, G. *Surface diffusion: metals, metal atoms and clusters*. [S.l.]: Cambridge University Press, 2010.
- BANHART, F. Irradiation effects in carbon nanostructures. *Reports on Progress in Physics*, IOP Publishing, v. 62, n. 8, p. 1181–1221, jul 1999. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0034-4885/62/8/201>>.
- BAUER, D. V. Microestruturação de politetrafluoretileno (ptfe) por feixes de prótons. Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2019.
- BESZEDA, I.; SZABO, I. A.; GONTIER-MOYA, E. G. Morphological evolution of thin gold films studied by auger electron spectroscopy in beading conditions. *Applied Physics A*, Springer Nature, v. 78, n. 7, p. 1079–1084, 2004.
- BREITLING, A.; GOLL, D. Hard magnetic 110 fept thin films and nanopatterns. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, v. 320, n. 8, p. 1449–1456, 2008. ISSN 0304-8853. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0304885307010025>>.
- CHU, W.-K. *Backscattering Spectrometry*, Wei-Kan Chu, James W. Mayer, and Marc-A. Nicolet, Academic Press, 1978. [S.l.: s.n.], 1978. ISBN 1-12-173850-7.
- DZHAGAN, V. M. et al. Vibrational spectroscopy of compound semiconductor nanocrystals. *Journal of Physics D: Applied Physics*, IOP Publishing, v. 51, n. 50, p. 503001, sep 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/1361-6463/aada5c>>.
- EGERTON, R. *Physical principles of electron microscopy: An introduction to TEM, SEM, and AEM*. [S.l.: s.n.], 2005. ISBN 0387258000.
- FEDERIZZI, R. L.; MOURA, C. S.; AMARAL, L. Polymerization of carbon nanotubes through self-irradiation. *The Journal of Physical Chemistry B*, v. 110, n. 46, p. 23215–23220, 2006. PMID: 17107168. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/jp064907g>>.
- FOILES, S. M.; BASKES, M. I.; DAW, M. S. Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 33, p. 7983–7991, 1986. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.33.7983>>.
- FRENKEL, D.; SMIT, B. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. 2nd ed. [S.l.: s.n.], 1996. v. 50.
- FULTZ, B.; HOWE, J. *Transmission Electron Microscopy and Diffractometry of Materials*. [S.l.]: Springer, 2008. ISBN 978-3-540-73885-5.
- GADKARI, P. R. et al. Comparison of the agglomeration behavior of thin metallic films on sio2. *Journal of Vacuum Science & Technology A*, v. 23, n. 4, p. 1152–1161, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1116/1.1861943>>.

GENTILI, D. et al. Applications of dewetting in micro and nanotechnology. *Chemical Society reviews*, v. 41, p. 4430–43, 04 2012.

GHOSHAL, S. K. et al. Nanosilicon for photonic applications. *International Journal of Modern Physics B*, v. 21, n. 22, p. 3783–3796, 2007. Disponível em: <<https://doi.org/10.1142/S0217979207037867>>.

GIERMANN, A. L.; THOMPSON, C. V. Solid-state dewetting for ordered arrays of crystallographically oriented metal particles. *Applied Physics Letters*, v. 86, n. 12, p. 121903, 2005. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.1885180>>.

GOBEL, H.; BLANCKENHAGEN, P. v. A study of surface diffusion on gold with an atomic force microscope. *Surface Science*, Elsevier, v. 331–333, p. 885–890, 1995.

GUISBIERS, G. Advances in thermodynamic modelling of nanoparticles. *Advances in Physics: X*, Taylor Francis, v. 4, n. 1, p. 1668299, 2019. Disponível em: <<https://doi.org/10.1080/23746149.2019.1668299>>.

GUISBIERS, G.; OVERSCHELDE, O. V.; WAUTELET, M. Theoretical investigation of size and shape effects on the melting temperature and energy bandgap of tio2 nanostructures. *Applied Physics Letters*, v. 92, n. 10, p. 103121, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.2897297>>.

JIRAN, E.; THOMPSON, C. V. Capillary instabilities in thin, continuous films. *Thin Solid Films*, Elsevier, v. 208, n. 1, p. 23–28, 1992.

KHURANA, K.; JAGGI, N. Localized surface plasmonic properties of au and ag nanoparticles for sensors: a review. *Plasmonics*, v. 16, p. 1–19, 08 2021.

KOHL, H.; REIMER, L. *Transmission Electron Microscopy*. [S.l.: s.n.], 2008. v. 36. ISBN 978-3-540-56849-0.

KOJIMA, Y.; KATO, T. Nanoparticle formation in au thin films by electron-beam-induced dewetting. *Nanotechnology*, IOP Publishing, v. 19, n. 25, p. 255605, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1088/0957-4484/19/25/255605>>.

KONRAD, B. et al. Electron irradiation effects on Ag nanoparticles. *Journal of Materials Science*, Springer Nature, 2021.

LEFFERTS, M. J. et al. Electrical percolation through a discontinuous au nanoparticle film. *Applied Physics Letters*, v. 112, n. 25, p. 251602, 2018. Disponível em: <<https://doi.org/10.1063/1.5023163>>.

LIN, H.-K. et al. Effects of accumulated energy on nanoparticle formation in pulsed-laser dewetting of agcu thin films. *Nanoscale research letters*, v. 16, p. 110, 06 2021.

LIU, C. et al. Flame-formed carbon nanoparticles exhibit quantum dot behaviors. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, v. 116, n. 26, p. 12692–12697, 2019. Disponível em: <<https://www.pnas.org/doi/abs/10.1073/pnas.1900205116>>.

MAKHLOUF, S.; KASSEM, M.; ABDEL-RAHIM, M. Particle size-dependent electrical properties of nanocrystalline nio. *Journal of Materials Science*, v. 44, p. 3438, 04 2009.

- MAYER, M. A simulation program for the analysis of nra, rbs and erda. 1999. Disponível em: <<http://home.mpcdf.mpg.de/~mam/>>.
- MULLINS, W. W. Theory of thermal grooving. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 28, n. 3, p. 333–339, 1957.
- MÜLLER, C. M.; SPOLENAK, R. Dewetting of Au and AuPt alloy films: a dewetting zone model. *Journal of Applied Physics*, AIP Publishing, v. 113, n. 9, p. 094301, 2013.
- 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. ISSN 1359-6454. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1359645415000853>>.
- NIZAMOGLU, S. et al. White light generation using cdse/zns core shell nanocrystals hybridized with ingan/gan light emitting diodes. *Nanotechnology*, v. 18, p. 065709, 2007.
- OH, Y.-J. et al. Cobalt nanoparticle arrays made by templated solid-state dewetting. *Small*, v. 5, n. 7, p. 860–865, 2009. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/smll.200801433>>.
- POLITANO, A. et al. Review. *Progress in Surface Science*, v. 90, n. 2, p. 144–193, 2015.
- QI, W. Nanoscopic thermodynamics. *Accounts of Chemical Research*, v. 49, n. 9, p. 1587–1595, 2016. PMID: 27355129. Disponível em: <<https://doi.org/10.1021/acs.accounts.6b00205>>.
- QI, W.; WANG, M. Size effect on the cohesive energy of nanoparticle. *Journal of Materials Science Letters*, v. 21, p. 1743–1745, 11 2002.
- QIN, L. et al. Silicon-gold core-shell nanowire array for an optically and electrically characterized refractive index sensor based on plasmonic resonance and schottky junction. *Opt. Lett.*, Optica Publishing Group, v. 42, n. 7, p. 1225–1228, Apr 2017. Disponível em: <<http://opg.optica.org/ol/abstract.cfm?URI=ol-42-7-1225>>.
- QU, Y. et al. Size-dependent cohesive energy, melting temperature, and debye temperature of spherical metallic nanoparticles. *Physics of Metals and Metallography*, v. 118, p. 528–534, 06 2017.
- RAPAPORT, D. C. *The Art of Molecular Dynamics Simulation*. 2. ed. [S.l.]: Cambridge University Press, 2004.
- RASBAND, W. Image processing and analysis in java. 1997. Disponível em: <<https://imagej.nih.gov/ij/index.html>>.
- SANDERS, D. E.; DEPRISTO, A. E. Predicted diffusion rates on FCC (001) metal surfaces for adsorbate / substrate combinations of Ni, Cu, Rh, Pd, Ag, Pt, Au. *Surface Science*, Elsevier, v. 260, n. 1, p. 116–128, 1992.
- SCHERER, C. *Métodos Computacionais da Física*. 2nd. ed. [S.l.]: Livraria da Física, 2010.
- SESHAN, K.; SCHEPIS, D. *Handbook of thin film deposition*. 4th. ed. [S.l.]: Elsevier, 2018.

- SHENG, H. W. et al. Highly optimized embedded-atom-method potentials for fourteen fcc metals. *Phys. Rev. B*, American Physical Society, v. 83, p. 134118, 2011. Disponível em: <<https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRevB.83.134118>>.
- SILSON. Silicon nitride membrane windows for tem. 2018. Disponível em: <<https://www.silson.com/product/tem-windows-or-grids/>>.
- SOUZA, C. T. Microestruturação de membranas de poli (tereftalato de etileno) por microfeixe de íons. Tese de Doutorado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2013.
- TESLER, A. et al. Solid-state thermal dewetting of just-percolated gold films evaporated on glass: Development of the morphology and optical properties. *Journal of Physical Chemistry C*, v. 117, p. 11337–11346, 2013.
- THOMPSON, C. V. Solid-state dewetting of thin films. *Annual Review of Materials Research*, v. 42, n. 1, p. 399–434, 2012. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070511-155048>>.
- TIMM, M. M. Efeitos da irradiação de elétrons sobre a formação e estabilidade de nanopartículas de au em filmes de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Dissertação de Mestrado. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, 2015.
- WANG, D.; SCHAAF, P. Solid-state dewetting for fabrication of metallic nanoparticles and influences of nanostructured substrates and dealloying. *physica status solidi (a)*, v. 210, n. 8, p. 1544–1551, 2013. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/pssa.201200895>>.
- WAS, G. Fundamentals of radiation materials science: Metals and alloys. *Fundamentals of Radiation Materials Science: Metals and Alloys*, p. 1–827, 01 2007.
- WILDE, G. Structural phase transformations in nanoscale systems. *Advanced Engineering Materials*, v. 23, n. 5, p. 2001387, 2021. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adem.202001387>>.
- WILLIAMS, D.; CARTER, C. *Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science*. [S.l.: s.n.], 2009. III. ISBN 9780387765020.
- YE, J.; THOMPSON, C. V. Templated solid-state dewetting to controllably produce complex patterns. *Advanced Materials*, v. 23, n. 13, p. 1567–1571, 2011. Disponível em: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/adma.201004095>>.
- YU, X.; ZHAN, Z. The effects of the size of nanocrystalline materials on their thermodynamic and mechanical properties. *Nanoscale Research Letters*, Springer Nature, v. 9, n. 1, p. 1–6, 2014.
- ZHOU, M.; JIN, R. Optical properties and excited-state dynamics of atomically precise gold nanoclusters. *Annual Review of Physical Chemistry*, v. 72, n. 1, p. 121–142, 2021. PMID: 33297734. Disponível em: <<https://doi.org/10.1146/annurev-physchem-090419-104921>>.
- ŁAPIŃSKI, M. et al. Thermal dewetting as a method of surface modification of the gold thin films for surface plasmon resonance based sensor applications. *Materials Today Communications*, v. 32, p. 104066, 2022. ISSN 2352-4928. Disponível em: <<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2352492822009187>>.